

**METAKAOLİN ESASLI JEOPOLİMERLERE
GLİSERİN, POLİETİLEN GLİKOL VE
POLİSİALAT SİLOKSO TOZU KATKILARININ
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**2015
DOKTORA TEZİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ**

Süleyman YAŞIN

**METAKAOLİN ESASLI JEOPOLİMERLERE GLİSERİN, POLİETİLEN
GLİKOL VE POLİSİALAT SİLOKSO TOZU KATKILARININ ETKİSİNİN
İNCELENMESİ**

Süleyman YAŞIN

**Karabük Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**KARABÜK
Aralık 2015**

Süleyman YAŞIN tarafından hazırlanan "METAKAOLİN ESASLI JEOPOLİMERLERE GLİSERİN, POLİETİLEN GLİKOL VE POLİSİALAT SİLOKSO TOZU KATKILARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ" başlıklı bu tezin Doktora Tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI

Tez Danışmanı, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı



Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir. 18/12/2015

Unvanı, Adı SOYADI (Kurumu)

İmzası

Başkan : Prof. Dr. Mesut UYANER (SÜ)

Üye : Prof. Dr. Mustafa ACARER (SÜ)

Üye : Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurettin ELTUĞRAL (KBÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Gökhan SUR (KBÜ)



.../.../2015

KBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu, bu tez ile, Doktora derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nevin AYTEMİZ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Süleyman YAŞIN

ÖZET

Doktora Tezi

METAKAOLİN ESASLI JEOPOLİMERLERE GLİSERİN, POLİETİLEN GLİKOL VE POLİSİALAT SİLOKSO TOZU KATKILARININ ETKİSİNİN İNCELENMESİ

Süleyman YAŞIN

Karabük Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI

Aralık 2015, 142 sayfa

Bu tez çalışmasında son üründe yabancı bir faz oluşumuna neden olmadan jeopolimer özelliklerini geliştirmek hedeflenmiştir. Çalışmanın birinci aşamasında 400 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem ile boyutsal kararlılık kazandırılmış üç farklı tane boyut dağılımındaki polisialat silokso (PSS) tipi jeopolimer tozları üretilmiş ve dolgusuz olarak üretilen jeopolimer özelliklerine olan etkisi ilk defa incelenmiştir. Bu amaçla farklı oranlarda su içeren iki jeopolimer reçinesine %10–40 oranlarında $d_{(0,5)}$ değerleri 34–824 μm boyutlarında olan PSS tozları ilave edilerek numuneler elde edilmiştir. Çalışma sonucunda PSS tozu katkısının tane boyut dağılımı ile bağıntılı olarak numunelerin basma dayanımını uygun katkı oranlarında geliştirebildiği tespit edilmiştir. En yüksek basma dayanımı ince olarak kodlanmış tane boyut dağılımındaki PSS tozlarının ($d_{(0,5)}= 33,96 \mu\text{m}$) %10 oranındaki katkısı ile elde edilmiştir. İnce tane boyut dağılımındaki tozların katkısı numunelerin kurutma

çatlamlarına olan direncini artırmıştır. Reçinedeki artan su oranı ile bu etki daha fazla belirgin olmuştur. İnce tozların yüksek su içeriğine sahip reçineye katkılanması ile 400 °C sıcaklığında uygulanan ısı işleme rağmen mineral v.b. dolgular içermediği halde kurutma çatlakları gözlenmeyen monofaz yapıdaki jeopolimerler ilk defa elde edilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında jeopolimerler için alışlagelmişten daha yüksek su içeriğine sahip olarak hazırlanan reçineye ağırlıkça 1:1 oranında ince alumina tozlarının karıştırılması ile yüksek oranda alumina tozu dolgulu olmasına rağmen döküm yöntemi ile verimli olarak şekillendirilebilen Na-Metakaolin esaslı jeopolimerler üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Mikroyapı incelemeleri ve jeopolimerlerin termal küçülme değerlerinin incelenmesi sonucu, 750-1000 °C sıcaklıkları aralığında karakteristik olarak jeopolimerlerde gözlenen viskoz sinterleme bölgesinin, bu çalışmada üretilen numunelerde yüksek orandaki ince alumina tozlarının refrakterik etkisi nedeni ile 1000-1250 °C gibi daha yüksek sıcaklık aralıklarına ötelendiği görülmüştür.

Üretilen gelişmiş refrakterik özellikteki jeopolimere gliserin (%0,1-1,5), polietilen glikol (PEG) (%0,1-1,5) ve PSS tozu (%0,625-5) katkısının etkisi sıcaklık ile bağıntılı olarak incelenmiştir. Gliserin katkısı numunelerin termal küçülme değerlerini belirgin olarak düşürmüştür. Numunelerde artan gliserin katkı oranı ile beraber basma dayanımı düşmüştür. PEG katkısı numunelerin basma dayanımını 750 °C sıcaklığına maruz kalana kadar geliştirmiştir. En yüksek basma dayanımı kazanımı %0,5 katkı oranında sağlanmıştır. PSS tozlarının %1,25 oranındaki katkısı ile numunelerin basma dayanımı 1000 °C sıcaklığa kadar uygulanan ısı işlemlerin ardından ısı işlem sıcaklıklarından bağımsız olarak gelişmiştir. %1,25 oranı üzerindeki PSS tozu katkısı ise numunelerde aşırı gözenekler içeren bir mikroyapının gelişmesine neden olduğu için basma dayanımını düşürmüştür. Çalışmada etkisi incelenen tüm katkıları numunelerin faz yapısı gelişimine etki etmemiştir.

Anahtar Sözcükler : Jeopolimer, metakaolin, termal kararlılık, yapısal bütünsellik.

Bilim Kodu : 915.1.122

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF GLYCERINE, POLYETHYLENE GLYCOL AND POLYSIALATE SILOXO POWDERS ADDITION TO METAKAOLIN BASED GEOPOLYMERS

Süleyman YAŞIN

Karabük University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Thesis Advisor:

Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI

December 2015, 142 pages

In this study, improving the properties of geopolymer without causing an external phase in the final product is aimed. In the first section of the study polysialate siloxo (PSS) type geopolymer powders which were dimensionally stabilized by the heat treatments applied at 400 °C with the three different particle size distribution were produced and the effects of these on the properties of filler-free geopolymers, never previously been studied, were examined in this study. For this aim, samples were produced with 10-40 wt. % PSS powders addition which have $d_{(0.5)}$ values 34-824 μm to two geopolymer resins with various amounts of water. At the end of the study, it was found that PSS powder addition can enhance the compressive strength of the samples with proper addition amounts related with particle size distribution. The highest compressive strength value was achieved with 10 wt. % addition of PSS powders with fine ($d_{(0.5)} = 33.96 \mu\text{m}$) coded. Addition of powders in fine particle size

distribution increased the resistance of samples against drying cracks. This effect was more evident with the increasing amounts of water in the resin. With the addition of fine powders to resin with high amounts of water, monophase geopolymers without drying cracks despite the heat treatment applied at 400 °C and absence of fillers such as minerals were produced for the first time in this study.

In the second section of the study, 1:1 ratio fine alumina powders were mixed with resin prepared with higher amounts of water than the usual, by this way Na-Metakaolin based geopolymers, which can be shaped productively with casting method although it includes high amounts of alumina powder filling, were produced and characterized. From the results of analyses of microstructure and thermal shrinkage values, it was observed that the viscous sintering region in geopolymers that observed characteristically between 750-1000 °C temperatures shifted to higher temperatures such as 1000-1250 °C by the refractory effect of fine alumina powders in high amounts in the samples produced.

The effect of glycerine (0.1-1.5 wt. %), polyethylene glycol (PEG) (0.1-1.5 wt. %) and PSS powders (0.625-5 wt. %) addition to the produced geopolymer with enhanced refractoriness was examined related with temperature. Glycerine addition significantly decreased the thermal shrinkage values of the samples. Compressive strength decreased with the increase in glycerine addition in the samples. PEG addition increased the compressive strength of the samples until they were exposed to 750 °C. Improvement of the highest compressive strength was achieved in 0.5 wt. % addition. With the addition of 1.25 wt. % PSS powders compressive strength of the samples increased independently from the heat treatment temperatures up to 1000 °C. Further addition than the 1.25 wt. % PSS powder decreased the compressive strength because it caused a microstructure which has excessive pores in the samples. All the additives studied in this study did not affect the phase structure of the samples.

Key Words : Geopolymer, metakaolin, thermal stability, structural integrity.

Science Code : 915.1.122

TEŞEKKÜR

Bu tez alıŐmasının gerekleŐtirilmesinde bilimsel temeller iŐıĝında bana yol gÖsteren ve yoĝun alıŐma temposuna raĝmen desteĝini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Hayrettin AHLATÇI' ya sonsuz teŐekkürlerimi sunarım. ÇalıŐmalarımnda tecrübelerini benimle paylaŐan ve gerektiĝinde yardımlarını esirgemeyen tüm çalışma arkadaşlarımı sonsuz teşekkür ederim.

Bu tez KBU-BAP 13/2 DR-005 No'lu proje ile desteklenmiŐtir.

Anneme, babama ve Öĝretmenlerime tüm kalbimle teşekkür ederim.

Bu tezi eŐim Fatma YAŞIN ve oĝlum Sadık YAŞIN'a atfediyorum.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiv
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xviii
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	4
JEOPOLİMERLERİN TANIMI, İÇYAPISI VE ÖZELLİKLERİ	4
2.1. JEOPOLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ	6
2.2. JEOPOLİMERLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ.....	8
2.3. JEOPOLİMERLERİN YAPISAL BÜTÜNSELLİĞİ	11
2.4. JEOPOLİMERLERİN KOROZYON DAYANIMI.....	13
2.5. JEOPOLİMERLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ	15
BÖLÜM 3	17
JEOPOLİMERLERİN UYGULAMALARI.....	17
BÖLÜM 4	22
JEOPOLİMERLERİN ÜRETİMİ.....	22
4.1. JEOPOLİMER REÇİNELERİNİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MALZEMELERİ	22
4.1.1. Metakaolin	23
4.1.2. Uçucu Kül.....	26

	<u>Sayfa</u>
4.1.3. Diğer Katı Alumina Silikat Kaynakları	27
4.1.4. Alkali Aktivator Çözeltileri	28
4.2. JEOPOLİMER KOMPOZİSYONLARI	30
4.3. JEOPOLİMER KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI.....	32
4.4. JEOPOLİMERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ.....	33
4.5. JEOPOLİMERLERİN KÜR EDİLMESİ.....	34
4.6. JEOPOLİMERLERİN SUSUZLAŞTIRILARAK TERMAL AÇIDAN KARARLI HALE GETİRİLMESİ VE SERAMİKLEŞTİRİLMESİ	37
 BÖLÜM 5	 39
JEOPOLİMERLERİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATKILAR VE İŞLEVLERİ	39
5.1. DOLGULAR	39
5.2. GELİŞTİRİCİ KATKILAR	42
5.3. FİBERLER VE VİSKERLER.....	47
5.4. BU ÇALIŞMADA ETKİSİ İNCELEN KATKILAR	49
5.4.1. PSS Tozları	49
5.4.2. Poli Etilen Glikol	49
5.4.3. Gliserin	50
 BÖLÜM 6	 52
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	52
6.1. DENEYSEL MALZEMELER	52
6.1.1. Jeopolimer Reçineleri Elde Etmek İçin Kullanılan Başlangıç Malzemeleri.....	53
6.1.2. Katkı Olarak Kullanılan Başlangıç Malzemeleri.....	53
6.2. DENEYSEL YÖNTEM	55
6.2.1. Metakaolinin Eldesi	55
6.2.2. Alkali Aktivatör Çözeltilerinin Hazırlanması.....	56
6.2.3. Jeopolimer Reçinelerinin Kompozisyon Tasarımı	56
6.2.4. Jeopolimer Reçinelerinin Hazırlanması.....	57
6.2.5. Katkı Olarak Kullanılan PSS Tozlarının Üretimi.....	58
6.2.6. Nihai Numunelerin Üretimi	59

6.2.6.1. Dolgusuz Olarak Hazırlanan PSS Tozu Katkılı Numunelerin Üretimi.....	59
6.2.6.2. Alumina Dolgulu Olarak Hazırlanan Gliserin, PEG ve PSS Tozu Katkılı Numunelerin Üretimi	60
6.2.7. Numunelere Uygulanan Isıl İşlemler.....	61
6.2.7.1. Dolgusuz Olarak Üretilen Numunelere Uygulanan Isıl İşlemler...	61
6.2.7.2. Alumina Dolgulu Olarak Üretilen Numunelere Uygulanan Isıl İşlemler	61
6.2.8. Karakterizasyon	62
6.2.8.1. Yoğunluk Tayini	62
6.2.8.2. Termal Kütle Kaybı Tayini.....	62
6.2.8.3. Termal Küçülme Tayini.....	62
6.2.8.4. Basma Dayanımının Belirlenmesi	63
6.2.8.5. Sertlik Ölçümü.....	63
6.2.8.6. Yapısal Bütünselliğin İncelenmesi	63
6.2.8.7. DTA-TG Testleri	64
6.2.8.8. FTIR Analizleri.....	64
6.2.8.9. XRD Analizleri.....	64
6.2.8.10. Mikroyapı İncelemeleri	64
BÖLÜM 7	65
DENEYSEL SONUÇLAR	65
7.1. ÇALIŞMADA ÜRETİLEN PSS TOZLARININ ARAKTERİZASYONU ..	65
7.2. DOLGUSUZ OLARAK ÜRETİLEN PSS TOZU KATKILI NUMUNELERİN DENEYSEL SONUÇLARI.....	69
7.2.1. Basma Dayanımı Testi Sonuçları	69
7.2.2. Yoğunluk Ölçümü Sonuçları	70
7.2.3. Termal Kütle Kaybı Testi Sonuçları.....	71
7.2.4. Termal Küçülme Testi Sonuçları.....	71
7.2.5. Yapısal Bütünsellik Testi Sonuçları	72
7.2.6. FTIR Analizi Sonuçları	75
7.2.7. XRD Analizi Sonuçları.....	76
7.2.8. SEM Analizi Sonuçları	77

7.3. ALUMİNA DOLGULU OLARAK ÜRETİLEN NUMUNELERİN DENEYSEL SONUÇLARI	79
7.3.1. Basma Dayanımı Testi Sonuçları	79
7.3.2. Termal Küçülme Testi Sonuçları	81
7.3.3. DTA-TG Analizi Sonuçları	83
7.3.4. Termal Kütle Kaybı Testi Sonuçları	85
7.3.5. XRD Analizi Sonuçları	86
7.3.6. SEM Analizi Sonuçları	88
BÖLÜM 8	95
DENEYSEL SONUÇLARIN İRDELENMESİ	95
8.1. DOLGUSUZ OLARAK ÜRETİLEN PSS TOZU KATKILI NUMUNELERİN DENEYSEL SONUÇLARININ İRDELENMESİ	95
8.1.1. PSS Tozlarının Yoğunluğa Olan Etkisi	95
8.1.2. PSS Tozlarının Basma Dayanımına Etkisi	97
8.1.3. PSS Tozlarının Termal Küçülmeye Etkisi	99
8.1.4. PSS Tozlarının Termal Kütle Kaybına Olan Etkisi	100
8.1.5. PSS Tozlarının Yapısal Bütünselliğe Olan Etkisi	101
8.1.6. PSS Tozlarının Faz Yapısına Etkisi	103
8.1.7. PSS Tozlarının Bağ Yapısına Etkisi	103
8.1.8. PSS Tozlarının Mikroyapıya Etkisi	103
8.2. ALUMİNA DOLGULU OLARAK ÜRETİLEN NUMUNELERİN DENEYSEL SONUÇLARININ İRDELENMESİ	104
8.2.1. Alumina Dolgulu Olarak Üretilen Referans Numunenin Termal Gelişimi	104
8.2.2. Gliserin Katkısının Numunelerin Termal Gelişimine Etkisi	108
8.2.3. PEG Katkısının Numunelerin Termal Gelişimine Etkisi	111
8.2.4. PSS Tozu Katkısının Numunelerin Termal Gelişimine Etkisi	114
8.2.5. Alumina Dolgulu Referans Numune Basma Dayanımı ve Sertlik Gelişimi	116
8.2.6. Gliserin Katkısının Numunelerin Basma Dayanımı Gelişimine Etkisi	119
8.2.7. PEG Katkısının Numunelerin Basma Dayanımı Gelişimine Etkisi	120

	<u>Sayfa</u>
8.2.8. PSS Tozu Katkısının Numunelerin Basma Dayanımı Gelişimine Etkisi.....	122
8.2.9. Alumina Dolgulu Olarak Üretilen Referans Numunenin Faz Gelişimi	123
8.2.10. Gliserin PEG ve PSS Tozu Katkılarının Numunelerin Faz Gelişimine Etkisi	123
8.2.11. Alumina Dolgulu Olarak Üretilen Referans Numunenin Mikroyapısal Gelişimi.....	124
8.2.12. Gliserin Katkısının Numunelerin Mikroyapısal Gelişimine Etkisi	125
8.2.13. PEG Katkısının Numunelerin Mikroyapısal Gelişimine Etkisi	125
8.2.14. PSS Tozu Katkısının Numunelerin Mikroyapısal Gelişimine Etkisi .	126
BÖLÜM 9	127
GENEL SONUÇLAR	127
9.1. ÖNERİLER	129
KAYNAKLAR	131
ÖZGEÇMİŞ	142

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Na-Polisialat jeopolimerler için önerilen yapısal model $X=SiQ_4(3Al)$, $*=SiQ_4(2Al)$	5
Şekil 2.2. Jeopolimer monomerleri.	6
Şekil 2.3. Farklı kompozisyonlara sahip 24 saat ve 48 saat sürede kür edilen metakaolin esaslı jeopolimerlerin basma dayanımları.....	7
Şekil 2.4. K-Metakaolin (Si/Al=2,5) esaslı jeopolimerin dilatometre eğrisi	9
Şekil 2.5. Na-Metakaolin esaslı jeopolimerin (Si/Al=1,90) oda sıcaklığına 40 gün maruz kaldıktan sonraki görüntüsü.....	12
Şekil 2.6. Dolgusuz olarak kür edilen jeopolimerde gözlenen çatlaklı yapılar	13
Şekil 2.7. Bakır iyonları ile renklendirilmiş jeopolimerler.	16
Şekil 3.1. Jeopolimer kaplı plakalar.	17
Şekil 3.2. Jeopolimer reçine ile üretilmiş dekoratif nesnelere.	18
Şekil 3.3. 55 cm x 47 cm x 3 cm ebadında jeopolimer-vermükülit paneller.	20
Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda kür edilen jeopolimerlerde basma dayanımı gelişim.	35
Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda kür edilen jeopolimerlerde sertleşme başlangıcı ve son sertleşme süreleri.....	36
Şekil 5.1. Gözenekli yapıdaki jeopolimer refrakter betonlar.	42
Şekil 5.2. Farklı sıcaklıklara maruz kalan organik katkılı jeopolimer kompozitin basma dayanımı.	45
Şekil 6.1. Kaoline ait XRD paterni.	53
Şekil 6.2. Aluminaya ait XRD paterni.	54
Şekil 6.3. Alumina tozlarının tane boyut dağılımı.	54
Şekil 6.4. Metakoline ait XRD paterni.	55
Şekil 6.5. PSS tozlarının üretim akış şeması.....	58
Şekil 6.6. Isıl işlem sonrasında çatlaklar içeren monolitik jeopolimer.	59
Şekil 6.7. Alumina dolgulu olarak hazırlanan numunelerin üretim akış şeması.....	61
Şekil 7.1. K1 kompozisyonuna sahip monolitik jeopolimerin SEM görüntüsü.....	65
Şekil 7.2. K1 kompozisyonuna sahip monolitik jeopolimerin DTA-TG eğrisi.	66
Şekil 7.3. Üretilen PSS tozlarının XRD paterni.	67
Şekil 7.4. Üretilen PSS tozlarına ait stereo mikroskop görüntüleri.	67
Şekil 7.5. Üretilen PSS tozlarının tane boyut dağılımları.	68

Şekil 7.6. Isıl işlem öncesinde numune yüzeylerinin stereo mikroskop görüntüleri.	73
Şekil 7.7. Isıl işlem sonrasında numune yüzeylerinin stereo mikroskop görüntüleri.	74
Şekil 7.8. Başlangıç malzemeleri ve numunelere ait FTIR spektrumları	76
Şekil 7.9. Numunelere ait XRD paternleri	77
Şekil 7.10. Numunelere ait 500 X büyütmedeki SEM görüntüleri	77
Şekil 7.11. Numunelere ait 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri	78
Şekil 7.12. Numunelere ait DTA-TG eğrileri.....	84
Şekil 7.13. Alumina dolgulu referans numunelere ait XRD paternleri	87
Şekil 7.14. %1,5 Gliserin ve %1,5 PEG katkılı numunelerin XRD paterni	87
Şekil 7.15. Farklı oranlarda PSS tozu katkılı alumina dolgulu numunelerin XRD paternleri	88
Şekil 7.16. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş alumina dolgulu referans numuneye ait SEM görüntüleri.	89
Şekil. 7.17. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş referans numuneye ait 50000 X büyütmedeki SEM görüntüleri.	91
Şekil 7.18. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş gliserin ve PEG katkılı numunelere ait SEM görüntüleri.	92
Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş PSS tozu katkılı numunelere ait SEM görüntüleri.	93
Şekil 8.1. PSS tozu katkılı numunelerin yoğunluk değerleri.	96
Şekil 8.2. PSS tozu katkılı numunelerin basma dayanımı değerleri.	97
Şekil 8.3. PSS tozu katkılı numunelerin termal küçülme değerleri.....	99
Şekil 8.4. PSS tozu katkılı numunelerin termal kütle kaybı değerleri.....	100
Şekil 8.5. Alumina dolgulu referans numunenin termal gelişimi.....	105
Şekil 8.6. Alumina dolgulu referans numunenin EDS haritaları.....	107
Şekil 8.7. Gliserin katkılı numunelerin termal küçülme değerleri.	109
Şekil 8.8. Gliserin katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği.....	110
Şekil 8.9. PEG katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği.	112
Şekil 8.10. PEG katkılı numunelerin termal küçülme grafiği.	113
Şekil 8.11. PSS tozu katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği.	115
Şekil 8.12. PSS tozu katkılı numunelerin termal küçülme değerleri.....	116
Şekil 8.13. Alumina dolgulu referans numunenin mekanik gelişimi	118
Şekil 8.14. Gliserin katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi.	119

Sayfa

Şekil 8.15. PEG katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi.....	121
Şekil 8.16. PSS tozu katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi.....	122

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 6.1. Metakaolinin kimyasal bileşimi.....	55
Çizelge 6.2. Çalışmada üretilen reçinelerin molar kompozisyonları ve Davidovits tarafından jeopolimerler için rapor edilen uygun molar aralıklar.....	57
Çizelge 6.3. Dolgusuz olarak hazırlanan PSS tozu katkılı numune kompozisyonları.....	59
Çizelge 6.4. Alumina dolgulu olarak hazırlanan numunelerin kompozisyonları.....	60
Çizelge 7.1. Basma dayanımı (MPa) testi sonuçları (Değerlerin standart sapması \pm olarak ilave edilmiştir).....	69
Çizelge 7.2. Yoğunluk ölçümü sonuçları (gr/cm^3).....	70
Çizelge 7.3. Termal kütle kaybı sonuçları (%).....	71
Çizelge 7.4. Termal küçülme testi sonuçları (%).....	72
Çizelge 7.5. Basma dayanımı (MPa) testi sonuçları (Değerlerin standart sapması \pm olarak ilave edilmiştir).....	80
Çizelge 7.6. Termal küçülme testi sonuçları (%).....	82
Çizelge 7.7. DTA-TG analizi ile numunelerde farklı sıcaklık aralıklarında gözlenen kütle kayıpları.....	85
Çizelge 7.8. Termal kütle kaybı testi sonuçları (%).....	85

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

° : Derece

KISALTMALAR

SEM : Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)

EDS : Electron Diffraction Scanning (Elektron Difraksiyon Taraması)

XRD : X-Ray Diffractometer (X-ışını Difraktometresi)

FTIR : Fourier Transform Infrared (Fourier Dönüşüm Kızılötesi)

NMR : Nuclear Magnetic Resonance (Nükleer Manyetik Rezonans)

MPa : Mega Paskal

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Jeopolimerler düşük sıcaklıklarda basit yöntemler ile şekillendirilerek üretilen düşük yoğunluğa, iyi mekanik özelliklere ve yanma dayanımına sahip olan amorf yapıdaki inorganik malzemelerdir [1]. Bu malzemeler otomotiv, havacılık, metal dökümleri, teknik seramik ve yapı malzemeleri üretimi gibi çeşitli alanlarda uygulamalar bulabilmektedir [2-3]. Üretimleri genellikle metakaolin veya uçucu küllerin belirli molar oranları sağlayacak miktarda alkali çözeltilerle karıştırılması ile elde edilen reçinenin oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kür edilmesi ile yapılır [4-5]. Metakaolinler yüksek tepkime kabiliyeti ve safsızlık içermemesi nedeni ile polisialat silokso (PSS) tipi olarak da bilinen yüksek saflıktaki jeopolimerlerin elde edilmesinde tercih edilirler [4]. Endüstriyel bir atık olan ve çeşitli seviyelerde safsızlıklar içeren uçucu küller ise herhangi bir ısıl işlem uygulanmadan kullanılabilirliğinden çevre dostu jeopolimer çimentoların üretiminde tercih edilirler [5].

Kür edilmiş jeopolimerlerin bünyelerinde fiziksel suyun yanı sıra 100–370 °C sıcaklıkları arasında tersinmez olarak uzaklaşan zeolitik ve yapısal sular mevcuttur [3,4,6]. Yapıdaki suların çıkışı esnasında meydana gelen tersinmez aşırı küçülmeler jeopolimerlerin çatlamasına neden olarak uygulama alanlarını kısıtlayıcı bir yapısal bütünsellik sorunu doğurmaktadır [3,6]. Son üründe kurutma çatlaklarının önüne geçilebilmesi için jeopolimerin mutlaka boyutsal kararlılığı olan bir dolgu katkısı ile üretilmesi gerekmektedir [3,4].

Dolgulara ilaveten jeopolimer kompozisyonları üretim süreçlerinin ve son ürün özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla çeşitli katkılar da içerebilmektedir [7]. Jeopolimerleri geliştirici katkılar üzerine yapılan çalışmalar, cürufklar, mineraller, seramik partiküller ve organik reçineler üzerine yoğunlaşmıştır [7-10]. Dolgusuz

olarak üretilen metakaolin esaslı jeopolimerlerin öğütülmesi ile PSS tipi jeopolimer tozları elde edilebilmektedir [11]. Bu tozlar su ile karıştırıldığında jeopolimerleşme tepkimelerine devam ederek monolitik yapılar meydana getirebilmektedirler [11]. Susuzlaştırılarak boyutsal kararlılık kazandırılmış PSS tozları jeopolimerin mekanik özelliklerini ve kurutma çatlamlarına karşı olan direncini geliştirme potansiyeli taşımaktadır. Mineral dolgular ve diğer katkıların aksine son üründe safsızlığa, termal genleşme uyumsuzluklarına, yanma dayanımı kaybına ve aşırı yoğunluk artışına neden olmayacağı öngörülebilir PSS tozlarının nihai jeopolimer özelliklerine olan etkisi bilinmemektedir.

Jeopolimerlere yapılan organik katkıları ile inorganik-organik karma malzemelerin üretimi bilimsel açıdan ilgi çekici olan bir diğer konudur [10,12]. Organik katkıları jeopolimerlerin kür öncesi reolojik özelliklerine ve son ürün mekanik özelliklerine etki edebilmektedir [12]. Jeopolimerlere yapılan organik katkıları alanındaki bilimsel çalışmalar genellikle dolgusuz olarak üretilen ve sıcaklığa maruz kalmayan jeopolimerlerin özellikleri üzerine yapılmıştır [12]. Kurutma esnasında çatladıklarından dolayı uygulamaya yönelik jeopolimerlerin mutlaka dolgulu olarak üretilmesi gerekmektedir [3,4]. Bununla birlikte artan sıcaklık ile organik katkıları bozunma potansiyeli taşımaktadır. Dolgulu olarak üretilen jeopolimerlere yapılan organik katkıları jeopolimer oda sıcaklığı veya yüksek sıcaklıklara maruz kaldıktan sonraki özelliklerine olan etkisi hakkında yeterli çalışma bulunmamaktadır.

Jeopolimerler üzerinde yapılan çalışmalarda düşük maliyeti nedeni ile dolgu olarak silika kumunun kullanımı üzerine yoğunlaşmıştır [3,13]. Artan sıcaklık ile beraber alfa kuvarstan - beta kuvarsa polimorfik dönüşümü kuvarsit partiküllerinde jeopolimer matris ile uyumlu olmayan hacimsel genleşmeye neden olmaktadır [3,14]. Bu nedenle kuvarsit dolgusu jeopolimerlerin faydalı kullanım sıcaklığını polimorfik dönüşümün gerçekleştiği 574 °C sıcaklık civarında sınırlamaktadır [14]. 700 °C sıcaklık üzerine ısıtıldıklarında meydana gelen sıvı faz oluşumu kaynaklı viskoz sinterlemenin nedeni olduğu aşırı deformasyon ise jeopolimerlerin kullanım üst sıcaklığını sınırlayan bir başka etkidir [15,16]. Bahsedilen limitlerin aşılabilmesi ve jeopolimerlerin portland çimentosu esaslı ürünlere temel üstünlüklerinden biri olan termal özelliklerinin ön plana çıkabilmesi için jeopolimerlerde termal açıdan kararlı

dolgular tercih edilmeli ve yüksek sıcaklıklarda jeopolimer bünyesinde meydana gelen sıvı faz minimize edilmelidir [16]. Alternatif dolgular üzerine yapılan çalışmalar jeopolimerlere yapılan alumina tozları katkısının sadece su çıkışı kaynaklı çatlamları engellemediğini bununla birlikte refrakterik etkisi ile yüksek sıcaklıklarda meydana gelen sıvı faz oluşumunu azaltarak jeopolimerlerde boyutsal kararlılığı iyileştirdiğini ortaya çıkartmıştır [16]. K-Metakaolin ve uçucu kül esaslı jeopolimerler üzerine yapılan çalışmalar jeopolimerlere ince tane boyutlu alumina tozu katkılamanın yüksek sıcaklık uygulamalarına uygun ürünler geliştirmek için etkili bir strateji olduğunu net olarak göstermektedir [9,16]. Jeopolimerlerin yüksek sıcaklık uygulamalarının artırılabilmesi için alumina katkılı jeopolimerler üzerine yapılan çalışmalar önem taşımaktadır. İnce alumina tozlarının düşük tane boyutu nedeni ile karışım viskozitesini aşırı olarak yükseltmesinden ve alumina tozlarının reçinedeki bir miktar suyu yüzeylerinde tutmasından dolayı nispeten düşük oranda alumina tozu içeren jeopolimerler karakterize edilmiştir [9,16]. Na-Metakaolin alumina ikili sistemi veya kütlece %75 oranından daha fazla alumina tozu katkısı içeren dolgulu jeopolimerlerin termal gelişimi üzerine yapılacak yeni çalışmalara ihtiyaç vardır.

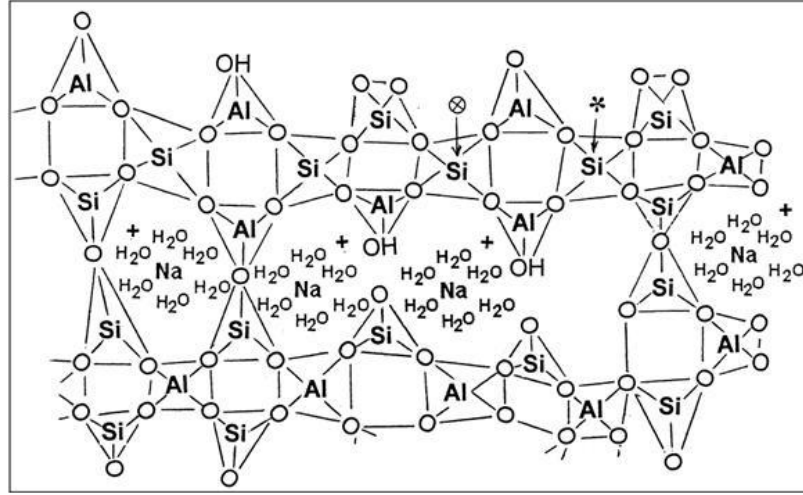
Bu çalışmada alumina tozlarının refrakterik etkisinden en yüksek oranda faydalanabilmek amacıyla kimyasal açıdan uygun limitler içerisinde yüksek su içeriğine sahip bir jeopolimer reçine kompozisyonu tasarlanmıştır. Bu sayede yüksek oranda (%100) ince alumina tozları içermesine rağmen döküm yöntemi ile kolaylıkla şekillendirilebilen jeopolimerler elde edilmiş ve karakterize edilmiştir. Karakterize edilen refrakterik jeopolimere dolgusuz jeopolimerlerde oda sıcaklığı mekanik özelliklerini geliştirdiği ve reolojik özelliklerine etki ettiği bilinen poli etilen glikol katkısının (PEG) [12], jeopolimerde mekanik özelliklere etkisi bilinmeyen gliserin katkısının ve 400 °C sıcaklıkta ısı işlem uygulanarak boyutsal kararlılık kazandırılmış Polisilat silokso (PSS) tipi jeopolimer tozlarının katkısının etkisi sıcaklık ile bağlantılı olarak incelenmiştir. Çalışmada ayrıca PSS tozu katkısı ile kurutma çatlamlarına dirençli mineral dolgusuz jeopolimerlerin elde edilebilme potansiyeli olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle PSS tozları katkısının dolgusuz olarak üretilen saf jeopolimerlere olan etkisi de ilk defa bu çalışmada sistematik olarak incelenmiştir.

BÖLÜM 2

JEOPOLİMERLERİN TANIMI, İÇYAPISI VE ÖZELLİKLERİ

Jeopolimerler uygun alumina silikat kaynaklarının belirli moleküler oranları sağlayacak şekilde alkali aktivasyonunu takiben kür edilmesi ile üretilen inorganik malzemelerdir [1,4]. Jeopolimerler alüminyum ve silisyum tetrahedralarının kondensasyon tepkimeleri ile birbirine bağlanması sonucunda oksijen atomlarını ortak kullanması ile meydana gelen üç boyutlu moleküler şebekeye sahiptir [1,4]. Dörtlü koordinasyondaki alüminyum atomlarının bağlanması esnasında tetrahedral kafesteki boşluklara alkali katyonlar girerek üç boyutlu şebekedeki elektriksel yükü dengelemektedir [4]. Bu nedenle jeopolimerler Na^+ , K^+ ve Ca^{++} gibi katyonları da içermektedir [4]. Jeopolimerlerin FTIR analizlerinde Si-O, Al-O, Si-OH, Al-OH ve Si-O-Al bağlarına işaret eden titreşimler gözlenmektedir [17]. Bazı jeopolimerlerde kompozisyon ile bağımlı olarak ya da hidrotermal kür şartlarında zeolitik kristalin fazlar oluşabilmekte ise de oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kür edilen jeopolimerler çoğunlukla amorf yapıdadır [1]. Jeopolimerlerin XRD analizinde 27-29 derece aralığında kamburluk gösteren ve amorf yapıya işaret eden bir patern gözlenmektedir [1].

Jeopolimerler sürekli nano gözenekli bir yapıya sahiptir [17]. Bu gözeneklerin boyutları ve oranı başlangıç malzemeleri ve süreç şartları ile bağlantılı olarak farklılıklar göstermektedir [18]. Jeopolimerlerin gözenek yapısı içerisinde tepkimeye girmeden kalan az miktardaki başlangıç malzemelerine ait bileşenleri içeren sulu bir gözenek çözeltisi bulunmaktadır [4]. Jeopolimerlerden suyun buharlaşarak uzaklaşması ile gözenek çözeltisindeki bileşenler yüzeye taşınarak çiçeklenme olarak bilinen yüzey tabakasını meydana getirebilmektedir [4]. Barbosa vd. jeopolimerlerin tetrahedral birimlerin haricinde düzensizlikler de içerdiğini belirtmiş ve jeopolimerler için Şekil 2.1’de verilen yapısal modeli önermiştir [19].



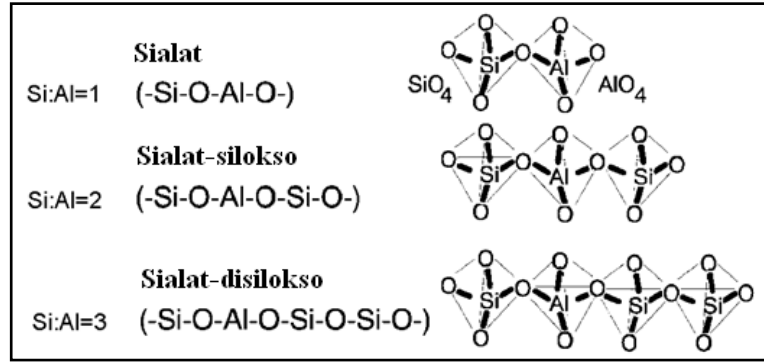
Şekil 2.1. Na-Polisialat jeopolimerler için önerilen yapısal model $X=SiQ_4(3Al)$, $*=SiQ_4(2Al)$ [19].

Jeopolimerleri oluşturan ve kompozisyondaki Si/Al molar oranına göre değişen inorganik monomerler Şekil 2.2’de verilmiştir. Davidovits çalışmalarında jeopolimer yapısını oluşturan bu monomerlerin kondensasyon tepkimeleri ile adım adım kovalent bağlar kurarak jeopolimerleri oluşturduğu sonucuna ulaşmıştır [17]. Poli(sialat) jeopolimerler genellikle kalsine edilmemiş kaolinlerin alkali hidroksit çözeltileri ile, poli (sialat-silokso) jeopolimerler metakaolinlerin alkali silikat çözeltileri ile, poli (sialat-disilokso) jeopolimerler ise metakolinlerin alkali silikat ve nano silika içeren çözeltiler ile aktive edilmesi ile elde edilmektedir [17]. Genellikle alkali hidroksit olarak NaOH ve KOH, alkali silikat çözeltisi olarak ise Na-silikat ve K-silikat çözeltileri tercih edilmektedir [17]. Kaolinler alkali ortamda etkin olarak çözünemediğinden sadece metakaolinler ile başlangıç malzemesinin büyük oranda jeopolimerleşme dönüşümü gerçekleşmiş son ürünler elde edilebilmektedir [17].

Jeopolimerlerin mikroyapısında 3–10 nm boyutlarında olan gözeneklerle ayrılmış ve jeopolimerik misel olarak tanımlanan 5–15 nm boyutlarındaki nano partiküllerden oluşan bir yapı gözlenmektedir [17]. Jeopolimer mikroyapılarında esas homojen yapının yanı sıra çoğunlukla iri gözenekler, mikro çatlaklar ve inert dolgu olarak ilave edilen ikincil fazlar da gözlenmektedir [13].

Dolgunuz olarak elde edilen jeopolimerlerin yoğunluk değerleri Si/Al oranı ile bağıntılı olarak ~0,9-1,8 gr/ml arasında değişmektedir [17]. Kompozisyonlardaki

artan Si/Al oranı ile jeopolimerlerin yoğunluğu yükselmektedir [17]. Metakaolin esaslı jeopolimerler %15–30 arasında gözenekliliğe sahiptir [17]. Jeopolimerleşme tepkimeleri ile metakaolin esaslı jeopolimerlerde %0,2–0,4 arasında küçülme gözlenmektedir [17].



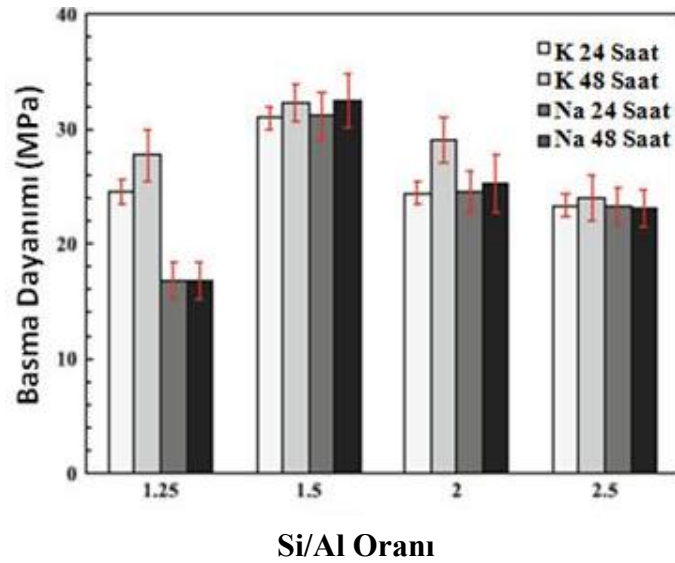
Şekil 2.2. Jeopolimer monomerleri [2].

Jeopolimerleşme tepkimeleri katı alumina silikat kaynağının sulu alkali silikat çözeltisinde çözünmeye başlaması ile beraber başlamaktadır [20]. Alumina silikat kaynağından alkali ortamda çözünen aluminat ve silikat bileşenleri çözelti içerisinde sentetik alkali alumina silikat jeopolimer başlangıç monomerlerini meydana getirmektedir [20]. Çözünen aluminatlar, silikatlar ve henüz çözünmemiş alumina silikatlara ilaveten alkali silikat çözeltisi içerisindeki silikat bileşenlerini de içeren karmaşık karışım belirli bir doygunluğa ulaştıkça jelleşmeler başlamaktadır [20]. Kondensasyon tepkimeleri ile bağlantıları kurulan jeller üç boyutlu jeopolimer şebekesini oluşturmakta ve karışım katılaştırmaktadır [20].

2.1. JEOPOLİMERLERİN MEKANİK ÖZELLİKLERİ

Jeopolimerler seramiklere benzer olarak düşük plastik deformasyon gösteren, düşük tokluğa ve yüksek basma dayanımına sahip malzemelerdir [17]. Davidovits metakaolin esaslı jeopolimer reçinelerinden elde edilen katkısız olarak üretilmiş jeopolimerlerin 3–4 mohs sertliğinde olduğunu belirtmiştir [17]. Nispeten yumuşak olan jeopolimer malzemeye yapılan inorganik mineral katkıları ile jeopolimerlerin sertlikleri artmakta ve 3–6 mohs değerlerine ulaşabilmektedir [4].

Kuarsit katkılı metakaolin esaslı jeopolimerlerin vickers sertlik değerleri katkılanan toz boyutu ile bağıntılı olarak 20–80 HV değerleri arasındadır [3]. Kuenzel vd. Na-Metakaolin esaslı PSS tipi dolgusuz olarak üretilen jeopolimerde 32,7 MPa basma dayanımı ve 7,3 MPa eğme dayanımı tespit etmişlerdir [3]. Jeopolimerlerin mekanik özellikleri, kompozisyondaki ve üretim parametrelerindeki farklılıklar ile büyük oranda değişim gösterebilmektedir [21]. Lizcano vd. Si/Al oranı 1,25–2,5 arasında değişen, Na veya K alkali katyonlarını ihtiva eden aktivatör çözeltilerle aktive edilerek üretilen metakaolin esaslı jeopolimerlerin mekanik özelliklerini incelemiştir. Numunelerde ~2,5–5 GPa arasında değişen young modülü değerleri tespit edilmiştir. Si/Al oranı 1,5 olan numuneler hariç potasyum ile aktive edilmiş jeopolimerler daha yüksek young modülü göstermiştir. Bu durumun potasyum içeren jeopolimerlerin daha gözeneksiz olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir. Artan Si/Al oranı ile 2 değerine kadar numunelerin young modülleri de artmıştır. Numunelerde ~210–330 MPa aralığında değişen vickers sertlik değerleri tespit edilmiştir. Sertlik değerleri de kompozisyonla bağıntılı olarak numunelerin young modüllerine benzer bir eğilim izlemiştir. Numunelerden ~0,24–0,54 K_{IC} ($MPa m^{1/2}$) arasında tokluk değerleri elde edilmiştir. K içeren jeopolimerlerin tokluk değerleri Na içerenlerden bir miktar yüksek olarak tespit edilmiştir. Numuneler arasında en yüksek tokluk değeri ise Si/Al oranı 2 olan numunelerden elde edilmiştir.



Şekil 2.3. Farklı kompozisyonlara sahip 24 saat ve 48 saat sürede kür edilen metakaolin esaslı jeopolimerlerin basma dayanımları [21].

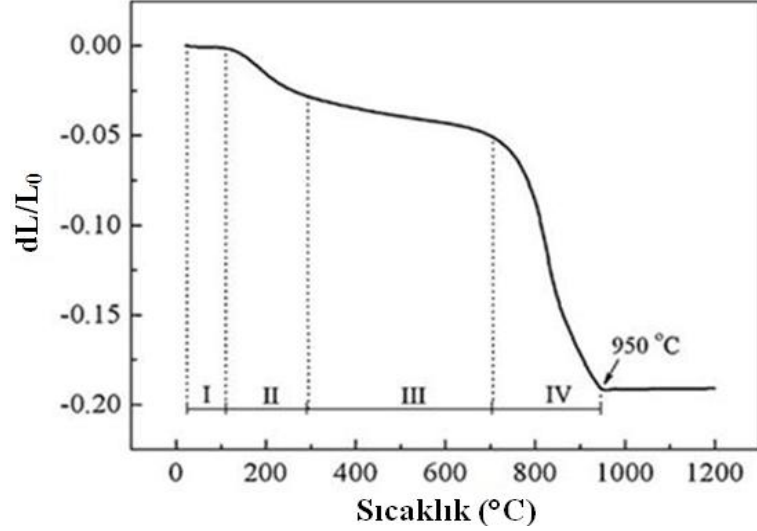
Şekil 2.3'te numunelerden elde edilen basma dayanımları verilmiştir. Numunelerde ~17–32 MPa aralığında basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Numunelerde en yüksek basma dayanımı Si/Al oranı 1,5 olan numunede elde edilmiştir. Si/Al oranı 1,25 olan numuneler hariç sodyum ve potasyum ile aktive edilen jeopolimerlerin basma dayanımı değerleri birbirine yakındır. Artan kür süresi ile birlikte numunelerin basma dayanımları çoğunlukla yükselmiştir [21].

2.2. JEOPOLİMERLERİN TERMAL ÖZELLİKLERİ

Jeopolimerler sıcaklığa maruz bırakıldıklarında artan sıcaklık ile beraber yapıda üç farklı tipte bulunan suyun endotermik tepkimeler ile uzaklaşması ile üç aşamalı kütle kaybı göstermektedir [17]. Bu su çıkışından ilki 100 °C altında gerçekleşen fiziksel suların yapıdan uzaklaşmasıdır. İkinci tip su çıkışı nano gözeneklerde hapsolan ve 100–300 °C sıcaklıkları arasında uzaklaşan zeolitik su olarak adlandırılan suların uzaklaşmasıdır. Üçüncü tip suyun çıkışı ise jeopolimerde tepkimeler sonrasında yapıda kalan OH⁻ moleküllerinin etkileşimi ile gerçekleşen dehidroksilasyonlar sonrasında meydana gelen su çıkışlarıdır. Meydana gelen bu su çıkışları tersinir değildir. Jeopolimerler ikinci defa yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında düz ve monoton bir DTA-TG eğrisi elde edilir [17].

Artan sıcaklık ile birlikte jeopolimerlerde dört bölgeye ayrılabilir küçülmeler gerçekleşmektedir [22]. Bu bölgeleri gösteren K-Metakaolin esaslı jeopolimere ait dilatometre grafiği Şekil 2.4'te verilmiştir. Birinci bölge 100 °C sıcaklığın altında fiziksel suların uzaklaştığı esnasında gerçekleşen az miktardaki ve yavaş küçülmelerdir. İkinci bölge 100–300 °C sıcaklıkları arasında yapıdaki zeolitik suların uzaklaşması esnasında meydana gelen hızlı küçülmelerin gerçekleştiği bölgedir [22]. Davidovits jeopolimerlerde su çıkışı kaynaklı küçülmelerin en fazla bu sıcaklık aralığında gözlemlendiğini belirtmiştir [17]. Üçüncü bölge ise 300–700 °C sıcaklıkları arasında dehidroksilasyon kaynaklı su çıkışlarının olduğu bölgeyi içeren ve düşük hızla gerçekleşen az miktardaki küçülmelerdir. Dördüncü bölge 700 °C sıcaklık üzerinde jeopolimerde viskoz sinterleme nedeni ile meydana gelen aşırı deformasyonun gerçekleştiği son küçülme bölgesidir [22]. Amorf yapıya sahip olan

jeopolimerler yüksek sıcaklıklara ısıtıldıklarında ise kompozisyonları ile bağlantılı olarak nefelin ya da lōsit gibi fazlara kristallenebilmektedirler [3,6].



Şekil 2.4. K-Metakaolin (Si/Al=2,5) esaslı jeopolimerin dilatometre eğrisi [22].

Barbosa ve MacKenzie dolgulu ve dolgunsuz olarak üretilen sodyum polisialat jeopolimerin termal davranışını incelemiştir [23]. Jeopolimerden 100–200 °C sıcaklıkları arasında endotermik bir tepkimeye eşlik eden küçülme ile tersinmez olarak yapıdan ~%15 civarında suyun uzaklaştığını tespit etmişlerdir. Bir diğer tersinmez küçülme ise 800 °C sıcaklıkları civarında viskoz sinterlenme nedeni ile gerçekleşmiştir [23].

Duxson vd. Si/Al oranı 1,15 ve 2,15 arasında değişen Na-Metakaolin esaslı jeopolimerin 1000 °C sıcaklığa kadar fiziksel gelişimini incelemiştir. Çalışmada jeopolimerlerde farklı Si/Al oranları için gözlenen kütle kaybının benzer olduğu tespit edilmiştir. Numunelerde yüksek sıcaklıklarda densifikasyonun gerçekleştiği sıcaklıklar ise artan Si/Al oranı ile birlikte düşmüştür [24].

Elimbi vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimerin oda sıcaklığı ve 1000 °C sıcaklık arasındaki termal gelişimini incelemiştir [15]. Numuneden 750 °C sıcaklığına kadar yapısal suların çıkışından kaynaklanan kütle kaybı gerçekleşmiştir. 750 °C sıcaklık üzerinde kütle kararlı hale gelmiştir. Numunelerde kristallenme 900 °C sıcaklığında tespit edilmiştir. Numune basma dayanımları 90 °C sıcaklıkları üzerinde artan

sıcaklık ile birlikte düşmüştür. 900 °C sıcaklığına maruz kalan numunede termal küçülme 700 °C sıcaklığına maruz kalan numuneye göre aşırı olarak yükselmiştir. 700 °C sıcaklığında ~%5 civarında olan küçülme 900 °C sıcaklıkta %20 değerinin üzerine yükselmiştir. 1000 °C sıcaklığına maruz kalan numuneler ise deforme olmuş, camlaşmış ve çatlaklar içeren bir yapıda gözlenmiştir [15].

Barbosa vd. potasyum sialat jeopolimerlerin termal davranışını incelemiştir [25]. Çalışma sonucunda Al/Si oranı yüksek olan potasyum poli (sialat) jeopolimerlerde 1400 °C sıcaklığına kadar düşük miktarda ergime gerçekleştiği silisyumca zengin K-poli (sialat-disilokso) jeopolimerin ise 1200 °C sıcaklıkları üzerinde gözenekli ve kırılğan olduğu tespit edilmiştir. XRD ve MMR analizleri polisialat jeopolimerin termal kararlılığının 1000 °C sıcaklıkta lōsit ve kalsilit fazına tamamen kristallenmesi ile bağlantılı olduğunu silikaca zengin jeopolimerde kristallenmenin tamamen gerçekleşmediğini ve yapının ısıtma ile bir miktar amorf faz içeriğini koruduğunu göstermiştir [25].

HE vd. K-metakaolin esaslı jeopolimerin kristalizasyon kinetiği ve termal gelişimini incelemiştir [22]. Si/Al oranı 2,5 olarak hazırlanan reçineden elde edilen jeopolimerden yapısal suların uzaklaşması nedeni ile artan sıcaklık ile gözlenen küçülmeler, 700 °C sıcaklığı üzerinde viskoz sinterleme ile aşırı yükselerek 950 °C sıcaklıkta toplam küçülme %19 değerine ulaşmıştır. XRD analizlerine göre numunede lōsitin kristallenmesi 960 °C civarında başlamıştır. Artan ısıtma hızı ile kristallenme sıcaklığının yüksek sıcaklıklara ötelendiği rapor edilmiştir [22].

Kamseu vd. metakaolin bazlı jeopolimerin ısı yalıtım özelliklerini incelemiştir [26]. Numunelerin ısı iletim kat sayısı 0,30–0,59 W/mK arasında ölçülmüştür. Çalışma sonucunda jeopolimerlerin ısı iletiminin artan Si/Al oranı ile birlikte arttığını tespit etmişlerdir. Jeopolimerlerden ısı akışını etkileyen temel unsurların gözeneklik ve kompozisyon olduğunu, bulunan sonuçların mevcut geleneksel yalıtım malzemeleri ile kıyaslandığında ise jeopolimerlerin düşük ağırlığa sahip olan ısı yalıtımı malzemesi olarak kullanım potansiyeli taşıdığını belirtmişlerdir [26].

Dolgusuz olarak üretilen jeopolimerlerin ısı genleşme kat sayısı Si/Al oranı 2 olan PSS tipi jeopolimerler için $4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, Si/Al oranı 3 olan PSDS tipi jeopolimer için $6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ olarak rapor edilmiştir [17]. Daha yüksek Si/Al oranlarına sahip jeopolimerler ile termal genleşmesi çelik, bakır ve alüminyum ile uyumlu olan jeopolimerler elde edilebilmiştir [17]. Jeopolimere ilave edilen dolgular da jeopolimer termal genleşmesine etki etmektedir. Jeopolimer malzemeye ilave edilen düşük genleşme katsayısına sahip olan kordiyerit katkılı nihai jeopolimerin termal genleşmesi düşük olurken, genleşme katsayısı daha yüksek olan mika katkılı jeopolimer daha yüksek oranda genleşme göstermektedir [17].

Pan ve Sanjayan uçucu kül esaslı jeopolimerlerin yumuşama sıcaklığını etkileyen faktörleri incelemiştir. Çalışma sonucunda uçucu kül esaslı jeopolimerin yumuşama sıcaklığını etkileyen temel parametrenin alkali katyon tipi olduğu tespit edilmiştir. Jeopolimerde sodyum kullanılması durumunda yumuşama sıcaklığı 610°C civarında tespit edilmiştir. Sodyum yerine potasyum kullanılması durumunda yumuşama sıcaklığı 800°C sıcaklığına yükselmiştir. Sodyum ve potasyum katyonlarının karma olarak kullanılması durumunda ise yumuşama sıcaklığı 570°C değerine düşmüştür [27].

Pan vd. yüksek sıcaklığa maruz kalan uçucu kül esaslı jeopolimerlerde mukavemet kazanımı ya da kaybına neden olan mekanizmaları incelemiştir [28]. Çalışmada yüksek sıcaklıklara maruz kalan numunelerde gerçekleşen sinterlenme ve yeni jeopolimerleşmelerin mukavemeti artırdığı, termal genleşme uyumsuzlarının ise mukavemeti düşürdüğü tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklığa maruz kalan numunelerde birbiri ile eş zamanlı olarak gerçekleşen bu iki olgunun bileşke etkisiyle jeopolimerlerde mukavemetin düşmesi ya da artmasının imkan dahilinde olduğunu rapor etmişlerdir [28].

2.3. JEOPOLİMERLERİN YAPISAL BÜTÜNSELLİĞİ

Jeopolimerler dolgusuz olarak üretildiklerinde içeriklerindeki suyun uzaklaşması esnasında meydana gelen aşırı küçülmelerden kaynaklanan iç gerilmeler nedeniyle çatlamaktadır [17]. Jeopolimerler üretim süreçlerinde kurutulmasa bile zamanla

meydana gelen su kayıpları nedeni ile çatlayabilmektedir [29]. Ferone vd. Si/Al oranı 1,9 olarak sentezledikleri jeopolimerde oda sıcaklığında bile 40 gün sonra kuruma çatlaklarının oluştuğunu (Şekil 2.5) rapor etmiştir [29]. Bu nedenle jeopolimerin mutlaka dolgu katkısı ile üretilmesi gerekmektedir. Dolgusuz olarak üretilen jeopolimerlerde meydana gelen bu durum jeopolimerlerde uygulama alanları için önem taşıyan bir yapısal bütünsellik kavramını ortaya çıkarmaktadır.



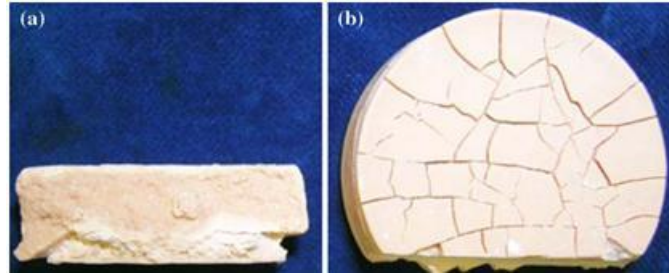
Şekil 2.5. Na-Metakaolin esaslı jeopolimerin (Si/Al=1,90) oda sıcaklığına 40 gün maruz kaldıktan sonraki görüntüsü [29].

Kuenzel vd. kuvars kumu katkısının Na-metakaolin esaslı jeopolimerin yapısal bütünselliğine olan etkisini incelemişlerdir. İlave edilen kumun karışım viskozitesini yükselttiğini ve kum içeriğinin hacimce %25 üzerinde olduğunda mekanik özellikleri geliştirdiğini rapor etmişlerdir. Hacimce %10 üzerinde kuvars kumu içeren 40 mm çapında ve 10 mm yüksekliğindeki jeopolimerlerin 110 °C sıcaklığa ısıtıldığında çatlamadığı bu orandan daha düşük miktarda katkı içeren jeopolimerlerin çatladığını belirlenmiştir. Kuvars kumu katkısının sabit bir hacme sahip destekleyici şebeke oluşturarak küçülmeyi azaltmasının çatlamaları engelleyen mekanizma olduğu bildirilmiştir [30].

He vd. dolgusuz olarak üretilen K-Metakaolin esaslı jeopolimerin ısıtma rejimini değiştirerek 1000 °C sıcaklık sonrasında çatlak içermeyen lōsit seramikler üretmeyi başarmışlardır. Çalışma sonucunda 2 °C/dakika hızla ısıtılan numunelerde daha yüksek hızda ısıtılan numunelerden daha ince dehidratasyon çatlaklarının oluştuğu ve bu çatlakların 1000 °C sıcaklıkta sinterlemenin etkisiyle kapanabildiği 5-10

°C/dakika hızla ısıtılan numunelerde oluşan çatlakların ise kapanmadığını rapor etmişlerdir [6].

Perera vd. kür rejiminin jeopolimer bütünselliğine olan etkisini incelemiştir. Bu amaçla 40 mm çapında ve 10 mm yüksekliğinde şekillendirdikleri Na-metakaolin esaslı jeopolimerleri farklı şartlar altında kür ederek numunelerde oluşan çatlakları optik mikroskop ile incelemiştir. Jeopolimerde çatlakların oluşmaması için hızlı kurumanın önüne geçmek amacı ile kür esnasında numune kaplarının sızdırmazlığının sağlanması gerektiğini belirtmişlerdir. Si/Al oranı 2 ve Na/Al oranı 1 olan numunelerin çatlama direnci gösteren numuneler olduğu rapor edilmiştir. Çalışmada üretilen numunelerde oluşan çatlaklara ait resimler Şekil 2.6'da verilmiştir [31].



Şekil 2.6. Dolgusuz olarak kür edilen jeopolimerde gözlenen çatlaklı yapılar a) Yan yüzeyde oluşan çatlaklar, b) Üst yüzeyde oluşan çatlaklar [31].

Ridtirud vd. Uçucu kül esaslı jeopolimerlerin oda sıcaklığında kuruma küçülmesine etki eden etkenleri incelemiştir. Çalışma sonucunda kuruma küçülmesinin karışımdaki artan sıvı oranı ile birlikte arttığı tespit edilmiştir. Daha yüksek NaOH konsantrasyonuna sahip jeopolimerler daha yüksek küçülme göstermiştir. Aktivatör çözeltideki artan sodyum silikat/NaOH oranı ile numunelerdeki küçülme azalmıştır [32].

2.4. JEOPOLİMERLERİN KOROZYON DAYANIMI

Jeopolimerlerin alumina silikat yapısı yağlara, organik moleküller ve çözücülere karşı oldukça dayanımlı olduğundan bu maddelere karşı korozyon direnci ile ilgili

veri toplanmamaktadır. Jeopolimerlerin korozif dayanımı üzerine yapılan çoğu araştırma asitlere karşı dayanımını incelemektedir. Davidovits cüruf katkılı jeopolimer çimentolar için 180 günde su içerisinde K_2O salınımının %0,015'ten az olduğunu, %10 sülfürik asit çözeltisinde günde %0,1, %5 klorik asit çözeltisinde günde %1, %50 KOH çözeltisinde günde %0,02 kütle kaybı gerçekleştiğini, amonyak çözeltisinde ise kütle kaybı gerçekleşmediğini rapor etmiştir [17].

Song vd. jeopolimerin %10'luk sülfürik asit korozyonuna sentezde kullanılan alkali aktivatör tipinin etkisini incelemiştir. Çalışma sonuçları sülfürik asit dayanımı için potasyum hidroksit ile aktive edilen jeopolimerlerin uygun olmadığını, sodyum hidroksit ile üretilen jeopolimerlerin bu açıdan daha dayanımlı jeopolimerler sunduğunu göstermiştir [33].

Lloyd vd. uçucu kül esaslı jeopolimerlerin sülfürik asit ve nitrik asit çözeltilerine 100 günlük periyot içerisindeki korozyon dayanımını incelemiştir. Çalışmada jeopolimerlerin permabilitesi ve asit dayanımı arasında kuvvetli bir ilişki tespit edilmiştir. Düşen permabilite ile korozyon dayanımı gelişmiştir. Cüruf katkısı ve alkali içeriği miktarının korozyon dayanımını en çok geliştiren değişkenler olduğunu tespit etmişlerdir [34].

Chindaprasirt vd. 90 W mikrodalga radyasyonu yardımı ile kür edilen uçucu kül esaslı jeopolimerlerde daha fazla jeopolimerleşme nedeniyle daha yoğun bir mikroyapı meydana geldiğini belirtmiştir. Mikrodalga yardımı ile kür edilen numunelerde geleneksel yöntemle kür edilen numunelerden daha iyi mekanik özelliklerin elde edilmesinin yanısıra sülfürik asit direnci daha üstün olan jeopolimerler elde edilmiştir [35].

Jeopolimerler suda çözünmeye dayanıklı olmasına rağmen suya maruz kaldığındaki çözünme davranışı radyoaktif atık hareketsizleştirme uygulamaları için önem taşımaktadır. Aly vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimerin su içerisindeki salınımını incelemiştir [36]. Çalışmada ilk 7 gün boyunca sodyum çözünmesinin baskın olduğunu ve 18–90 °C sıcaklıkları arasında 4 kat arttığını rapor etmişlerdir. Artan sıcaklıkla beraber aynı zamanda silisyum ve alüminyum çözünme miktarı da

artmıştır [36]. Davidovits ise jeopolimerlere 370 °C sıcaklık üzerinde ısıtma işlemi uygulandığında jeopolimer kafes yapısından alkali salınımının duracağını rapor etmiştir [4].

2.5. JEOPOLİMERLERİN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Gasca-Tirado vd. 40 °C, 60 °C ve 90 °C sıcaklıkta kür edilmiş metakaolin esaslı jeopolimerlerin optik özelliklerini incelemişlerdir [37]. 250–350 nm dalga boyları arasında 90 °C sıcaklıkta k r edilen jeopolimer 40 °C sıcaklıkta k r edilen jeopolimerden %16, 60 °C sıcaklıkta k r edilen jeopolimerden %22 daha fazla saydamlık göstermiştir. 351–570 nm arasında yine 90 °C sıcaklıkta k r edilen jeopolimer daha fazla oranda ışık geçirimi göstermiştir. Bu durumun 90 °C sıcaklıkta k r edilen jeopolimerin makro gözenek oranının diğer numunelerden daha fazla olmasından kaynaklandığı rapor edilmiştir. 570 nm dalgaboyu üzerinde ise tüm numunelerde geçirim oranı önemli ölçüde azalmıştır. Çalışmada ayrıca %20 oranında fotolüminesans kristalleri jeopolimer reçinesine ilave edilerek elde edilen jeopolimer karakterize edilmiştir. Çalışma sonucunda elde edilen jeopolimer fotolüminesans özellik göstermiştir. Çalışmada jeopolimerlerin 570 nm dalga boyu altında mor ötesi ve görünür ışık uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir [37].

Gasca-Tirado vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimeri çözelti içerisine daldırarak iyon değişimi mekanizması ile fotoaktif TiO₂'lerin jeopolimer moleküler yapısına girmesini sağlamışlardır. Numunelerin fotolüminesans spektrumu bu tekniğin fotokatalitik amaçtaki jeopolimerin üretilebilmesi için uygun olduğunu göstermiştir [38].

Takeda vd. bakır bileşiklerinin katkısı ile jeopolimerlerin renklendirilmesi üzerine araştırmalar yapmıştır. Bu amaçla K-Metakaolin esaslı jeopolimere Cu/Metakaolin oranı kütlece %2,5 oranında olacak şekilde farklı bakır bileşikleri ilave edilip elde edilen karışımlar 80 °C sıcaklıkta 72 saat süre ile k r edilmiştir. Cu(OH)₂, CuO ve Cu₂O kullanıldığında bu bileşenler kür edilmiş jeopolimer içinde kararlı olarak kalmış ve jeopolimere renk vermiştir. CuCO₃.Cu(OH)₂.H₂O, CuCl₂.2H₂O ve CuSO₄.5H₂O katkılandığında ise jeopolimerleşme esnasında bu bileşikler bozunmuş

ve son üründe ayrışık olarak tespit edilmemiştir. Bu durumda ise bakır atomlarının jeopolimer moleküler yapısına bağlanması ile renk verebildiği tespit edilmiştir [39].

Hashimoto vd. üretmiş oldukları K-metakaolin esaslı jeopolimerleri 1 gün süre ile 25 °C sıcaklıkta 0,1 mol/L $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ çözeltisine daldırmışlardır. İyon değişimi mekanizması ile bakır iyonlarının jeopolimer yapısına girmesinin numune renginde değişimlere neden olduğu belirtilmiştir. Şekil 2.7’de daldırma sonrası numunelerin resimleri verilmiştir. Uygulanan teknik ile jeopolimerler renklendirilebileceği gibi çalışmada renk değiştiren bölgenin jeopolimer yapısına giren bakır iyonlarının etkisi ile antimikrobik özellik gösterdiği de tespit edilmiştir [40].



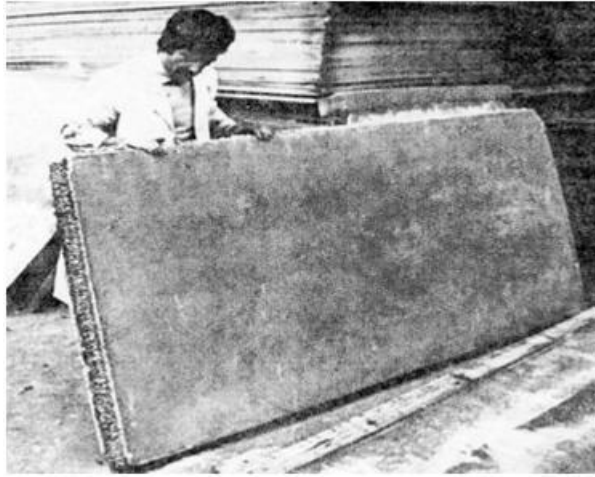
Şekil 2.7. Bakır iyonları ile renklendirilmiş jeopolimerler [40].

BÖLÜM 3

JEOPOLİMERLERİN UYGULAMALARI

Jeopolimerler polimer esaslı malzemelere yanma direnci, çimento esaslı malzemelere termal, kimyasal ve estetik özellikleri, seramik esaslı malzemelere ise düşük sıcaklıklarda kolay üretilibilmeleri ile üstünlük sağlamaktadırlar. Bu özellikleri jeopolimerleri çok çeşitli alanlarda uygulamalar için aday malzeme haline getirmektedir.

Jeopolimerlerin ilk uygulaması 1973–1976 yılları arasında kaolin esaslı sodyum polisialat/kuvars jeopolimer kaplı yanma dayanımlı ahşap plakalardır. Bu amaçla üretilen plakaların resmi Şekil 3.1’de verilmiştir [2].



Şekil 3.1. Jeopolimer kaplı plakalar [2].

1979–1995 yılları arasında metakaolin esaslı akıcı reçinelerin geliştirilmesi ile yüzey kalitesi yüksek jeopolimer yalıtım malzemeleri, yapı malzemeleri ve dekoratif malzemelerin üretimi gibi alanlarda birçok yeni uygulama gelişmiştir. Şekil 3.2’de K-metakaolin esaslı reçine ile elde edilen dekoratif nesnelerin resmi verilmiştir.



Şekil 3.2. Jeopolimer reçine ile üretilmiş dekoratif nesnelere [2].

Jeopolimer malzemelerin yanma dayanımı, düşük ağırlıkları ve pürüzsüz yüzeyde üretilibilmeleri jeopolimerlerin yüksek sıcaklık üretimlerinde kalıp olarak kullanımına imkan tanımıştır. 1986 yılında Fransız havacılık şirketi Dassault Aviation savaş uçaklarının geliştirilmesinde jeopolimer kalıpları kullanmıştır [2]. Davidovits yüzden fazla jeopolimer ürünün havacılık uygulamaları ve süper plastik şekillendirilmiş alüminyum prosesleri için aralarında Airbus'ın da olduğu çeşitli havacılık firmalarına teslim edildiğini belirtmiştir [2].

Jeopolimer reçinelere yüksek fırın cürufu katkısı ile jeopolimerlerin sertleşme sürelerinin azalması ve mekanik özelliklerinin gelişmesinin keşfi ile birlikte portland çimentosundan daha fazla asit ve mekanik dayanımı olan jeopolimer çimentolar elde edilmiştir. Bu çimentolar 20 °C sıcaklıkta 4 saat sürede 20 MPa basma dayanımına ulaşabilmektedir. Kısa sürede trafiğe açılabilen tamirat ve inşaa uygulamaları için yüksek kimyasal ve basma dayanıma sahip jeopolimer çimentolar ve jeopolimer portland çimentosu karışımları ile elde edilen yapı malzemeleri 1993 itibari ile ABD'de 50 endüstriyel tesiste ve 57 askeri tesiste uygulama alanı bulmuştur [2].

Jeopolimerlerin portland çimentosu esaslı ürünlere göre daha iyi mekanik ve korozyon özelliklerine sahip olmaları zehirli endüstriyel atıkların dondurularak stabilize edilmesinde veya atıkların bertaraf edilmesi öncesinde atıkları saran bir konteynır eldesinde jeopolimerlere uygulama alanı açmaktadır. Jeopolimerler orta seviye ve düşük seviyedeki nükleer ve zehirli atıkların hareketsizleştirilmeleri

uygulamalarında iyi korozyon dayanımı, uzun ömürlülükleri ve immobilizasyon performansları nedeniyle aday malzemelerdir. Slovakya’da 2003 den bu yana jeopolimerler bu amaçla halihazırda kullanılmaktadır [41,42].

Jeopolimer reçinelere fiberlerin eklenmesi ile elde edilen kompozitlerin iyi mekanik özellikleri, düşük ağırlıkları, kolay üretilebilirlikleri ve yanma dayanımları bu malzemeleri birçok alanda organik matris kompozitlere ve seramik matris kompozitlere alternatif bir malzeme haline getirmiştir. Bilhassa havacılık ve denizcilik uygulamalarındaki kargo hatlarında, kablo yalıtımlarında, bölmeler, yan duvarlar, tavan ve zeminde yanmaya dayanıklı paneller olarak organik matris kompozitlerin yerine olası yangınlar esnasında zehirli gaz salınımı olmayan kompozitler olarak kullanımı üzerine araştırmalar yapılmaktadır [2]. 1994–1995 Grand Prix sezonunda Benetton Formula 1 takımı jeopolimer kompozitten elde edilen bir termal kalkan tasarlamıştır. Düşük ağırlıktaki ve yüksek sıcaklığa dayanımı olan bu bariyeri egzoz bölgesinde ve bazı titanyum parçaların yerine kullanmışlardır. Takiben Çoğu Formula 1 takımı jeopolimer kompozitleri kullanmıştır [2].

Medri vd. ağırlıkça ~%20 oranında genişletilmiş vermükülit içeren K-metakaolin esaslı jeopolimer paneller üretmiştir. Şekil 3.3’te üretilen panellere ait fotoğraf verilmiştir. İçeriğinde bulunan agregaların kompozitin ısı yalıtım özelliğini geliştirmekle beraber ağırlığını düşürdüğü ve bu malzemenin yüksek sıcaklık yalıtım panelleri üretiminde kullanılabileceği belirtilmiştir [43].

Jeopolimer reçineler yüksek sıcaklık dayanımı ve korozyon dayanımı ile çeşitli malzemeleri koruyucu kaplama olarak kullanım potansiyeli olan bir malzemedir. Temuujin vd. metakaolin esaslı jeopolimerin metal yüzeyler üzerine termal bariyer olarak kaplanabilirliğini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda çelik malzeme yüzeyine Si/Al oranı 2 ve altında olan jeopolimerlerin zayıf bağlandığını 2,5 olan numunelerin daha yüksek adezyon kuvveti ile bağlandığını tespit etmişlerdir. [44]. Medri vd. kür ve kurutma sonrası %90 oranında SiC içeren jeopolimerler hazırlamış ve refrakterik boya olarak kullanılabilirliğini incelemiştir [45]. Çalışma sonuçları hazırlanan boyaların kolay hazırlanan, kolay uygulanan, iyi adezyon kuvvet gösteren, yüksek

sıcaklıklarda altlıkları erozyona karşı koruyan ve yeniden boyama ile tamir edilebilen refrakter kaplamalar olarak kullanılabilceğini göstermiştir [45].



Şekil 3.3. 55 cm x 47 cm x 3 cm ebadında jeopolimer-vermükülit paneller [43].

Zhang vd. Na-Metakaolin esaslı jeopolimere TiO_2 , cam mikroküreler, talk tozu, dağıtıcı, ıslatıcı ve su tutucu ajanlar ekleyerek Çin ulusal standartlarını sağlayan inşaat mühendisliği uygulamalarında kullanılacak ışığı yansıtıcı ve termal yalıtıcı olan mor ötesi ışın dayanımı yüksek inorganik boyalar geliştirmişlerdir [46].

Okada vd. ekstrüzyon metodu ile elde edilmiş polilaktik asit fiberler ile gözeneklileştirilmiş Na-Metakaolin esaslı jeopolimerin kapileritesini incelemişlerdir. Çalışmada 12, 20 ve 29 μm çaplı polilaktik fiberler %13–28 oranında jeopolimer reçineye eklenmiş takiben numuneler 90 °C sıcaklıkta 2 gün kür edildikten sonra fiberler alkali işlem ve ısıl işlem ile uzaklaştırılmıştır. %28 hacimde 29 μm çapındaki fiberlerin katkısı en yüksek kapiler çekim etkisi sağlamıştır. Bu numunelerden elde edilen kapilerite (1125 mm) yüksek sıcaklıklarda üretilen lotus seramiklerde elde edilen değerlerden (~1300 mm) çok az miktarda düşüktür. Bu çalışmanın sonuçları kılcal çekim etkisi ile pasif bina soğutma panellerinin üretimi için jeopolimerlerin uygun ve çevreci bir aday olduğunu göstermektedir [47].

Günümüzde jeopolimerler hızla ticarileşmektedir. Cluz firması (Çek Cumhuriyeti) kullanıma hazır jeopolimer reçine satışı yapmaktadır. Inomat firması (Almanya) yangınlarda zehirli ve korozif gaz salınımı düşürmeyi amaçlayan düşük emisyonlu iç ve dış mekan boyaların elde edilmesine imkan sağlayan jeopolimer bağlayıcılar üretmektedir. Basf firması kolay temizlenebilen jeopolimer derz dolguları geliştirmiştir. Milliken jeopolimer firması (A.B.D) boru hatlarının ve endüstriyel yapıların onarımında kullanılacak harçlar üretmektedir. Jeopolimer reçinelerinden gaz salınımı olmaması nedeni ile yüksek yüzey kalitesi ve üretimde düşük koku sunan metal dökümleri gerçekleştirilebilmektedir. Ask kimya (Almanya) firması alüminyum, pirinç, demir ve çelik dökümlerinde maça bağlayıcısı olarak inorganik jeopolimer bağlayıcılar üretmektedir. Wagners firması (Avustralya) portland çimentosuna göre CO₂ salınımı %80-%90 oranında az olan uçucu kül ve cüruf esaslı jeopolimer çimentolar ile elde edilmiş betonlar üretmektedir. Zeobond firması (Avustralya) çevre dostu sürdürülebilir jeopolimer prekest betonlar üretmektedir. AGS firması yüksek sıcaklığa dayanıklı ve yüksek korozyon direnci olan uçucu kül esaslı jeopolimer betonların üretimini yapmaktadır. Universal Entreprise firması (Hindistan) uçucu kül esaslı jeopolimer tuğlalar üretmektedir. Nu-Core firması (Avustralya) inşaat mühendisliği uygulamaları için yanma dayanımlı alüminyum-jeopolimer kompozit paneller üretmektedir. Atr Industries firması (Avustralya) alumina silikat - genişletilmiş cam - jeopolimer kompozit paneller üretmektedir. Pyromeral Systems firması (Fransa) otomotiv ve uçak endüstrileri için fiber takviyeli ileri teknoloji jeopolimer kompozitler üretmektedir [48].

BÖLÜM 4

JEOPOLİMERLERİN ÜRETİMİ

Jeopolimerlerin üretimi çoğunlukla katı başlangıç malzemelerinin alkali aktivatör çözeltiler ile belirli ilkeler çerçevesinde sınırlanan molar kompozisyon aralıklarını sağlayacak oranlarda karıştırılmasını takiben elde edilen reçinenin dolgu malzemeleri ile karıştırılıp kalıplanarak oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda kür edilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Jeopolimer üretiminde başlangıç malzemesi ve proses şartları son ürün özelliklerine belirgin olarak etki etmektedir. Bu nedenle literatürde fiziksel ve kimyasal özellikleri çok geniş aralıklarda değişen jeopolimerler rapor edilmektedir. Bu üretim yöntemi dışında alternatif üretim yöntemleri üzerine yapılan çalışmalar olsa da yaygın jeopolimer üretim yöntemi bu şekildedir [4,17].

4.1. JEOPOLİMER REÇİNELERİNİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN BAŞLANGIÇ MALZEMELERİ

Jeopolimerlerin üretiminde katı ve sıvı formda olan iki temel başlangıç malzemesine ihtiyaç vardır. Katı formda olan başlangıç malzemesi alumina silikat esaslı ve jeopolimeri oluşturan esas başlangıç malzemesidir. Sıvı kısım ise başlangıç malzemesinin çözünmesini ve çözünen bileşenlerin kondensasyon tepkimelerine gireceği ortamı sağlayacak olan ve jeopolimer kompozisyonundaki alkali ve ilave silikat içeriğinin de kaynağı olan sulu alkali aktivatör çözeltilisidir. Yüksek oranda jeopolimerleşme dönüşümü sağlayabildiklerinden ve kabul edilebilir maliyette olduklarından dolayı genellikle metakaolin ve uçucu kül katı alumina silikat kaynağı olarak jeopolimer üretiminde kullanılmaktadır. Alkali aktivatör çözeltilisi olarak ise katı alumina silikat kaynakları için iyi bir çözücü olan ve jeopolimerleşme tepkimelerine girebilen silikat bileşikleri içerdiğinden Na-silikat ve K-silikat esaslı sulu çözeltiler kullanılmaktadır [17].

4.1.1. Metakaolin

Kaolinit doğada yaygın olarak bulunan ve kimyasal bileşimi $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ olan bir alumina silikat mineralidir [17]. Seramik, kağıt, boya, tarım gibi birçok alanda kullanımı vardır. Kaolinit minerali jeopolimer üretimi için doğal katı alumina silikat kaynağı olarak kullanılan temel başlangıç malzemesidir [4]. Kaolinin jeopolimer üretiminde sağladığı en temel avantaj bazik ortam içerisinde bazik dilinim olarak adlandırılan bir mekanizma ile çözünerek tepkime ortamına Si ve Al bileşenlerini ayrı ayrı vermek yerine, jeopolimerleşme tepkimelerini için esas molekül olan ortosialat molekülleri $((OH)_3-Si-O-Al-(OH)_3)$ ile tepkime ortamını beslemesidir. Ortosialat molekülleri ise kondensasyon tepkimeleri ile nihai jeopolimer yapıyı oluşturmaktadır [17]. Kaolinlerin bir diğer yaygın katı jeopolimer başlangıç malzemeleri olan uçucu küllere olan üstünlüğü yüksek saflıkta olması ve tanımlı bir kimyasal bileşime sahip olmasıdır. Sentetik hammaddelere göre temel üstünlüğü ise düşük maliyetli olmasıdır.

Heah vd. farklı konsantrasyonlarda NaOH ile aktive ederek kaolin esaslı jeopolimerler üretmişlerdir. Çalışma sonucunda en yüksek basma dayanımı 5,75 MPa olarak 12 Mol/L NaOH konsantrasyonuna sahip çözelti ile aktive edilip 3 gün süre ile kür edilen numunelerden elde edilmiştir. Kaolin ve jeopolimerlere yapılan FTIR analizi sonuçları nihai jeopolimer içerisinde kaolinit mineralinin büyük kısmının jeopolimerleşme tepkimelerine girmeden kaldığını göstermiştir [49].

Hounsi vd. kaolini gezegensel değirmende 250 rpm hızında 1 saat süre ile mekanik olarak aktive edip sodyum silikat içeren aktivatör çözelti ile jeopolimerleştirerek kaolinin jeopolimerleşmesine mekanik aktivasyonun etkisini incelemiştir. 2,5 MPa basınçla şekillendirilip mekanik olarak aktive edilmemiş jeopolimerlerde 15 MPa basma dayanımı elde edilirken mekanik olarak aktive edilen ve aynı şartlarda kür edilen numunelerde %35 basma dayanımı artışı gerçekleşmiştir [50]. Jeopolimer başlangıç malzemelerinin tepkimeler açısından aktifliği basma dayanımı testi ile dolaylı olarak ölçülebilmektedir [51]. Mekanik aktivasyon ile jeopolimerlerin basma dayanımının gelişmesi kaolinit mineralinin jeopolimerik aktifliğinin jeopolimerleşme için yetersiz olduğunun bir başka göstergesidir.

Kaolinitin kalsine edilmesiyle yapısındaki kristal sular uzaklaşarak metakaolin ismi verilen dehidroksile edilmiş ürün elde edilmektedir. Jeopolimerleşme tepkimeleri ilk etapta alumina silikat kaynağından alkali ortamda gerçekleşen çözünme ile başlamaktadır [20]. Panagiotopoulou vd. altı alumina silikatın KOH ve NaOH alkali çözeltileri içerisinde çözünürlüğünü incelemiştir. Numuneler NaOH çözeltisi içerisinde KOH çözeltisinden daha yüksek oranda çözülmüştür. Çalışma sonucunda alumina silikatlarının çözünme kabiliyetinin metakaolin>zeolit>cüruf>uçucu kül>doğal puzolan>kaolin sıralamasında olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte çalışmada bilhassa metakaolinden silisyum ve alüminyumun eş zamanlı olarak çözeltilmeye geçtiği belirlenmiştir. Bu durum kaoline benzer olarak metakaolinden de Si ve Al içeriğinin jeopolimerleşme tepkimeleri için daha uygun olan birbiri ile bağlı formda çözeltilmeye geçebildiğini teyit etmektedir [52].

Kaolinit minerali ile de jeopolimerlerin üretimi mümkün olmakla beraber amorf yapıya sahip olan metakaolinin alkali ortamdaki yüksek çözünme oranı ve kaolin mineraline benzer olarak jeopolimerleşme tepkimeleri açısından yüksek kimyasal aktifliği sayesinde gelişmiş termal, kimyasal ve mekanik özelliklerde pürüzsüz yüzeylere sahip olan jeopolimerler üretilebilmektedir [4,49].

Davidovits farklı sıcaklıklarda kalsine edilen kaolinlerin jeopolimerleşme tepkimelerinde aktifliklerinin farklı olduğunu rapor etmiştir [17]. 550 °C ve 925 °C sıcaklıklarda kalsine edilerek elde edilen kaolinler zayıf tepkimeler gösterirken 700-800 °C sıcaklıkları arasında kalsine edilerek elde edilen metakaolinler yüksek jeopolimerleşme dönüşümü göstermiştir. Davidovits bu nedenle jeopolimerleşme için ideal kalsinasyon sıcaklığı olarak kabul edilen 750 °C sıcaklıkta kalsine edilen kaolinlerin jeopolimerleşme için özel bir başlangıç malzemesi olduğunu vurgulamak amacıyla bu kaolinlere MK-750 ismini vermiştir [17].

Autef vd. 750 °C sıcaklık civarında döner fırın, flaş kalsinasyon ve kamara fırında kalsinasyon yöntemi ile kalsine edilen metakaolinlerin jeopolimerik aktifliklerini incelemiştir. En yüksek jeopolimerik aktifliği flaş kalsinasyon ile elde edilen metakaolin göstermiştir. En yüksek basma dayanımı (55 MPa) flaş kalsinasyon ile kalsine edilen metakaolinden sağlanmışken en düşük basma dayanımı (40 MPa)

döner fırında kalsine edilen jeopolimerden elde edilmiştir [53]. Bu durum döner fırınlardaki yüksek buhar basıncı nedeni ile kaolinde yetersiz dehidroksilasyon gerçekleşmesinden kaynaklanabilmektedir [17].

Wang vd. kaoline 750 °C sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda yapılan kalsinasyonun nihai jeopolimer üzerine olan etkisini incelemiştir. Bu amaçla 800 ve 900 °C sıcaklıklarında kalsine edilen kaolinler ile jeopolimer numuneler elde edilmiştir. 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen kaolin 800 °C sıcaklıkta kalsine edilen kaolinden daha yüksek yoğunluk ve daha iyi mekanik özelliklerde jeopolimerler sunmuştur. Bununla birlikte 800 °C sıcaklıkta kalsine edilen kaolinden üretilen jeopolimerler 900 °C sıcaklıkta kalsine edilen kaolinden üretilenlere göre daha düşük ısıl iletkenlik göstermiştir [54].

Kenno Dikko vd. kaolinin kalsinasyonu esnasındaki 1-20 °C/dak arasında değişen ısıtma hızının jeopolimer üzerine olan etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla kaolini 700 °C sıcaklıkta 30 dakika süre ile farklı hızlarda ısıtarak kalsine edip elde ettikleri metakaolinlerden Na-metakaolin esaslı jeopolimerler sentezlemişlerdir. Çalışma sonucunda yükselen kalsinasyon hızı ile jeopolimer reçinenin sertleşmesi için gereken sürenin ~500 dakika civarından ~800 dakika civarına yükseldiği tespit edilmiştir. Ayrıca azalan kalsinasyon hızı ile birlikte numunelerden elde edilen basma dayanımı da yükselmiştir. 20 °C/dakika ısıtma hızı ile kalsine edilen numunede basma dayanımı ~21 MPa iken 1 °C/dakika ısıtma hızı ile kalsine edilen numunede basma dayanımı ~50 MPa olarak ölçülmüştür. Çalışmada yapılan analizler artan ısıtma hızı ile metakaolin içerisindeki kaolinit kalıntılarının arttığını göstermiştir. Jeopolimerleşmede kaolinit-metakaolinit dönüşümünün öneminden dolayı yüksek mukavemetli ve kısa sürede sertleşen jeopolimerler üretilmek istendiğinde düşük kalsinasyon hızının seçilebileceği belirtilmiştir [55].

Kaolin cevherleri yaygın olarak kuvarsit mineralini de safsızlık olarak içerebilmektedir. Burciaga-Diaz vd. düşük saflıktaki %30 oranında kuvarsit minerali içeren metakaolinin jeopolimerleşmesini incelemiştir. Kaolin cevheri içerisindeki kuvarsit safsızlıkları mikroyapıda jeopolimerleşen amorf faz içerisinde ayrı bir inert

faz olarak gözlenmiştir. Kaolin içerisindeki kuvarsit safsızlıklarının iyi mekanik özelliklerde jeopolimerler üretmek için engel teşkil etmediği tespit edilmiştir [56].

4.1.2. Uçucu Kül

Uçucu küller genellikle katı yakıtlar ile çalışan endüstriyel fırınların atık gazlarından çöktürülen ince partiküller olarak tanımlanmaktadır. Büyük oranda kömür ile çalışan termal elektrik santrallerinde meydana gelirler. Uçucu küller amorf faz ve kristalin fazlar içermektedir. Amorf kısımlarındaki jeopolimerik açıdan aktif olan alumina ve silika içeriği, küresel tane şekli ve ince tane boyutu ile jeopolimerler için iyi bir katı alumina silikat kaynağı olarak uygulama alanı bulmuşlardır. Metakaoline benzer olarak alkali aktivatör çözeltileri ile aktive edilerek oda sıcaklığında jeopolimerleşme kabiliyetine sahiptirler. Herhangi bir ısıl işlem görmeden elde edildikleri için uçucu kül esaslı jeopolimerler ile portland çimentosuna göre oldukça düşük CO₂ salınımı ile üretilen çevre dostu çimentolar geliştirilmiştir [17].

Uçucu küller alumina silikatlar haricinde Fe₂O₃, CaO, TiO₂ gibi çeşitli oksitleri de yüksek oranlarda içerebilmektedir [57]. Uçucu küller amorf faza ilaveten mullit, kuvarsit, magnetit ve hematit gibi kristalin yüksek sıcaklık fazlarını da içermektedir [57,58]. Uçucu küller içerisinde bulunan kristalin fazlar jeopolimerlere ilave edilen dolgu fazları gibi jeopolimer matris içerisinde kalmaktadır [58]. Bununla birlikte demir içeriği zengin olan partiküllerin de tepkimelerde çoğunlukla inert olduğu rapor edilmiştir [58]. Bu nedenle metakaolinden farklı olarak tamamen jeopolimere dönüşmemektedirler.

Rickard vd. Farklı tipteki uçucu küllerin yüksek sıcaklık uygulamaları için uygunluğunu incelemiştir. Çalışma sonuçları uçucu küllerin yaygın bir jeopolimer başlangıç malzemesi olmasına karşın yüksek sıcaklık uygulamaları mevzu bahis olduğunda uygun uçucu küllerin titizlikle seçilmesi gerektiğini göstermiştir. Çalışmada yüksek demir içeriğine sahip olan uçucu küllerin refrakterik uygulamalar için en az uygun olan uçucu kül tipi olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte uçucu kül içerisinde bulunan kuvarsit kristallerinin yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümünden

kaynaklanan hacimsel değişim kaynaklı çatlakları oluşturma potansiyeli olduğu vurgulanmıştır [57].

Taban külleri uçucu küllere kimyasal içerik olarak benzetmekle birlikte daha iri boyutlu gözenekler içeren heterojen şekilleri ile farklılaşmaktadır. Chindaprasirt vd. Uçucu küller ve taban külleri ile jeopolimer üretilebilirliğini kıyaslamıştır. Çalışma sonucunda taban küllerinin de jeopolimer üretimi için uygun olduğu belirtilmiştir. Uçucu kül esaslı jeopolimerde 35 MPa basma dayanımı sağlanırken taban külü esaslı jeopolimerde 18 MPa basma dayanımı sağlanmıştır. Uçucu kül daha aktif bir başlangıç malzemesi olduğu için taban küllerinden üretilen jeopolimere nispeten oldukça yüksek basma dayanımına sahip jeopolimerler sunmuştur [59].

4.1.3. Diğer Katı Alumina Silikat Kaynakları

Hos vd. 0,3 µm Al₂O₃ ve 5,1 µm SiO₂ tozlarını karıştırarak elde ettikleri karışımı slip döküm ile şekillendirmiş ve takiben 1555 °C sıcaklığında 8 saat tutarak sinterlemişlerdir. Şekillendirilmiş ürünleri oksii-asetilan alevinde eritip bakır plaka üzerinde hızlı olarak katılaştırarak sentetik alumina silikatlar elde etmişlerdir. Bu ürünler bilyalı değirmende 3,2 µm boyutunu öğütölmüş ve elde edilen sentetik tozlar sodyum silikat ve sodyum hidroksit içeren alkali aktivatör çözelti ile karıştırılıp 60 °C sıcaklıkta 18 saat sürede kür edilmiştir. XRD analizleri elde edilen yapay alumina silikatların amorf faza ilaveten mullit ve alumina silikat hidroksit fazından meydana geldiğini göstermiştir. Çalışma sonuçları jeopolimerik tepkimeler açısından elde edilen prekursorün %73'ünün aktif olduğunu göstermiştir. Sentetik prekursor ile çalışmada 350 MPa üstünde basma dayanımı değerleri elde edilebilmiştir [60].

Tchakoute Kouamo vd. volkanik külleri ve metakaolini ayrı ayrı sodyum silikat ve sodyum hidroksit içeren çözelti ile aktive edip ortam sıcaklığında kür ederek volkanik kül esaslı ve metakaolin esaslı jeopolimerler üretmişlerdir. Elde ettikleri metakaolin esaslı jeopolimer 44,8 MPa basma dayanımı gösterirken, volkanik kül esaslı jeopolimer 36,1 MPa basma dayanımı göstermiştir. Çalışma sonucunda volkanik küller ile jeopolimer üretiminin mümkün olduğu ancak metakaolinin jeopolimer üretimi için daha iyi bir başlangıç malzemesi olduğu bunun sebebinin ise

metakaolinin daha fazla amorf faz içermesi ve daha küçük tane boyutuna sahip olması olduğu belirtilmiştir [61].

Cyr vd. soda, kireç silika camı kırıklarından jeopolimer üretilebilirliğini incelemiştir. Çalışmada kuvars kumu ile cam tozları karıştırılarak alkali çözeltide aktive edilmiştir. 56 gün 40 °C sıcaklıkta kür işlemi ile 60 MPa basma dayanımına ulaşabilen jeopolimerler elde edilmiştir. İyi mekanik özellikler elde etmek için cam tozlarının yüksek yüzey alanına sahip olması gerektiğinin önemi vurgulanmıştır [62].

4.1.4. Alkali Aktivatör Çözeltileri

Jeopolimer eldesinde kullanılan alkali aktivatör çözeltileri genellikle sulu alkali silikat çözeltileri, alkali hidroksitler ve gerekiyorsa su içermektedir. Sulu Alkali silikat çözeltisi olarak tepkimelerdeki yüksek aktifliğinden dolayı kompozisyonda tercih edilen alkali katyon tipi ile bağıntılı olarak genellikle Na-silikat ve K-silikat çözeltileri kullanılmaktadır. Sulu alkali silikat çözeltilerinin bileşiminde alkali metal oksitleri, silika ve su bulunmaktadır. K-Silikat çözeltileri Na-Silikat çözeltilerine göre viskozitesi daha düşük aktivatör çözeltiler sunmaktadır [17]. Bu çözeltilerin içindeki silikat molekülleri jeopolimer katı başlangıç malzemesine hızlı şekilde bağlanıp jeopolimer moleküler yapısına kolayca dahil olabilmektedirler. Çözelti alkalinitesini jeopolimerleşme tepkimeleri için yeterli seviyeye yükseltmek amacıyla alkali silikat çözeltilerine alkali hidroksitler eklenmektedir. Alkali hidroksit kaynağı olarak ise genellikle katı formda NaOH ve KOH kullanılmaktadır [4].

Zhang vd. metakaolin esaslı jeopolimerin NaOH çözeltisi ve Na-silikat çözeltisi ile aktive edilmesi durumunda faz yapısı gelişimlerini incelemiştir. Metakaolin sadece NaOH ile aktive edildiğinde NaOH içeriği ile bağıntılı olarak jeopolimerde kristalin fazlar meydana gelmiştir. Si/Na oranı 4 olan numunede 1,5 gün kür sonrasında belirgin olarak zeolit fazı oluşmuştur. 10 gün kür sonrasında ise kristallik %90 oranına çıkmıştır. Aktivatör çözeltiye düşük orandaki sodyum silikat katkısı ile bile numunelerde kristallenme bastırılmıştır. Bu numunelerde %100'e yakın oranda jeopolimerler için karakteristik olan amorf yapı tespit edilmiştir. Ayrıca aktivatör çözeltisi sodyum silikat içeren numunelerin mikro yapıları sadece sodyum hidroksit

içerin numunelerin mikroyapılarından oldukça yoğun olarak gözlenmiştir [63]. Bu çalışmanın sonuçlarını destekleyen bir diğer çalışma da Sarkar vd. tarafından yapılmıştır. Çalışmada 13 M sodyum hidroksit çözeltisi ve bu çözeltiliye kütlece 1:2 oranında sodyum silikat çözeltisi ilave edilerek iki tip aktivatör çözelti elde edilmiştir. Metakaolini bu çözeltiler ile ayrı ayrı aktive ederek jeopolimer reçineleri hazırlanmıştır. Jeopolimer reçinelerine dolgu fazları ilave edilerek oda sıcaklığında 24 saat kür işlemini takiben 80 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile yeniden kür işleminin ardından jeopolimerler elde edilmiştir. Sadece NaOH ile aktive edilen jeopolimerlerde kristalin sodalit fazı tespit edilirken sodyum silikat içeren aktivatör çözelti ile aktive edilen numunede amorf faz tespit edilmiştir. Sodyum hidroksit içeren aktivatör ile sentezlenen jeopolimer mikroyapısında topaklanmış prizmatik sodalit kristalleri gözlenmiştir. Sodyum silikat çözeltisi katkısı ile matrislerdeki heterojenlik ve kristallik azalmıştır. Mikro yapıdaki bu değişim mekanik özelliklere de yansımıştır. Sadece sodyum hidroksit ile aktive edilen jeopolimer basma dayanımı 2,5 MPa değerinin altında olmuştur. Sodyum silikat içeren aktivatör çözelti ile üretilen jeopolimerlerin basma dayanımı ise ~27,5 MPa değerine ulaşmıştır [64]. Benzer sonuçlar uçucu kül esaslı jeopolimerlerde de elde edilmiştir. Nematollahi ve Sanjayan sodyum silikat içermeyen 8 M'lik NaOH çözeltisi ve Na₂SiO₃/NaOH oranı 2,5 olan sodyum silikat çözeltisi içeren aktivatör çözeltisi ile uçucu kül esaslı jeopolimerler üretmişlerdir. Çalışma sonuçlarında sadece sodyum hidroksit içeren aktivatör çözelti ile üretilen jeopolimerlerin sodyum silikat çözeltisi içeren jeopolimerlere göre basma dayanımının %57 oranında düşük olduğu tespit edilmiştir [65].

Kolousek vd. sodyum silikat içermeyen alternatif bir jeopolimer üretim yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde kaoline sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit ekleyerek elde ettikleri karışımı 550 °C sıcaklığına ısıtıp bu sıcaklıkta 4 saat süre ile tutmuşlardır. Soğuyan karışıma uygun oranda su ekleyerek numuneleri farklı şartlar altında kür etmişlerdir. 7 gün kürleme ile elde edilen ürünlerin spektroskopik analiz sonuçları geleneksel jeopolimerler ile aynı olmasına rağmen numuneler zayıf mekanik özellikler göstermiştir. Hidrotermal şartlar altında kür edilen numuneler nispeten yüksek mukavemet değerleri verse de normal şartlarda kür edilen numunelerin basma dayanımı 1 MPa civarında tespit edilmiştir [66].

Bu çalışmaların ortak sonuçlarına göre alkali silikat çözeltisi içermeyen ve sadece alkali hidroksit çözeltileri ile jeopolimer eldesi mümkün olsa bile bu jeopolimerler zayıf mekanik özellikler göstermektedir. Metakaolinlerde Si/Al oranı teorik olarak 1'dir. Alkali silikat çözeltileri aynı zamanda Si/Al oranı 1'den daha yüksek metakaolin esaslı jeopolimerlerin eldesinde ihtiyaç duyulan ilave aktif silisyum atomlarının kaynağıdır [17]. Bununla birlikte ticari alkali silikat çözeltileri de alkali hidroksit ilavesi olmadan jeopolimerleşme tepkimeleri için yeterli molarite ve Si/alkali molar oranını sağlayamadığı için alkali aktivatör çözeltilerinde tek başlarına kullanılamamaktadır [4]. Si/alkali oranı aktivatör çözeltideki silisyum bileşenlerinin polimerizasyon derecesine etki etmektedir. Gharzouni vd. Si/K oranı 0,45–1,56 arasında değişen silikat çözeltileri içeren aktivatör çözeltiler hazırlamışlardır. Çalışmada en yüksek basma dayanımı Si/K oranı 0,67 olan aktivatör çözeltide elde edilmiştir. Elde edilen çözeltilere yapılan NMR incelemelerinde Si/K oranı 1,56, 1,75 ve 1,52 olan çözeltilerde yoğunlaşmış silika türleri tespit edilirken 0,67 ve 0,45 olan çözeltilerdeki silika türleri yüksek alkali içeriği nedeni ile diğer çözeltilere nispeten daha fazla depolimerize olmuştur. Si/K oranının silikat çözeltisi içerisindeki silikatların depolimerizasyon derecesini kontrol etmesi aktivatör çözeltideki Si-O-Si bağlarının nihai jeopolimerde Si-O-Al bağlarına dönüşüm kinetiğine de etki etmektedir. Uygun oranda depolimerize olan silika türlerinin daha küçük ve daha reaktif olması jeopolimerleşme tepkimelerinde oligomerlerin daha hızlı oluşmasına ve nihai ürünün daha iyi mekanik özellikler göstermesine neden olmuştur [67].

4.2. JEOPOLİMER KOMPOZİSYONLARI

Uçucu kül esaslı jeopolimerlerde jeopolimerleşme dönüşümü katı başlangıç malzemesinin tamamında gerçekleşmediği ve uçucu kül jeopolimerik aktifliğinin elde edildiği kaynağa göre geniş aralıklarda değiştiğinden dolayı tam olarak tanımlanamayan bir jeopolimer başlangıç malzemesidir. Bu nedenle uçucu kül esaslı jeopolimerler için genel bir kompozisyondan bahsetmek zorlaşmaktadır. Ancak metakaolin esaslı jeopolimerler üzerine yapılan çalışmalarda elde edilen bilgiler dünyadaki tüm metakaolinler için uygulanabilir olduğundan kompozisyon tasarımı ile ilgili genelleştirilebilecek bilgiler derlenebilmektedir [20].

Davidovits metakaolin esaslı jeopolimerlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 3,5-4,5 arasında $(\text{Na}_2\text{O},\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 0,8-1,2 arasında olması gerektiğini belirtmiştir. Bu oranlardan daha yüksek molar oranlarda hazırlanan jeopolimerlerde meydana gelen serbest alkalitenin fiziksel ve mekanik özellikleri olumsuz etkilediğini rapor etmiştir [4]. Bu oranlardan daha düşük molar oranlarda hazırlanan reçineler ile elde edilen jeopolimerlerde ise alumina silikat kayağının tam olarak tepkimeye giremediğini ve son üründe beyaz kalıntılar olarak gözlendiğini rapor etmiştir [4]. Jeopolimerleşmede kondensasyon tepkimeleri için yeterli pH değerinin sağlanması tepkime ortamına OH^- moleküllerinin yeterince beslenmesi açısından önem taşımaktadır. Davidovits metakaolin esaslı jeopolimerler için $\text{H}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O},\text{K}_2\text{O})$ oranının 15–17,5 arasında olması gerektiğini belirtmiştir [4].

Fletcher vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimerin kompozisyon aralıkları üzerine yapmış oldukları araştırmada $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı aralığı 0,5–300 değeri arasında olan jeopolimerleri incelemiştir. Çalışmada $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 2-300 arasında üretilen jeopolimerlerin tipik XRD ve NMR karakteristiklerini gösterdiğini ancak daha yüksek alumina içerikli kompozisyonların jeopolimer karakteristiği göstermediğini ve düşük mukavemetli olduğunu belirlemiştir. Ayrıca $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranının 24 üzerine çıktığında numunelerin elastik özellik gösterdiğini ve 100–250 °C sıcaklıkları arasında numunelerde hidrasyon suyunun uzaklaşması nedeni ile kabarma ve köpüklenmelerin gerçekleştiğini, 300 °C sıcaklığa ulaşıldığında ise numunelerin kararlı köpüklere dönüştüğünü rapor etmişlerdir [68].

Duxson vd. Na-metakaolin esaslı ve Si/Al oranı 1,15, 1,40, 1,65, 1,90 ve 2,15 olan jeopolimer sentezleyip karakterize etmişlerdir. Numunelerin basma dayanımı 1,15 oranından 1,90 oranına kadar %400 civarında artmıştır. Bu aralıkta basma dayanımı artışı doğrusal olmuştur. 2,15 oranında ise numune basma dayanımı düşmüştür. Yüksek Si/Al oranlarında basma dayanımında meydana gelen düşüşün tepkimeye girmeden kalan ve çok yumuşak olan silikat bileşenlerinin yapıda kusura neden olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir [69]. Ferone vd. ise 7 gün oda sıcaklığında kür ettikleri Na-Metakaolin esaslı jeopolimerde optimum basma dayanımını Si/Al oranı 1,75 olan numunede elde etmişlerdir [29].

Duxson vd. metakaolin esaslı jeopolimer sentezinde kullanılan alkali katyon tipinin etkisini incelemiştir. Bu amaçla ve Na, K ve her iki alkalinin karışımından elde edilen farklı Si/Al oranına sahip jeopolimerler sentezlemiştir. Çalışma sonucunda alkali katyon tipinin reçinedeki Si/Al oranı ile bağıntılı olarak jeopolimer basma dayanımına etki ettiğini tespit etmiştir. Si/Al oranı 1,15 iken Na katyonunun kompozisyondaki azalan oranı ile jeopolimer basma dayanımları düşmüştür. 1,40–1,9 oranları arasında Na ve K katyonu karışımları her iki katyondan daha yüksek mukavemet vermiştir. En yüksek mukavemetin sağlandığı (Si/Al=1,9) numunelerde ise K ve Na katyonu ile üretilen jeopolimerler benzer dayanım göstermiştir [70].

Wang vd. alkali aktivatördeki NaOH konsantrasyonunun Na-metakaolin esaslı jeopolimerlere olan etkisini incelemek için 4, 6, 8, 10 ve 12 mol/L derişiminde NaOH çözeltisi ve sodyum silikat içeren alkali aktivatör çözeltileri ile jeopolimerler sentezlemiştir. Malzemelerin yoğunluğu ve mekanik özellikleri alkali aktivatör çözeltisindeki artan sodyum hidroksit molaritesi ile birlikte çalışılan aralık boyunca yükselmiştir. Buna neden olarak metakaolin partiküllerinin çözünürlüğünün artan derişim ile birlikte gelişmesi gösterilmiştir [71].

Barbosa vd. SiO₂/Al₂O₃ oranı 3,3-4,5 arasında H₂O/Na₂O oranı 10-25 aralığında olan yedi farklı kompozisyonda Na-Metakaolin esaslı jeopolimerler sentezleyip karakterize etmiştir. H₂O/Na₂O oranı 25 olan numuneler tamamen sertleşmemiş ve mekanik özellikleri ölçüm için yeterli olmamıştır. H₂O/Na₂O oranı 10 olan kompozisyon ile en yüksek basma dayanımına sahip olan numune elde edilmiştir. Bu numunede 1 saat 65 °C sıcaklıkta kütleme ile ~54 HV vickers sertlik değeri ve 48,1 MPa basma dayanımı elde edilmiştir [19].

4.3. JEOPOLİMER KARIŞIMLARININ HAZIRLANMASI

Davidovits jeopolimer karışımlarının hazırlanması esnasında alkali hidroksitler ile hazırlanan çözeltinin doğrudan katı alumina silikat başlangıç malzemeleri ile karıştırılmaması gerektiğini bu durumda meydana gelen kuvvetli ekzotermik tepkimelerden dolayı elde edilen karışımın erken sertleşerek düşük çalışma zamanı göstereceğini ve bu durumda jeopolimerlerden ziyade zeolitik ürünler elde

edileceğini belirtmiştir. Davidovits öncelikle alkali hidroksit ve alkali silikatları karıştırıp aktivatör çözeltiyi hazırlamış takiben katı alumina silikat oksitlere bu çözeltiyi eklemiştir. Elde ettiği jeopolimer reçineyi dinlendirip takiben mineral dolgular ile karıştırmıştır [4]. Bazı yazarlara göre ise önce katı başlangıç malzemeleri karıştırılıp daha sonra aktivatör çözelti ilave edilebilir [72]. Her iki durumda da aktivatör çözeltiler ayrı olarak hazırlanmalıdır.

Chindaprasirt vd. Na-uçucu kül esaslı jeopolimere yüksek hızda karıştırmanın etkisini incelemişlerdir. Bu amaçla hazırladıkları jeopolimer reçinesini 1, 3 ve 6 dakika süre ile 1000 rpm hızında yüksek hızlı mikser ile karıştırmışlardır. Ayrıca aynı reçineyi 10 dakika süre ile 140 rpm hızında karıştırarak da düşük hızda karıştırılan kontrol numuneleri hazırlamışlardır. Yüksek hızda karıştırılan numuneler artan karıştırma süresi ile birlikte sertleşmek için daha uzun zamana ihtiyaç duymuştur. Yavaş hızda karıştırılan kontrol numunesi ise hızlı karıştırılan numunelerin tamamından daha fazla süreye ihtiyaç duymuştur. Yüksek hızda 1, 3 ve 6 dakika süre ile karıştırılan numunelerde sırasıyla 75,1, 74,3 ve 59,7 MPa basma dayanımı elde edilmiştir. Yavaş karıştırılan numunede ise 62,6 MPa basma dayanımı elde edilmiştir [73].

Jeopolimer reçineleri karıştırıldıktan sonra karışımın yüksek viskozitesi nedeni ile hava kabarcıkları içerebilmektedir. Bu reçinelerden hava kabarcıkları mekanik titreşim uygulanması ile karıştırma sonrasında uzaklaştırılabilmektedir.

4.4. JEOPOLİMERİN ŞEKİLLENDİRİLMESİ

Jeopolimerlerin şekillendirilmesinde temel yöntem döküm yöntemidir [4]. Jeopolimerler kür edilmeden önce genellikle akışkan özellikte olduklarından organik reçinelere benzer olarak bir kalıba dökülerek kolaylıkla şekillendirilebilirler. Jeopolimerlerin kalıplanmasında alkali dayanımı düşük olan alüminyum ve bakır kalıplar hariç çelik, ahşap ve plastikler gibi çoğu malzeme kullanılabilir. Alüminyum ve bakır kalıp ise yüzeyleri organik bir reçine ile kaplanması durumunda kullanılabilirler [4,17].

Akışkan olmayan karışımların presleme ile şekillendirilmesi ile ilgili de çalışmalar mevcuttur. Zivica vd. NaOH çözeltisinden oluşan aktivatör çözeltiyi metakaolin tozları ile katı/sıvı oranı 0,08 değerini sağlayacak oranda karıştırıp 300 MPa basınç altında sıkıştırmıştır. Takiben numuneleri 20 °C sıcaklıkta 24 saat kür edip 105 °C sıcaklıkta kurutmuştur. Elde ettiği numunelerde homojen bir mikroyapı ve yüksek yoğunluk değerleri gözlemişlerdir. Basıncın etkisi ile malzemedeki toplam gözeneklilik azalmış ve gözeneklerin büyük bölümünün 100 nm altında olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen sıkıştırılmış numunelerde 146,6 MPa basma dayanımı değerlerine ulaşılmıştır [74].

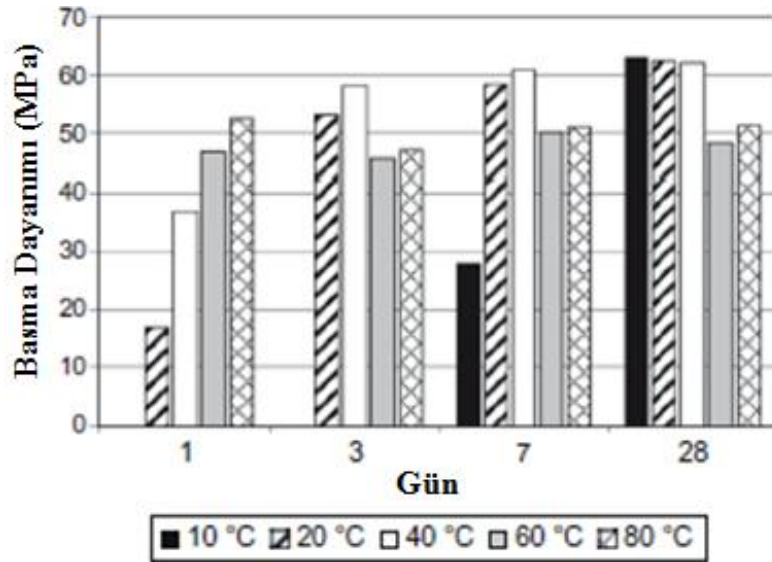
Takeda vd. uçucu kül, sodyum silikat ve sodyum hidroksiti karıştırarak elde ettiği karışımı 130 °C sıcaklıkta 2 saat süre ile kurutarak başlangıç malzemesini elde etmiştir. Daha sonra kurutulan malzeme 500 µm altına öğütülmüştür. Elde edilen tozlar 200 MPa basınç altında 75–140 °C sıcaklıkları arasında 15 mm çapında ve 30 mm yüksekliğinde çelik kalıplar içerisinde silindirler olarak şekillendirilmiştir. Artan presleme süresi ile birlikte numune basma dayanımları ve yoğunluğu yükselmiştir. Çalışmada en yüksek basma dayanımı 60 dakika süre ile sıcak preslenmiş numunede 149 MPa olarak elde edilmiştir. Sıcak presleme ile yaygın üretim yöntemine göre daha yoğun ve daha mukavemetli jeopolimerlerin elde edilmesi mümkün olmuştur [75].

4.5. JEOPOLİMERLERİN KÜR EDİLMESİ

Jeopolimerleşme tepkimelerinin tamamlanabilmesi için jeopolimerlerin oda sıcaklığı ve 120 °C sıcaklıkları arasında belirli bir süre kür edilmesi gerekmektedir. Metakaolin esaslı jeopolimerler için uygun kür sıcaklığı genellikle 60 - 95 °C sıcaklıkları arasındadır [4,17]. Izquierdo vd. uçucu kül esaslı jeopolimerin özelliklerine atmosfere açık ve kapalı kür işleminin etkisini incelemiştir. Çalışma sonucunda açık kürlenme ile atmosfere su buharlaştığı için aktivatör çözelti miktarının azaldığı ve aktivatör çözeltideki K tuzlarının çökmesinde aşırı artış olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle açık olarak kürlenmiş jeopolimerler ile kapalı kürlenmiş jeopolimerlere nispeten daha fazla gözenek içeren ve daha düşük mukavemetli ürünler elde edilmiştir [76]. Kondensasyon tepkimeleri sulu ortama ihtiyaç

duyduğundan kapalı kalıplarda kürlenme daha etkili polikondensasyona neden olmaktadır. Karışımdan kür esnasında suyun uzaklaşması istenmeyen bir durumdur. Açık kalıpta kürlenme yapıldığında ise açık yüzey ince bir plastik film ile ya da ince bir tabaka şeklindeki hidrofobik sıvı ile kaplanabilir [4].

Muniz-Villarreal vd. Na-Metakaolin esaslı jeopolimere kür sıcaklığının etkisini incelemiştir. 30–90 °C sıcaklıkları arasında 24 saat kür edilen jeopolimerlerde en iyi mekanik özellikler 60 °C sıcaklıkta kür edilen jeopolimerlerden elde edilmiştir. Bununla birlikte 30 ve 90 °C sıcaklıkta kür edilen jeopolimerlerin yüksek oranda gözenek içerdiği ve görünür ışık için yarı geçirgen olduğu belirtilmiştir [77].

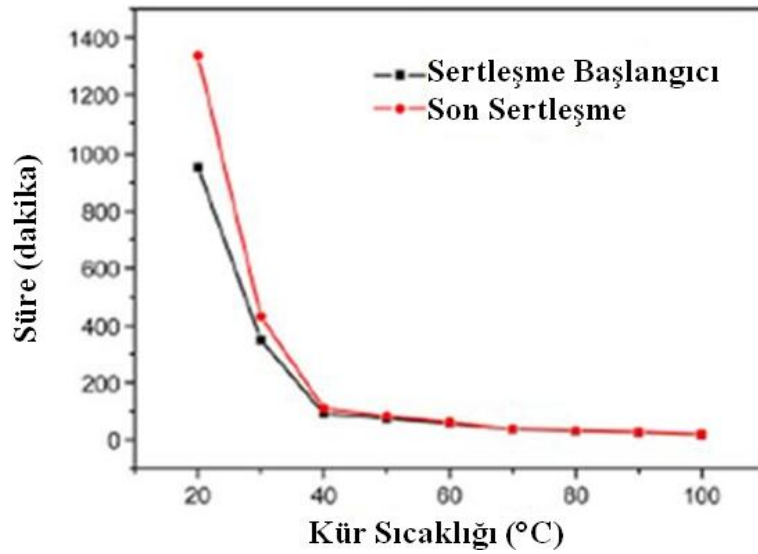


Şekil 4.1. Farklı sıcaklıklarda kür edilen jeopolimerlerde basma dayanımı gelişimi [78].

Rovnanik Na-metakaolin esaslı jeopolimerin üretimindeki 10–80 °C sıcaklıkları arasındaki kür sıcaklığının ve süresinin nihai jeopolimer özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Çalışma sonuçları (Şekil 4.1) yüksek sıcaklıkta yapılan kürlenmenin numunede kısa sürede mukavemet gelişimi için faydalı olduğunu fakat 28 günlük kür sonrasında daha düşük sıcaklıklarda kürlenmiş numunelerin daha iyi mekanik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir [78].

Bing-hui vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimerin 20-100 °C sıcaklıkları arasında kür sıcaklığının etkisini incelemiştir. Şekil 4.2’de kür sıcaklığı ile reçinenin sertleşmesi

için gereken süre eğrisi verilmiştir. Yükselen kür sıcaklığı ile birlikte numunelerin sertleşmesi için gereken süre azalmaktadır. 20 °C sıcaklıkta numunelerin sertleşmesi için 1336 dakika gerekirken, 100 °C sıcaklıkta 20 dakika yeterli olmaktadır. Bu durumu artan kür sıcaklığı ile hızlanan çözünme ve kondensasyon tepkimelerinin neden olduğu belirtilmiştir. İlk 70 saat içerisinde basma dayanımı artan kür sıcaklığı ile birlikte 100 °C sıcaklıkta kür edilen numuneler hariç yükselirken yedi günlük kür işlemi sonunda en yüksek basma dayanımı 60 °C sıcaklıkta kür edilen numunelerde elde edilmiştir [79].



Şekil 4.2. Farklı sıcaklıklarda kür edilen jeopolimerlerde sertleşme başlangıcı ve son sertleşme süreleri [79].

Mustafa Al Bakri vd. Na silikat çözeltisi ile aktive edilerek üretilmiş uçucu kül esaslı jeopolimere oda sıcaklığı ile 80 °C sıcaklık arasında kür sıcaklığının etkisini incelemiştir. Çalışmanın sonucunda en yüksek basma dayanımı metakaolin esaslı jeopolimerlere benzer olarak 60 °C sıcaklıkta kür edilen numunelerde 67,04 MPa olarak elde edilmiştir. Artan ve düşen kür sıcaklığı ile birlikte numune basma dayanımları da düşmüştür [80].

Giasuddin vd. 10-12 saat oda sıcaklığında kür edilen numunelerin %15 ve %8'lik NaCl çözeltisi ve su içerisinde devam eden kür sürecini incelemişlerdir. Çalışma sonuçları jeopolimerlerin su ve tuzlu su içerisinde kür sürecine devam edebileceğini göstermiştir. Tuzlu su içerisinde kür edilen jeopolimerler su içerisinde kür edilen

jeopolimerlerden daha yüksek basma dayanımı göstermiştir. Her iki sıvı içerisinde de kür edilen numunelerden alkali silikat çözeltisi ve metal katyonlarının çözeltiye bir miktar geçişi gerçekleşmiştir. Ancak bu geçiş tuzlu su ortamında daha az olmuştur. Kontrol numunesi olarak hazırlanan ve geleneksel metot ile atmosfere kapalı olarak kür süreci devam eden numune ise her iki ortamda kür sürecine devam eden numunelerden daha yüksek basma dayanımı göstermiştir [81].

4.6. JEOPOLİMERLERİN SUSUZLAŞTIRILARAK TERMAL AÇIDAN KARARLI HALE GETİRİLMESİ VE SERAMİKLEŞTİRİLMESİ

Jeopolimerlerin yapısından uzaklaşan sular tersinmez olarak uzaklaşmakta ve küçülmeler tersinmez olarak gerçekleşmektedir. Davidovits kür işlemi sonrasında 370 °C sıcaklık üzerinde ısıl işlem uygulanarak elde edilen jeopolimerlerin seramik malzemelere benzer özelliklerde kararlı ürünler sunduğunu rapor etmiştir [4]. Yüksek sıcaklıklarda kullanılacak seramiklerin su çıkışları esnasında zarar görmemesi için kullanılmadan önce uygun bir ısıl işlem ile susuzlaştırılması gerekmektedir [17].

Jeopolimerler uygun ısıl işlemler ile kristallendirilerek seramik malzemelere dönüşebilmektedir. Kuenzal vd. Na-Metakaolin esaslı jeopolimer ile silika kumunu eşit miktarda karıştırıp şekillendirerek 1200 °C sıcaklıklara kadar yapmış oldukları ısıl işlemler ile nefelin kuvars cam seramiklerin üretilebilirliğini araştırmışlardır. 1000 °C sıcaklıkta yapılan 2 saatlik sinterleme ile ~275 MPa basma dayanımına ve nefelin-kuvars faz yapısına sahip cam seramikler elde etmişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda ise mekanik özellikler olumsuz olarak etkilenmiş ve faz yapısı yeniden amorflaşmaya başlamıştır [3].

He vd. şekillendirilmiş K-Metakaolin esaslı jeopolimeri 1000 °C sıcaklığa ısıtarak dental uygulamalar için önem taşıyan lösit seramikler üretmişlerdir. Isıl işlem öncesine 12,3 MPa olan jeopolimerlerin basma dayanımı ısıl işlem sonrası elde edilen lösit seramiklerde 70 MPa değerine ulaşmıştır [6].

He vd. sentetik metakaolini, CsOH çözeltisinde SiO₂'yi çözündürerek elde ettikleri alkali silikat çözeltisi ile aktive ederek Cs içeren jeopolimerler elde etmişlerdir. Elde ettikleri jeopolimeri 1200 °C sıcaklığa 2 saat süre ile ısıttıklarında jeopolimer fazı tamamen polüsit fazına kristallenmiştir. Elde ettikleri polüsit seramik 25-1200 °C sıcaklık arasında 2,8x10⁻⁶ /°C genleşme katsayısına sahiptir. Elde ettikleri polüsitin seramik matris kompozitlerin ve termal şok dayanımlı kalıpların üretimi için potansiyel bir malzeme olduğunu bildirmişlerdir [82].

BÖLÜM 5

JEOPOLİMERLERİN ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATKILAR VE İŞLEVLERİ

Bazı bilimsel çalışmalarda yapılan analizlerde dolgu olarak ilave edilen fazların analiz sonuçlarını karmaşıkleştırmaması için saf jeopolimerler sentezlene de uygulamaya yönelik jeopolimerler dehidratasyon esnasında meydana gelen çatlamalardan dolayı dolgusuz olarak üretilememektedir [4,12]. Jeopolimer üretiminde dolgu olarak genellikle inorganik dolgular tercih edilmektedir [4]. Dolguların haricinde yüksek fırın cürufu, organik katkılar gibi geliştirici katkılar ve fiberler gibi kompozit elemanları jeopolimerlerin kompozisyonunda bulunabilmektedir [17].

5.1. DOLGULAR

Jeopolimer üretiminde düşük maliyeti nedeni ile genellikle kuvars kumu dolgu olarak kullanılmaktadır [3,13,30]. Steinerova vd. nihai jeopolimerde kütlece %0-93 kuvars kumu içeriğinin jeopolimer mikroyapısı ve mekanik özelliklerine olan etkisini incelemiştir. Çalışma sonuçlarına göre mikro yapıda %0-34 kuvars kumu içeriğinde mikro çatlaklar içeren fazla miktardaki bağlayıcı faz gözlenmiş bu durumdan dolayı nispeten mukavemet değerleri düşük numuneler elde edilmiştir. %34-60 kum içeriğinde kum tanelerinin çatlaklara engel teşkil etmesi ve azaltması nedeni ile mukavemet gelişmiştir. %74-78 katkı oranı aralığında çatlak içermeyen mikroyapıya sahip ve mekanik özellikler açısından optimum numuneler elde edilmiştir. %78 kum içeren numunelerde basma dayanımı değeri 70 MPa olarak elde edilmiştir. Daha yüksek katkı oranlarında yetersiz bağlayıcı faz nedeni ile mikroyapıda iri gözenekler oluşmuş, basma ve eğme dayanımı değerlerinde ani düşüşler gerçekleşmiştir [13].

Kuenzel vd. azalan kuvars katkısı tane boyutu ile birlikte jeopolimer mekanik özelliklerinin geliştiğini rapor etmiştir. Kuvars katkılı numunelerin eğme dayanımı 570 °C sıcaklık civarında düşmüştür. Bu duruma kuvarsın alfadan beta fazını dönüşümü esnasında dolgu fazında meydana gelen hacimsel genişmelerin neden olduğu belirtilmiştir [3]. Van Riessen vd. kuvars katkısının jeopolimer numunelerinde termal küçülme değerini azalttığını ancak kuvarsın faz dönüşümü esnasında meydana gelen genişmesi nedeni bu dolguyu içeren jeopolimerlerin uygun kullanım sıcaklığının 574 °C sıcaklık ile sınırlanacağını belirtmişlerdir [14].

Tchakoute Kouamo vd. Na-volkanik kül ve Na-metakaolin esaslı jeopolimere ağırlıkça %40 oranına kadar alumina katkısının etkini incelemiştir. Metakaolin esaslı jeopolimerde %30 oranında alumina katkısı oranına kadar referans numuneye göre basma dayanımı gelişmiş numuneler elde edilmiştir. Ancak en yüksek basma dayanımı %20 katkı oranında elde edilmiştir. %40 katkı oranı ile numunelerin basma dayanımı referans numuneden daha düşük değerde kaydedilmiştir. Volkanik kül esaslı jeopolimerde ise çalışılan aralık boyunca alumina tozlarının katkısı ile basma dayanımı artmıştır [61].

Sarkar vd. Na-Metakaolin esaslı jeopolimere ilave edilen metakaolinin kütlece %10 ve %50 'si oranındaki alumina tozu ve kolloidal silika katkısının etkisini incelemiştir. Alumina katkısı ile referans numuneye nispeten basma dayanımı değerleri bir miktar gelişmiştir. Sodyum silikat içeren aktivatör çözelti ile elde edilen %10 ve %50 alumina tozu içeren numunelerde sırasıyla 30 ve 35 MPa civarında basma dayanımı değerleri elde edilirken sadece sodyum hidroksit içeren çözelti ile üretilen jeopolimerlerde sırasıyla 2 ve 3 MPa civarında basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Kolloidal silika katkısı sadece sodyum hidroksit ile aktive edilen jeopolimerlerin basma dayanımını bir miktar geliştirirken sodyum silikat çözeltisi ile aktive edilerek üretilen jeopolimerlerin basma dayanımını artan katkı oranı ile birlikte düşürmüştür [64].

Kamseu vd. jeopolimer içerisinde yüksek sıcaklıklarda meydana gelen sıvı fazlardan dolayı oluşan viskoz sinterleme kaynaklı deformasyonun jeopolimer uygulama alanlarını kısıtladığına dikkat çekmiştir. K-Metakaolin esaslı jeopolimerlerin termal

kararlılığına ince boyuttaki alumina (0,1-100 µm) ve kuvarsit (100 µm-1 mm) tozlarının %75 oranına kadar katkısının refrakterik etkisini incelemiştir. Çalışma sonucunda katkıların numunelerde yüksek sıcaklıklarda sıvı faz gelişimini kısıtladığı ve yoğunlaşma sıcaklığını yüksek sıcaklıklara ötelediğini tespit etmişlerdir. Katkisız olarak üretilen numunede 1000 °C sıcaklıkta %17'ye ulaşan termal küçülme alumina katkısı ile %12 değerine gerilemiştir [16].

Lin vd. ~%26 oranına kadar alumina tozu içeren K-metakaolin esaslı jeopolimerlerin termo-mekanik karakterizasyonunu yapmıştır. Çalışma sonucunda alumina katkısının numunelerin lösit fazına kristallenme sıcaklığını yüksek sıcaklıklara ötelediği ve kristallenme hızını düşürdüğü tespit edilmiştir. Numunede termal küçülmeler artan sıcaklık ile birlikte artmıştır. Alumina tozlarının jeopolimere katkısı ile termal küçülme miktarını belirgin olarak azalmıştır. Alumina tozu içermeyen numunede 800 °C sıcaklıkta uygulanan ısı işlem sonrasında %42,4 olarak tespit edilen %küçülme, ~%18 alumina içeren numunede %28,4 değerine düşmüştür [83].

Vickers vd. uçucu kül esaslı jeopolimere yapılan %5 ve %10 oranlarında ince tane boyutlu wollastonit (28 µm) ve alumina (%90<45 µm) katkısı ile numunelerdeki termal küçülmeyi kontrol altına almayı amaçlamıştır. Wollastonit katkısı iğnemi yapısı nedeni ile jeopolimer basma dayanımını ve eğme dayanımını yükseltmiştir. Alumina katkısı numunelerin basma ve eğme dayanımını bir miktar düşürmüştür. Bunun ince alumina tanelerinin yüzeylerinin tepkimeler için önemli olan bir miktarda suyu tutmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Her iki katkı türü de jeopolimerin yüksek sıcaklıklardaki küçülme değerini düşürmüştür. 1000 °C sıcaklıkta kontrol numunesinden %30–35 oranında daha az termal küçülme değerleri elde edilebilmiştir [9]. Huang ve Han ise uçucu kül esaslı jeopolimerlere yapılan %5 oranındaki alumina katkısının basma dayanımını geliştirdiğini ancak %10 oranında yapılan katkının basma dayanımını düşürdüğünü rapor etmiştir [84].

Bahsedilen çalışmalarda oda sıcaklığı uygulamaları için düşük maliyetli kuvars kumunun dolgu olarak kullanımının makul olduğu ancak refrakterik uygulamalarda termal kararlılığı geliştirdiği ve matris ile genişmesi uyumsuz olan herhangi bir faz

dönüşümü göstermediğinden alumina tozlarının kuvars tozları yerine kullanılmasının daha uygun olduğu görülmektedir.

5.2. GELİŞTİRİCİ KATKILAR

Yip vd. Metakaolin esaslı jeopolimer reçineye karbonat mineralleri katkısının etkisini incelemiştir. Kütlece %20 oranında kalsit ya da dolomit katkısının metakaolin bazlı jeopolimerde mekanik özellikleri geliştirdiğini, bu orandan daha fazla yapılan katkının daha düşük jeopolimerik jel oluşumu ve matristeki sürekliliğin azalmasından dolayı nihai ürün mekanik özelliklerini olumsuz etkilediğini rapor etmişlerdir. Çalışmada mekanik özellikleri geliştirmede kalsit katkısı dolomit katkısından daha fazla etkili olmuştur. Referans numunede 48 saat kür sonrasında 35,4 MPa olan basma dayanımı %20 kalsit katkısı ile 42,1 MPa değerine yükselmiştir [8].

Shu-Guang vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimere düşük ağırlıklı agregalar (haydit) ekleyerek refrakter betonlar üretmişlerdir. Çalışma sonucunda optimum özellikler için 1,18-4,75 mm tane boyutu aralığında olan agregalar ile agrega yüzeyi başına 0,3-0,5 mg/mm² jeopolimer reçine içeren betonların hazırlanması gerektiği rapor edilmiştir. Elde edilen betonların gelişmiş termal dayanıma sahip olduğu ve 950 °C uygulanan ısı işlem sonrasında en yüksek 43,3 MPa basma dayanıma sahip olduğu rapor edilmiştir. Üretilen refrakter betona ait resim Şekil 5.1'de verilmiştir [85].



Şekil 5.1. Gözenekli yapıdaki jeopolimer refrakter betonlar [85].

Gandoman vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimere atık kauçuk tozu katkılayarak kompozitler üretmişlerdir. İlave edilen kauçuk tozlarının artan katkı oranı ile jeopolimer basma dayanımının düşmesine rağmen geleneksel betonlara göre üstün ses yalıtım özelliği olan betonlar elde edilmiştir [86].

Shao vd. cam mikroküre katkısı ile düşük yoğunluklu jeopolimerler üretmişlerdir. Elde ettikleri numunelerde 580 Kg/m^3 yoğunluğunda 14 MPa, 641 kg/m^3 yoğunluğunda 17,9 MPa ve 782 Kg/m^3 yoğunluğunda 22,1 MPa basma dayanımına ulaşmışlardır [87].

Yan vd. grafen-jeopolimer kompozitler üretmiş ve karakterize etmişlerdir. Grafen jeopolimer içerisinde homojen bir dağılım göstermiştir. %1 grafen katkısı ile numuneleri kırılma tokluğunda %17, eğme dayanımında %5 artış sağlanmıştır [88].

Metakaolin esaslı jeopolimer reçinelerine yüksek fırın cürufunun katkısı ile oda sıcaklığında kısa sürede sertleşebilen ve bu kısa süre sonunda portland çimentosu esaslı ürünlere göre oldukça yüksek basma dayanımına sahip ürünler elde edilmiştir. Amorf yapıdaki yüksek fırın cürufu tarafından alkali ortama beslenen kalsiyum bileşiklerinin jeopolimerleşme tepkimelerine dahil olması ile metakaolin esaslı jeopolimerlerin hızlı olarak oda sıcaklığında sertleşebilmesi nedeniyle bu malzeme aynı zamanda jeopolimer çimento olarak da adlandırılmıştır [89].

Yip vd. Na-Metakaolin esaslı jeopolimere farklı oranlarda yüksek fırın cürufu ekleyerek elde ettikleri jeopolimerleri karakterize etmişlerdir. Yüksek fırın cürufu varlığında oluşan jeopolimer bağlayıcı fazın katkı içermeyen jeopolimerde oluşan bağlayıcı faz ile benzer olduğu tespit edilmiştir. Sodyum hidroksit derişimi düşük olduğunda cüruftan kalsiyumun çözünerek CSH fazını oluşturduğu, yüksek oranda hidroksit içermesi durumunda ise kalsiyum hidroksit çökmesi nedeni ile CSH fazının oluşumunun engellendiği belirtilmiştir. Cüruf katkısı ile numunelerin basma dayanımlarında da gelişmeler sağlanmış ve %20 katkı oranı civarında optimum değerler elde edilmiştir. Cüruf katkısı ile meydana gelen ve jeopolimer faz ile beraber gelişen CSH fazının mikroyapıda boşlukları dolduran bir mikroagrega gibi

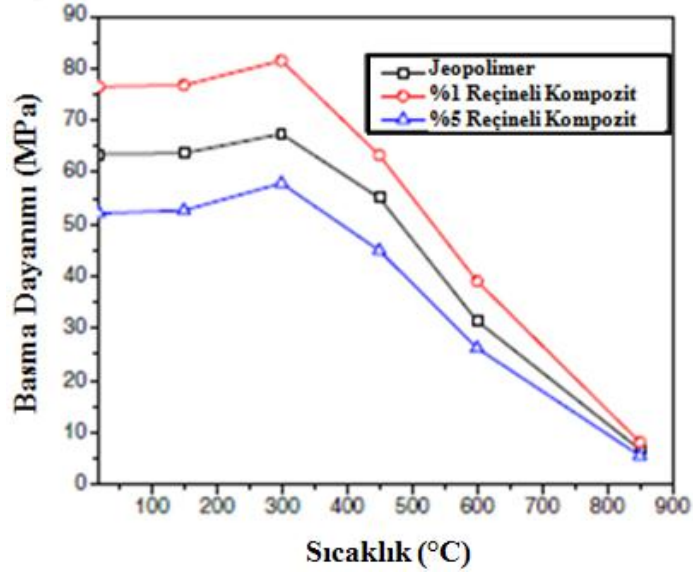
davranması ile artan yoğunluk ve homojenlikten dolayı mekanik özelliklerin gelişmiş olabileceği belirtilmiştir [7].

Bernal vd. cüruf içeren Na-Metakaolin esaslı jeopolimerlerin mekanik ve termal karakterizasyonunu yapmıştır. Cüruf/(Cüruf+Metakaolin) oranı 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 olan ve reçinede $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3–4 arasında değişen numuneler hazırlamışlardır. Hazırladıkları numuneleri $1^\circ\text{C}/\text{dakika}$ ısıtma hızı ile 200°C , 400°C , 600°C ve 1000°C sıcaklıklarına ısıtmış takiben fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutarak mukavemetlerini ölçmüşlerdir. Artan cüruf katkısı ile numunelerin basma dayanımı genellikle gelişmiştir. Ancak katkısız numunelere cüruf katkısı ile meydana gelen bu artışlar Si/Al oranı 3,8 ve 4 olan numunelerde diğer numunelerde daha fazla belirgin olmuştur. Si/Al oranı 3 olan katkısız numunede basma dayanımı 30 MPa civarında elde edilmiştir. Si/Al oranı 3 olan ve 0,6 oranında cüruf içeren numunede ise çalışmadaki diğer numunelerden oldukça yüksek basma dayanımına sahip numuneler elde edilmiştir. Bu numunelerde 70 MPa civarında basma dayanımı kaydedilmiştir. 1000°C sıcaklığa maruz kalan cüruf katkılı numuneler ise cüruf katkısı içermeyen numunelere göre oldukça düşük basma dayanımı göstermiştir [90].

Ferone vd. epoksi bazlı organik reçineleri oda sıcaklığında 45 dakika süre ile kür etmiş takiben viskozitesi artan reçineleri tamamen sertleşmeden önce kütlece %20 oranında Na-Metakaolin esaslı jeopolimer reçinesi ile karıştırmıştır. Elde ettiği karışımı kür ederek organik-inorganik karma malzemeleri elde etmişlerdir. İki reçinenin karıştırılması ile homojen bir karışım elde edilebildiği tespit edilmiştir. Organik katkılı numunelerin basma dayanımları ve tokluklarında iyileşmeler olmuştur. Hibrit numuneler katkısız jeopolimerlere göre kırılmadan önce daha fazla deformasyon göstermiştir [91].

Zhang vd. reçine katkılanmış jeopolimer termal gelişimini incelemiştir. Çalışmada yüksek fırın cürufu da içeren Na-Metakaolin esaslı jeopolimer reçineye polivinil asetat (PVA) reçine tozları ve akrilik asit butil akrilat (AABA) reçine emülsiyonu karışımı ile elde edilen organik reçine %1 ve %5 oranında katkılanmış ve numunelere yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi uygulanmıştır. Numune basma dayanımı değerlerinin artan sıcaklık ile birlikte değişimi Şekil 5.2’de verilmiştir. Numune

mekanik özellikleri %1 oranında organik katkısı ile gelişmiştir. 300 °C sıcaklık üzerinde artan sıcaklık ile birlikte katkısız ve katkılı numunelerin basma dayanımı sert olarak düşmüştür [10].



Şekil 5.2. Farklı sıcaklıklara maruz kalan organik katkılı jeopolimer kompozitin basma dayanımı [10].

Song vd. Na-metakaolin esaslı jeopolimere PVC reçine tozlarını ilave etmiş ve elde edilen çamuru 140–170 °C sıcaklık arasında 5 dakika süre ile haddeleyerek 1 mm kalınlığında tabakalar şekillendirmiştir. Elde edilen tabakalı yapı 10 MPa basınç altında ve 170 °C sıcaklıkta 5 dakika sürede sıcak preslenmiştir. Çalışma sonucunda PVC katkısı ile numunelerin eğme dayanımının geliştiği tespit edilmiştir. Kütlece %60 jeopolimer içeren numunede 55 MPa eğme dayanımına ulaşılabilmektedir [92].

Zhang vd. Na silikat bazlı aktivatör çözelti ile aktive edilmiş kalsine edilmemiş kaolin esaslı jeopolimere kütlece %0,2–1,3 oranında poli etilen glikol, polivinil alkol, poliakrilamid, poliakrilik asit ve sodyum poli akrilat katkısının etkisini incelemiştir. %0,2 oranında ilave edilen organik katkılar ile numune basma dayanımında 1–2 MPa civarında artışlar gerçekleşmiştir. PVA artan katkı oranı ile birlikte numune basma dayanımları düşmüştür. PEG katkılı numunede en yüksek basma dayanımı %0,6 katkı oranı civarında diğer numunelerde ise %1 katkı oranı civarında sağlanmıştır.

Optimum katkı oranlarında numune basma dayanımları referans numuneye nispeten 2,5-6 MPa civarında yükselmiştir [93].

Nemotollahi ve Sanjayan, uçucu kül esaslı jeopolimerin çalışılabilirliği ve mekanik dayanımına naftalin, melamin ve modifiye edilmiş polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcıların katkısının etkisini incelemiştir. Çalışma sonucunda süper akışkanlaştırıcıların jeopolimer üretiminde kullanılan aktivatör çözelti içeriğine göre en verimli olan tiplerinin değiştiği belirlenmiştir. Sadece sodyum hidroksit ile aktive edilerek üretilen jeopolimerlerde naftalin bazlı süper akışkanlaştırıcıların reçine slump değerini %136 artırarak reçine çalışılabilirliğini mekanik özellikleri olumsuz olarak etkilemeden geliştirdiği tespit edilmiştir. Sodyum silikat içeren aktivatör çözelti ile aktive edilerek üretilen uçucu kül esaslı jeopolimerde ise modifiye edilmiş polikarboksilat esaslı süper akışkanlaştırıcı ile %39-%45 oranında slump değerleri gelişmiştir. Ancak bu jeopolimerlerin basma dayanımlarında da düşüşler gerçekleşmiştir [65].

Shrotri Na-metakaolin esaslı jeopolimerlere poli akrilik asit, poli etilen glikol, polivinil alkol, sodyum poliakrilat ve poliakrilamid katkısının etkisini incelemiştir. %12 polivinil alkol katkısı jeopolimer reçinenin kür süresini 12 kat uzatmıştır. Elde edilen numunelerde katkısız numunelere göre belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir. Ancak numunenin havayla temas eden yüzeylerinde sert bir tabaka meydana gelmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı PEG katkısı ile kür edilmemiş reçinenin elastikliği gelişmiştir. Katkısız reçineler yer çekimi etkisi ile akış gösterirken PEG katkılı numuneler bir yüzey üzerine homojen bir dağılım göstermiş ve kısıtlı akış göstermiştir. Poliakrilik asit ve CMC jeopolimer üzerine benzer etki göstermiştir. Bu organikler de reçinenin elastikliğini geliştirmiştir. Katkılar aynı zamanda jeopolimerin kür süresini uzatmıştır. Bu katkıları içeren jeopolimer karışımları katkısız numunelerden farklı olarak çelik ve çimento esaslı betonlara bağlanmamıştır. Bu katkıları içeren karışımlar ince bir plaka halinde kür edildiğinde kırılmadan yüksek oranda elastik deformasyon göstermiştir. Dextran katkısının kür edilmemiş reçine ve nihai jeopolimer üzerine herhangi bir etkisi olmamıştır. Poli vinil butiral ve jeletin katkısı jeopolimerin kür sonrası aşırı kırılma olmasına neden olmuştur [12].

Masi vd. uçucu kül esaslı jeopolimere alüminyum tozu, hidrojen peroksit çözeltisi, yağ asidi, amid ve sodyum tuzları içeren yüzey aktif maddenin katkısı ile elde edilen jeopolimer köpükleri incelemiştir. Katkılardan kür esnasında meydana gelen gaz çıkışları nedeni ile jeopolimerlerde gözenekli bir yapı meydana gelmiştir. Yüzey aktif madde ve hidrojen peroksit katkısı ile küçük gözeneklerden oluşan homojen bir mikro yapı sağlanmıştır. Hidrojen peroksitin kütlece %0,1 ve yüzey aktif maddenin kütlece %1 katkısı ile 0,94 gr/cm³ yoğunlukta ve 4,6 MPa basma dayanımında jeopolimer köpük numuneler elde edilmiştir [94].

5.3. FİBERLER VE VİSKERLER

Mills-Brown vd. ısı kalkanı uygulamaları için ticari olarak üretilen hacimce %30 silisyum karbür fiber takviyeli polisialat kompozitin termal özelliklerini incelemiştir. Çalışma sonucunda numune ısı iletiminin ısı kalkanı uygulamaları için yeterince düşük olduğu tespit edilmiştir. Kompozitin 1000 °C sıcaklığa kadar düşük genleşme katsayısına sahip olması yüksek termal yorulma performansı olduğunu göstermektedir. Kompozitin eğme dayanımı oda sıcaklığında 288 MPa değerinden 300 °C sıcaklıkta 281 MPa değerine düşmüştür. 760 °C sıcaklığa kadar 213 MPa değerine düşen eğme mukavemetinin birçok potansiyel yüksek sıcaklık uygulaması için yeterli olduğu belirtilmiştir [95].

He vd. 6–8 µm çapındaki sürekli karbon fiber preformuna K-Metakaolin esaslı jeopolimer reçineyi infiltre ederek karbon fiber takviyeli jeopolimerler üretmiştir. Elde etmiş oldukları jeopolimer kompozite 1100, 1200, 1300 ve 1400 °C sıcaklıkta argon atmosferinde 90 dakika süre ile ısı işlem uygulamışlardır. Uygulanan ısı işlem sonrasında jeopolimer matrisin kristallenmesi ile lösit-karbon fiber jeopolimer kompozitler elde edilmiş ve fiber matris arayüzeyi incelenmiştir. 1100 °C sıcaklıkta ısı işlem gören numunelerde lösit matris ile karbon fiberler arasında iyi bir bağlanma elde edilmiştir. Numune mikro yapısında fiber ve matris arasındaki termal genleşme uyumsuzluğundan dolayı mikro çatlaklar tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısı işlem sonrasında matris ile fiberler arasında arayüzey reaksiyonları gerçekleşmiştir. Bu reaksiyonlar fiberlerin bozunmasına neden olmuştur [96]. Cf

takviyeli kompozitin mekanik özelliklerinin 1100-1300 °C arasında uygulanan ısıtma işlemi ile iyileştiği rapor edilmiştir. 1100 °C sıcaklıkta uygulanan ısıtma işlemi sonrasında eğme dayanımı pik değeri 234,2 MPa olarak elde edilmiştir [97].

Lin vd. hacimce %3,5 oranında kısa karbon fiber takviyeli k-metakaolin esaslı kompozitler üretmiş ve karakterize etmiştir. Çalışmada kompozitlerin eğme dayanımının 600-800 °C sıcaklık aralığında en düşük seviyede olduğu artan sıcaklık ile eğme dayanımının tekrar yükseldiği tespit edilmiştir. Kompozite yapılan alumina tozu katkısı ile kristallenme sıcaklığı yükselmiş ve numunelerde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen küçülmeyi azaltmıştır. Kompozite yapılan alumina katkısı oda sıcaklığı mekanik özelliklerini geliştirememiş ancak yüksek sıcaklık mekanik özelliklerini geliştirmiştir. SEM analizleri ile numunelerin temel toklaşma mekanizmasının fiber çıkması olduğu bildirilmiştir [98].

Alomayrı vd. ağırlıkça %8,1 oranına dek pamuk kumaş ile desteklenmiş jeopolimer kompozitin 200–1000 °C arasında mekanik özelliklerini incelemiştir. Çalışma sonucunda pamuk fiber takviyesinin matriste ilave gözenekler açarak son üründe su çıkışlarından kaynaklanan termal çatlamları engellediği tespit edilmiştir. Fiberlerin takviyesi ile mekanik özellikler gelişmiş ancak artan sıcaklık ile birlikte fiberlerin bozunması ve boşluklar oluşması nedeni ile mekanik özellikler kötüleşmiştir [99].

Alzeer vd. hacimce %5 oranında yün fiberlerin katkısının jeopolimer eğme dayanımını %40 geliştirdiğini takviye edilen fiberlerin termal dayanımının ise fiberlerin etrafının saran inorganik jeopolimer faz nedeni ile geliştiğini rapor etmişlerdir [100].

Zhang vd. jeopolimere yapılan %0,05 polipropilen fiber katkısının basma dayanımını %67,8, eğme dayanımını %36,1 geliştirdiğini rapor etmişlerdir. SEM çalışmalarında fiberlerin jeopolimer içerisindeki gözenek ve hatalara köprüleme yapmasından ve çatlakların genişleme yönünü değiştirmesinden dolayı mekanik özelliklerin geliştiği tespit edilmiştir [101].

5.4. BU ÇALIŞMADA ETKİSİ İNCELEN KATKILAR

5.4.1. PSS Tozları

Liew vd. metakaolin esaslı kür edilmiş monolitik jeopolimerin öğütülmesi ile elde edilen jeopolimer tozlarının ~%18 su ile karıştırıldığında jeopolimerleşme tepkimelerine devam ederek sertleştiğini rapor etmiştir. Elde edilen sert monolitlerde süreç değişkenleri ile bağıntılı olarak 0,3 - 7,4 MPa arasında basma dayanımı değerlerine ulaşılmıştır. Bu özelliği nedeni ile elde etmiş olduğu PSS tipi olarak da bilinen metakaolin esaslı jeopolimer tozlarının sadece su eklenmesi ile sertleşebilen çimento konseptinde jeopolimer çimentoların geliştirilmesi için kullanılabileceğini vurgulamışlardır [11]. Jeopolimerin öğütülmesi ile elde edilen tozların üzerine yapılmış fazla bir çalışma bulunmamaktadır. Fiziksel ve kimyasal açıdan matrisi ile uyumlu olan jeopolimer tozların reçineye katılanması durumunda kür edilmiş jeopolimer malzeme özellikleri üzerindeki etkisi bilinmemektedir.

5.4.2. Polietilen Glikol

Polietilen glikol, etilen oksit ve suyun tepkimesi ile elde edilen bir polimerdir. Moleküler ağırlığı 200–9500 arasında değişmektedir. Genel formülü $H(OCH_2CH_2)_nOH$ 'dır. Formülde "n" tekrar eden oksietilen gruplarının ortalamasına göstermektedir. Moleküler ağırlığı 700 den daha düşük olan PEG'ler berrak ya da az bulanık, renksiz, akışkan ve su ile karışabilen yapıdadır. Moleküler ağırlığı 1000 ve daha yukarısında olan PEG'ler ergime noktası 67 °C sıcaklığına ulaşabilen bal mumuna benzeyen yapıdadırlar. PEG su ve çoğu organik çözelti içerisinde çözünebilmektedir. Endüstride yağlayıcı, dağıtıcı, nemlendirici ve çözücü olarak kullanılmaktadır. PH değeri 4,5-7,5 arasındadır. [12,102]

ZHANG vd. kalsine edilmemiş kaolin esaslı jeopolimere kütlece poli etilen glikol, katkısının basma dayanımına etkisini rapor etmişlerdir. %0,2 PEG katkısı ile referans numunede 19,5 MPa olan basma dayanımı 21 MPa değerine yükselmiştir. %0,6 PEG katkı oranına kadar yükselen basma dayanımı ~22,5 MPa değerine ulaşmıştır. Daha yüksek katkı oranlarında basma dayanımı düşmüştür. PEG katkısı numunelerin suya

direncini önemli ölçüde geliştirmiştir. Referans numunenin su içerisindeki %6,2 olan kütle kaybı PEG katkısı ile %3,4 değerine gerilemiştir [93].

Catauro vd. Na-Metakaolin esaslı jeopolimere %3 ve %5 oranında PEG ilave ederek karma malzemeler üretmişlerdir. PEG katkısı numunelerin basma ve eğme dayanımlarında düşüslere neden olmuştur. PEG içermeyen numunelerin nihai mekanik özelliklerine hibrit sistemlerden daha kısa sürede ulaştığı belirtilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda bu etkiye neden olan en düşük PEG katkısı sınırı üzerine yapılacak çalışmaların ilgi çekici olduğunu belirtmişlerdir [103].

Shrotri Na-metakaolin esaslı jeopolimerlere yapılan poli etilen glikol katkısının reçinenin kür öncesinde reolojik özelliklerini modifiye etmek amaçlı kullanılabilceğini rapor etmiştir. Düşük moleküler ağırlıklı PEG katkısı ile kür edilmemiş reçinenin elastikliği gelişmiştir. Katkısız reçineler yer çekimi etkisi ile akış gösterirken PEG katkılı numuneler bir yüzey üzerine homojen bir dağılım ve kısıtlı akış göstermiştir. Bu reolojik etki PEG katkısı içeren reçinelerin sürülerek yüzeyler üzerine uygulanabilirliğine imkan vermiştir. Dinamik mekanik analiz sonuçları %1,5 PEG katkısı ile jeopolimer elastik modülünün 1150 MPa'dan 6550 MPa'a yükseldiğini artan katkı ile birlikte elastik modülün tekrar düştüğünü göstermiştir [12].

5.4.3. Gliserin

Gliserin %95 ya da daha fazla gliserol içeren ticari ürünler için kullanılan bir isimlendirmedir. Gliserol 1,2,3-propanetriol isimlendirmesi ile ya da $C_3H_8O_3$ formülü ile gösterilir. Genellikle berrak, renksiz, viskoz, kokusuz, su ve alkol ile karışabilen, tatlı ve zehirsiz bir trihidroksi alkoldür. Gliserin iyi bir çözücüdür. Gliserinin sulu çözeltileri donmaya direnç gösterir bu özelliği ile soğutma sistemlerinde antifriz olarak kullanılır. Higroskopik özelliği ile atmosferden su tutar bu özelliği ile nemlendirici olarak kullanılır. Gliserinin sabun yapımı, gıda ve medikal alanlarında geniş uygulama sahası vardır [104].

Mesgar. 5 ml metakaolin esaslı jeopolimer reçine ile 5 ml gliserolü karıştırarak jeopolimer ve gliserol arasındaki kimyasal ilişkiyi incelemiştir. TGA-DSC ve NMR analizleri sonuçları gliserol ve jeopolimer arasında kovalent bir bağlanma olabileceğini göstermiştir. Jeopolimer-gliserol kompozitte tespit edilen bir diğer bulgu ise bu kompozitlerin katkısız jeopolimerlere nispeten kurutma sonrası çatlak içermediği ve daha pürüzsüz bir yüzeye sahip olduğudur. Gliserolün jeopolimer tanelerine bağlanması nedeni ile numunelerin yapısal bütünselliğinin gelişmiş olabileceği rapor edilmiştir [105]. Barbosa vd. dolgu olarak üretilen ve kalıptan çıkarıldığında çatlaklar gözlenen jeopolimere düşük miktarda yapılan gliserol katkısının (hacimce ~%5) jeopolimer matrisine elastiklik kazandırarak kurutma çatlaklarını engellediğini rapor etmiştir [23]. Gliserin katkısının jeopolimer termal ve mekanik özelliklerine olan etkisi ise bilinmemektedir.

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çalışmanın birinci aşamasında dolgusuz olarak PSS tipi saf jeopolimerler üretilmiş ve PSS tozlarının dolgusuz olarak üretilen jeopolimerler üzerine olan etkisi incelenmiştir. Bu amaçla üç farklı tane boyut dağılımına ve teorik PSS kompozisyonuna sahip olan jeopolimer tozları sentezlenmiş ve aynı kompozisyondaki reçineye ilave edilerek basma dayanımı ve yapısal bütünsellik açısından en uygun tane boyut dağılımına sahip tozlar belirlenmiştir. Takiben uygun boyuttaki tozlar daha yüksek su içeriğine sahip jeopolimer reçinesine ilave edilerek kompozisyondaki su oranının nihai ürünlere etkisi incelenmiştir. Dolgusuz olarak üretilen PSS tozu katkılı numunelere XRD, FTIR, basma dayanımı, yoğunluk, termal kütle kaybı, termal küçülme, yapısal bütünsellik testi ve SEM analizleri yapılmıştır.

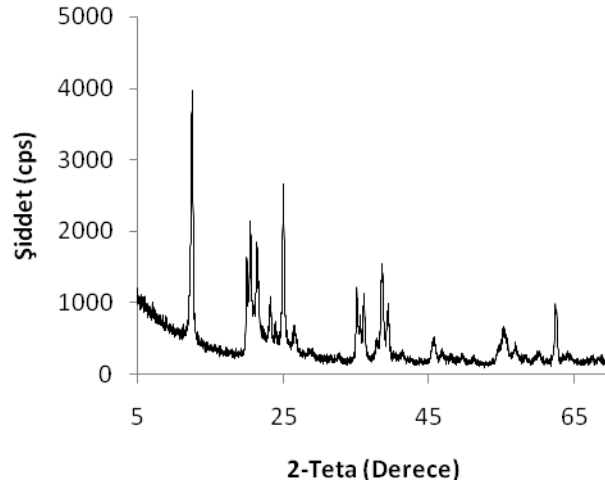
Çalışmanın ikinci aşamasında su oranı yüksek olarak hazırlanan jeopolimer reçinesine karışımın akışkanlığını döküm yöntemi ile üretime izin verecek ölçüde koruduğu kütlece en yüksek oranda (%100) ince alumina tozları ilave edilerek alumina dolgulu reçineler hazırlanmıştır. Hazırlanan dolgulu reçineden elde edilen jeopolimerin termal ve mekanik gelişimi karakterize edilmiştir. Ayrıca elde edilen jeopolimer harcına gliserin, PEG ve PSS tozu ilave edilerek bu katkıların nihai jeopolimer özelliklerine olan etkisi sıcaklık ile bağıntılı olarak incelenmiştir. Alumina dolgulu olarak hazırlanan numunelere XRD, DTA-TG, sertlik, basma dayanımı, termal kütle kaybı, termal küçülme ve SEM analizleri yapılmıştır.

6.1. DENEYSEL MALZEMELER

Jeopolimer reçinelerini elde etmek için kullanılan ve elde edilen reçinelerde katkı olarak kullanılan başlangıç malzemeleri sırasıyla ayrı olarak ele alınmıştır.

6.1.1. Jeopolimer Reçineleri Elde Etmek İçin Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

Si/Al molar oranı 1 olan ve hacimce %93'ü 2 µm tane boyutu altında olan yüksek saflıktaki ince kaolin tozları alumina silikat kaynağı olarak kullanılmıştır. Kullanılan kaolinin XRD paterni Şekil 6.1'de verilmiştir. Kaolinin XRD paterninde sadece kaolinit mineraline ait pikler tespit edilmiştir.

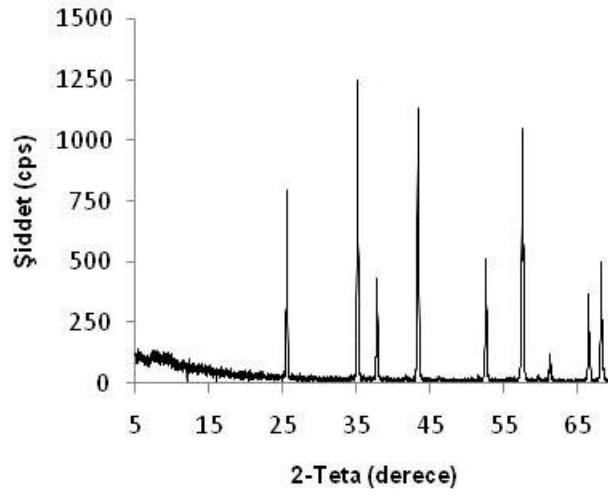


Şekil 6.1. Kaoline ait XRD paterni.

Alkali aktivatör çözeltisini hazırlamak için deneysel saflıktaki Merck marka sulu sodyum silikat çözeltisi ve Merck marka %99 saflıktaki sodyum hidroksit peletleri kullanılmıştır. Kullanılan sodyum silikat çözeltisi kütlece %8 Na₂O, %27 SiO₂, ve %65 H₂O bileşimindedir. Karışımlarda kompozisyona bağlı olarak su ilavesi gerektiğinde distile su kullanılmıştır.

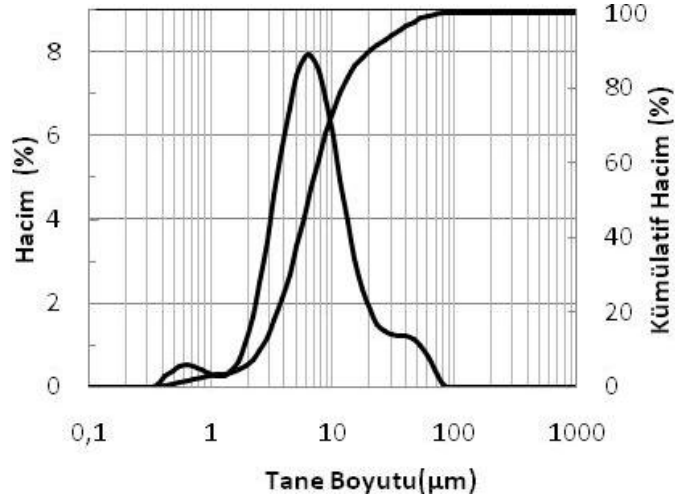
6.1.2. Katkı Olarak Kullanılan Başlangıç Malzemeleri

Dolgu içeren numunelerin üretiminde %99 saflıktaki alumina tozları inert dolgu olarak kullanılmıştır. Kullanılan alumina tozlarının XRD paterni Şekil 6.2'de verilmiştir. Alumina tozlarının XRD paterninde sadece alumina fazına ait pikler tespit edilmiştir.



Şekil 6.2. Aluminaya ait XRD paterni.

Kullanılan aluminanın master sizer cihazı ile tespit edilen tane boyut dağılımı grafiği Şekil 6.3'te verilmiştir. Alumina tozlarının $d_{(0,5)}$ değeri $6,45 \mu\text{m}$ olarak tespit edilmiştir. %99 saflıktaki gliserin (ZAG kimya) ve %99 saflıktaki 600 moleküler ağırlıktaki poli etil glikol (PEG-Alfa Easer) organik katkı olarak kullanılmıştır. Katkı olarak kullanılan PSS tozları ise bu çalışmada sentezlenmiştir.



Şekil 6.3. Alumina tozlarının tane boyut dağılımı.

6.2. DENEYSEL YÖNTEM

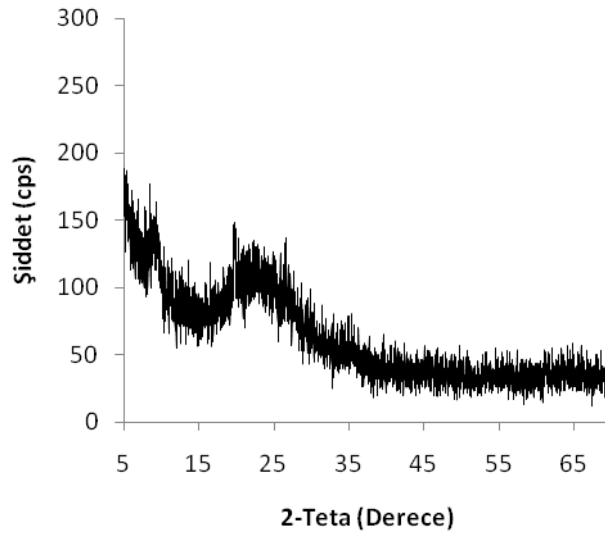
Metakaolinin eldesi, alkali aktivatör çözeltilerinin hazırlanması, jeopolimer reçinelerinin hazırlanmasında kompozisyon tasarım kriterleri, jeopolimer reçinelerin hazırlanması, katkı olarak kullanılan PSS tozlarının üretimi ve nihai numunelerin üretimi sırasıyla ayrı olarak ele alınmıştır.

6.2.1. Metakaolinin Eldesi

Kaolin tozları 100 gr ağırlığındaki yığınlar halinde sırsız porselen kap içerisinde fanlı ısıtıl işlem fırınına yerleştirilmiştir. Fırına yerleştirilen kaolin tozları 5°/dak hızla 750 °C sıcaklığa ısıtılarak bu sıcaklıkta 6 saat süre ile tutulmuştur. 6 saat sonunda tozlar oda sıcaklığına fırın içerisinde doğal olarak soğutulmuştur. Uygulanan ısıtıl işlem ile elde edilen metakaolin tozlarının XRF ile tespit edilen kimyasal bileşimi ve XRD paterni sırasıyla Çizelge 6.1 ve Şekil 6.4'te verilmiştir.

Çizelge 6.1. Metakaolinin kimyasal bileşimi.

% KİMYASAL BİLEŞİM							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	Diğer
51,4	43,3	1,98	1,25	0,574	0,372	0,585	0,539



Şekil 6.4. Metakoline ait XRD paterni.

6.2.2. Alkali Aktivatör Çözeltilerinin Hazırlanması

Eğer gerekiyorsa numune kompozisyonlarında hedeflenen molar oksit oranları sağlayacak miktarda distile su, sulu sodyum silikat çözeltisine ilave edilmiş ve karışım elektrikli mikser ile 1 dakika sürede karıştırılmıştır. Elde edilen çözeltilere kompozisyondaki hedeflenen molar oranları sağlayacak miktarda sodyum hidroksit katı peletleri eklenmiştir. Eğer kompozisyon fazladan su ilave edilmesini gerektirmiyorsa sodyum hidroksit peletleri doğrudan sulu sodyum silikat çözeltisine ilave edilmiştir. Sodyum hidroksitin çözünmesi esnasında gerçekleşen ekzotermik tepkime nedeni ile artan sıcaklıktan dolayı çözeltilerden su kaybını engellemek için kapalı bir kaptaki çözünme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltiler kullanılmadan önce tepkimelerin dengeye gelebilmesi için oda sıcaklığında kapalı kap içerisinde 24 saat süre ile dinlendirilmiştir.

6.2.3. Jeopolimer Reçinelerinin Kompozisyon Tasarımı

Bu çalışmada iki farklı kompozisyonda olmak üzere Si/Al oranı 2 olan PSS tipi jeopolimer reçineleri hazırlanmıştır. Bu reçinelerden ilki Na/Al oranı 1 olan ve metakaolin esaslı jeopolimerler için literatürde teorik olarak tanımlanan PSS kompozisyonunda hazırlanmış ve bu kompozisyon K1 olarak kodlanmıştır [1,4]. Jeopolimerlerin üretim sürecinde yüksek dolgu veya katkı oranlarında yeterli akışkanlığın ve çözünürlüğün sağlanması için su oranı öneme sahiptir. Bu nedenle PSS tozları katkılı dolgusuz numunelerde su oranının etkisini incelemek ve yüksek oranda alumina dolgusu içeren yüksek sıcaklık özelliği gelişmiş alumina dolgulu numunelerin üretebilmesine imkan sağlamak için makul sınırlar içerisinde yüksek oranda su içeren ikinci bir kompozisyon tasarlanmıştır.

Jeopolimer reçinelerinde tepkimelerde bileşenlerin etkin olarak çözünebilmesi ve etkin difüzyonu için yeterli suyun mevcudiyeti gerekmektedir [4]. Jeopolimerleşme tepkimelerinin devam edebilmesi için ise tepkime ortamında yeterli alkali molaritesinin sağlanması gerekmektedir [17]. Jeopolimerleşme tepkimeleri açısından birbiri ile çelişen bu iki durum arasındaki denge şartının gerçekleşmesi için H_2O/Na_2O molar oranının uygun değerler arasında olması gerekmektedir. Davidovits metakaolin esaslı

jeopolimer reçineleri için $H_2O/(Na_2O,K_2O)$ molar oranının 15 ile 17,5 değerleri arasında olması gerektiğini belirtmiştir [4]. Bu çalışmada H_2O/Na_2O değeri jeopolimerleşmedeki kritik etkisinden dolayı her iki kompozisyon için de 16,3 olarak tercih edilmiştir. Sabit H_2O/Na_2O oranında karışımın su miktarının artırabilmesi için reçinedeki N_2O içeriğinin artırılması gerekmektedir. Jeopolimerleşmenin kimyası gereği Na_2O/Al_2O_3 molar oranının teorik olarak 1 değerinde olması gerekmektedir. Teorik değerden bir miktar yüksek olarak hazırlanan reçinelerde kimyasal tepkimeler açısından avantaj sağlanmakla beraber aşırı yüksek olan Na_2O/Al_2O_3 değeri nihai jeopolimer içerisinde serbest alkaliniteye neden olmaktadır [4]. Bu durum jeopolimer mekanik özelliklerini ve kararlılığını olumsuz olarak etkilemektedir [4]. Davidovits metakaolin esaslı jeopolimer kompozisyonlarında Na_2O/Al_2O_3 molar oranının 0,8 ile 1,2 değerleri arasında olması gerektiğini belirtmiştir [4]. Bu çalışmada ikinci olarak hazırlanan reçine kompozisyonunda Na_2O/Al_2O_3 değeri teorik değer olan 1 değeri yerine 1,2 olarak tercih edilmiştir. Böylece su oranı kararlı jeopolimerler üretebilmek için kimyasal açıdan makul olan üst limitlere yaklaşmış bir jeopolimer reçine kompozisyonu elde edilmiştir. Yüksek su içeren bu kompozisyon K2 olarak kodlanmıştır. Bu çalışmada hazırlanan reçinelerin molar kompozisyonları ve jeopolimerler için Davidovits tarafından rapor edilen oksit molar oran aralıkları Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2. Çalışmada üretilen reçinelerin molar kompozisyonları ve Davidovits tarafından jeopolimerler için rapor edilen uygun molar aralıklar [4].

KOMPOZİSYON KODU	OKSİT-MOLAR ORANLAR			
	SiO_2/Al_2O_3	Na_2O/Al_2O_3	H_2O/Na_2O	H_2O/Al_2O_3
K1	4	1	16,3	16,3
K2	4	1,2	16,3	19,6
Rapor edilen aralıklar [4]	3,5–4,5	0,8–1,2	15–17,5	-

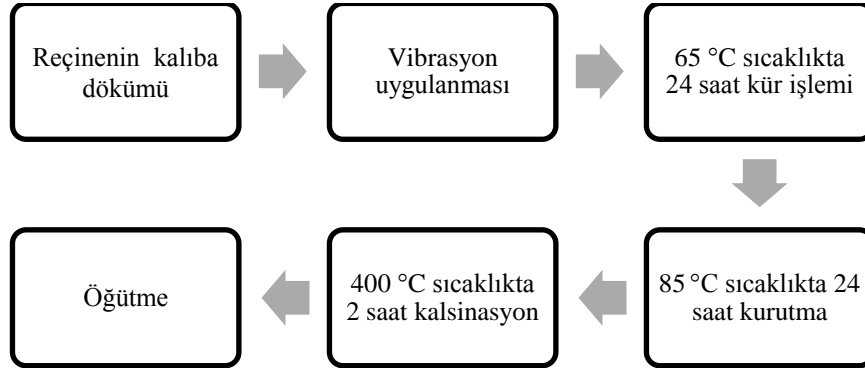
6.2.4. Jeopolimer Reçinelerinin Hazırlanması

Kompozisyonlardaki oksit molar oranını sağlayacak şekilde hazırlanan aktivatör çözeltilere yine bu oranları sağlayacak miktarda metakaolin tozu ilave edilmiştir. Karışım aktivatör çözeltinin metakaolin tanelerini tam olarak ıslatması ve tozlar arasına hapsolan hava boşluklarının uzaklaşması için 5 dakika sürede

dinlendirilmiştir. Dinlendirilen karışım elektrikli mikser ile 10 dakika sürede homojenleşmenin sağlanması için karıştırılmıştır.

6.2.5. Katkı Olarak Kullanılan PSS Tozlarının Üretimi

PSS tozlarının üretim akış şeması Şekil 6.5'te verilmiştir. Teorik PSS kompozisyonunda (K1) hazırlanan reçine silindirik polimer kalıplara dökülmüştür. Kalıplanan reçinelere kalıp içerisinde hapsolan hava kabarcıklarının uzaklaşması için 10 dakika süre ile Mikrotek marka vibrasyon masasında vibrasyon uygulanmıştır. Hava kabarcıkları uzaklaştırılan reçineler 65 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile buharlaşmayı engellemek için atmosfere kapalı olarak kür edilmiştir. Kür edilmiş numuneler kalıptan çıkartılarak 85 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile fanlı etüv fırınında kurutulmuştur. Kurutulan jeopolimerler ısıtılma fırınında 400 °C sıcaklığa 3°/dak hızla ısıtılıp 2 saat süre ile bu sıcaklıkta tutulmuş böylelikle jeopolimer bünyesindeki sular uzaklaştırılmıştır.



Şekil 6.5. PSS tozlarının üretim akış şeması.

Elde edilen susuzlaştırılmış ve inert dolgusuz olarak üretilmesinden dolayı çatlak şebekesi içeren jeopolimerler (Şekil 6.6) ÜNAL marka laboratuvar tipi halkalı değirmende üç farklı tane boyut dağılımına sahip olacak şekilde öğütülmüştür. $D_{(0,5)}$ değeri 33,96 μm , 230,19 μm ve 824,28 μm olacak şekilde üç farklı tane boyut dağılımına sahip olan tozlar sırasıyla ince, orta ve kaba olarak kodlanmıştır.



Şekil 6.6. Isıl işlem sonrasında çatlaklar içeren monolitik jeopolimer.

6.2.6. Nihai Numunelerin Üretimi

Dolgusuz olarak hazırlanan PSS tozu katkılı numunelerin üretimi ve alumina dolgulu olarak hazırlanan gliserin, PEG ve PSS tozu katkılı numunelerin üretimi sırasıyla ayrı olarak ele alınmıştır.

6.2.6.1. Dolgusuz Olarak Hazırlanan PSS Tozu Katkılı Numunelerin Üretimi

Jeopolimer reçinelerine hazırlanan PSS tozları kütlece %10, %20, %30 ve %40 oranlarında ilave edilmiştir. Toz ilave edilmiş reçineler homojenleşmenin sağlanması için 5 dakika sürede mikser ile yeniden karıştırılmıştır. Karışımlar basma testleri için 15 mm çapında, 30 mm yüksekliğinde diğer testler için 40 mm çapında, 10 mm yüksekliğinde silindirler olarak polimer kalıplarda kalıplanmıştır. Kalıplanan karışımlara hava kabarcıklarının uzaklaşması için 10 dakika süre ile vibrasyon uygulanmıştır. Hava kabarcıkları uzaklaştırılan karışımlar atmosfere kapalı olarak fanlı etüv fırınında 65 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile kür edilmiştir. Kür edilmiş numuneler kalıptan çıkartılarak 85 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulmuştur. Toz katkılı numunelere ilaveten katkı içermeyen kontrol numuneleri de üretilmiştir. Dolgusuz olarak hazırlanan PSS tozu katkılı numuneler Çizelge 6.3'te toplu olarak verilmiştir.

Çizelge 6.3. Dolgusuz olarak hazırlanan PSS tozu katkılı numune kompozisyonları.

Reçine Kompozisyonu	PSS tozu katkısı	
	Katkı miktarı	Boyut dağılımı
K1	%0, %10, %20, %30, %40	İnce, orta, kaba
K2	%0, %10, %20, %30, %40	İnce

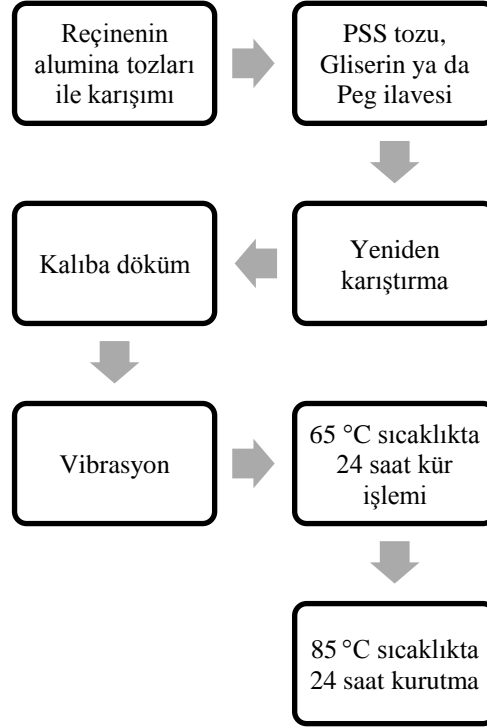
6.2.6.2. Alumina Dolgulu Olarak Hazırlanan Gliserin, PEG ve PSS Tozu Katkılı Numunelerin Üretimi

Alumina dolgulu olarak hazırlanan numunelerin üretim akış şeması Şekil 6.7’de verilmiştir. K2 kodlu kompozisyonuna sahip olacak şekilde hazırlanmış jeopolimer reçinesine kütlece %100 oranında alumina tozları ilave edilmiş ve homojenleşmenin sağlanması için 5 dakika süre ile karıştırılmıştır. Daha yüksek oranda alumina tozu eklenmesi durumunda, karışım mekanik bir etki olmadan kendiliğinden akış kabiliyetini önemli ölçüde yitirmekte ve reçineye hapsolan hava kabarcıkları etkin olarak uzaklaştırılmamaktadır. Döküm yöntemi ile üretimin mümkün ya da verimli olabilmesi için bu katkı oranı aşılmamıştır. Böylelikle kimyasal açıdan üst limitlerde su içeren jeopolimer reçinesine yine ince alumina katkısı oranı döküm yöntemi ile şekillendirilebilen jeopolimerler için maksimize edilmiş olan bir ikili karışım elde edilmiştir. Elde edilen jeopolimer harcına etkisi incelenen gliserin, PEG ve PSS tozları aşağıdaki Çizelge 6.4’te verilen oranlarda ilave edilerek katkılı karışımlar hazırlanmıştır. Bu numunelere ilaveten katkı içermeyen alumina dolgulu referans numuneler de üretilmiştir.

Çizelge 6.4. Alumina dolgulu olarak hazırlanan numunelerin kompozisyonları.

KATKI TÜRÜ	KATKI MİKTARI
Gliserin	%0,1-%0,5-%1-%1,5
PEG	%0,1-%0,5-%1-%1,5
PSS	%0,625-%1,25-%2,5-%5

Hazırlanan karışımlara homojenleşmenin sağlanması için 5 dakika süre ile yeniden karıştırma yapılmıştır. Takiben karışımlar 15(ø) x 30 mm boyutlarında silindirik şeklindeki polimer kalıplara dökülmüştür. Karışımların içerisine hapsolan hava kabarcıklarının uzaklaşması için kalıplar 5 dakika süre ile vibrasyon masasında bekletilmiştir. Kalıpların yüzeyleri buharlaşmayı engellemek için sızdırmaz bant ile kapatılmıştır. Kalıplanan karışım 65 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile laboratuvar tipi fanlı etüv fırınında kür edilmiştir. Kürlenmiş numuneler kalıptan çıkartılarak 85 °C sıcaklıkta 24 saat sürede kurutulmuştur. Kurutulan numunelerin yüzeyleri zımpara kağıdı ile paralel hale getirilmiştir.



Şekil 6.7. Alumina dolgulu olarak hazırlanan numunelerin üretim akış şeması.

6.2.7. Numunelere Uygulanan Isıl İşlemler

Dolgunsuz olarak hazırlanan PSS tozu katkılı numunelere ve alumina dolgulu olarak hazırlanan gliserin, PEG ve PSS tozu katkılı numunelere uygulanan ısıl işlemler sırasıyla ayrı olarak ele alınmıştır.

6.2.7.1. Dolgunsuz Olarak Üretilen Numunelere Uygulanan Isıl İşlemler

Yapısal bütünsellik, termal kütle kaybı ve termal küçülme testleri için 85 °C sıcaklıkta kurutulmuş numuneler 3°/dakika hızla 400 °C sıcaklığa ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 2 saat süre ile bekletilmiştir. Takiben numuneler fırın içerisinde oda sıcaklığına soğutulmuştur.

6.2.7.2. Alumina Dolgulu Olarak Üretilen Numunelere Uygulanan Isıl İşlemler

Numunelerin boy ve ağırlıkları kaydedilip oda sıcaklığından 250 °C, 500 °C, 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarına 5°C/dak hızla ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 1 saat süre ile

bekletilmiştir. Sadece referans numuneye güvenli kullanım sıcaklık sınırını belirlemek için 1250 °C sığına kadar ısıtım işlem uygulanmıştır. Takiben numuneler kapalı fırın içerisinde oda sıcaklığına doğal olarak soğutulmuştur. Isıtım işlem görmeyen numuneler 85 °C sıcaklıkta kurutulduklarından dolayı çalışmada ısıtım işlem sıcaklıkları bu sıcaklık ile gösterilmiştir.

6.2.8. Karakterizasyon

6.2.8.1. Yoğunluk Tayini

Numunelerin yoğunlukları Arşimet metodu ile tespit edilmiştir. Bu amaçla numunelerin kuru ağırlıkları (K) ölçülmüştür. Takiben numuneler 24 saat süre ile distile su içerisinde bekletilmiş ve yaş ağırlıkları (Y) ölçülmüştür. Su emmiş numunelerin suda askıdaki ağırlıkları (A) ölçülüp kaydedilmiştir. Numunelerin yoğunlukları eşitlik 6.1 ile hesaplanmıştır. Yoğunluk ölçümleri 3 adet numune ile yapılmış ve ortalama değer kaydedilmiştir.

$$\text{Yoğunluk (gr/cm}^3\text{)} = K/(Y-A) \quad (6.1)$$

6.2.8.2. Termal Kütle Kaybı Tayini

85 °C sıcaklıkta kurutulmuş numuneler tartılmış bu ağırlık ilk ağırlık (Ai) olarak kaydedilmiş takiben numuneler ısıtım işleme maruz bırakılmış, ısıtım işlem sonrası ağırlıkları son ağırlık (As) olarak kaydedilmiştir. Değerler eşitlik 6.2 ile hesap edilmiştir. Ağırlık ölçümleri laboratuvar tipi hassas analitik terazi ile yapılmıştır. Ölçümler üçer adet numune ile gerçekleştirilmiş ortalama değer kaydedilmiştir

$$\% \text{Termal kütle kaybı} = ((A_i - A_s)/A_i) \times 100 \quad (6.2)$$

6.2.8.3. Termal Küçülme Tayini

Kalıptan çıkartılan numunelerin boyları ilk boy (Bi) olarak kaydedilmiştir. Isıtım işlem sonrası boyları son boy (Bs) olarak kaydedilmiştir. Değerler eşitlik 6.3 ile hesap

edilmiştir. Boyut ölçümleri 0,01 µm hassasiyetindeki elektronik kumpas ile yapılmıştır. Ölçümler üçer adet numune ile gerçekleştirilmiş ortalama değer kaydedilmiştir

$$\% \text{Termal küçülme} = ((B_i - B_s) / B_i) \times 100 \quad (6.3)$$

6.2.8.4. Basma Dayanımının Belirlenmesi

Basma dayanımı testi Zwick/Roell marka 600 kN kapasiteli test cihazı ile 1.00 mm/dakika sabit çene hızında yapılmıştır. Numuneler hasar görene kadar ulaşılan en yüksek dayanımı kaydedilmiştir. Deneyler üçer adet numune ile gerçekleştirilmiş ve ortalama değer kaydedilmiştir

6.2.8.5. Sertlik Ölçümü

Sertlik ölçümleri jeopolimer numunelerin gözenekli ve kırılğan yapısı nedeni ile düzgün izler alınamadığından dolayı güvenli sonuçlar elde edilemediği için literatür ile kıyaslama amaçlı olarak sadece farklı sıcaklıklarda ısıl işleme maruz kalan ve alumina dolgulu olarak üretilen referans numunelerine yapılmıştır. Ölçümler Shimadzu marka HMV mikrosertlik test cihazında 19,614 N yükün 10 saniye süre ile uygulanması ile gerçekleştirilmiştir. 6 adet ölçümün ortalama değeri kaydedilmiştir.

6.2.8.6. Yapısal Bütünselliğin İncelenmesi

PSS tozları katkısının dolgusuz jeopolimerde kurutma çatlamlarını engelleme potansiyeli olduğu düşünüldüğünden dolayı dolgusuz olarak üretilen PSS tozu katkılı numuneler üzerinde yapısal bütünsellik testi yapılmıştır. Bu amaçla 85 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen kurutma işleminden sonra numunelerin yüzeylerinden stereo mikroskop ile görüntü alınmıştır. Takiben numunelere 400 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanmış ve ısıl işlem sonrasında numune yüzeylerinden stereo mikroskop ile tekrar görüntü alınmıştır. Numune yüzeylerinin ısıl işlem öncesindeki görünümü ve ısıl işlem sonrasında çatlak içerip içermediği incelenmiştir.

6.2.8.7. DTA-TG Testleri

DTA-TG testleri Hitachi Sta 7300 marka ve model cihazda gerçekleştirilmiştir. Toz haline getirilen numuneler 5°/dakika hızla 1000 °C sıcaklığa ısıtılarak DTA-TG eğrileri elde edilmiştir. Alumina dolgulu olarak üretilen numunelere organik katkıların oda sıcaklığındaki su tutma kapasitesini de gözlemleyebilmek için DTA-TG analizleri öncesinde 85 °C sıcaklıkta diğer numunelere yapılan kurutma işlemi uygulanmamıştır. Bu numunelere oda sıcaklığında 24 saat kurutma uygulandıktan sonra DTA-TG ölçümleri yapılmıştır. Tüm DTA-TG analizleri oksijen atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

6.2.8.8. FTIR Analizleri

FTIR analizleri Bruker marka IFS 66/S marka ve model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümler 400–4000 cm⁻¹ dalga boyu arasında yapılmıştır.

6.2.8.9. XRD Analizleri

Faz analizleri için Rigaku marka X-Ray diffraktometre cihazı kullanılmıştır. XRD analizleri 5°-70° tarama açısı aralığında ve 2°/dakika tarama hızında yapılmıştır.

6.2.8.10. Mikroyapı İncelemeleri

Mikroyapı incelemeleri Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FE-SEM cihazında yapılmıştır. Jeopolimer malzemelerin yüzeyleri iletken olmadığı için SEM analizleri öncesinde altın ile kaplanmıştır. Altın kaplama ve SEM analizleri öncesinde numunelerin nano gözenekli yapısından dolayı vakum ortamının oluşmasındaki zorluklar nedeni ile numuneler soğukta sertleşen epoksi reçine içerisine alınmıştır.

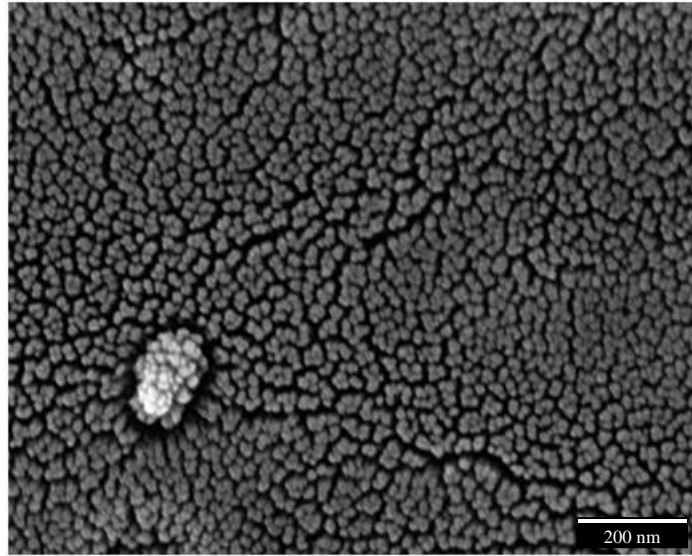
BÖLÜM 7

DENEYSEL SONUÇLAR

Çalışmada üretilen ve katkı olarak kullanılan PSS tozlarının karakterizasyonu, dolgusuz olarak üretilen PSS tozu katkılı numuneler üzerine yapılan deneysel çalışmaların sonuçları ve alumina dolgulu olarak üretilen gliserin, PEG ve PSS tozu katkılı numuneler üzerine yapılan deneysel çalışmaların sonuçları sırasıyla ayrı olarak ele alınmıştır.

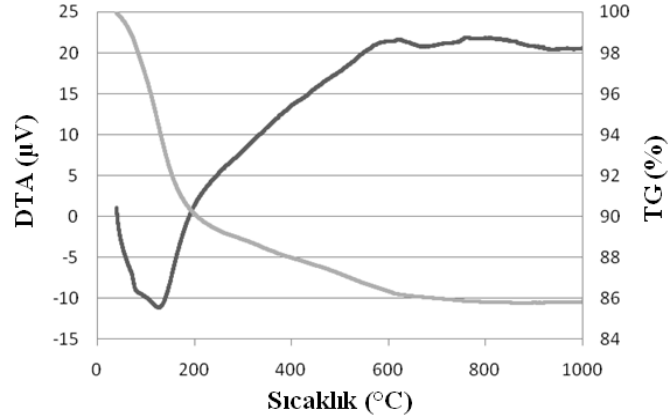
7.1. ÇALIŞMADA ÜRETİLEN PSS TOZLARININ KARAKTERİZASYONU

Şekil 7.1’de PSS tozlarının elde edildiği K1 kompozisyonuna sahip jeopolimerin ısı işlem öncesinde yüksek büyütmedeki SEM görüntüsü verilmiştir. Elde edilen jeopolimerin yüksek saflığından dolayı homojen ve jeopolimerler için karakteristik olarak rapor edilen nano gözenekler ile ayrılmış nano partiküllerden oluşan mikroyapısı numunelerde net olarak gözlenebilmiştir [17].



Şekil 7.1. K1 kompozisyonuna sahip monolitik jeopolimerin SEM görüntüsü.

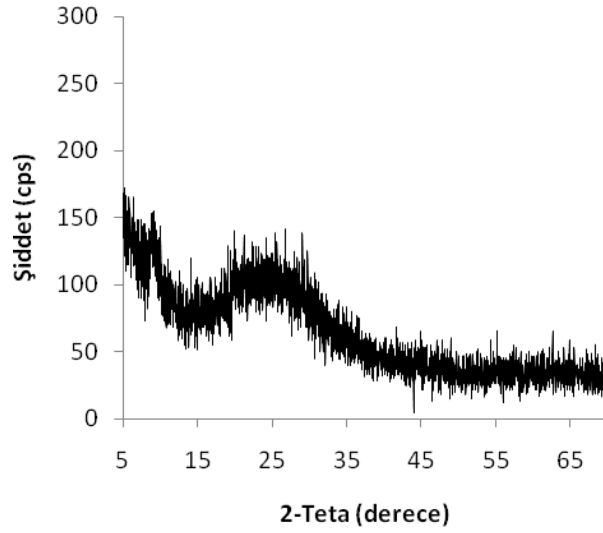
PSS tozlarının elde edildiği K1 kompozisyonundaki ısıtma işlemi uygulanmamış jeopolimere ait DTA-TG grafiği Şekil 7.2’de verilmiştir. Jeopolimerin DTA-TG analizinde daha önce metakaolin esaslı jeopolimerler için rapor edilenler ile örtüşen DTA ve TG eğrileri elde edilmiştir [17]. Jeopolimerde 200 °C sıcaklığı altında birbirini takip eden 2 kuvvetli endotermik tepkime ile ~%10 su çıkışı gözlenmiştir. 200–700 °C sıcaklıkları aralığında zeolitik su ve dehidroksilasyondan kaynaklanan su çıkışları ile kütle kaybı ~%14’e ulaşmıştır. 700 °C sıcaklık sonrasında numuneden kayda değer bir kütle kaybı gözlenmemiştir. TG eğrisine göre 400 °C sıcaklığında tozlardan %12’lik bir kütle kaybı gerçekleşmiştir. Davidovits jeopolimerlerin nano gözenek yapısına hapsolan suların uzaklaştırılabilmesi için 380 °C veya üzerindeki sıcaklıklarda ısıtma işlemi görmesi gerektiğini rapor etmiştir [4]. Elde edilen eğriler de 400 °C sıcaklıkta yapılan ısıtma işlemi ile jeopolimer gözeneklerindeki fiziksel ve zeolitik suyun önemli ölçüde uzaklaştırılabileceğini yapıda rapor edildiği üzere sadece OH⁻ moleküllerinden kaynaklanan kristal suların kalacağını göstermektedir [17].



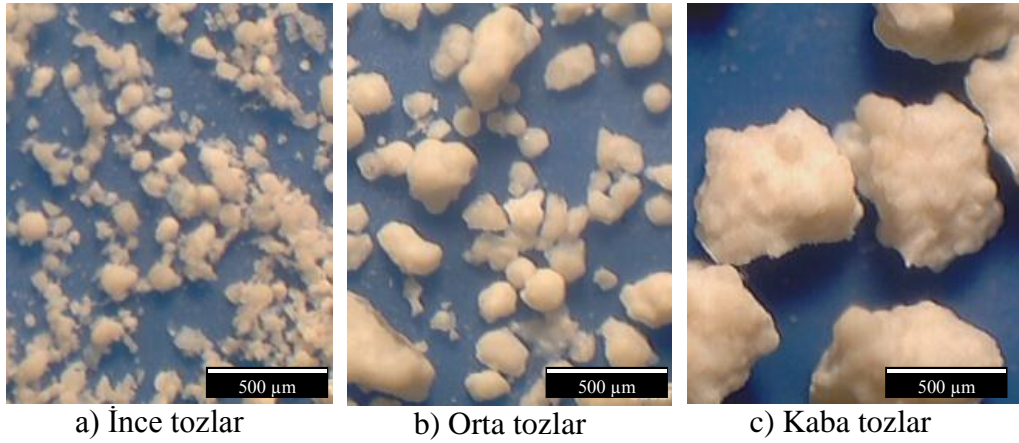
Şekil 7.2. K1 kompozisyonuna sahip monolitik jeopolimerin DTA-TG eğrisi.

Elde edilen PSS tozlarına ait XRD paterni Şekil 7.3’te verilmiştir. Tozların XRD analizinde 25° civarında kambur bir eğri içeren amorf yapıya ait patern gözlenmiştir. Bu eğri PSS jeopolimerler için daha önceden rapor edilen XRD sonuçları ile örtüşmektedir [1]. Jeopolimerlere 400 °C sıcaklıkta uygulanan ısıtma işleminin herhangi bir kristallenmeye ya da bozunmaya neden olmadığı önceki çalışmalardan bilinmektedir [3]. Bu çalışmada elde edilen tozların XRD analizinde de susuzlaştırma amacı ile uygulanan ısıtma işleminin herhangi bir kristallenmeye neden olmadığı

görülmüştür. Tozların stereo mikroskop ile elde edilen görüntüleri Şekil 7.4'te verilmiştir. Tozların yüksek yüzey alanına sahip, homojen ve jeopolimer misellerinin öbeklenmeleri ile oluştuğu tahmin edilen özgün şekillere sahip olduğu gözlenmiştir.

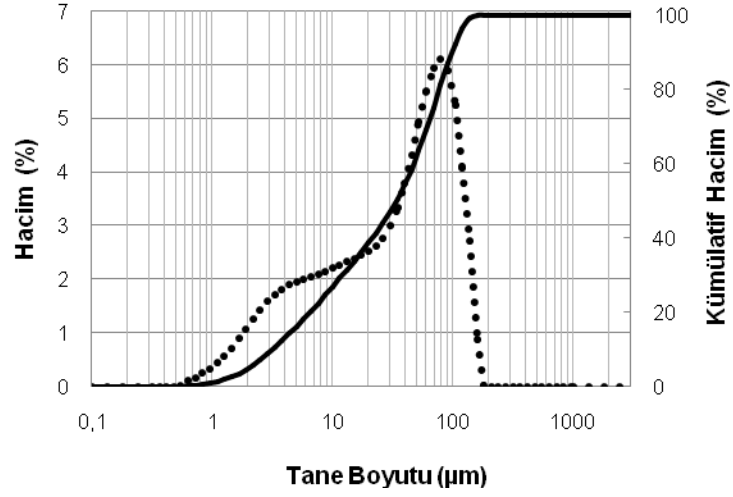


Şekil 7.3. Üretilen PSS tozlarının XRD paterni.

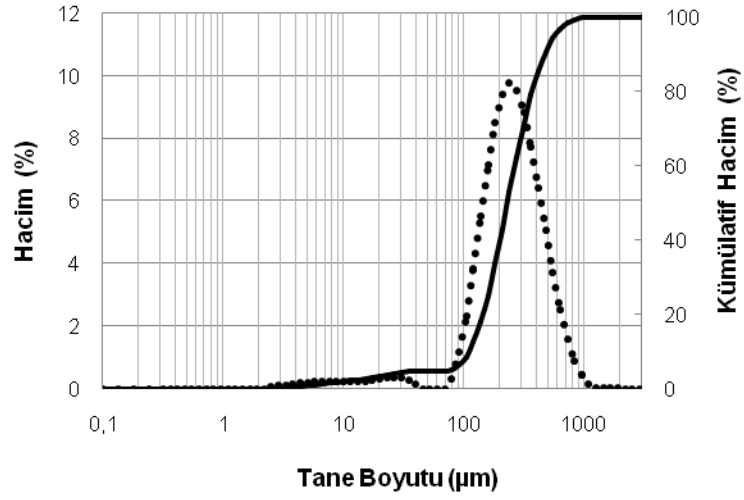


Şekil 7.4. Üretilen PSS tozlarına ait stereo mikroskop görüntüleri.

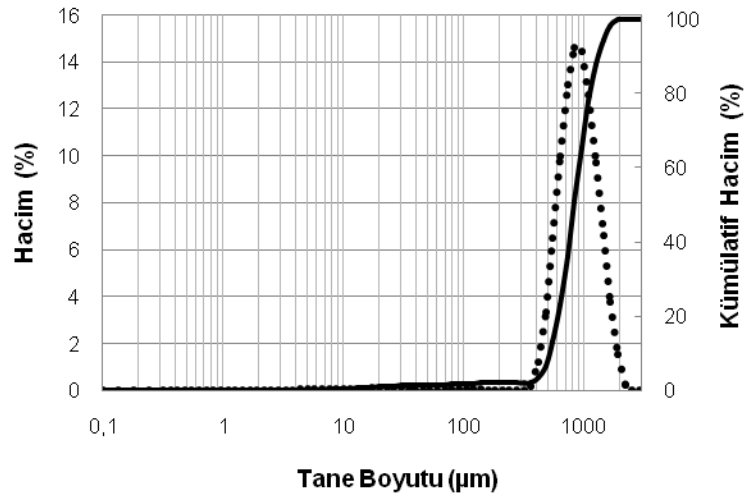
İnce, orta ve kaba olarak kodlanmış tozların master sizer cihazı ile tespit edilen fraksiyonel ve kümülatif tane boyut dağılım eğrileri Şekil 7.5'te verilmiştir. Eğrilerden tozların geniş bir aralıkta tane boyut dağılımına sahip olduğu gözlenmektedir.



a) İnce tozlar



b) Orta tozlar



c) Kaba tozlar

Şekil 7.5. Üretilen PSS tozlarının tane boyut dağılımları.

7.2. DOLGUSUZ OLARAK ÜRETİLEN PSS TOZU KATKILI NUMUNELERİN DENEYSEL SONUÇLARI

7.2.1. Basma Dayanımı Testi Sonuçları

Numunelerin basma dayanımı değerleri Çizelge 7.1'de verilmiştir. K1 kompozisyonuna sahip %10 ince ve orta boyutlu PSS tozu katkıli numunelerde katkısız numuneye nispeten daha yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. K1 kompozisyonuna sahip numunelerde %10 toz katkı oranında ince boyutlu tozların katkısı ile orta boyutlu tozların katkısına göre daha yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. %20 katkı oranında ise orta boyutlu tozların katkısı ile ince boyutlu tozların katkısından daha yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Kaba boyutlu tozların katkısı ile katkısız numuneden daha yüksek basma dayanımına sahip bir numune elde edilememiştir. K1 kompozisyonuna sahip ince, orta ve kaba boyutlu toz katkıli numunelerde sırası ile %10, %20 ve %30 PSS tozu katkı oranında en yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. K1 kompozisyonuna sahip numunelerde tüm toz boyutları için en yüksek basma dayanımının sağlandığı katkı oranlarının üzerinde toz ilavesi ile basma dayanımı değerleri ani olarak düşmüştür. K1 kompozisyonuna sahip numunelerde %40 katkı oranında tüm numuneler birbirine yakın ve katkısız numuneden oldukça düşük basma dayanımı göstermiştir. K1 kompozisyonuna sahip numunelerde en yüksek basma dayanımı ince tozların %10 katkı oranında elde edilmiştir.

Çizelge 7.1. Basma dayanımı (MPa) testi sonuçları (Değerlerin standart sapması \pm olarak ilave edilmiştir).

NUMUNE	% PSS TOZU KATKISI				
	0%	10%	20%	30%	40%
K1+İNCE	19,41 \pm 1,25	37,64 \pm 7,24	20,35 \pm 2,39	11,79 \pm 3,94	8,74 \pm 2,28
K1+ORTA	19,41 \pm 1,25	22,53 \pm 6,75	33,93 \pm 9,27	22,80 \pm 2,50	8,39 \pm 2,68
K1+KABA	19,41 \pm 1,25	12,66 \pm 3,13	10,08 \pm 1,45	14,54 \pm 0,66	10,39 \pm 0,96
K2+İNCE	46,95 \pm 5,36	51,65 \pm 6,08	36,95 \pm 7,17	27,20 \pm 8,32	14,48 \pm 4,75

Daha yüksek oranda su içeren K2 kompozisyonuna sahip katkısız numune K1 kompozisyonuna sahip katkısız numuneden daha yüksek basma dayanımı göstermiştir. Katkısız numunelerde olduğu gibi toz katkılı K2 kompozisyonuna sahip tüm numuneler aynı orandaki toz katkılı K1 kompozisyonuna sahip numunelerden daha yüksek basma dayanımı göstermiştir. K2 kompozisyonuna sahip numunenin basma dayanımı K1 kompozisyonun sahip numuneye benzer olarak %10 ince toz katkısı ile yükselmiş daha yüksek katkı oranlarında da benzer bir eğilim göstererek düşmüştür.

7.2.2. Yoğunluk Ölçümü Sonuçları

Numunelerin yoğunluk değerleri Çizelge 7.2’de verilmiştir. Tüm toz boyutları ve her iki kompozisyon için %10 PSS tozu katkı oranında numune yoğunluklarında artışlar gerçekleşmiştir. K1 kompozisyonuna sahip numunelerde %20 ve %30 katkı oranlarında orta ve kaba boyutlu toz katkılı numunelerin yoğunluğu %10 toz katkılı numunelere nispeten daha yüksek olurken, ince toz katkılı numunelerin yoğunluğu %10 toz katkı oranı üzerinde ani bir düşüş göstermiştir.

İnce tozların katkısı ile meydana gelen bu düşüş, daha az su içeren K1 kompozisyonuna sahip numunelerde K2 kompozisyonuna sahip numunelere nispeten daha belirgin olmuştur. Benzer bir düşüş eğilimi K1 kompozisyonuna sahip orta boyutlu toz katkılı numunede %40 katkı oranında gözlenmiştir. K1 kompozisyonuna sahip kaba taneli toz katkılı numunelerde ise çalışılan aralıkta ani bir yoğunluk düşüşü gözlenmemiştir.

Çizelge 7.2. Yoğunluk ölçümü sonuçları (gr/cm³).

KOMPOZİSYON	KATKI BOYUTU	% PSS TOZU KATKISI				
		0%	10%	20%	30%	40%
K1	İNCE	1,31	1,37	1,35	1,29	1,26
	ORTA	1,31	1,40	1,41	1,42	1,36
	KABA	1,31	1,41	1,41	1,42	1,41
K2	İNCE	1,41	1,42	1,39	1,37	1,37

7.2.3. Termal Kütle Kaybı Testi Sonuçları

Numunelerin 400 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıl işlem sonrasında termal kütle kaybı değerleri Çizelge 7.3'te verilmiştir. Kütle kaybı artan PSS tozu katkı oranı ile birlikte her iki kompozisyon için azalmıştır. K1 kompozisyonuna sahip numunelerde sabit katkı oranında toz boyutundaki azalışla beraber termal kütle kaybı değeri artmıştır. İnce toz katkılı K2 kompozisyonuna sahip katkısız numunenin kütle kaybı K1 kompozisyonuna sahip katkısız numuneye göre daha yüksektir. Ancak %40 ince toz katkısına ulaşıldığında her iki kompozisyon birbirine yakın termal kütle kaybı göstermiştir.

Çizelge 7.3. Termal kütle kaybı sonuçları (%).

KOMPOZİSYON	KATKI BOYUTU	% KATKI MİKTARI				
		0%	10%	20%	30%	40%
K1	İNCE	9,07	8,35	8,25	7,73	7,61
	ORTA	9,07	8,06	7,47	7,13	6,95
	KABA	9,07	8,06	7,48	7,05	6,82
K2	İNCE	9,87	9,65	9,12	8,64	7,61

7.2.4. Termal Küçülme Testi Sonuçları

Numunelerin 400 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem sonrasında termal küçülme değerleri Çizelge 7.4'te verilmiştir. Küçülme değerleri %10 katkı oranı ile birlikte tüm numuneler için katkısız numuneye nispeten belirgin olarak azalmıştır. Tüm numuneler için %20 katkı oranında %10 katkı oranına göre daha düşük termal küçülme değerleri tespit edilmiştir.

K1 kompozisyonuna sahip ince toz katkılı numunelerde %20 katkı oranı üzerinde termal küçülme değerleri artan katkı oranı ile birlikte azalmıştır. Ancak orta ve kaba boyutlu tozların %20 oranı üzerindeki katkısı ile termal küçülme değerlerinde orantısız değişimler gözlenmiştir.

K2 kompozisyonuna sahip katkısız ve ince toz katkılı numunelerin termal küçülme değerleri K1 kompozisyonuna sahip katkısız ve ince toz katkılı numunelere göre daha fazladır. K2 kompozisyonuna sahip ince toz katkılı numunelerin termal küçülme değerleri de K1 kompozisyonuna sahip ince toz katkılı numunelere benzer olarak artan toz katkı oranı ile birlikte sürekli olarak azalmıştır.

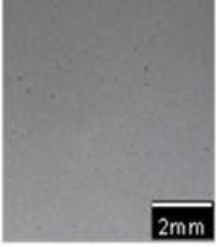

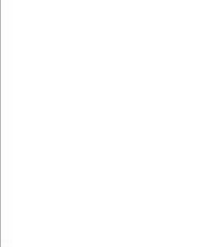

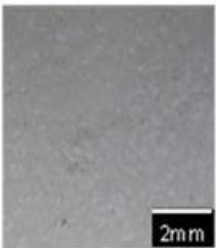

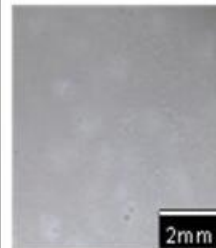

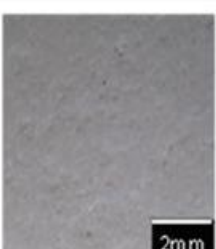
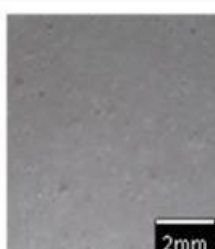
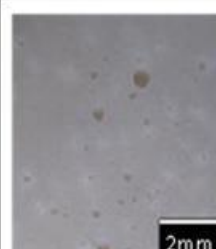

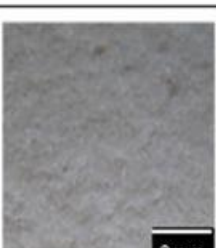
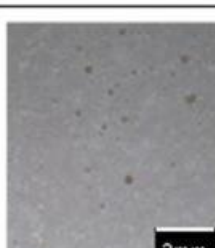
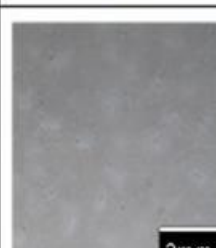

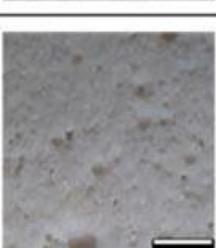



Çizelge 7.4. Termal küçülme testi sonuçları (%).

KOMPOZİSYON	KATKI BOYUTU	% KATKI MİKTARI				
		0%	10%	20%	30%	40%
K1	İNCE	5,41	4,29	4,11	3,91	3,71
	ORTA	5,41	3,91	3,12	1,13	1,94
	KABA	5,41	0,77	0,38	2,31	1,52
K2	İNCE	8,71	5,90	5,81	5,73	4,94

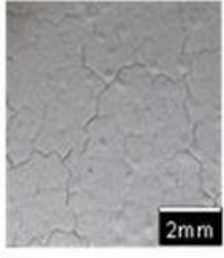
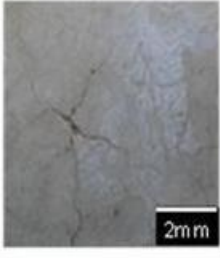
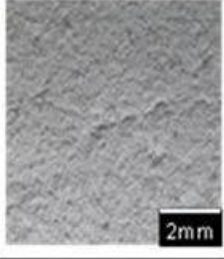
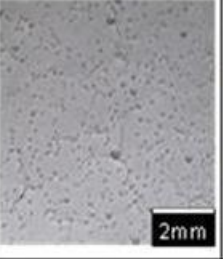
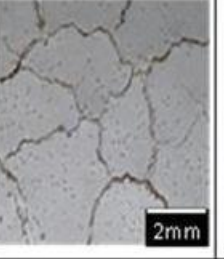
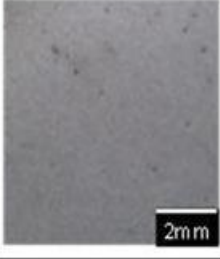
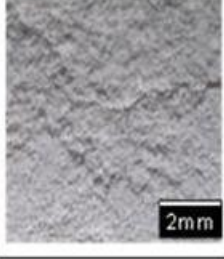
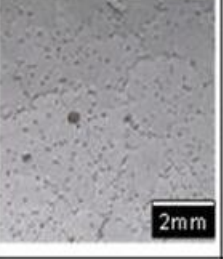
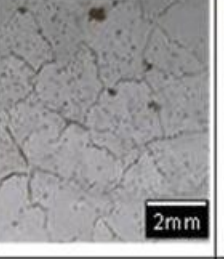
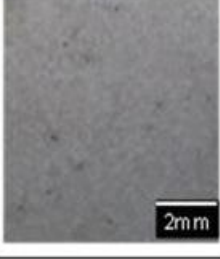
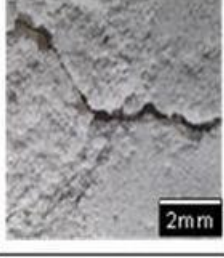
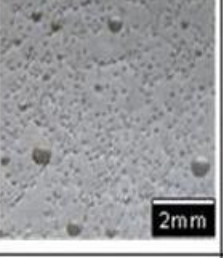
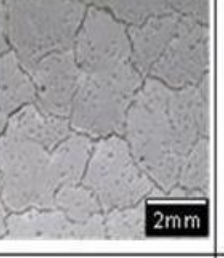
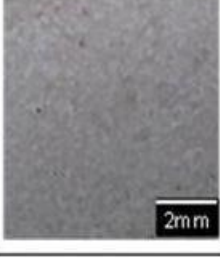
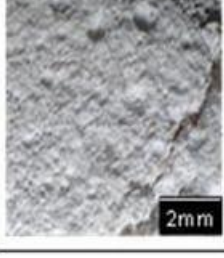
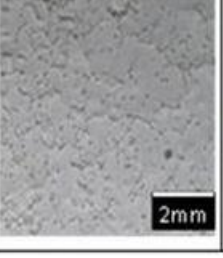
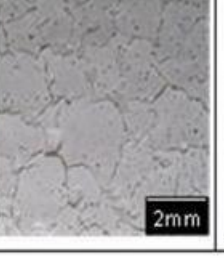
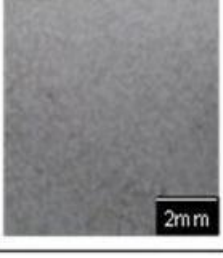
7.2.5. Yapısal Bütünsellik Testi Sonuçları

Numunelerin ısıtılma işlem öncesindeki yüzey görüntüleri Şekil 7.6'da verilmiştir. K2 kompozisyonuna sahip katkısız numunede, K1 kompozisyonuna sahip katkısız numuneye nispeten daha parlak ve kusursuz bir yüzey elde edilmiştir. Isıtılma işlem öncesinde her iki kompozisyon ve tüm toz boyutları için %10 toz katkılı numunelerin görünümünde katkısız numunelere nispeten belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.

%10'dan daha yüksek miktardaki katkı içeren K1 kompozisyonundaki ince ve orta boyutlu toz katkılanmış numunelerde katkısız numuneye göre daha gözenekli ve pürüzlü bir yüzey gözlenmiştir. PSS tozu ilavesinin bu etkisi artan katkı oranı ile birlikte artmıştır. K1 kompozisyonuna sahip %30 ve %40 oranında ince toz içeren numunelerde aşırı boşluklu ve kusurlu bir yüzey meydana geldiği net olarak gözlenmiştir. Bu etki artan tane boyutu ile azalmakta ya da kaybolmaktadır. K1 kompozisyonuna sahip kaba boyutlu toz katkılı numunelerde ve daha yüksek su içeren K2 kompozisyonuna sahip numunelerde bu etki hiçbir katkı oranında gözlenmemiştir.

		KOMPOZİSYON			
		K1 KOMPOZİSYONU			K2 KOMPOZİSYONU
		İNCE TOZ KATKILI	ORTA TOZ KATKILI	KABA TOZ KATKILI	İNCE TOZ KATKILI
KATKI ORANI	KATKISIZ (0%)				
	%10				
	%20				
	%30				
	%40				

Şekil 7.6. Isıl işlem öncesinde numune yüzeylerinin stereo mikroskop görüntüleri.

		KOMPOZİSYON			
		K1 KOMPOZİSYONU			K2 KOMPOZİSYONU
		İNCE TOZ KATKILI	ORTA TOZ KATKILI	KABA TOZ KATKILI	İNCE TOZ KATKILI
KATKI ORANI	KAT KISIZ (%0)				
	%10				
	%20				
	%30				
	%40				

Şekil 7.7. Isıl işlem sonrasında numune yüzeylerinin stereo mikroskop görüntüleri.

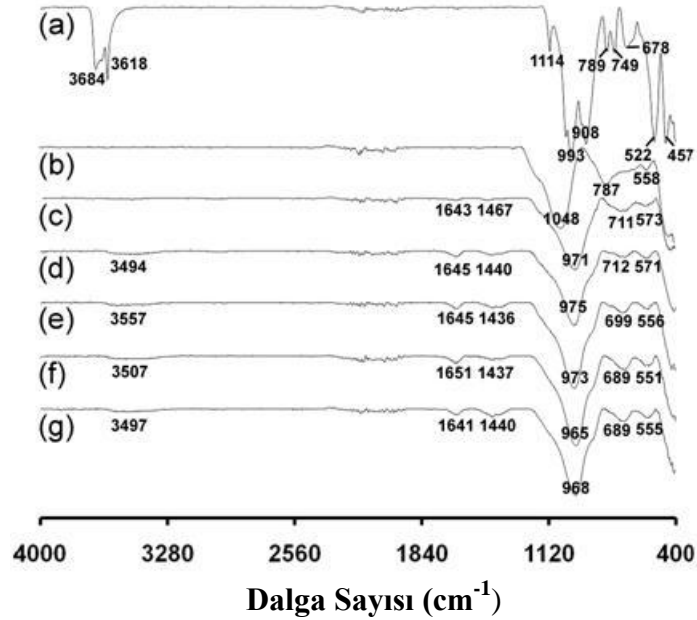
Numunelerin ısıtılma işlemi sonrasındaki yüzey görüntüleri Şekil 7.7’de verilmiştir. Isıtılma işlemi sonrasında her iki kompozisyona sahip katkısız numunelerde kılcal çatlaklar gözlemlenmiştir. K1 kompozisyona sahip %10 ince toz katkılı numunede çatlak miktarı önemli ölçüde azalmıştır. K1 kompozisyona sahip numunelerde ince tozların artan katkı oranı ile çatlak yoğunluğu artmıştır. %30 ve %40 ince toz katkılı numunelerde ise katkısız numuneye nispeten daha kalın çatlaklar gözlemlenmiştir. K1 kompozisyona sahip orta boyutlu toz katkılı numunelerde de çatlaksız bir ürün elde edilememiştir. K1 kompozisyona sahip kaba boyutlu toz katkılı numunelerde ise katkısız numuneye nispeten daha geniş çatlakların oluştuğu gözlemlenmiştir. K1 kompozisyonu üzerinde yapılan gözlemler sadece %10 oranında ince boyutlu toz katkısının çatlakların oluşumunu azalttığını göstermiştir. K2 kompozisyona sahip katkısız numune çatlak içermesine karşın K2 kompozisyona sahip ince toz katkılı numunelerde tüm katkı oranları için çatlak içermeyen ve parlak yüzeye sahip numuneler elde edilmiştir.

7.2.6. FTIR Analizi Sonuçları

Şekil 7.8’de başlangıç malzemeleri ve ürünlere ait FTIR spektrumları verilmiştir. Kaolin spektrumunda (Şekil 7.8a) kaolinit minerali için bilinen karakteristik pikler tespit edilmiştir [11,106]. Kaolinin spektrumundaki 3684 cm^{-1} ve 3618 cm^{-1} ’deki pikler OH^- titreşimlerine aittir [11,106]. 1114 cm^{-1} ve 993 cm^{-1} ’deki pikler Si-O bağlarını göstermektedir [11,106]. 908 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler Al – OH bağını ifade etmektedir [11,106]. 789 cm^{-1} , 749 cm^{-1} , 678 cm^{-1} ve 457 cm^{-1} ’deki pikler Si-O bağlarına aittir, 522 cm^{-1} civarındaki pik Si-O-Al^{vi} bağlarını göstermektedir [11,106]. Isıtılma işlemi nedeniyle kaolinitte dehidroksilasyon ve bozunma gerçekleştiğinden metakaolinin spektrumunda (Şekil 7.8b) kaolinitteki OH^- moleküllerinden kaynaklanan pikler kaybolmuş, 1048 cm^{-1} , 787 cm^{-1} ve 558 cm^{-1} ’de sırasıyla Si-O, Al-O ve Si-O-Al bağlarını gösteren pikler gözlemlenmiştir [11].

PSS tozları (Şekil 7.8c) ve tüm monolitik jeopolimer numunelerinde (Şekil 7.8 d-g) jeopolimerleşme ile metakaolinin yapısı bozunmuş ve metakaolinden üretilen jeopolimerler için daha önceden rapor edilenlerle örtüşen karakteristik bir spektrum gözlemlenmiştir [11,107]. PSS tozları ve monolitik numunelerin spektrumları arasındaki

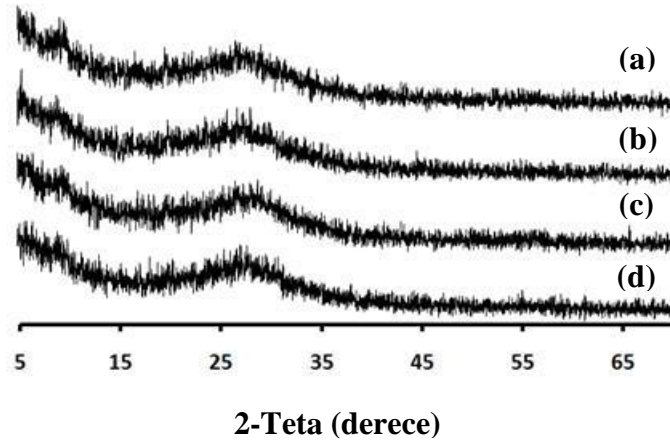
tek belirgin fark dehidratasyon nedeni ile tozların 3500 cm^{-1} civarındaki OH^- vibrasyonundan kaynaklanan geniş bandları içermemesi ve H_2O titreşimine ait 1645 cm^{-1} civarındaki pikin diğer spektrumlara göre şiddetinin düşük olmasıdır [11]. Jeopolimer spektrumlarıdaki 1436 cm^{-1} ve 1467 cm^{-1} aralığındaki pikler tepkimelerden arta kalan sodyumun karbonasyonu ile oluşan NaCO_3 'a işaret etmektedir [107]. 965 cm^{-1} - 975 cm^{-1} aralığındaki pikler jeopolimerler için karakteristik olan Si-O-(Al, Si) bağlarına aittir [11]. 711 - 689 cm^{-1} arasındaki pikler ve 551 cm^{-1} - 573 cm^{-1} arasında gözlenen pikler Al-O-Si titreşimlerinden kaynaklanmaktadır [107].



Şekil 7.8. Başlangıç malzemeleri ve numunelere ait FTIR spektrumları a) Kaolin, b)Metakaolin, c) PSS tozları, d) Katkısız K1, e) K1+%10 PSS tozu, f)Katkısız K2 ve g) K2+%10 PSS tozu katkılı numune.

7.2.7. XRD Analizi Sonuçları

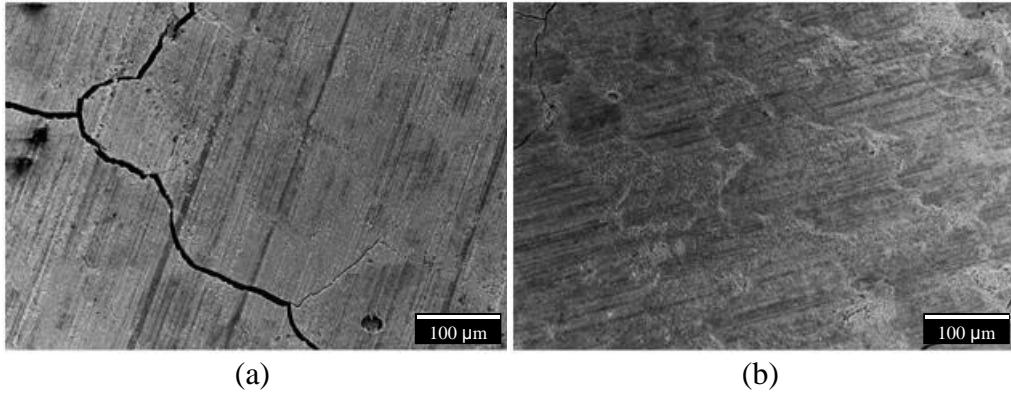
Üretilen numunelere ait XRD paterni Şekil 7.9'da verilmiştir. Katkısız olarak üretilen her iki kompozisyona sahip numune de jeopolimerler için karakteristik olan amorf bir patern gözlenmiştir. Toz katkısı ile üretilen numunelerde amorf yapı korunmuş amorf faza ilaveten ikinci bir faz tespit edilmemiştir.



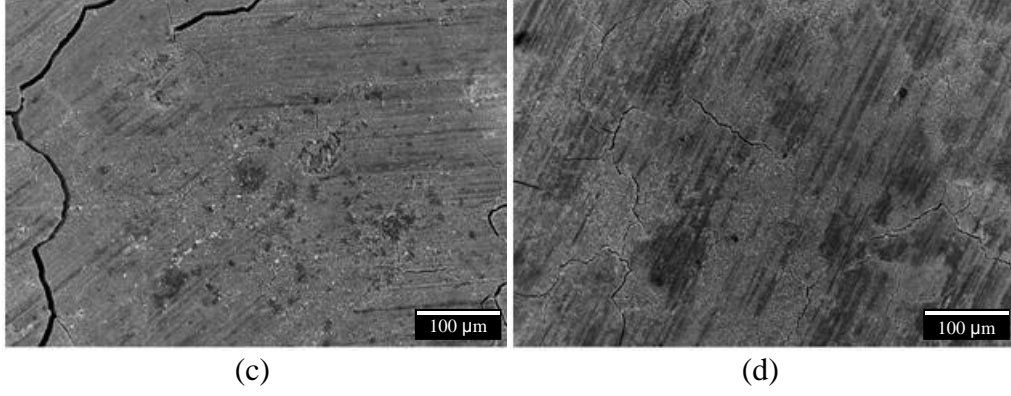
Şekil 7.9. Numunelere ait XRD paternleri a) Katkısız K1, b) K1+%10 PSS tozu, c)Katkısız K2 ve d) K2+%10 PSS tozu katkılı numune.

7.2.8. SEM Analizi Sonuçları

Numunelere ait 500 X büyütmedeki SEM görüntüleri Şekil 7.10'da verilmiştir. K1 kompozisyonuna sahip katkısız numunenin mikroyapısında geniş çatlaklar tespit edilmiştir. Bu numunenin mikro yapısında %10 ince tozların katkısı ile belirgin olarak çatlak yoğunluğu azalmıştır. K2 kompozisyonuna sahip katkısız numune mikroyapısı da geniş çatlaklar içermektedir. Bu çatlaklar ince tozların %10 oranındaki katkısı ile daha ince çatlaklara dönüşmüştür.

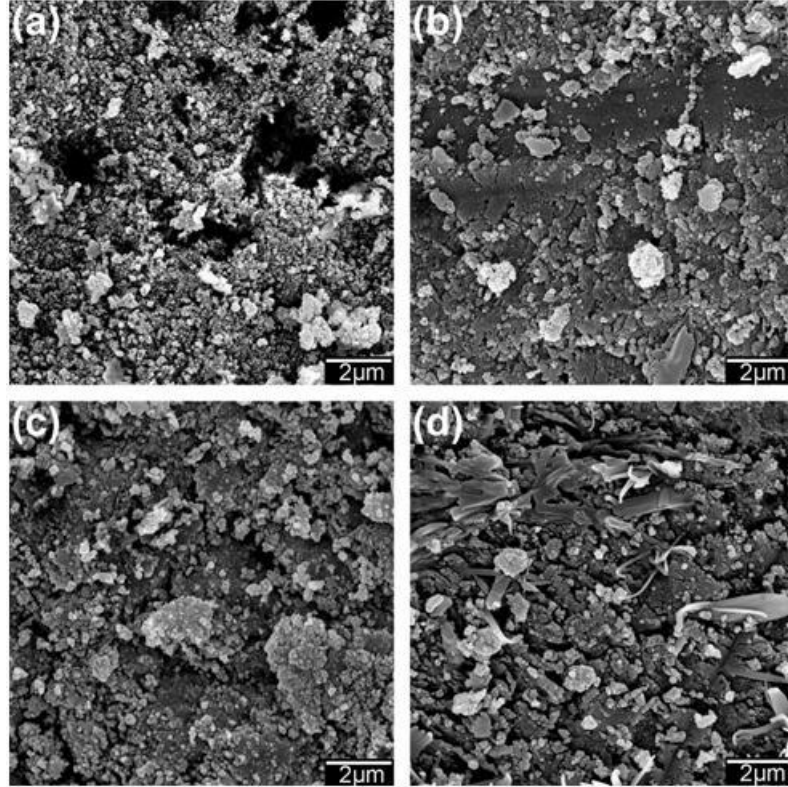


Şekil 7.10. Numunelere ait 500 X büyütmedeki SEM görüntüleri a) Katkısız K1, b)K1+%10 PSS tozu, c) Katkısız K2 ve d) K2+%10 PSS tozu katkılı numune.



Şekil 7.10. (devam ediyor).

Şekil 7.11’de numunelere ait 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu büyütme oranında K1 kompozisyonuna sahip katkısız numunenin mikroyapısında gözenekler tespit edilmiştir. Bu numunesinin mikro yapısı %10 ince tozların katkısı ile belirgin olarak yoğunlaşmıştır.



Şekil 7.11. Numunelere ait 10000X büyütmedeki SEM görüntüleri a) Katkısız K1, b) K1+%10 PSS tozu, c) Katkısız K2 ve d) K2+%10 PSS tozu katkılı numune.

K2 kompozisyonuna sahip katkısız numunenin K1 kompozisyonuna sahip katkısız numuneden daha yoğun bir mikro yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. K2 kompozisyonuna sahip numune mikroyapısında %10 oranında ince tozların katkısı ile K1 kompozisyonuna sahip numune kadar belirgin olan bir yoğunluk artışı gözlenmemiştir.

7.3. ALUMİNA DOLGULU OLARAK ÜRETİLEN NUMUNELERİN DENEYSEL SONUÇLARI

7.3.1. Basma Dayanımı Testi Sonuçları

Çizelge 7.5'te alumina dolgulu olarak üretilen numunelerin farklı sıcaklıklara maruz kaldıktan sonraki basma dayanımı testi sonuçları verilmiştir. 85 °C sıcaklıkta referans numune basma dayanımı 30,41 MPa olarak tespit edilmiştir. 250 °C ve 500 °C sıcaklıkta yapılan ısıtma işlemleri numune basma dayanımında önemli bir değişime neden olmamıştır. 750 °C sıcaklığında yapılan ısıtma işlemi ile referans numune basma dayanımı 85°C sıcaklıkta ısıtma işlemi gören numuneye göre ~3,4 kat yükselerek 103,06 MPa değerine ulaşmıştır. 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıtma işleminin ardından numunenin basma dayanımı 750 °C sıcaklıkta ısıtma işlemi gören numuneye nispeten az miktarda yükselmiş ve 106,03 MPa değerine ulaşmıştır. 1250 °C sıcaklıkta yapılan ısıtma işlemi ile numune basma dayanımı yeni bir sıçrayış göstererek 1000 °C sıcaklıkta ısıtma işlemi görmüş numuneye göre % 27 artış göstermiş ve 134,63 MPa değerine ulaşmıştır.

85 °C sıcaklıkta ısıtma işlemi görmüş %0,1 gliserin katkılı numunede aynı sıcaklıkta ısıtma işlemi gören referans numuneye göre daha düşük basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Artan gliserin katkısı ile numune basma dayanımları çalışılan katkı aralığı boyunca düşmüştür. Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıtma işlemlerinin ardından da gliserin katkılı numunelerde referans numuneye göre daha düşük basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. 750 °C sıcaklıkta yapılan ısıtma işleminin ardından referans numune basma dayanımında 85 °C sıcaklıkta ısıtma işlemi görmüş numuneye nispeten ~3,4 katlık bir gelişme gözlenmesine rağmen gliserin katkılı numunelerde bu artış daha düşük oranda gerçekleşmiştir. Bu durum 750–1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıtma işleminin ardından gliserin katkılı numunelerin referans numuneye nispeten oldukça

düşük basma dayanımına sahip olmasına neden olmuştur. Gliserinin basma dayanımı üzerindeki olumsuz etkisi tüm sıcaklıklar için çoğunlukla artan katkı oranı ile birlikte artmıştır.

Çizelge 7.5. Basma dayanımı (MPa) testi sonuçları (Değerlerin standart sapması \pm olarak ilave edilmiştir).

Katkı Türü	Katkı Miktarı (%)	Sıcaklık (°C)					
		85	250	500	750	1000	1250
Referans	-	30,41 $\pm 3,03$	31,68 $\pm 1,63$	31,26 $\pm 1,13$	103,06 $\pm 7,61$	106,03 $\pm 12,68$	134,63 $\pm 24,87$
Gliserin	0,1	30,08 $\pm 6,25$	29,17 $\pm 4,40$	31,16 $\pm 3,98$	70,38 $\pm 12,26$	84,3 $\pm 8,06$	-
	0,5	29,86 $\pm 11,51$	19,93 $\pm 2,78$	19,02 $\pm 4,60$	66,98 $\pm 6,60$	82,7 $\pm 5,75$	-
	1	26,14 $\pm 4,06$	18,17 $\pm 0,96$	15,73 $\pm 2,09$	57,13 $\pm 8,28$	76,95 $\pm 9,16$	-
	1,5	25,03 $\pm 5,27$	22,2 $\pm 2,27$	16,05 $\pm 0,30$	32,08 $\pm 3,72$	64,52 $\pm 2,12$	-
PEG	0,1	31,13 $\pm 7,19$	34,28 $\pm 2,74$	33,1 $\pm 3,02$	70,25 $\pm 9,01$	78,12 $\pm 7,06$	-
	0,5	37,65 $\pm 0,99$	44,82 $\pm 4,73$	43,36 $\pm 7,48$	81,25 $\pm 5,65$	88,3 $\pm 10,40$	-
	1	34,47 $\pm 4,77$	41,7 $\pm 5,24$	39,17 $\pm 2,53$	65,51 $\pm 1,58$	78,8 $\pm 7,96$	-
	1,5	35,68 $\pm 3,52$	42 $\pm 8,95$	38 $\pm 7,43$	56,12 $\pm 5,10$	66,72 $\pm 15,67$	-
PSS	0,625	31,98 $\pm 5,49$	32,01 $\pm 9,06$	30,27 $\pm 7,74$	103,8 $\pm 11,96$	108,1 $\pm 11,73$	-
	1,25	46,2 $\pm 2,15$	50,11 $\pm 4,24$	47,9 $\pm 1,79$	105,2 $\pm 8,50$	115,01 $\pm 8,67$	-
	2,5	36,02 ± 2	39,52 $\pm 4,59$	36,37 $\pm 0,31$	101,89 $\pm 13,13$	103,56 $\pm 5,58$	-
	5	25,44 $\pm 5,89$	27,19 $\pm 3,79$	30,11 $\pm 3,11$	81,21 $\pm 7,47$	93,29 $\pm 8,27$	-

85 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemin ardından %0,1 PEG katkılı numunede referans numuneye nispeten düşük bir miktar daha yüksek basma dayanımı elde edilmiştir. %0,5 PEG katkılı numunede referans numuneye nispeten ~% 24 basma dayanımı artışı ile 37,65 MPa basma dayanımına ulaşılmıştır. %1 ve %1,5 PEG katkısı ile referans numuneye nispeten daha yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmesine karşın % 0,5 PEG katkısı ile en yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. 250

°C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemin ardından PEG katkıli numunelerin tümünde referans numuneye göre daha yüksek basma dayanımı elde edilmiştir. 250 °C sıcaklıkta % 0,5 PEG katkıli numunede referans numuneye nispeten %41,4 daha yüksek basma dayanımı değeri elde edilmiştir. 500 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemin ardından tüm PEG katkıli numunelerde referans numuneden daha yüksek basma dayanımı elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemin ardından en yüksek basma dayanımı 85 °C ve 250 °C sıcaklıkta ısıl işlem uygulanan numunelere benzer olarak %0,5 PEG katkıli numunede elde edilmiştir. 750 °C ve 1000 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem ile PEG katkıli numunelerin tümünde referans numuneye nispeten oldukça düşük basma dayanımı değerleri elde edilmiştir.

PSS katkıli numuneler 85 °C sıcaklıktaki ısıl işlemin ardından %2,5 katkı oranına kadar referans numuneden daha yüksek basma dayanımı göstermiştir. En yüksek basma dayanımı %1,25 PSS tozu katkıli numunede elde edilmiştir. %5 PSS tozu katkıli numune ise referans numuneden daha düşük basma dayanımı göstermiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerin ardında %5 PSS tozu katkıli numune hariç tüm PSS tozu katkıli numunelerde referans numuneden daha yüksek ya da referans numuneye yakın değerlerde basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. %1,25 oranındaki PSS tozu katkıli numuneler uygulanan tüm ısıl işlemlerin ardında en yüksek basma dayanımına sahip numuneler olmuştur. %1,25 PSS tozu katkısı ile 85, 250, 500, 750 ve 1000 °C sıcaklıkları için aynı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş referans numunelere göre basma dayanımında sırasıyla %52, %58, %53 ve %8,4'lük kazanım gerçekleşmiştir.

7.3.2. Termal Küçülme Testi Sonuçları

Termal küçülme testi sonuçları Çizelge 7.6'da verilmiştir. 250 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemin ardından referans numunede %0,97'lik küçülme gerçekleşmiştir. 500 °C ve 750 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemlerin ardından numunede sırasıyla %1,22 ve 1,56 küçülme değeri kaydedilmiştir. 1250 °C sıcaklıkta ısıl işlem gören numunede termal küçülme değeri 1000 °C sıcaklıkta ısıl işlem gören numuneye göre %178 artarak % 4,56 değerine ulaşmıştır.

Gliserin katkılı numunelerde tüm sıcaklıklar için katkı oranından bağımsız olarak referans numuneden daha düşük termal küçülme değerleri elde edilmiştir. 250 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem sonrasında artan gliserin katkı oranı ile birlikte termal küçülmeler azalmıştır. 500 °C ve daha üzeri sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlemlerin ardında %1 oranına kadar termal küçülme miktarı artan gliserin katkısı ile beraber düşmeye devam etmiştir ancak %1,5 gliserin katkılı numunede %1 katkılı numuneye göre daha yüksek termal küçülme değerleri tespit edilmiştir.

Çizelge 7.6. Termal küçülme testi sonuçları (%).

Katkı Türü	Katkı Miktarı (%)	Sıcaklık (°C)				
		250	500	750	1000	1250
Referans	-	0,97	1,22	1,56	1,64	4,56
Gliserin	0,1	0,9	0,92	0,93	1,05	-
	0,5	0,74	0,86	0,91	0,96	-
	1	0,54	0,76	0,84	0,9	-
	1,5	0,55	0,99	1,2	1,236	-
PEG	0,1	0,96	1,2	1,44	1,46	-
	0,5	0,98	1,12	1,61	1,67	-
	1	0,9	1,04	1,11	1,14	-
	1,5	0,87	0,97	0,99	1,02	-
PSS	0,625	0,962	1,22	1,47	1,61	-
	1,25	0,938	1,20	1,45	1,50	-
	2,5	0,8434	1,09	1,58	1,75	-
	5	0,752	0,89	0,91	1,41	-

PEG katkılı numunelerde artan PEG katkı oranı ile birlikte termal küçülme değerleri tüm sıcaklıklar için azalma eğilimindedir. PEG katkısının termal küçülme değerlerindeki azalma etkisi gliserin katkısının etkisi kadar belirgin olmamıştır. PEG katkılı numunelerde tüm sıcaklıklar için %0,5 PEG katkılı numuneler hariç referans numuneden daha düşük termal küçülme değerleri tespit edilmiştir %0,5 PEG katkılı numunelerde ise 250 °C 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında referans numuneden daha yüksek termal küçülme değerleri tespit edilmiştir.

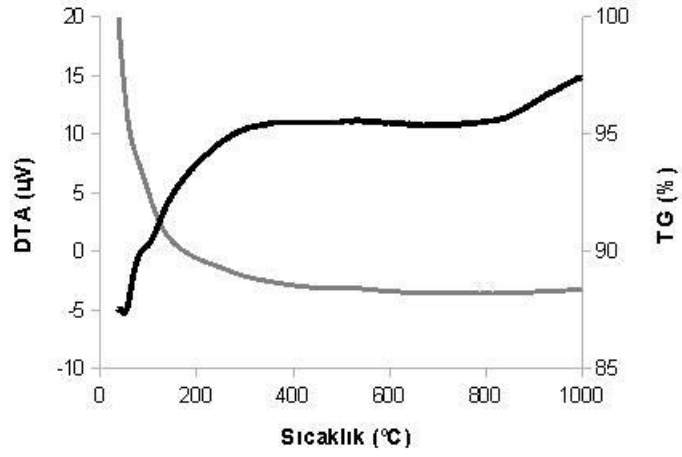
PSS tozu katkılı numunelerde 250 °C ve 500 °C sıcaklıklarda yapılan ısıl işlemlerin ardından referans numuneye aynı ya da daha düşük termal küçülme değerleri ölçülmüştür. Bu sıcaklıklarda artan PSS tozu katkı oranı ile birlikte termal küçülme değerleri düşmüştür. 750 °C ve 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemlerin ardından ise

%2,5 PSS tozu katkılı numunede referans numuneden daha yüksek termal küçülme değeri elde edilmiştir. Diğer numunelerde termal küçülme referans numuneden daha düşük olmuştur. % 5 PSS katkılı numunelerin termal küçülme değerlerinde 750 °C – 1000 °C sıcaklıkları arasında diğer numunelerden farklı olarak ani artış tespit edilmiştir.

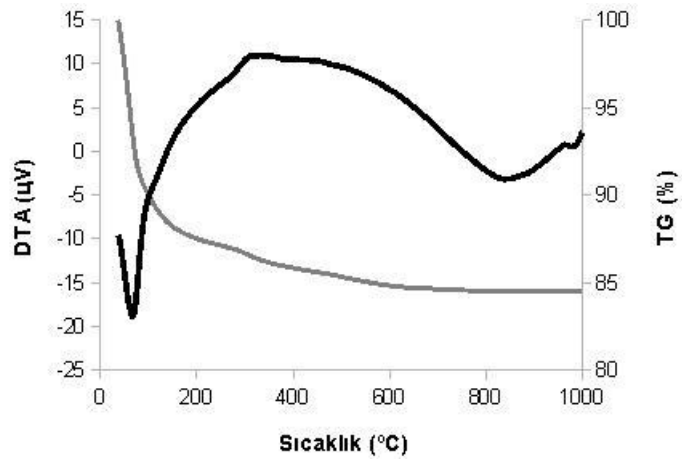
7.3.3. DTA-TG Analizi Sonuçları

Numunelere ait DTA-TG eğrileri Şekil 7.12’de verilmiştir. Referans numunede 100–200 °C sıcaklıkları arasında 2 adet zayıf endotermik pik gözlenmiştir. Referans numunede gözlenen endotermik pikler %1,5 gliserin katkısı ile beraber daha belirgin hale gelmiştir. %1,5 PEG katkılı numunede birbirini takip eden iki adet daha kuvvetli endotermik pik belirmiştir. 400 °C sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda ise tüm numunelerde belirgin bir termal etkinlik gözlenmemiştir.

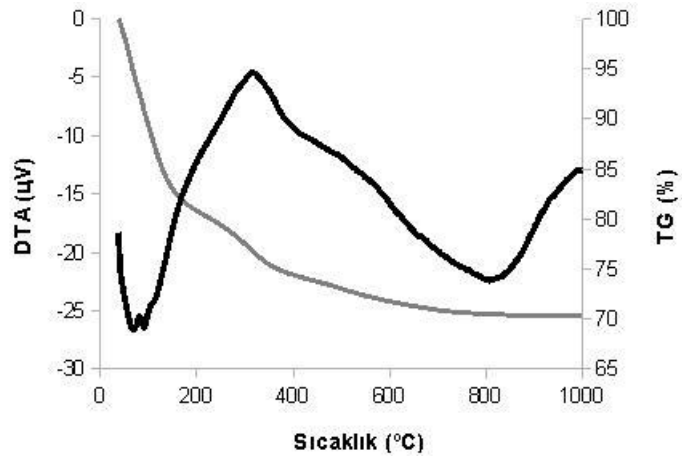
Numunelere ait TG eğrilerinden farklı sıcaklık aralıkları için tespit edilen kütle kayıpları Çizelge 7.7’de verilmiştir. 0–85 °C sıcaklıkta numunelerde meydana gelen kütle kaybı organik katkıları ile bir miktar yükselmekle birlikte birbirine yakın değerlerde gerçekleşmiştir. 85–150 °C aralığından referans ve gliserin katkılı numunede kütle kaybı sırasıyla %3,01 ve %2,63 olarak gerçekleşirken %1,5 PEG katkılı numunede kütle kaybı %8,88 değerinde olmuştur. 150–400 °C sıcaklık aralığında referans ve gliserin katkılı numunede sırasıyla %3,01 ve %2,63 kütle kaybı belirlenmiştir. %1,5 PEG katkılı numune bu sıcaklık aralığında da daha fazla kütle kaybı göstermiş, numuneden %8,56 kütle kaybı gerçekleşmiştir. Numunelerden 650 °C sıcaklık üzerinde belirgin bir kütle kaybı gerçekleşmemekle birlikte bu sıcaklık altında gliserin ve PEG katkılı numunelerden daha fazla kütle kaybının referans numuneye nispeten daha geniş sıcaklık aralığında gerçekleştiği belirlenmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 7.12. Numunelere ait DTA-TG eğrileri a) Katkısız referans numune, b) %1,5 Gliserin katkılı numune ve c) %1,5 PEG katkılı numune.

Çizelge 7.7. DTA-TG analizi ile numunelerde farklı sıcaklık aralıklarında gözlenen kütle kayıpları.

SICAKLIK ARALIĞI (°C)	% KÜTLE KAYBI		
	REFERANS	%1,5 GLİSERİN	%1,5 PEG
0-85	6,6	9,16	8,15
85-150	3,01	2,63	8,88
150-400	1,85	2,35	8,56
400-650	0,29	1,14	3,115
650-1000	0,10	0,21	0,99
Toplam	11,66	15,51	29,7

7.3.4. Termal Kütle Kaybı Testi Sonuçları

Termal kütle kaybı testi sonuçları Çizelge 7.8’de verilmiştir. Referans numunede 250 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem sonrasında %3,93 lük kütle kaybı gerçekleşmiştir. 500 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemin ardından termal kütle kaybı %5,99 değerine ulaşmıştır. 750 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile %6,97 değerine ulaşan kütle kaybınının 1250 °C sıcaklığına kadar kararlı olduğu söylenebilir.

Çizelge 7.8. Termal kütle kaybı testi sonuçları (%).

Katkı Türü	Katkı Miktarı (%)	Sıcaklık (°C)				
		250	500	750	1000	1250
Referans	-	3,93	5,99	6,97	6,98	6,98
Gliserin	0,1	3,58	4,99	5,54	5,69	
	0,5	3,5	5,07	6,48	6,65	
	1	3,27	5,14	6,65	6,89	
	1,5	3,59	5,7	7,29	7,4	
PEG	0,1	3,87	5,57	5,92	5,98	
	0,5	4,28	6	6,6	6,93	
	1	4,37	6,33	7,2	7,21	
	1,5	4,46	6,01	7,14	7,25	
PSS	0,625	3,225	4,83	5,669	5,707	
	1,25	3,63	5,06	6,315	6,599	
	2,5	3,735	5,1	5,7534	6,09	
	5	3,336	4,533	5,9	6,26	

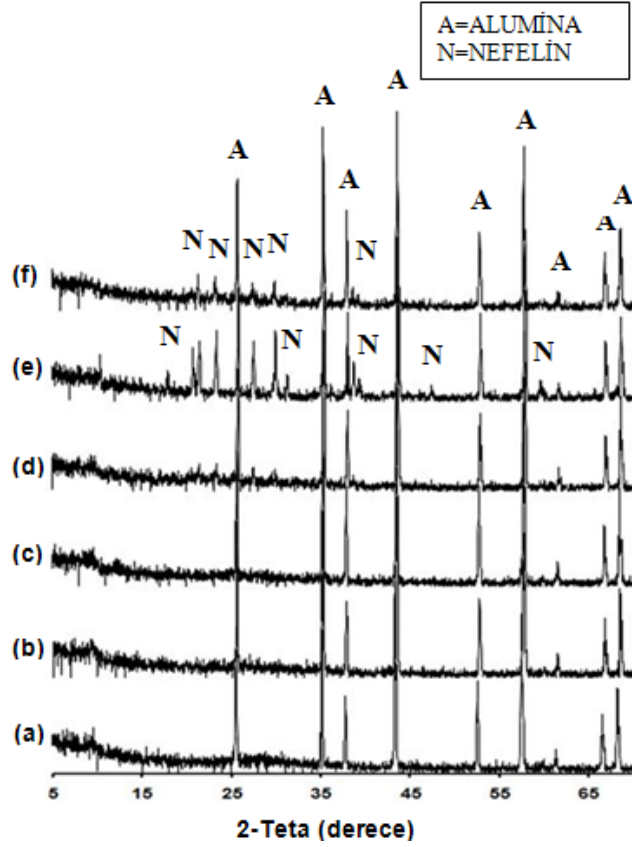
250 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemin ardından gliserin katkılı numunelerde referans numuneden daha düşük kütle kaybı tespit edilmiştir. %1,5 gliserin katkısına kadar artan katkı oranı ile birlikte kütle kaybı değeri azalmıştır. 500 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemin ardından da gliserin katkılı numuneler referans numuneden daha düşük

kütle kaybı göstermiştir. Artan gliserin katkısı ile beraber numunelerin kütle kaybı değerleri artmıştır. 750 °C ve 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemlerin ardından %1,5 gliserin katkılı numunede referans numuneden daha yüksek kütle kaybı gerçekleşmiştir. Diğer numunelerde ise kütle kaybı referans numuneden düşük olmuştur. Bu sıcaklıklarda da artan gliserin katkı oranı ile birlikte kütle kaybı değerleri de artmıştır. 250 °C ve 500 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemlerin ardından %0,1 PEG katkılı numune hariç diğer PEG katkılı numunelerde referans numuneye göre daha yüksek kütle kaybı değerleri tespit edilmiştir. Kütle kaybı artan PEG katkı oranı ile birlikte genel olarak artma eğilimindedir. Gliserin ve PSS tozu katkılı numunelerde kütle kaybı değerleri referans numuneye göre çoğunlukla düşük olmasına karşın %0,1 oranının üzerinde PEG katkılı numunelerde gözlenen kütle kaybı değerleri tüm sıcaklıklar için çoğunlukla referans numuneden yüksek olmuştur.

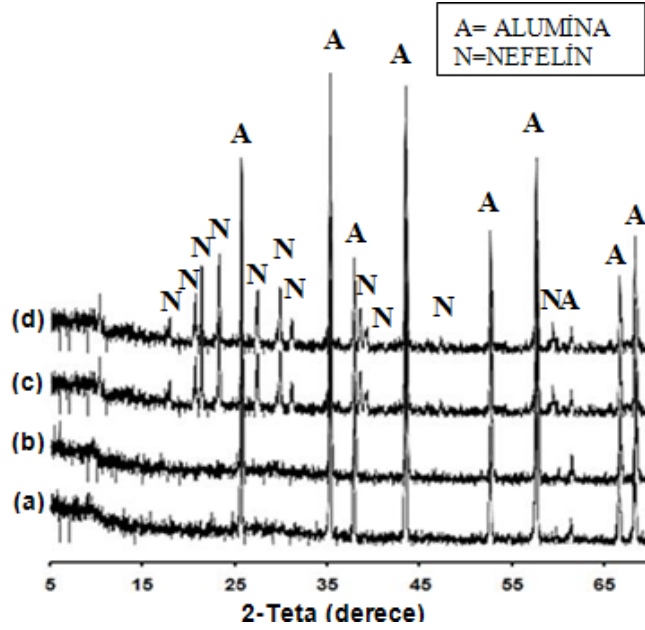
PSS tozu katkılı numunelerde tüm sıcaklıklar için referans numuneden daha düşük termal kütle kaybı gerçekleşmiştir. PSS tozu katkılı 250 °C ve 500 °C sıcaklıklarına maruz kalan numunelerde en yüksek kütle kaybı %2,5 PSS tozu katkılı numunede gözlenirken 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarına maruz kalan numunelerde en yüksek kütle kaybı %1,25 PSS tozu katkılı numunelerde gerçekleşmiştir.

7.3.5. XRD Analizi Sonuçları

Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan referans numuneye ait XRD paternleri Şekil 7.13'te verilmiştir. 85 °C sıcaklıkta ısıl işlem görmüş numunede amorf yapı ve alumina fazı tespit edilmiştir. 250 °C ve 500 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile referans numune faz yapısında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. 750 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem sonrasında numunede alumina piklerine ilaveten nefelin kristallerine ait pikler belirmeye başlamıştır. 1000 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem ile numunede kristallik oranı artarak nefelin-alumina cam seramik olarak adlandırılabilir bir faz yapısı gelişmiştir. 1250 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemin ardından nefelin kristallerine ait piklerin şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan gliserin ve PEG katkılı numunelerin XRD paterni Şekil 7.14'te verilmiştir. Numune faz gelişimlerinde referans numune faz gelişimlerinden bir farklılık gözlenmemiştir.

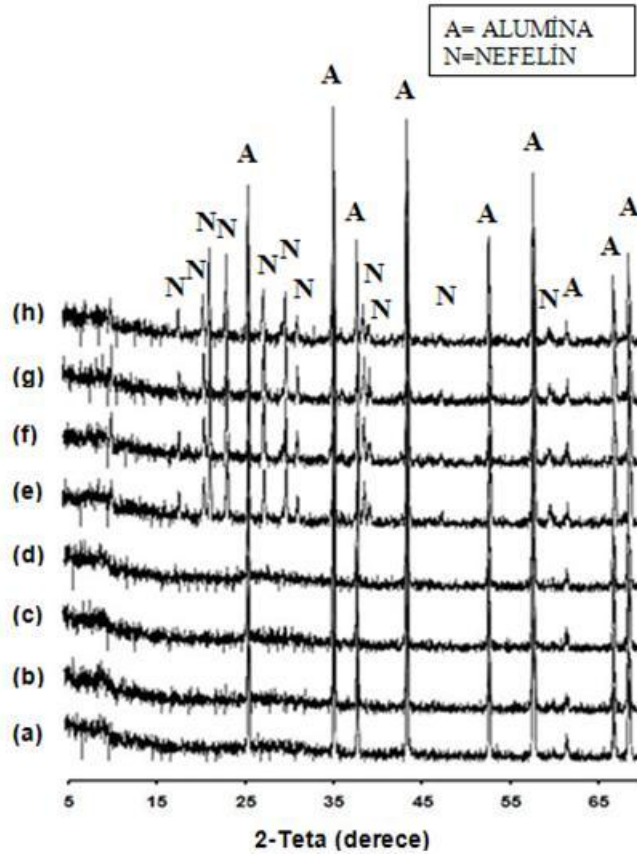


Şekil 7.13. Alumina dolgulu referans numunelere ait XRD paternleri a) 85 °C, b)250°C, c) 500 °C, d) 750 °C, e) 1000 °C ve f) 1250 °C.



Şekil 7.14. %1,5 Gliserin ve %1,5 PEG katkılı numunelerin XRD paterni a) Gliserin (85 °C), b) PEG (85 °C), c) Gliserin (1000 °C) ve d) PEG (1000 °C).

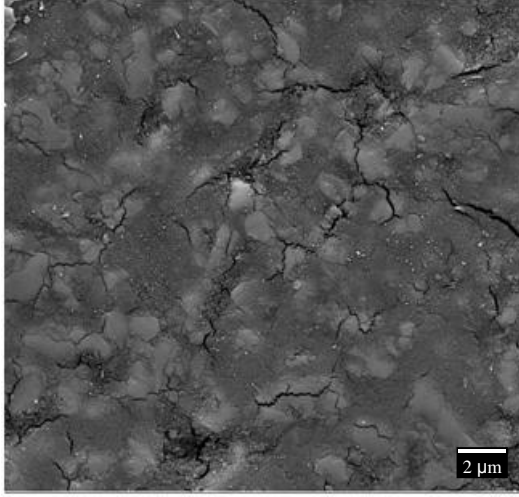
Şekil 7.15'te farklı oranlarda PSS tozu katkılı alumina dolgulu numunelerin XRD paternleri verilmiştir. 85 °C ve 1000 °C sıcaklığa maruz kalan PSS tozu katkılı numunelerde de her iki sıcaklık için de referans numuneye nispeten yeni bir faz oluşumu gözlenmemiştir.



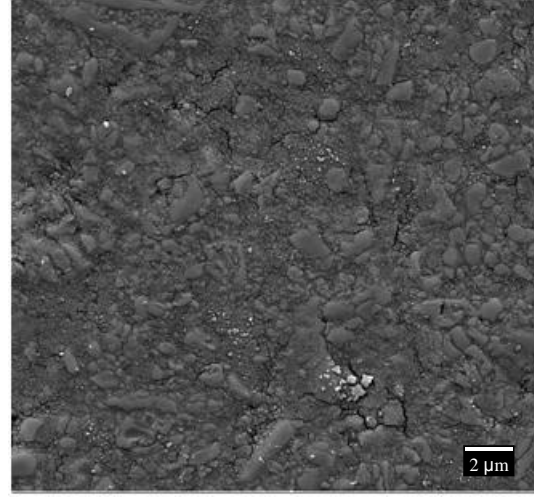
Şekil 7.15. Farklı oranlarda PSS tozu katkılı alumina dolgulu numunelerin XRD paternleri a) %0,625 (85 °C), b) %1,25 (85 °C), c) %2,5 (85 °C), d) %5 (85 °C), e) %0,625 (1000 °C), f) %1,25 (1000 °C), g) %2,5 (1000 °C) ve h) %5 (1000 °C).

7.3.6. SEM Analizi Sonuçları

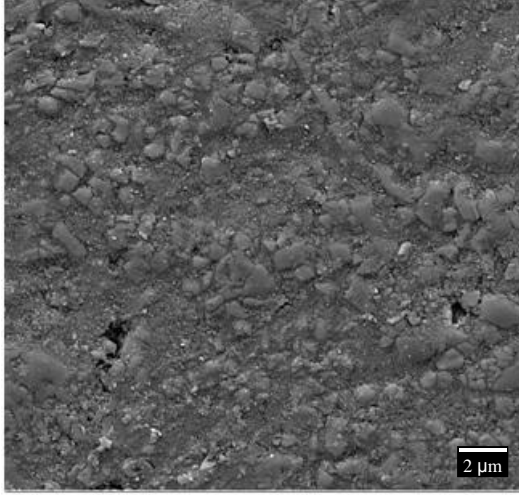
Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş alumina dolgulu referans numuneye ait SEM görüntüleri Şekil 7.16'da verilmiştir.



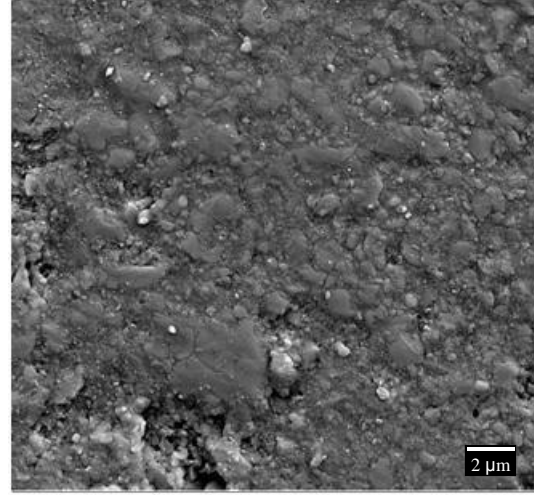
a) 85 °C



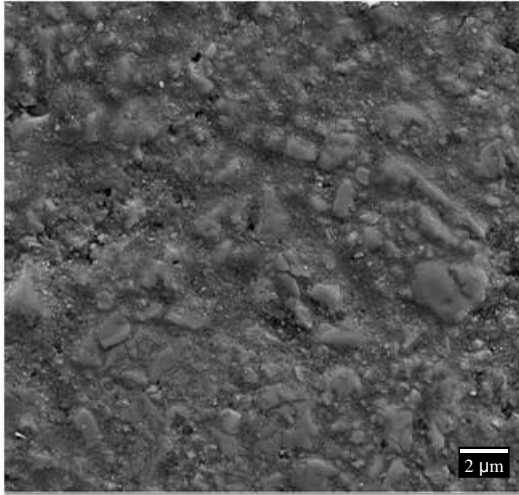
b) 250 °C



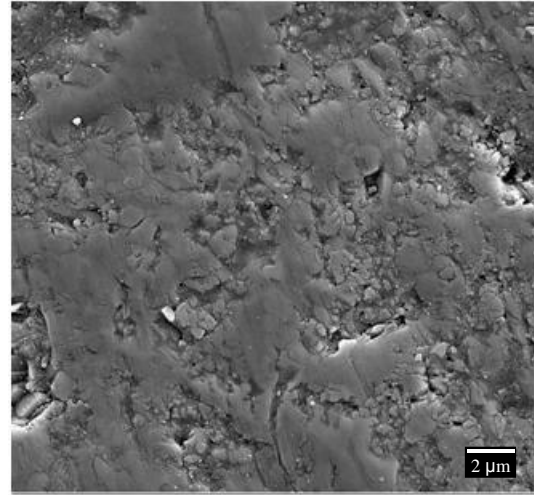
c) 500 °C



d) 750 °C



e) 1000 °C



f) 1250 °C

Şekil 7.16. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş alumina dolgulu referans numuneye ait SEM görüntüleri.

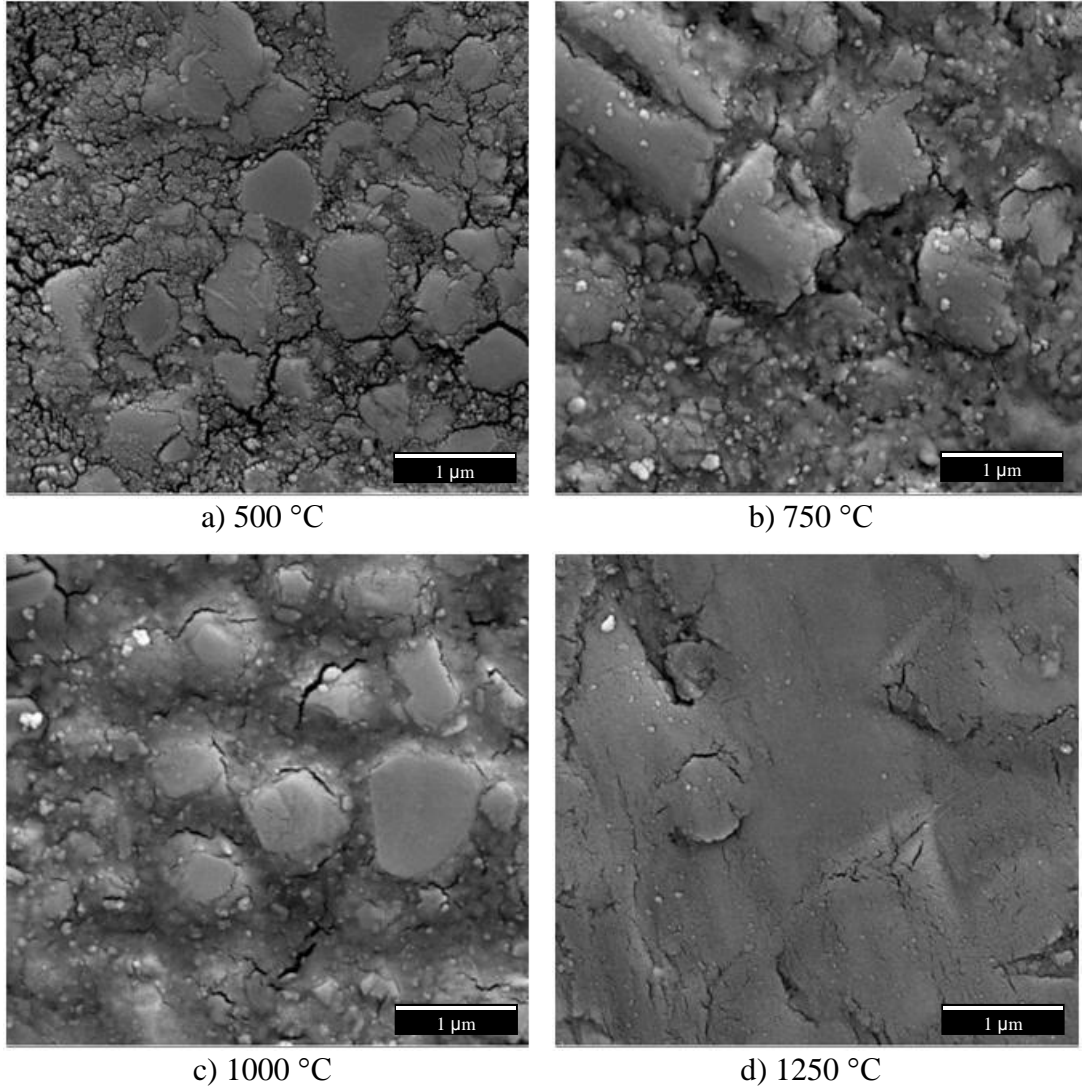
85 °C sıcaklığa maruz kalan referans numune mikroyapısında matrisi oluşturan jeopolimer faz ve matris içerisine dağılmış durumda bulunan alumina partikülleri net olarak gözlenmiştir. Numune mikroyapısında mikro çatlaklar tespit edilmiştir. Çatlaklar matriste de bulunmak üzere partiküller etrafında yoğunlaşmıştır.

250 °C ve 500 °C sıcaklıklarda referans numune mikroyapısı kompaktlaşma göstermiştir. Bu sıcaklıklarda numunelerde çatlakların genişliklerinin azaldığı gözlenmiştir.

750 °C sıcaklıkta numune mikroyapısında sinterlemenin başladığı matristeki artan yoğunlaşma ile gözlenmektedir. 1000 °C sıcaklıkta numune matrisinin yoğunlaşmasına devam ettiği mikro çatlakların ve boşlukların büyük ölçüde kapanmaya başlamasından gözlenebilmektedir. 1250 °C sıcaklığa maruz kalan numunede artan viskoz sinterleme nedeni ile matris tarafından sarılan alumina partiküllerini tespit etmek zorlaşmış ve daha yoğun bir mikroyapı elde edilmiştir.

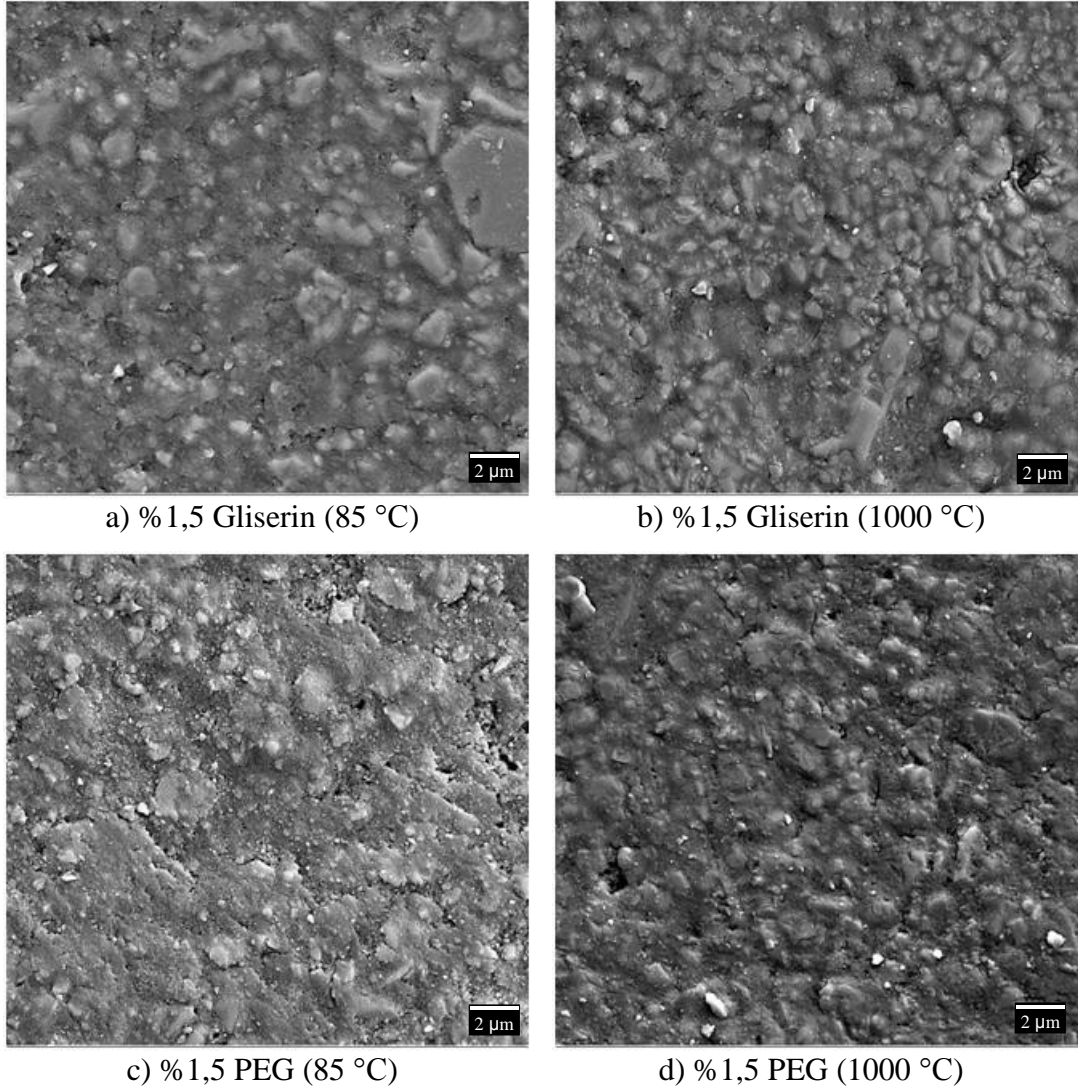
Şekil 7.17'de numunelerin 50000 X büyütmedeki SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerde 500 °C sıcaklıkta matristeki jeopolimer fazda gözlenen seyrek yapının 750 °C sıcaklıkta başlayan sinterlenme ile yoğunlaşmaya başladığı, 1000 °C sıcaklıkta sinterlenmenin daha da arttığı ve 1250 °C sıcaklıkta viskoz sinterlenme ile matristeki alumina partiküllerinin sıvı faz tarafından kaplandığı daha net olarak gözlenebilmektedir.

Farklı sıcaklıklarda ısı işlem görmüş %1,5 gliserin ve %1,5 PEG katkılı numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 7.18'de verilmiştir. 85 °C sıcaklığında ısı işlem gören %1,5 gliserin katkılı numunede referans numuneye nispeten daha homojen ve yoğun bir mikro yapı gözlenmiştir. Gliserin katkısı ile beraber referans numunede gözlenen mikro çatlakların belirgin olarak azaldığı gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklığa maruz kalan gliserin katkılı numunede aynı sıcaklığa maruz kalan referans numuneye benzer bir mikroyapı gözlenmiştir.



Şekil. 7.17. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş referans numuneye ait 50000 X büyütmedeki SEM görüntüleri.

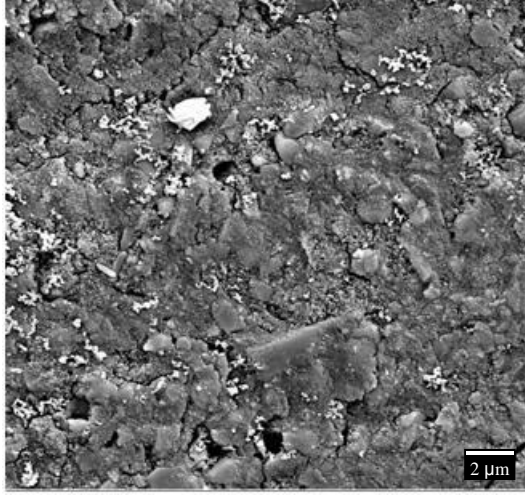
85 °C sıcaklığında ısıl işlem gören %1,5 PEG katkılı numunede referans ve %1,5 gliserin katkılı numuneye göre partiküllerin etrafını daha sıkı olarak saran bir jeopolimer matris fazı gözlenmiştir. Bu nedenle bu numune mikroyapısında alumina partikülleri matristen diğer numunelere göre daha zor ayırt edilebilmektedir. PEG katkısı ile de mikroyapıdaki çatlaklar referans numuneye nispeten azalmıştır. 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işleme maruz kalan PEG katkılı numune mikroyapısında aynı sıcaklığa maruz kalan referans numuneden belirgin bir farklılık gözlenmemiştir.



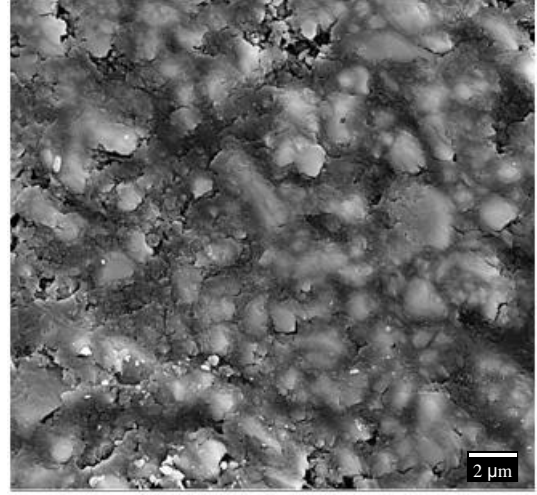
Şekil 7.18. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş gliserin ve PEG katkıli numunelere ait SEM görüntüleri.

Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş PSS tozu katkıli numunelere ait SEM görüntüleri Şekil 7.19'da verilmiştir. 85 °C sıcaklıkta ısıl işlem göre %0,625 PSS tozu katkıli numune mikroyapısında referans numuneye göre mikro çatlak sıklığının azaldığı ve daha fazla gözenekler içeren bir mikroyapı olduğu gözlenmiştir. %1,25 PSS tozu katkıli numune mikroyapısında %0,625 PSS katkıli numune mikroyapısına göre partiküller arasındaki boşlukların arttığı gözlenmiştir. %2,5 PSS katkıli numunede mikroyapıda daha iri boyutlu gözeneklerin olduğu gözlenmiştir. %5 PSS katkı oranına ulaşıldığında bu gözeneklerin daha fazla irileştiği ve matris fazın partiküllerin arasındaki boşlukları dolduramadığı net olarak görülebilmektedir.

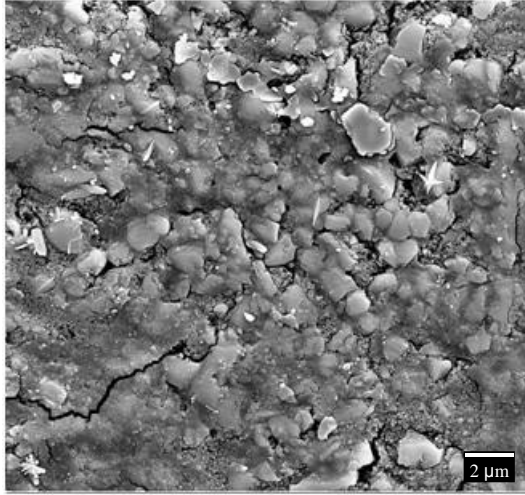
1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlemin ardından %0,625 ve %1,25 PSS tozu içeren numunelerin mikroyapısının sinterleme ile yoğunlaştığı ve gözenekleri önemli oranda kapandığı gözlenmiştir. %2,5 ve % 5 PSS tozu içeren numunelerde ise uygulanan ısıl işlem ile numune mikroyapısındaki gözeneklerin sinterlenme sürecinde kapanmadığı görülmektedir.



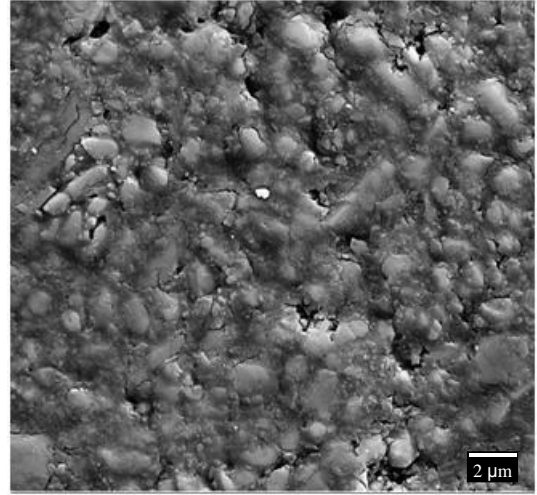
a) %0,625 PSS tozu (85 °C)



b) %0,625 PSS tozu (1000 °C)

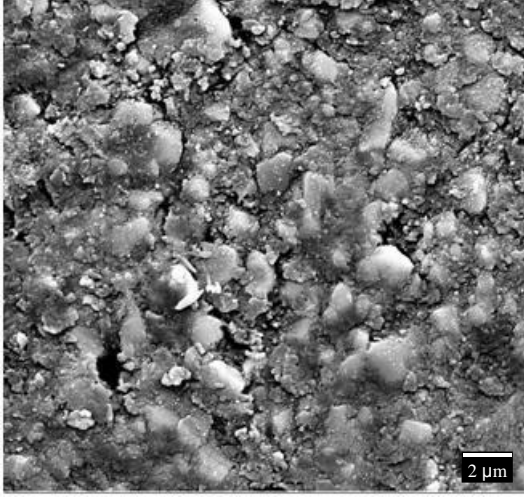


c) %1,25 PSS tozu (85 °C)

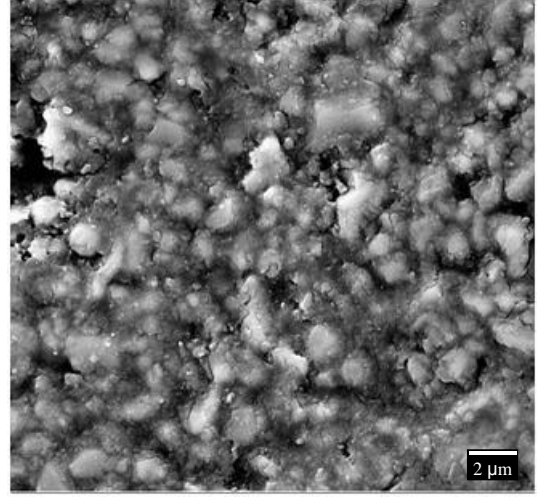


d) %1,25 PSS tozu (1000 °C)

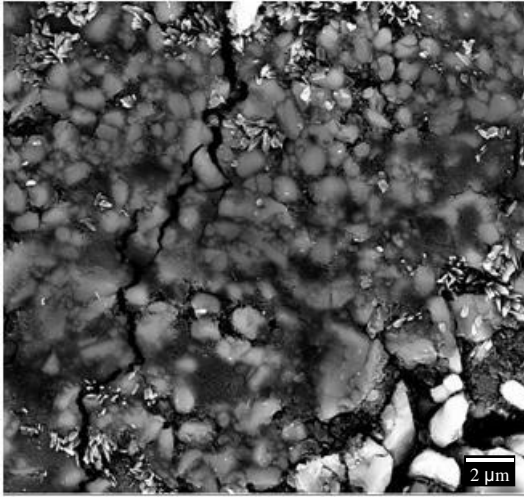
Şekil 7.19. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görmüş PSS tozu katkılı numunelere ait SEM görüntüleri.



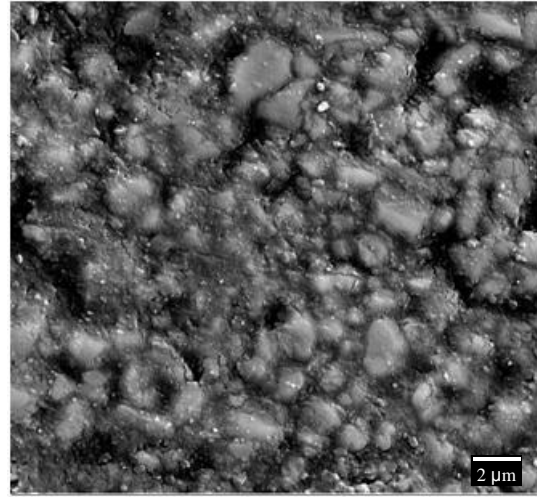
e) %2,5 PSS tozu (85 °C)



f) %2,5 PSS tozu (1000 °C)



g) %5 PSS tozu (85 °C)



h) %5 PSS tozu (1000 °C)

Şekil 7.19. (devam ediyor)

BÖLÜM 8

DENEYSEL SONUÇLARIN İRDELENMESİ

Dolgusuz olarak üretilen PSS tozu katkılı numunelerin ve alumina dolgulu olarak üretilen gliserin, PEG ve PSS tozu katkılı numunelerin deneysel sonuçları ayrı olarak irdelenmiştir.

8.1. DOLGUSUZ OLARAK ÜRETİLEN PSS TOZU KATKILI NUMUNELERİN DENEYSEL SONUÇLARININ İRDELENMESİ

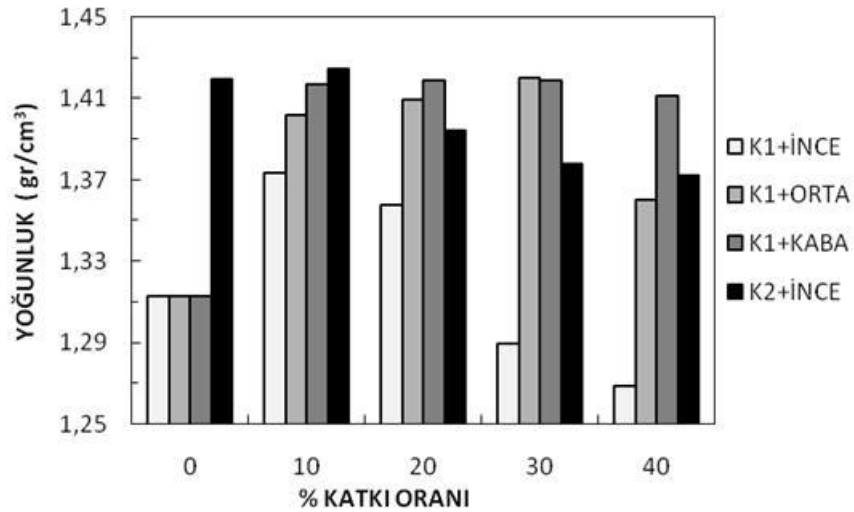
8.1.1. PSS Tozlarının Yoğunluğa Olan Etkisi

Şekil 8.1’de PSS tozu katkılı numunelerin yoğunluk grafiği verilmiştir. K2 kompozisyonuna sahip numunelerin yoğunluğu K1 kompozisyonuna sahip numunelere nispeten daha yüksek olarak tespit edilmiştir. K2 kodlu kompozisyona sahip numunede daha yüksek yoğunluk değerlerinin elde edilmesi bu numunede jeopolimerleşme dönüşümünün daha yüksek oranda gerçekleştiğine işaret etmektedir.

K1 kompozisyonunda Na/Al molar oranı jeopolimerler için teorik olan 1 değerinde iken K2 kompozisyonunda bu oran 1,2’dir. Bu çalışmada kullanılan kaolin cevheri yüksek saflık değerinde olduğundan jeopolimerleşme tepkimeleri için neredeyse tamamen aktif bir alumina silikat kaynağıdır. K2 kompozisyonuna sahip reçinelerdeki fazladan Na⁺ katyonlarının tepkimeler esnasında alkali fakirliği yaşanan bölgelerin oluşmasına izin vermeyerek bu numunelerde daha fazla jeopolimerleşme dönüşümü sağladığı ve yoğunluğu artırdığı düşünülmektedir.

Her iki reçine kompozisyonu ve katkılanan tüm toz boyutları için %10 toz katkılı numunelerde katkısız numunelere nispeten daha yüksek yoğunluk değerleri elde

edilmiştir. Jeopolimerlerin nano boyutlara kadar düşen sürekli gözeneklere sahip olduğu bilinmektedir [17,18]. Bu yapısı ile PSS tozları sıvı emme özelliğine sahiptir. PSS tozlarının su emen yapısı gereği ilave edildiği reçinedeki serbest çözeltiyi sürekli gözenek yapısına hapsedip katı bileşenleri birbirine yaklaştırmak suretiyle numunede yoğunluğu artan katkı oranı ile birlikte artırması beklenmektedir. Buna karşın numunelerde katılanan toz boyutları ile bağıntılı olarak ince tozlar için %10 orta ve kaba tozlar için %30 katkı oranında en yüksek yoğunluk değerleri elde edilmiştir. Pik yoğunluklarının elde edildiği değerlerden daha yüksek oranlarda katkılama ince ve orta toz katkılı numuneler için yoğunluğu düşürmüştür. Bu durumun reçine akışkanlığının hapsolan havayı uzaklaştırmak için yetersiz kalmasına neden olacak miktarda sıvının tozlarca emilmesi durumunda ortaya çıktığı düşünülmektedir.



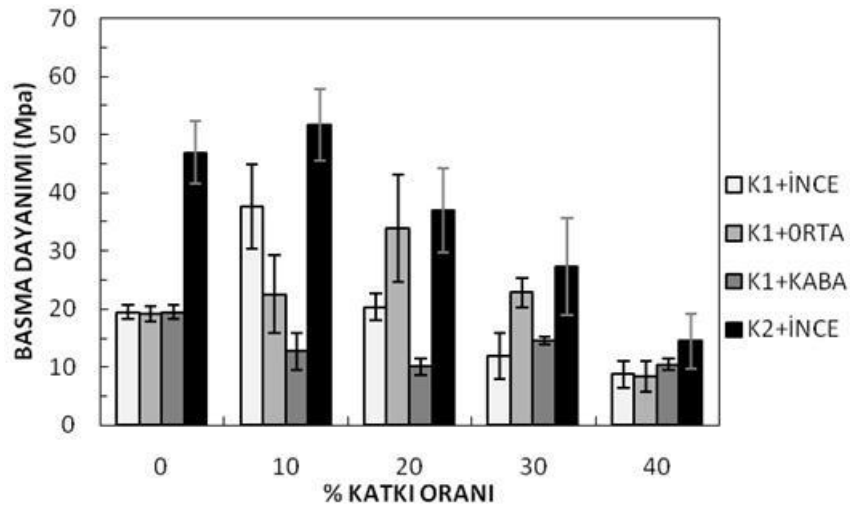
Şekil 8.1. PSS tozu katkılı numunelerin yoğunluk değerleri.

Katı partikül ve sıvı karışımlarında artan tane boyutu ve düşen katı oranı ile birlikte viskozite düşmektedir. Reçinenin viskozitesinin artan katkı tane boyutu ile düşmesinden dolayı yoğunluk değerlerinin ani olarak düşmesine neden olan katkı miktarının ince tozlar yerine orta boyutlu tozların katılanması durumunda %20 değerinden %40 değerine ötelenmesi, iri toz katkılı numunelerde çalışılan aralıkta keskin bir yoğunluk düşüşü gözlenmemesi ve yüksek oranda su içeren K2 kompozisyonuna sahip ince toz katkılı numunelerde K1 kompozisyonuna sahip ince toz katkılı numuneler kadar belirgin yoğunluk düşüşü gözlenmemesi numune

yoğunluk değerleri ve karışım viskozitesi arasındaki ilişkinin varlığını desteklemektedir.

8.1.2. PSS Tozlarının Basma Dayanımına Etkisi

PSS tozu katkıli numunelerin basma dayanımı değerleri Şekil 8.2’de verilmiştir. K2 kompozisyonuna sahip numunelerde K1 kompozisyonuna sahip numunelerden daha fazla jeopolimerleşme dönüşümü sağlandığı için daha yüksek basma dayanımının elde edildiği düşünülmektedir. Balczar vd. optimum basma dayanımını Na-Metakaolin esaslı jeopolimerlerde $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 2,9 olan numunede Na/Al oranı 1 değerinde iken, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3,6 olan numunede ise Na/Al oranı 1,2 değerinde iken elde etmişlerdir [108]. Çalışmalarında $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 3,6 ve Na/Al oranı 1 olan numunede basma dayanımı 17,5 MPa iken Na/Al oranı 1,2 oranına yükseldiğinde numunelerin basma dayanımı 30 MPa civarına yükselmiştir [108]. Bu çalışmada da $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oranı 4 olan numunelerde teorik Na/Al oranı üzerinde basma dayanımının oldukça gelişmesi, jeopolimer reçinelerinde basma dayanımı açısından optimum Na/Al oranının artan Si/Al oranı ile yükseldiğine işaret etmektedir.



Şekil 8.2. PSS tozu katkıli numunelerin basma dayanımı değerleri.

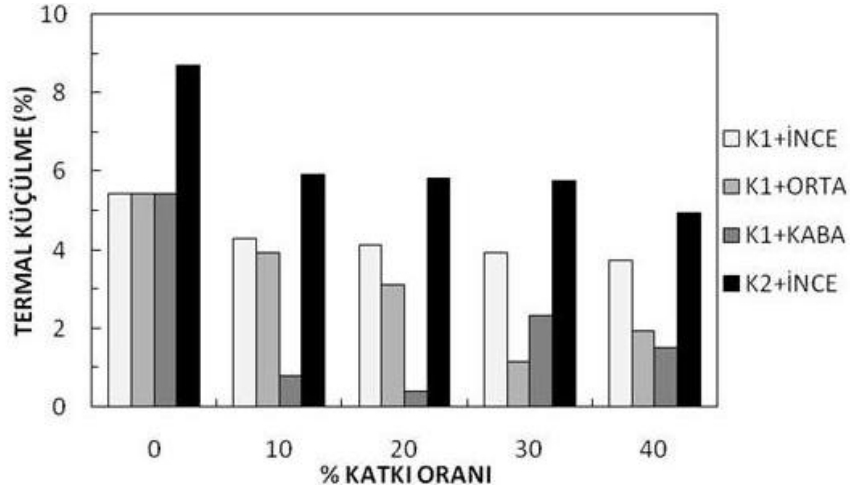
K1 kompozisyonunda üretilen numunelerde ince ve orta tozların katkısı ile sağlanan pik mukavemetleri sırasıyla %10 (37,64 MPa) ve %20 (33,93 MPa'dır) katkı oranlarında elde edilmiştir. Artan katkı oranı ile birlikte basma dayanımı değerleri her iki toz boyutu için düşmüştür. Kaba boyutlu toz katkılı numunelerin basma dayanımı katkısız K1 numunesine nispeten daha düşük ve artan katkı oranı ile birlikte sürekli düşme eğilimindedir. PSS tozlarının üretim sürecinde uygulanan ısıtma işlemi nedeniyle mikro çatlaklar içeren monolitik jeopolimer öğütme sürecinin doğası gereği sürekli en zayıf noktalarından parçalanarak toz haline gelmiştir. Kaba tozların mekanik özelliklerinin bilhassa ısıtma işlemi kaynaklı yapısal kusurları ince ve orta tozlara nispeten daha fazla içermesinden dolayı daha zayıf olduğu tahmin edilmektedir. Dolayısıyla kaba tozların ısıtma işlemi görmemiş matristen daha zayıf olan mekanik özelliklerinin katkısız numuneden daha yüksek basma dayanımına sahip kaba toz katkılı numunelerin üretimine imkan vermediği düşünülmektedir.

K2 kompozisyonuna sahip numuneler K1 kompozisyonuna sahip numunelere benzer olarak %10 ince toz katkısında en yüksek basma dayanımını göstermiş (51,65 MPa) ve artan katkı oranı ile basma dayanımları düşmüştür. PSS tozlarının pik mukavemetin sağlandığı katkı miktarlarında matristeki katı bileşenlerin arasında bulunan ve partiküllerin gevşek olarak bağlanmasına neden olan fazla aktivatör çözeltiyi gözenek yapısına hapsedip reçinedeki katı/sıvı oranını basma dayanımı açısından optimize ettiği düşünülmektedir. Daha yüksek katkı oranlarında reçinedeki yükselen viskozite nedeniyle daha fazla gözenek içeren kusurlu numunelerin meydana gelmesi basma dayanımını düşürmektedir.

Çözeltideki tepken maddelerin tozların sürekli gözenek yapısına hapsolüp difüzyon kabiliyetlerinin yetersizleşmesi durumunda da basma dayanımının düştüğü tahmin edilmektedir. K1 kompozisyonuna sahip orta boyutlu tozların katkılı olduğu numunelerde en yüksek yoğunluğun %30 katkı oranında elde edilmesine karşın en yüksek basma dayanımının %20 katkı oranında sağlanması ve K2 kompozisyonuna sahip numunelerde %30 ve %40 katkı oranlarında numune yoğunluklarında önemli bir değişim gerçekleşmemesine rağmen numune basma dayanımlarının ani olarak düşmesi bu öneriyi desteklemektedir.

8.1.3. PSS Tozlarının Termal Küçülmeye Etkisi

Numunelerin 400 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem sonrasındaki termal küçülme değerlerini gösteren grafik Şekil 8.3'te verilmiştir. K2 kompozisyonuna sahip olan katkısız numune, K1 kompozisyonuna sahip olan katkısız numuneden daha fazla termal küçülme göstermiştir. Bu sonuç jeopolimerlerde artan Na içeriği ile artan kuruma küçülmelerini rapor eden çalışmaların sonuçları ile örtüşmektedir [109]. Ayrıca Jeopolimerlerde bu sıcaklık aralığında gerçekleşen küçülmenin jeopolimerlerdeki gözenek yapısına hapsolan suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı bilinmektedir [17]. K2 kompozisyonuna sahip olan numunelerde daha yüksek oranda jeopolimerleşme dönüşümünün gerçekleşmesi bu numunelerde daha fazla sürekli nano gözenek oluşumuna neden olmuştur. Bu nedenle K2 kompozisyonuna sahip numunenin daha fazla boyutsal küçülme göstermesinin muhtemel bir diğer nedeni metakaolinin daha yüksek oranda jeopolimerleşme dönüşümü göstermesidir.



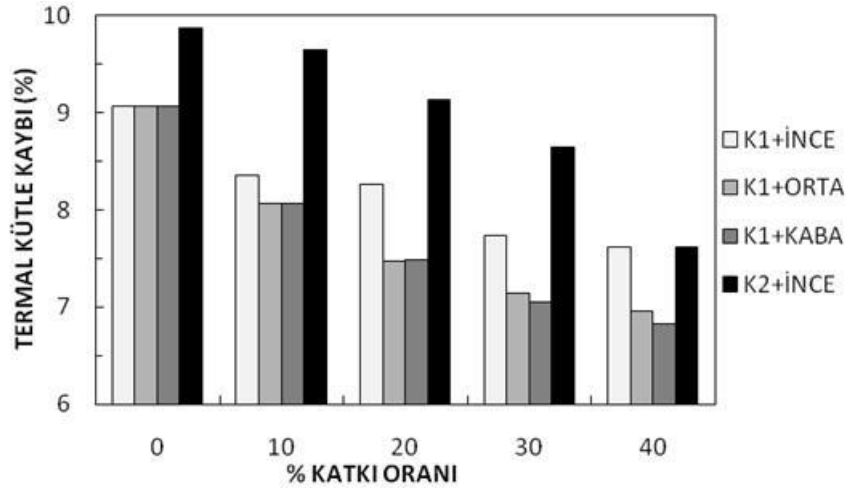
Şekil 8.3. PSS tozu katkılı numunelerin termal küçülme değerleri.

%10 toz katkı oranı ile birlikte tüm numunelerin termal küçülme değerleri düşmüştür. Kuenzel vd. Jeopolimerler yapılan düşük miktardaki kuvars kumu katkısının bile birbirini destekleyici şebeke oluşturarak termal küçülme miktarını önemli ölçüde azaltabildiğini rapor etmiştir [30]. Uygulanan ısıl işlem ile tersinmez olarak küçülerek boyutsal kararlılık kazanan PSS tozları inert dolgular ile benzer bir etki göstererek termal küçülme değerini azaltmıştır. Numunelerde artan katkı tane

boyutu ile birlikte termal küçülme değerleri azalmıştır. İri tanelerin birbiri ile temas eden ve boyutsal kararlılığı olan destekleyici bir şebekeyi ince taneli tozlara göre daha kolay oluşturduğundan dolayı bu etkinin gözlemlendiği düşünülmektedir. Artan katkı oranı ile birlikte ince boyutlu toz katkılı numunelerde sürekli olarak termal küçülme düşmüştür. Ancak orta ve kaba boyutlu toz katkılı numunelerde bu orantı gözlenmemiştir. Artan katkı tane boyutu ile beraber numunelerde toplam küçülmeyi maskeleyen bir etken olan aşırı çatlakların meydana gelmesinin gerçek küçülme değerlerinin ölçülmesine engel olması nedeni ile orantısız termal küçülme sonuçlarının elde edildiği düşünülmektedir.

8.1.4. PSS Tozlarının Termal Kütle Kaybına Olan Etkisi

Numunelere ait termal kütle kaybı grafiği Şekil 8.4'te verilmiştir. Jeopolimerler gözeneklerine hapsolan suyun miktarının yapıdaki Na^+ kationların miktarı ile orantılı olarak arttığı rapor edilmiştir [109]. K2 kompozisyonuna sahip numunelerin K1 kompozisyonuna sahip numuneden daha yüksek Na^+ kasyonu içermesi daha yüksek termal kütle kaybı gözlenmesine neden olmuştur.



Şekil 8.4. PSS tozu katkılı numunelerin termal kütle kaybı değerleri.

PSS tozları üretiminde uygulanan ısı işlem numunelerin tersinmez olarak susuzlaşmasına neden olduğu için artan PSS tozu katkı oranı ile birlikte her iki kompozisyonda üretilen numuneler için termal kütle kaybı değeri düşmüştür. Artan

tane boyutu ile birlikte numunelerde termal kütle kaybı değeri azalmıştır. Bu durumun PSS tozlarının tane boyutu küçüldükçe artan hidrofilik yüzey alanından dolayı daha fazla suyu yüzeylerinde film şeklinde tutmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

8.1.5. PSS Tozlarının Yapısal Bütünselliğe Olan Etkisi

Jeopolimer reçinelerdeki su oranının önemi ve PSS tozlarının su emen yapısı nedeni ile jeopolimerlere katkısı ile beraber numunelerde su oranı kaynaklı olumlu ya da olumsuz değişimlerin meydana gelmesi beklenen bir durumdur. Özellikle karışımların akış kabiliyetini yitirdiği PSS tozu katkı boyutu ve katkı oranlarında numunedeki katı bileşenlerin basınç uygulanmadan boşluksuz olarak yerleşmesi zorlaşmakta ya da imkansızlaşmaktadır. Bu açıdan bakılarak ısıtılma işlem öncesindeki yüzey görüntüleri incelendiğinde K1 kompozisyonu ile üretilen numunelerin ince tozların %10, orta boyutlu tozların ise %30 üzerinde katkılanmasını döküm yöntemi ile üretimlerde tolere edemediği net olarak gözlenebilmektedir. Daha yüksek su oranına sahip K2 kompozisyonu ile üretilen numunelere ince tozların %40 oranında katkılanması durumunda bile parlak ve kusursuz yüzeylerin elde edilmesi su oranı ve PSS tozu katkısı arasındaki kritik ilişkiyi ortaya koymaktadır.

Katkısız olarak üretilen her iki kompozisyonuna sahip numune de ısıtılma işlem sonrasında çatlamıştır. Bu çatlakların zeolitik ve yapısal suların uzaklaşması esnasında meydana gelen ve kurutma sürecinin doğası gereği malzemede oluşan nem gradyanından dolayı daha kuru ve daha yaş tabakalar arasındaki boyutsal farklılıklar nedeni ile ortaya çıkan iç gerilmelerden kaynaklandığı bilinmektedir [109]. Küçülme esnasında meydana gelen iç gerilmeler malzemenin eğme dayanımını geçtiği anda ilk çatlaklar oluşmaktadır. Boyutsal kararlılığı olan dolguların katkısı ile numunelerde termal küçülme oranının düşmesi kurutma esnasında tabakalar arasındaki boyutsal farklılıkları azaltarak numunelerin çatlamaya direncini geliştirmektedir.

K1 kompozisyonuna %10 oranında ince tozların katkısı ile çatlamaların miktarını azalırken orta ve kaba boyutlu tozların katkısı bütünselliği olumsuz etkilemiştir. K1 kompozisyonuna %10 üzerinde yapılan katkılama ile de toz boyutundan bağımsız

olarak çatlaksız numuneler elde edilememiştir. İnce tozlardan daha iri olan tozların yüksek tane boyutundan dolayı homojen dağılamadığı için çatlamalara karşı direnci artıramadığı düşünülmektedir. Ayrıca termal küçülmeye direnç gösteren daha büyük boyutları nedeni ile tozlar ve kuruma ile küçülen matris arasında meydana gelen yüksek gerilmelerin çatlak genişliği ve sıklığını artırdığı gözlenmiştir.

Katkısız olarak üretilen K2 numunesi 400 °C sıcaklıktaki ısıtma işlem sonrasında çatlamasına rağmen K2 kompozisyonuna ince tozların katkısı ile ısıtma işlem sonrasında çatlaksız numuneler elde edilmiştir. K2 kompozisyonu içeriğindeki yüksek su oranı nedeni ile ince toz katkılı kusursuz numunelerin üretimine imkan vermiş ve yüksek Na/Al oranı nedeni ile daha mukavemetli ürünler sunmuştur. Bu durum numunelerin çatlama karşı direncini artırdığından, K2 kompozisyonuna sahip numunelerin yapısal bütünselliğinin de K1 kompozisyonunda üretilen numunelerden daha gelişmiş olmasına neden olmuştur. K2 kompozisyonu sahip numunelere yapılan %10 PSS tozu katkısı ile %32,26 oranında azalan %termal küçülme oranı numunenin ısıtma işlem sonrasında çatlaksız olarak üretimine imkan vermiştir. Bununla birlikte bu numune çalışmada ulaşılan en yüksek basma dayanımına sahiptir.

C.Kuenzel vd. kuvars kumu katkısının yapısal bütünselliğe olan etkisini incelemek için kuvars kumu katkılı numunelere 110 °C sıcaklığında kurutma uygulamıştır [30]. Jeopolimerlerden zeolitik suların uzun süreler içerisinde oda sıcaklığında bile uzaklaşabildiği bilinmektedir [29,110]. Bu nedenle bu çalışmada jeopolimerden fiziksel ve zeolitik su çıkışlarının neredeyse tamamen gerçekleştiği 400 °C sıcaklığı, yapısal bütünsellik testi için tercih edilmiştir. K2 kompozisyonuna sahip ince toz katkılı numunelerin oda sıcaklığındaki servis şartlarında zamandan bağımsız olarak çatlamayacağı öngörülmektedir. İnert mineral dolgusuz olarak elde edilen bu ürünlerin dolgulu olarak üretilen jeopolimerlere nispeten düşük yoğunluğu, monofaz yapısı, daha kolay işlenebilmesi ve mineral dolgular nedeni ile estetik kaybı gerçekleşmemesi nedeni ile yanma ve korozyon dayanımı olan kaplamalarda, panellerde, inorganik matris kompozitlerde, sanatsal restorasyon ve dekorasyon alanlarında bunlarla birlikte metakaolin esaslı jeopolimerlerin gözenekli ve yüksek

kation değimi kapasitesinden faydalanılan atık yönetimi, optik ve biyolojik alandaki fonksiyonel uygulamalarında kullanım potansiyeli taşıdığı düşünölmektedir.

8.1.6. PSS Tozlarının Faz Yapısına Etkisi

Jeopolimerlerin amorf yapıya sahip olduğu net olarak bilinmektedir[1]. Liew vd. Su ile karıştırılarak kür edilen jeopolimer tozlarından elde edilen monolitlerin zeolitik fazlar içerdiğini rapor etmiştir [11,111]. Zeolitlerin sentez şartları jeopolimerlere benzemekle birlikte oldukça fazla oranda su içeren bir tepkime ortamı gerektirmektedir [17]. Bu çalışmada jeopolimerlere ilave edilen PSS tozları jeopolimerleşme tepkimeleri esnasında herhangi bir zeolitik fazın oluşmasına neden olmamıştır. Jeopolimerlerin sentezlendiği şartlarda alkali aktivatör çözeltisinin oluşturduğu ortam zeolitlerin oluşumu için uygun olmadığından PSS tozları katkısı ile monofaz ve amorf yapıya sahip PSS jeopolimerler elde edilmiştir. Bu durum PSS tozlarını jeopolimerlerin faz yapısında değişime neden olmayan geliştirici bir katkı haline getirmektedir.

8.1.7. PSS Tozlarının Bağ Yapısına Etkisi

Jeopolimer numunelere ve başlangıç malzemelerine ait FTIR analizi sonuçları literatürde jeopolimerler için daha önceden rapor edilen spektrumlar ile bire bir örtüşmektedir [11,111]. Bu örtüşme elde edilen ürünlerin mutlak jeopolimerler olduğunu göstermektedir. PSS tozlarının FTIR spektrumunda üretimlerinde uygulanan ısıl işlem ile gerçekleştirilen susuzlaştırma nedeni ile H₂O moleküllerine ait pikler kaybolmuş ya da belirgin olarak şiddetini kaybetmiştir. PSS tozları katkılı ve katkısız numune FTIR spektrumlarında belirgin bir farklılığının olmaması PSS tozlarının jeopolimer bağ yapısında da ciddi bir değişime neden olmadığını göstermektedir.

8.1.8. PSS Tozlarının Mikroyapıya Etkisi

Jeopolimer mikroyapılarının kür işlemi sonrasında mikro çatlaklar içerdiğini bilinmektedir [13]. Bu çalışmada üretilen katkısız jeopolimer numune mikro

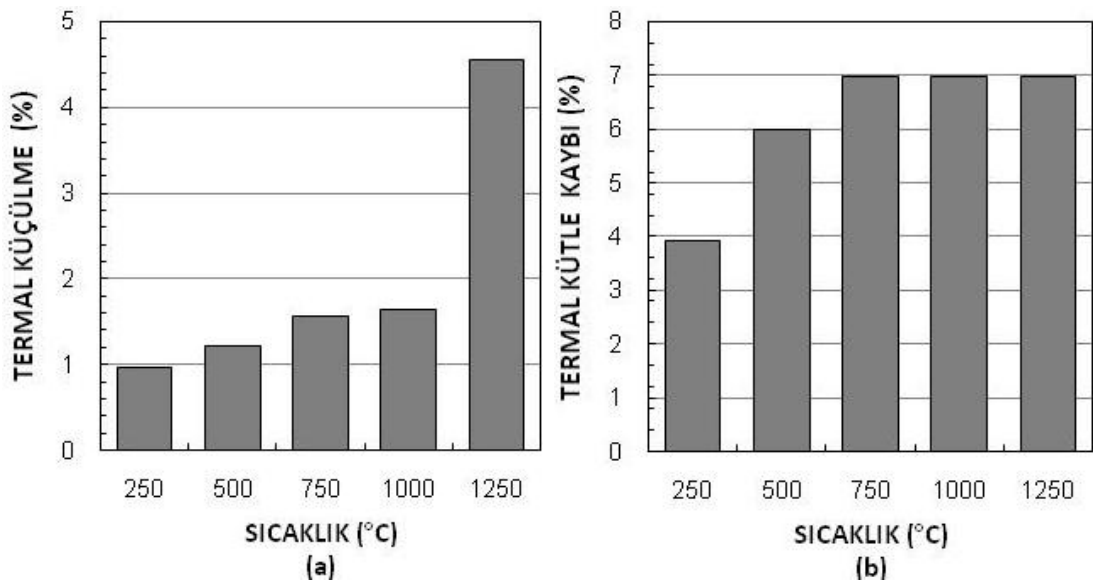
yapılarında da yoğun bir çatlak şebekesi tespit edilmiştir. Bu çatlakların kür esnasında jeopolimer misellerinin bağlanması esnasında meydana gelen kümelenmelerden veya kurutma esnasındaki gerilmelerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Steinerova vd. mikro yapıdaki çatlakların inert mineral dolgu katkısı ile azaldığını rapor etmiştir [13]. PSS tozlarının katkısı da benzer bir etki göstererek numune mikroyapılarında çatlakların miktarını ve genişliğini azaltmıştır. Jeopolimer içerisine ilave edilen PSS tozları numune mikro yapılarını daha homojen hale getirmiştir. 10000 X büyütmedeki SEM görüntülerinde K1 kodlu kompozisyonda üretilen jeopolimer mikroyapısında belirgin bir sıkılaşma gözlenmiştir. PSS tozlarının tepkimeler esnasında su emmesi nedeni ile etrafındaki katı bileşenleri kompaktlaştırdığı düşünülmektedir. K1 kodlu kompozisyonda üretilen numunelerde gözlenen bu kompaktlaşma etkisi daha yüksek su içeren K2 kodlu kompozisyonda üretilen numunelerde daha düşük olmuştur. Her iki kompozisyon için de PSS tozu katkısı ile mikroyapıda çatlakların azalması ve mikroyapının kompaktlaşması basma dayanımı değerlerine artış olarak yansımıştır. K1 kompozisyonuna sahip numunelere yapılan %10 PSS tozu katkısı ile katkısız numuneye nispeten ~%93 basma dayanımı artışı gerçekleşirken K2 kompozisyonuna yapılan aynı orandaki katkı ile ~%10 basma dayanımı kazanımı gerçekleşmiştir. Toz katkısı ile mikroyapılarda gözlenen kompaktlaşmanın K1 kodlu numunede daha fazla olması ve aynı zamanda basma dayanımının bu numunede daha yüksek oranda olması, PSS tozlarının basma dayanımını mikroyapıyı kompaktlaştırmanın etkisi ile gerçekleştirdiği önerisini desteklemektedir.

8.2. ALUMİNA DOLGULU OLARAK ÜRETİLEN NUMUNELERİN DENEYSEL SONUÇLARININ İRDELENMESİ

8.2.1. Alumina Dolgulu Olarak Üretilen Referans Numunenin Termal Gelişimi

Alumina dolgulu olarak üretilen referans numuneye ait termal küçülme ve termal kütle kaybı değerleri sırasıyla Şekil 8.5a ve Şekil 8.5b'de verilmiştir. Numunede 250 °C sıcaklıkta %0,97 boyutsal küçülme gerçekleşmiştir. Bu esnada malzeme % 3,93 oranında kütle kaybetmiştir. Kürlenmiş numuneler içerisindeki fiziksel suyun ısı işlemler esnasındaki hızlı çıkışından dolayı numunelerin hasara uğramaması için ön

kurutma yapılması gerekmektedir [112]. Bu çalışmada ısıl işlemler öncesinde 85 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen kurutma ile numunelerdeki fiziksel suyun hemen hemen uzaklaştığı varsayılabilmesi için 250 °C sıcaklığa maruz kalan numunedeki kütle kaybının büyük oranda jeopolimer içerisindeki nano gözeneklerde bulunan zeolitik sudan kaynaklandığı söylenebilir [17]. 500 °C sıcaklığa maruz kalan numunedeki termal küçülme miktarı %1,22 değerine ulaşmıştır. Bu sıcaklıkta kaydedilen %5,99 oranındaki kütle kaybı jeopolimerdeki zeolitik suyunun çıkışına ilaveten jeopolimer yapısındaki tepkimeye girmeden yapıda kalan OH⁻ molekülerinin dehidroksilasyonundan kaynaklanmaktadır [17]. 750 °C sıcaklığında malzemede küçülme bir miktar daha artarak %1,56 değerine ulaşmıştır. 500–750 °C sıcaklıkları aralığında devam eden dehidroksilasyon nedeni ile kütle kaybı %6,97 değerine ulaşmıştır [17]. Jeopolimerlerde sinterlenmenin 700 °C civarında başladığı daha önceki çalışmalardan bilinmektedir [24]. 750 °C sıcaklığında ısıl işlem görmüş numunede kaydedilen termal küçülme değerine dehidroksilasyona ilave olarak sinterlenme kaynaklı densifikasyonun da etkisi bulunmaktadır. 750–1000 °C aralığında numunedeki kütle kararlı olmasına karşın, 1000 °C sıcaklığa maruz kalan numunede termal küçülme bir miktar artarak %1,64 değerine ulaşmıştır. Kütle kaybı olmadan meydana gelen bu küçülme Na-jeopolimerler için daha önceki çalışmalarda karakteristik olarak rapor edilen yoğunlaşmanın ve sinterlemenin bu numunelerde de başladığına işaret etmektedir [24].



Şekil 8.5. Alumina dolgulu referans numunenin termal gelişimi a) Termal küçülme ve b) Termal kütle kaybı grafiği.

Kuenzel vd. bu çalışma ile benzer kompozisyondaki reçine ile ürettikleri ve bu çalışmada ilave edilen alumina tozu ile aynı miktarda silika kumu içeren numunelerden elde ettikleri termal küçülme değerleri, viskoz sinterlemenin başladığı sıcaklıklara kadar bu çalışma ile paralellik göstermektedir [3]. Bu durum silis kumu ve alumina tozu katkısının jeopolimerlerde nispeten düşük sıcaklıklarda meydana gelen su çıkışa kaynaklı küçülmeleri aynı mekanizma ile azalttığına işaret etmektedir. Kuenzel vd. elde ettiği numunelerde 750–1000 °C sıcaklıkları arasında sinterleme nedeni ile yüksek oranda termal küçülme gerçekleştiğini ve 1000 °C sıcaklığında termal küçülmenin ~%5,5-6,5 oranlarına ulaştığını rapor etmiştir [3]. Bu çalışmadaki numunelerde termal küçülme miktarının 750–1000 °C sıcaklıkları arasında kararlı olması aynı katkı oranındaki ince alumina tozlarının kuvarsit tozlarına göre numunede meydana gelen yoğunlaşmaya daha fazla direnç gösterebildiğine işaret etmektedir.

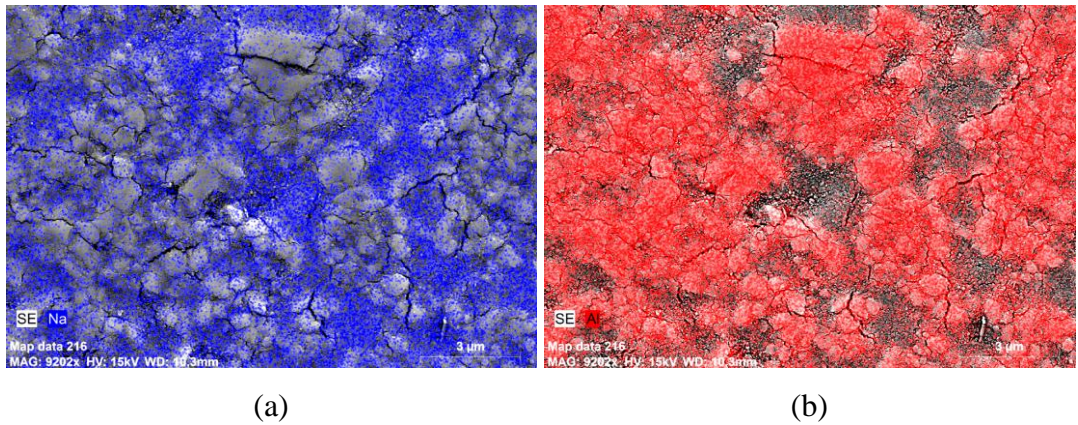
1000–1250 °C sıcaklıkları aralığında numunede herhangi bir kütle değişimi kaydedilmemesine rağmen termal küçülme oranı 4,56 değerine yükselmiştir. 1250 °C sıcaklıktaki ısıl işlem sonrasında küçülme miktarında gözlenen bu hızlı artış numunede viskoz sinterlemenin etkin olmaya başladığını göstermektedir. Bu sonuçlar jeopolimerlerde dolgu olarak yüksek oranda kuvarsit kullanılması durumunda 750–1000 °C sıcaklıkları aralığında gözlenen viskoz sinterlemenin alumina tozu kullanılması durumunda 1000–1250 °C sıcaklıkları arasına ötelendiğini göstermektedir. Bu ötelenme jeopolimerlerin alüminyum ve alaşımlarının döküm süreçlerinde kalıp olarak ya da refrakter olarak kullanımı gibi çeşitli uygulamalar için önem taşımaktadır.

DTA-TG analizlerinde referans numunede zayıf olarak gözlenen iki endotermik pik ile toplamda %11,75 kütle kaybı gerçekleşmiştir. Termal kütle kaybı testi sonuçları 1250 °C sıcaklığında uygulanan ısıl işlemde sonra numunelerde %6,98 kütle kaybı gerçekleştiğini göstermektedir. DTA-TG testleri oda sıcaklığında kurutulmuş numuneler üzerinde yapılmışken, termal küçülme testleri 85 °C sıcaklıkta kurutulmuş numuneler üzerinde yapılmıştır. 85 °C sıcaklıkta yapılan 24 saatlik kurutma ile oda sıcaklığında kurutulmuş numunelerden %4,77 oranında daha fazla suyun yapıdan uzaklaştığı termal kütle kaybı testi sonuçları ve DTA-TG sonuçları beraber ele

alındığında söylenebilir. DTA-TG testi ve termal kütle kaybı testi için uygulanan ısı işlem farklılıkları ve numunelerin şekilsel parametrelerin farklılığı nedeni ile numunelerden kütle kaybı her iki test için farklı kinetikte gerçekleşmiştir. Her iki test de 750 °C sıcaklıkta yapılan ısı işlemin ardından saf jeopolimerler için rapor edilen çalışmalara benzer olarak alumina dolgulu numunelerin de kütleli kararlılık kazanabileceğini göstermektedir [24].

Na-Metakaolin esaslı jeopolimerlere nispeten daha yüksek yoğunlaşma sıcaklığına sahip olduğundan dolayı refrakter jeopolimerlerin üretiminde genellikle K-Metakaolin esaslı jeopolimerler tercih edilir [16,17,24]. Daha düşük yoğunlaşma sıcaklığına rağmen bu çalışmada tercih edilen kompozisyona sahip olan Na-metakaolin esaslı jeopolimere rapor edilenlerden daha yüksek oranda ince alumina tozu katkısı ile çeşitli tipteki jeopolimerler için rapor edilenlerden daha fazla boyutsal karlılığı olan numuneler elde edilebilmiştir [3,9,16].

Şekil 8.6'da alumina dolgulu referans numunenin EDS haritaları verilmiştir. EDS analizleri alkali-silikat sisteminde ergitici etkisi olan ve jeopolimer fazda bulunan Na'un jeopolimer matriste yoğunlaştığını göstermektedir (Şekil 8.6a).



Şekil 8.6. Alumina dolgulu referans numunenin EDS haritaları a) Na atomları, b) Al atomları.

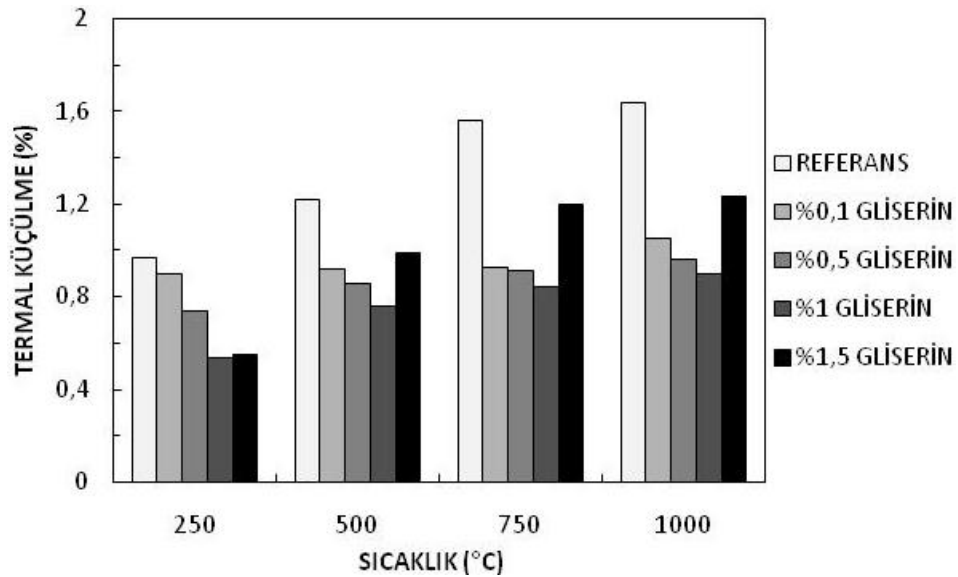
Alumina tozları alkali-silikat ikili sistemi üzerinde refrakterik bir etkiye sahiptir [16]. EDS haritalarında yüksek orandaki alumina tozlarının jeopolimer matrisi etrafını saran refrakterik bir şebeke oluşturduğu gözlenebilmektedir(Şekil 8.6b). Yüksek

katkı oranındaki ince alumina tozları jeopolimerde sodyumca zengin matris ve alumina tozları ara yüzeyinin miktarını artırmıştır. Bu durum nedeni ile bu çalışmada üretilen numunelerin bünyelerinde yüksek sıcaklıklardaki sıvı faz oluşumu alumina ile matrisin daha fazla temas yüzeyi nedeni ile daha etkin olarak durdurulduğundan viskoz sinterleme kaynaklı deformasyonlar da azalmıştır. Bu çıkarım alumina katkısının jeopolimer boyutsal kararlılığına olan olumlu etkisini rapor eden ve daha düşük alumina tozu içeriğine sahip jeopolimerler üzerine yapılan çalışmalar ile örtüşmektedir [9,16,83]. Bununla birlikte Duxson Si/Al oranı 1,9 olan saf Na-metakaolin esaslı jeopolimer sisteminde viskoz sinterleme bölgesini içerisine alan 800–1000 °C sıcaklıkları arasında düşük miktarda ve muhtemelen kristallenme kaynaklı olan bir miktar termal genişleme tespit etmiştir [113]. Bu genişlemeler K-metakaolin esaslı jeopolimerlerde gözlenmemiştir [113]. Bu çalışmada Na-Metakaolin esaslı jeopolimerde alumina tozu katkısının sıvı faz gelişimini bastırması mekanizması ile elde edilen termal küçülmelere karşı olan dirence Duxson'un bahsettiği boyutsal genişlemelerin düşük oranda da olsa olumlu bir katkı sağlamış olabileceği düşünülmektedir [113].

8.2.2. Gliserin Katkısının Numunelerin Termal Gelişime Etkisi

Gliserin katkılı numunelerin termal küçülme grafiği Şekil 8.7'de verilmiştir. Gliserin katkısı ile termal küçülme değerleri genel olarak tüm sıcaklıklar için %1,5 katkı oranına kadar artan katkı oranı ile birlikte azalma eğilimindedir. Jeopolimerlerde 750 °C sıcaklık altında meydana gelen küçülmeler fiziksel ve yapısal suların jeopolimerden uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır [17]. Gliserin katkısının jeopolimer malzemelerde kurutma çatlaklarını azalttığı önceki çalışmalarda rapor edilmiştir [23,105]. Kurutma çatlaklarının oluşumu jeopolimerlerin termal küçülme oranı ile doğrudan ilişkilidir. Daha yüksek termal küçülme oranları malzemede daha yüksek iç gerilmeye neden olarak kurutma hassasiyetini artırmaktadır [109,110]. Gliserinin bu olumlu etkisinin jeopolimerde termal küçülme değerlerini düşürdüğünden dolayı kaynaklandığı bu çalışmada elde edilen sonuçlardan anlaşılabilir.

Gliserin katkısının yağlayıcı etkisinden dolayı katı tanelerin daha sıkı paketlenmesine neden olarak daha az boşluk içeren bir yapının kür işlemi öncesinde elde edilmesine imkan sağlayabildiği düşünülmektedir. Organik katkıların jeopolimerlerde gözenek çaplarını düşürebildiği daha önceki çalışmalarda da rapor edilmiştir [114]. Birbirine daha yakın olarak istiflenen katı tepkenlerin daha az boşluklu bir yapı oluşturmasının numunelerin daha az termal küçülme göstermesine neden olduğu düşünülmektedir. %1,5 gliserin katkılı numunelerde ise numunede sıkı paketlenmeden dolayı elde edilen termal küçülme değeri azalmasının etkisinin numunede yüksek oranda bulunan gliserinin buharlaşması ve uzaklaşması nedeni ile perdelendiği düşünülmektedir. Bu nedenle %1,5 gliserin katkılı numunede termal küçülme değerleri %1 gliserin katkılı numunelerden daha yüksek olarak tespit edilmiştir.

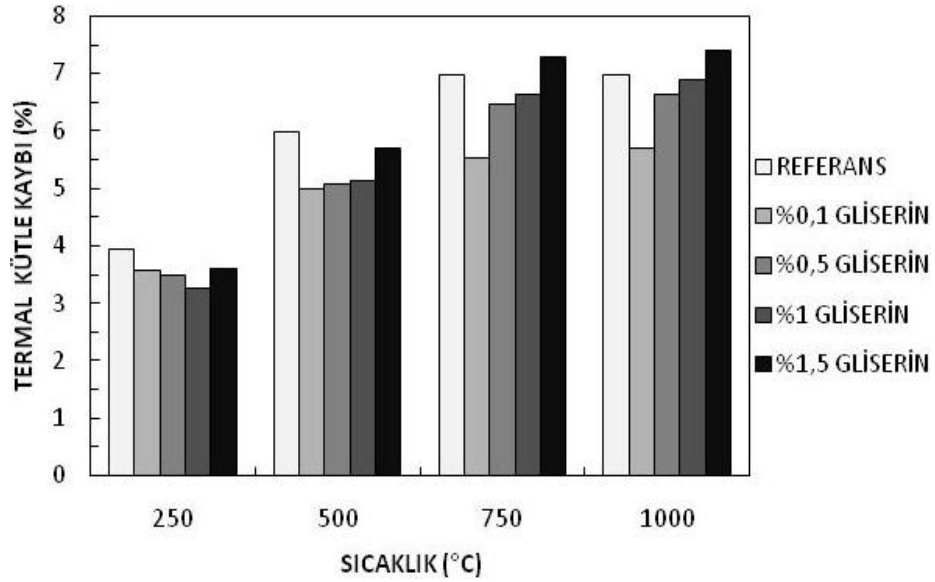


Şekil 8.7. Gliserin katkılı numunelerin termal küçülme değerleri.

Şekil 8.8’de gliserin katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği verilmiştir. Gliserin katkılı numuneler %1,5 katkı oranı hariç tüm numunelerde sıcaklıktan bağımsız olarak referans numuneden daha az termal kütle kaybı göstermiştir. Bu durum gliserin katkısının numunelerin daha sıkı paketlenmesini sağlayarak gözenek yapısına hapsolmuş daha az su içermesine neden olduğunu desteklemektedir.

Mesgar eşit miktarda jeopolimer reçine ve gliserol karışımından meydana gelen kompozit üzerine yaptığı çalışmada da gliserin katkısının jeopolimerde fiziksel ve

zeolitik su çıkışlarının gerçekleştiği sıcaklıklarda termal kütle kaybını belirgin olarak azalttığını tespit etmiştir [105]. Mesgar gliserolün buharlaşma sıcaklığının 290 °C olmasına karşın jeopolimer-gliserol kompozitlerden muhtemelen kimyasal olarak bağlanması nedeni ile 400 °C sıcaklık civarında uzaklaşmaya başladığını rapor etmiştir [105]. 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında yapılan ısı işlemin ardından yapıdan tamamen uzaklaştığı varsayılabilceği için artan gliserin katkısı ile beraber gerçekleşen termal kütle kayıplarında artışlar meydana geldiği düşünülmektedir. Ancak gliserin katkısı aynı zamanda numunelerdeki zeolitik ve yapısal su içeriğini de azalttığı için sadece %1,5 gliserin katkılı numunede referans numuneden daha yüksek kütle kaybı ölçülmüştür.



Şekil 8.8. Gliserin katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği.

DTA-TG analizlerinde referans numunede zayıf olarak gözlenen 2 endotermik pik %1,5 gliserin katkısı ile daha belirgin hale gelmiştir. Piklerin kuvvetindeki bu artış jeopolimerden oda sıcaklığında yapılan kurutma ile referans numuneden daha az miktarda suyun uzaklaşabildiğini göstermektedir. %1,5 Gliserin katkılı numune TG analizinde toplamda %15,51 oranında kütle kaybı gerçekleşmiştir. Termal kütle kaybı testinde ise 1000 °C sıcaklık sonrasında %7,4 oranında kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu sonuç 85 °C sıcaklıkta yapılan 24 saatlik kurutma ile %1,5 gliserin katkılı numunedeki suyun %8,11'inin yapıdan uzaklaştığını göstermektedir. Bununla birlikte bu sonuçlar %1,5 gliserin katkılı numunenin referans numuneden

%3,34 civarında daha fazla suyu oda sıcaklığında buharlaşmadan tuttuğunu göstermektedir.

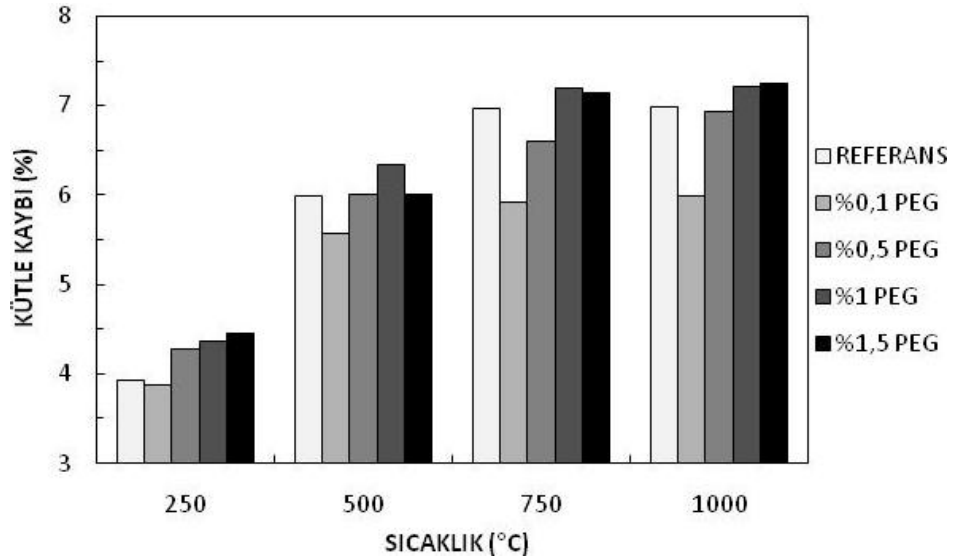
8.2.3. PEG Katkısının Numunelerin Termal Gelişimine Etkisi

PEG katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği Şekil 8.9'da verilmiştir. PEG katkılı numunelerde 250 °C sıcaklıkta artan katkı oranı ile birlikte ve %0,1 katkı oranı üzerinde referans numune değerlerini geçen bir termal kütle kaybı gözlenmiştir. Bu durum PEG katkısının jeopolimer yapısındaki 85 °C sıcaklıkta uzaklaştırılabilen fiziksel su oranını azalttığına ve bu suyun bir kısmının uzaklaşma sıcaklığını 250 °C sıcaklığı civarına ötelediğine işaret etmektedir. Benzer bir sonuç Shrotri'nin PEG katkılı dolgunsuz jeopolimerler üzerine yaptığı çalışmada da gözlenmiştir [12]. Daha yüksek sıcaklıklarda ise artan katkı oranı ile birlikte genellikle termal kütle kaybı yükselmiştir. %1 ve %1,5 PEG katkılı numunelerde 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısı işlem sonrasında referans numuneden daha fazla miktarda kütle kaybı gerçekleşmiştir.

Yüksek orandaki PEG katkılı numunelerin termal kütle kaybı değerleri PEG katkısının numune gözeneklerindeki mevcut suyun buharlaşmaya olan direncini artırdığına işaret etmektedir. Bu özelliğine rağmen %0,1 oranındaki PEG katkılı numune 250 °C sıcaklıkta yapılan ısı işlem sonrasında referans numuneden daha düşük termal kütle kaybı değeri göstermiştir. Bu durum PEG katkısının numunelerdeki mevcut suyun buharlaşmasının zorlaştırması ile birlikte jeopolimer matrisinin daha az zeolitik ve yapısal su içermesine neden olan ikinci bir etkisinin mevcudiyetine de işaret etmektedir.

Shrotri jeopolimer içeriğindeki düşük orandaki PEG katkısının 400 °C sıcaklık civarında uzaklaşmaya başladığını rapor etmiştir [12]. 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısı işlemin ardından PEG katkısının numunelerden tamamen uzaklaştığı varsayılabilir. Bu nedenle 1000 °C sıcaklıkta uygulanan ısı işlem sonrasında %1,5 PEG katkılı numunenin referans numuneden sadece %0,27 oranında daha fazla kütle kaybı göstermesi PEG katkısının gliserine benzer olarak numune içerisindeki zeolitik ve yapısal su içeriğini azalttığını gösteren bir diğer sonuçtur. Bu çalışmada hazırlanan

harçların kür öncesinde PEG katkısı ile beraber kalıp, karışımın yapıldığı bor cam kaplar, paslanmaz çelik karıştırıcılar v.b. yüzeylere yapışma eğiliminin azaldığı gözlenmiştir. Shotri ise akışkan özellikte olan dolgunsuz olarak üretilmiş reçinenin PEG katkısı ile birlikte bir yüzey üzerine sürülerek uygulanabilecek reolojik özelliklere sahip olduğunu rapor etmiştir [12]. PEG katkısının jeopolimer harç içerisindeki iç çekimleri artırması nedeni ile de daha sıkı paketlenmiş son ürünler meydana gelmesi muhtemeldir. Katı tanelerin kür öncesi daha sıkı paketlenmesi ile gözenek oranı azaldığından PEG katkısı ile de zeolitik ve yapısal su içeriğinin gliserine benzer olarak azaldığı düşünülmektedir.

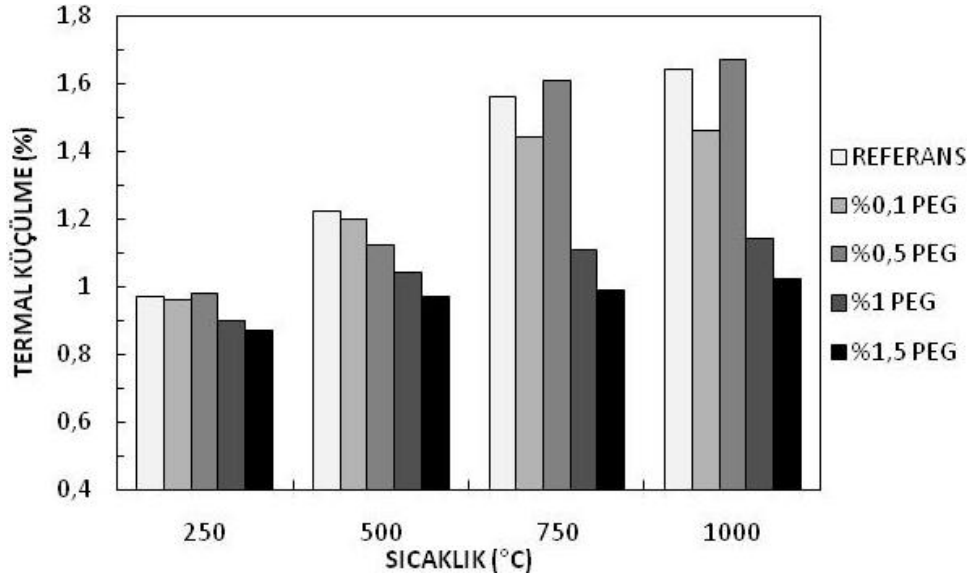


Şekil 8.9. PEG katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği.

DTA-TG analizlerinde %1,5 PEG katkısı ile beraber su çıkışına işaret eden endotermik piklerin genişliğinin ve şiddetinin referans numuneye ve gliserin katkılı numuneye nispeten arttığı gözlenmiştir. Piklerin kuvvetindeki bu artış oda sıcaklığında yapılan kurutma sonrasında referans ve %1,5 gliserin katkılı numuneye göre %1,5 PEG katkılı numunenin daha fazla suyu yapıda tuttuğunu göstermektedir. PEG katkılı numuneleri oda sıcaklığında oldukça fazla su tutmasından dolayı TG analizinde toplamda %28,7 kütle kaybı gözlenmiştir. Ancak termal kütle kaybı testi sonuçlarına göre bu kütle kaybının %21,45'i 85 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem ile uzaklaşabilmiştir. Bu sonuçlar PEG katkısının oda sıcaklığında kullanılacak kurutmaya hassas jeopolimerlerde kurutma çatlaklarını engelleyici bir etkisinin de

bulduğunu göstermektedir. PEG katkısı portland çimentosu esaslı ürünlerde kendiliğinden kür edilebilen çimentolar elde etmek için kullanılabilir [102]. Jeopolimerlerde artan kür süresi ile birlikte mekanik özelliklerin geliştiği bilinmektedir [78]. PEG katkılı numunelerde oda sıcaklığındaki kurutma ile önemli oranda su uzaklaşmadan kaldığı için jeopolimerler atmosfere açık olarak kür edilse bile numune daha geç kuruyacağından dolayı devam eden kür nedeni ile mekanik özellikleri gelişecektir. Termal analizlere göre PEG katkısı ile portland çimentosu esaslı ürünlere benzer olarak kendiliğinden kürlenebilir jeopolimer kompozisyonlarının geliştirilebileceği öngörülebilir bir sonuçtur.

PEG katkılı numunelerin termal küçülme grafiği Şekil 8.10'da verilmiştir. Artan PEG katkısı ile numunelerde termal küçülme genel olarak azalmıştır. Ancak % 0,5 PEG katkısı diğer katkı oranlarından farklı olarak termal küçülmeyi artırmıştır. PEG katkılı numunelerde 250 °C sıcaklıkta referans numuneden daha yüksek miktarda termal kütle kaybı gerçekleşmesine rağmen referans numuneden daha düşük miktarda termal küçülme gerçekleşmiştir.



Şekil 8.10. PEG katkılı numunelerin termal küçülme grafiği.

Davidovits jeopolimerlerde su çıkışlarından dolayı meydana gelen termal küçülmeye jeopolimer bünyesindeki fiziksel sulardan ziyade zeolitik su çıkışlarının sebep olduğunu belirtmiştir [17]. Duxson ise benzer şekilde su ve jeopolimerden oluşan

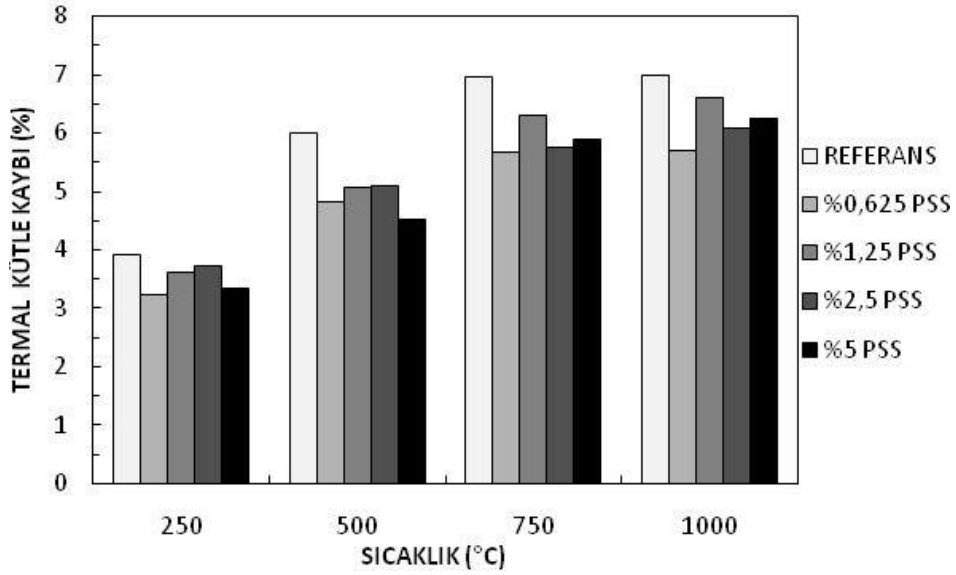
kurutulmamış difazik yapıdaki jeopolimerlerde su çıkışı kaynaklı küçülmelerin 100 °C sıcaklığı altında büyük gözeneklerden uzaklaşan ve serbest su olarak adlandırdığı sulardan ziyade küçük gözenekler arasında hapsolan ve daha yüksek sıcaklıklarda uzaklaşan suların çıkışının sebep olduğunu rapor etmiştir [24].

PEG katkılı numunelerde termal kütle kaybının yükselmesine rağmen termal küçülmenin artmaması nedeni ile PEG tarafından buharlaşması yüksek sıcaklıklara ötelenen suların büyük gözeneklerde bulunan serbest sular olduğu anlaşılmaktadır. 250 °C sıcaklıkta % 0,5 PEG katkılı numunenin diğer numunelerden daha fazla termal küçülme göstermesi diğer numunelerden daha ince bir gözenek yapısında olduğuna işaret etmektedir. Numunede 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında gözlenen ve diğer numunelerden farklı olarak yüksek oranda gözlenen termal küçülmeler numunede sinterleme ile diğer numunelerden daha fazla yoğunlaşma gerçekleştiğini göstermektedir. PEG katkısının bu oranda ilavesi ile numune mikroyapılarında gerçekleşen kompaktlaşma ve yüksek sıcaklıklarda uzaklaşan PEG in bıraktığı boşluk oranının sinterleme kaynaklı küçülmeleri destekleyecek değerlerde olduğu tahmin edilmektedir.

8.2.4. PSS Tozu Katkısının Numunelerin Termal Gelişimine Etkisi

PSS tozu katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği Şekil 8.11'de verilmiştir. PSS tozu katkılı numunelerde tüm sıcaklıklarda uygulanan ısıl işlemler sonrasında referans numuneye nispeten daha düşük termal kütle kaybı değerleri gözlenmiştir. PSS tozları katkılama öncesinde 400 °C sıcaklıkta susuzlaştırıldığı için PSS tozu katkısı ile jeopolimer bünyesindeki zeolitik ve yapısal su içeriğinin azalması beklenen bir durumdur. Ancak artan PSS tozu katkı miktarı ile birlikte kütle kaybı değerleri tüm sıcaklıklar için sürekli olarak azalmamıştır. 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem sonrasında %1,25 PSS tozu katkısı içeren numunelerde katkılı numuneler arasındaki en yüksek termal kütle kaybı değeri kaydedilmiştir. Daha fazla reaktif olan metakaolinlerin daha fazla jeopolimerleşmesi nedeni ile jeopolimer yapısında daha fazla su tuttuğu rapor edilmiştir [115]. Jeopolimerlerin bünyesindeki zeolitik ve yapısal sular jeopolimerleşme tepkimeleri ile birlikte meydana gelen nano gözeneklere suyun hapsolmasından kaynaklandığı için jeopolimerleşme dönüşümü

oranı ve su içeriği arasındaki doğru orantılı bir bağlantıdan söz edilebilir [115]. Bu nedenle %1,25 PSS tozu katkılı numunede diğer katkılı numunelerden 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıl işlem sonrasında daha yüksek kütle kaybı gözlenmesi bu numunede jeopolimerleşme dönüşümünün daha yüksek oranda gerçekleştiğine işaret etmektedir.

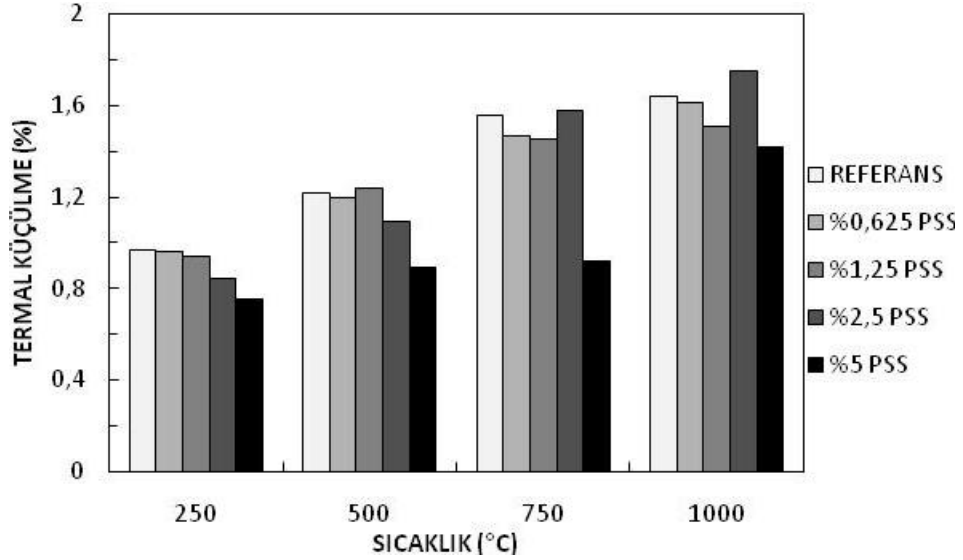


Şekil 8.11. PSS tozu katkılı numunelerin termal kütle kaybı grafiği.

PSS tozu katkılı numunelerin termal küçülme değerleri Şekil 8.12’de verilmiştir. PSS tozları üretimlerinde uygulanan ısıl işlem ile boyutsal kararlılığa sahip olduğu için 250 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemin ardında artan katkı oranı ile birlikte numunelerin termal küçülme değerlerini de azaltmıştır. %1,25 PSS tozu katkılı numune hariç benzer bir eğilim 500 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemin ardından da gözlenmiştir. Su çıkışlarından kaynaklanan termal kütle kaybı değerinin diğer numunelerden daha yüksek olması %1,25 PSS tozu katkılı numunede suların çıkışından dolayı termal küçülme değerlerinin de diğer katkılı numunelerden daha yüksek olmasına neden olmuştur.

750 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemin ardından sinterleme nedeni ile tüm numunelerde termal küçülme değerleri yükselmiştir. Bu yükselme %2,5 PSS tozu katkılı numunede en fazla olmuştur. PSS tozları refrakterik etki gösteren alumina tozlarını içermemesi nedeni ile matristen daha düşük ergime noktasına sahiptir.

Ancak bu tozların katkısı ile sadece %2,5 katkı oranında toplamda referans numuneden daha fazla termal küçülme kaydedilmiştir. %2,5 katkı oranından daha düşük katkı oranlarında meydana gelen sıvı fazın termal küçülme değerine tesir edecek miktarda olmadığı ya da bu sıvı fazın oluşumunun alumina tozları tarafından engellenebildiği düşünülmektedir.



Şekil 8.12. PSS tozu katkılı numunelerin termal küçülme değerleri.

%5 PSS tozu katkılı numunede ise 750–1000 °C sıcaklıkları arasında yüksek oranda bir yoğunlaşma gerçekleşse de toplam küçülmeler diğer tüm numunelerden oldukça düşük oranda gerçekleşmiştir. SEM analizlerinde bu numunelerin mikroyapısının yüksek oranda gözenek içerdiği ve sinterlenme ile bu gözeneklerin kapanamadığı tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 7.19 g ve h). %5 PSS tozu içeren numunelerde yüksek sıcaklıklarda daha fazla sıvı faz oluşumu nedeniyle diğer numunelerden daha fazla termal küçülme beklenmesine karşın numunenin sinterlenme ile kapanamayan aşırı gözenekli yapısı nedeni ile en az seviyede termal küçülme değerleri elde edilmiştir.

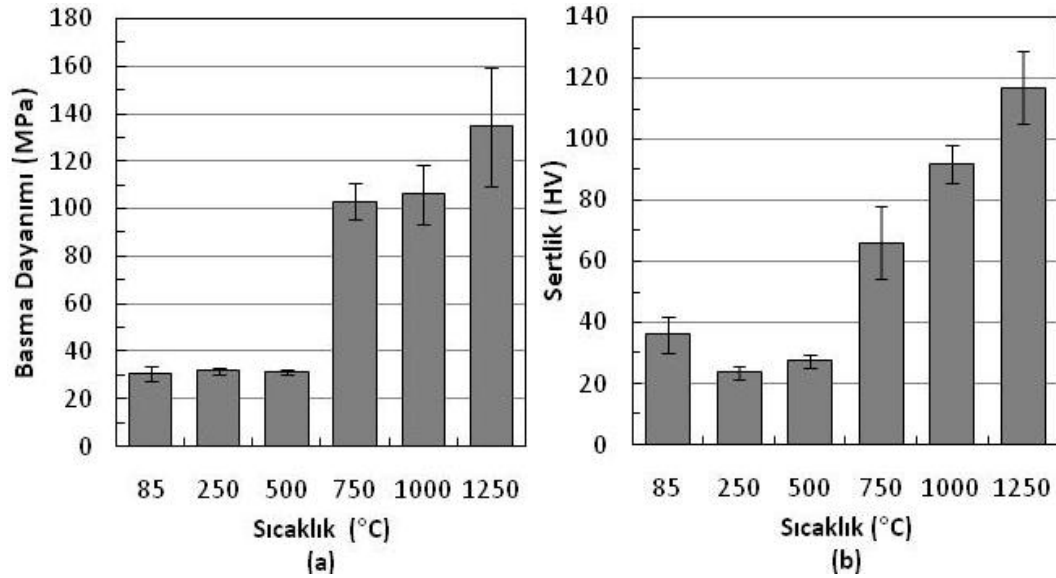
8.2.5. Alumina Dolgulu Referans Numune Basma Dayanımı ve Sertlik Gelişimi

Alumina içermeyen dolgusuz reçineden elde edilen numunelerin basma dayanımı ~47 MPa değerindedir (Bkz. Çizelge 7.1). %100 oranında alumina tozu katkısı ile üretilen numunelerin basma dayanımı ise 30,41 MPa olarak tespit edilmiştir.

Tchakoute Kouamo vd. Na-Metakaolin esaslı jeopolimerlere %30 oranına kadar alumina tozu katkısı ile en yüksek basma dayanımı değerlerini elde ederken %40 katkı oranında referans numuneden daha düşük basma dayanımı değerleri elde etmiştir [61]. Vickers vd. jeopolimerlere ince alumina tozu katkısı ile meydana gelen basma dayanımı kaybının yüksek yüzey alanına sahip alumina tanelerinin muhtemelen hidrojen bağları ile yüzeylerinde belirli bir miktar suyu tutmasından ve bu nedenle tepkime ortamında difüzyonu etkin olarak sağlayacak miktarda suyun kalmamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [9]. Bu çalışmadaki yüksek oranda alumina tozu içeren referans numuneden elde edilen basma dayanımı (30,41 MPa) bu çalışmadan oldukça düşük oranlarda alumina tozu içeren Na-metakaolin esaslı jeopolimerler için rapor edilen değerlere (~30-35 MPa) yakın bir değerdedir [64]. Bu sonuç yüksek alumina katkılı ve iyi mekanik özelliklerde jeopolimerler üretmek için yüksek su içeren reçinelerin kullanılmasının etkili bir yöntem olduğunu göstermektedir.

Numunelerin basma dayanımı ve vickers sertlik gelişimi Şekil 8.13 a ve b’de sırası ile verilmiştir. Artan sıcaklık ile birlikte 500 °C sıcaklığa kadar basma dayanımlarında önemli bir değişim gözlenmemiştir. 750 °C sıcaklığa maruz kalan numunenin basma dayanımı değerinde 85 °C sıcaklıkta ısıl işlem gören numuneye göre ~%339’luk artış gerçekleşmiştir. Jeopolimer basma dayanımlarında gözlenen bu artış başlayan sinterlemeden kaynaklanmaktadır [3]. 750 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem ile referans numune basma dayanımında meydana gelen sıçrama ile beraber yüksek miktarda boyutsal küçülme gözlenmemesi etkin sinterleme mekanizmasının viskoz sinterleme değil de katı hal sinterleme olduğuna işaret etmektedir. 750–1000 °C sıcaklıkları arasında ise referans numune basma dayanımındaki kararlılık bu sıcaklık aralığında malzemenin aşırı bir pekişmeye uğramadığının bir işaretidir. 1250 °C sıcaklığa maruz kalan numunede artan termal boyutsal küçülme ile etkinliğini gösteren viskoz sinterleme nedeni ile basma dayanımı ~134 MPa değerine ulaşmıştır. Basma dayanımı değerlerinin 750-1250 °C sıcaklık aralığı boyunca sürekli artması viskoz sinterleme ile meydana gelen deformasyonun mekanik özellikleri olumsuz olarak etkilemeyecek miktarda olduğunu göstermektedir.

Numunelerin sertlik değerleri basma dayanımı ile benzer bir eğilim izlemiştir (Şekil 8.13b). 250 °C sıcaklığına maruz kalan numunede gözlenen az miktardaki sertlik düşüşü numuneden uzaklaşan fiziksel ve zeolitik suların bıraktığı gözeneklilik kaynaklı olabilir. Sertlik değeri 750 °C sıcaklıktan itibaren yükselişe geçmiştir. 900–1000 °C sıcaklıklarına maruz kalan silika kumu katkılı jeopolimerlerin sertlik değerlerinin aşırı olarak yükseldiği ve ~350 HV değerine ulaştığı rapor edilmiştir [3]. Alumina katkısı ile matristeki yoğunlaşma sıcaklığının daha yüksek sıcaklıklara ötelenmesi bu çalışmada üretilen numunelerin sertlik değerlerinin çalışılan aralık boyunca silika kumu katkılı numuneler kadar yükselmesine engel olmuştur.



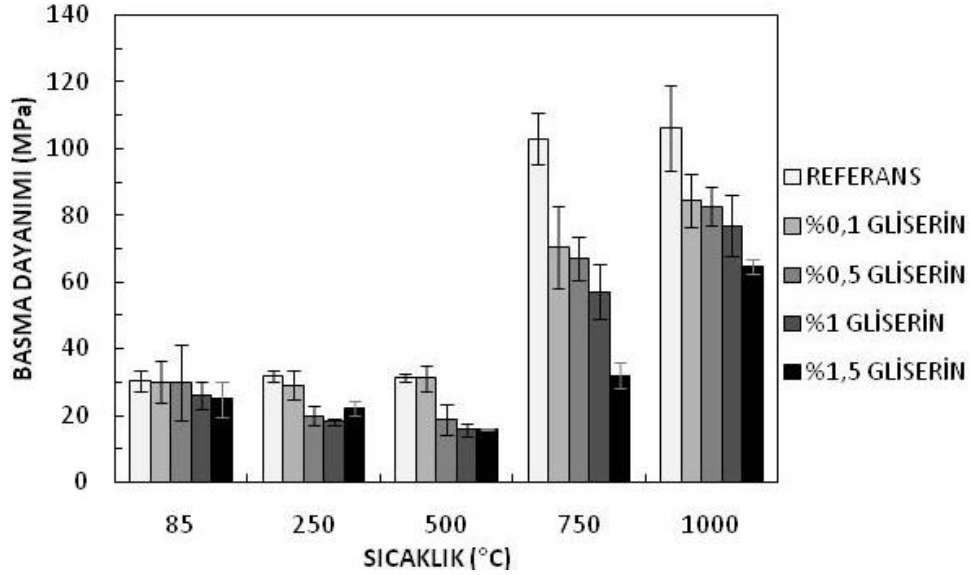
Şekil 8.13. Alumina dolgulu referans numunenin mekanik gelişimi a) Basma dayanımı ve b) Sertlik gelişimi.

Jeopolimerlerin sıcaklığa maruz kaldıktan sonraki mekanik özellikleri iki açıdan önem taşımaktadır. Bunlardan birincisi malzeme servis şartlarında sıcaklığa maruz kalabilir. Bu durumda olası bir ısıl maruzdan sonra numune mekanik özellikleri önem taşır. İkincisi jeopolimerler ısıl işlem ile tamamen susuzlaştırılarak yüksek sıcaklık uygulamaları için boyutsal ve kütleli olarak kararlı refrakter ürünler sunabilir [4]. Yüksek sıcaklıklarda kullanılacak jeopolimerlerin hedeflenen kullanım sıcaklığına uygun sıcaklıklarda ısıl işleme maruz kalması gerekir. Bu durumda kür edilmiş jeopolimere nispeten ısıl işlem görmüş jeopolimerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin hedeflenen uygulamalar için yeterli olması daha fazla önem taşır. Bu

çalışmadaki termal küçülme ve termal kütle kaybı değerleri 750 °C sıcaklıkta uygulanan ısı işlem ile boyutsal ve kütleli olarak kararlılık kazanan alumina dolgulu numunelerin oda sıcaklığı ve 1000 °C sıcaklıkları arasında kullanılabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte bu ısı işlemin ardından mekanik özellikleri de önemli oranda gelişmiş numuneler elde edilmiştir.

8.2.6. Gliserin Katkısının Numunelerin Basma Dayanımı Gelişimine Etkisi

Gliserin katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi Şekil 8.14'te verilmiştir. Gliserin katkılı numunelerde ısı işlem uygulanan tüm sıcaklıklar için referans numuneden daha düşük basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. 85 °C sıcaklığa maruz kalan gliserin katkılı numunelerde artan gliserin katkısı ile birlikte basma dayanımı azalmıştır. Numunelerin basma dayanımında meydana gelen azalma %0,1 ve %0,5 katkı oranlarında belirgin olmazken %1 ve %1,5 katkı oranlarında daha belirgin olmuştur.



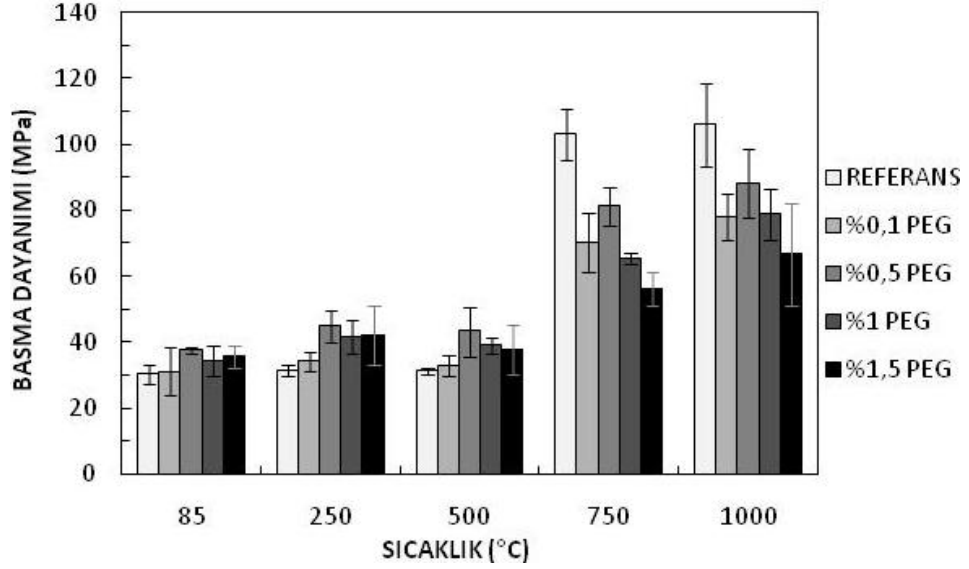
Şekil 8.14. Gliserin katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi.

250 °C sıcaklıkta uygulanan ısı işlemin ardından %0,1 gliserin katkısı ile referans numuneye nispeten gerçekleşen azalma düşük oranda iken %0,5 ve üzeri katkı oranlarında basma dayanımında ciddi kayıplar gözlenmiştir. Düşük sıcaklıklarda

gliserin katkılı numunelerde gözlenen basma dayanımı kaybının gliserinin kür öncesinde tepkenlerin etrafını sararak tepkimelere engel olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum jeopolimer üç boyutlu şebekesindeki bağlantıları bozmaktadır. Gliserin katkılı numunelerin zayıf özellikleri sinterlenmenin gerçekleştiği 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında uygulanan ısıl işlemin sonrasında da referans numuneden daha yüksek basma dayanımına sahip numunelerin elde edilebilmesine imkan vermemiştir. Jeopolimerden uzaklaşan gliserinin mikroyapıda meydana getirdiği kusurların da yüksek sıcaklıklarda numune basma dayanımlarını olumsuz olarak etkileyen bir diğer faktör olduğu düşünülmektedir. Barbosa vd. jeopolimerlere çatlamların engellenmesi için ilave edilen gliserinin jeopolimer fiziksel özelliklerinde önemli bir değişime neden olmayacağını rapor etmiştir [23]. Bu çalışmanın sonuçları ise jeopolimerlere yapılan gliserin katkısının 85 °C sıcaklıkta kurutulan jeopolimerde belirgin olmasa da yüksek sıcaklıklara maruz kalan jeopolimerlerin mekanik özelliklerinde önemli kayıplar gerçekleşmesine neden olabileceğini göstermiştir.

8.2.7. PEG Katkısının Numunelerin Basma Dayanımı Gelişimine Etkisi

PEG katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi Şekil 8.15'te verilmiştir. 85 °C sıcaklığında uygulanan ısıl işlemin ardından tüm PEG katkılı numunelerde referans numuneye göre daha yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmiştir.

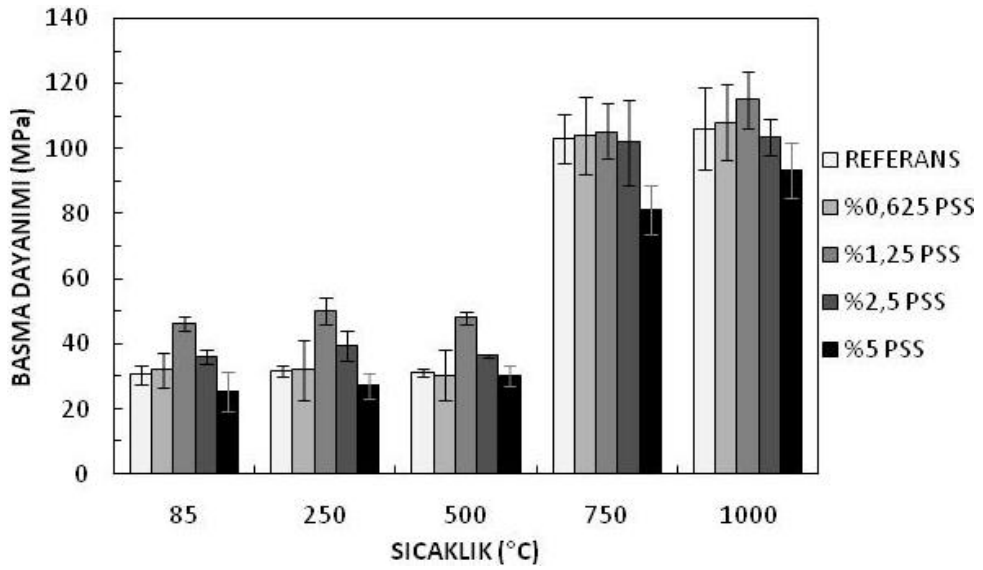


Şekil 8.15. PEG katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi.

Shrotri dolgusuz olarak üretilen jeopolimerlere yapılan PEG katkısının ısı işlem görmemiş jeopolimer mekanik özelliklerini geliştirdiğini rapor etmiştir [12,17]. Bu çalışma PEG katkısının dolgulu olarak üretilen jeopolimerlerde de basma dayanımını geliştirdiğini göstermektedir. Shrotri inert dolgu içermeyen PEG katkılı jeopolimerlerin dinamik mekanik analizi çalışmalarında PEG katkısı ile numunelerin elastik modüllerinin arttığını tespit etmiş ve en yüksek elastik modülü %1,5 PEG katkı oranında elde etmiştir [12]. Bu çalışmada üretilen alumina dolgulu numunelerde en yüksek basma dayanımı % 0,5 PEG katkı oranı ile sağlanmıştır. Catauro vd. jeopolimerlere yapılan yüksek oranlardaki (%3 ve %5) PEG katkısının partikülleri sararak tepkimeleri engelleyebileceğini rapor etmiştir [103]. Bu nedenle %0,5 üzerinde yapılan PEG katkısı ile beraber basma dayanımı değerlerinin düştüğü düşünülmektedir. 250 °C ve 500 °C sıcaklıkta uygulanan ısı işlemlerin ardından PEG katkılı numunelerde referans numuneden daha yüksek basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Bu sıcaklıklarda da en yüksek basma dayanımı %0,5 PEG katkılı numunede gözlenmiştir. 750 °C ve 1000 °C sıcaklıklarında uygulanan ısı işlem ile PEG katkılı numunelerde referans numuneden daha düşük basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Bu durumun gliserin katkılı numunelere benzer olarak yapıdan uzaklaşan PEG katkısının da jeopolimer şebekesinde kusurlara neden olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

8.2.8. PSS Tozu Katkısının Numunelerin Basma Dayanımı Gelişimine Etkisi

Şekil 8.16’da PSS tozu katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi verilmiştir. 85 °C sıcaklığa maruz kalan PSS tozu katkılı numunelerde %1,25 katkı oranına kadar artan katkı oranı ile birlikte numune basma dayanımı değerleri artmıştır. Basma dayanımı %2,5 katkı oranı ile düşüşe geçmiş ve %5 PSS tozu katkısı ile referans numuneden daha düşük basma dayanımı değerleri elde edilmiştir. Dolgu içermeyen saf jeopolimerlerde PSS tozu katkısı ile optimum basma dayanımı reçineye oranla %10 katkı oranında elde edilmiştir (Bkz. Çizelge 7.1). Bu katkı oranı kütlece yarısı reçine olan birebir alumina tozları ile karıştırılarak üretilmiş numuneler için %5 değerine tekabül etmektedir. Ancak en yüksek basma dayanımı %1,25 PSS tozu katkı oranında elde edilmiştir. Reçine alumina karışımında yüksek yüzey alanına sahip alumina tozlarının film şeklinde bir miktar suyu yüzeylerinde tutarak reçinedeki su miktarını azaltmasından dolayı optimum basma dayanımının %5 değil de %1,25 PSS tozu katkısı oranında gerçekleştiği düşünülmektedir [9]. Artan sıcaklık ile birlikte %1,25 PSS tozlarının basma dayanımına olumlu etkisi 1000 °C sıcaklığa kadar devam etmiştir. Bu sonuç PSS tozu katkısını jeopolimerin yüksek sıcaklıklara maruz kalması halinde bile basma dayanımını geliştirici etkisine sahip olan bir katkı türü haline getirmektedir.



Şekil 8.16. PSS tozu katkılı numunelerin artan sıcaklık ile birlikte basma dayanımı gelişimi.

8.2.9. Alumina Dolgulu Olarak Üretilen Referans Numunenin Faz Gelişimi

Jeopolimerlerin amorf yapıda olduğu daha önceki çalışmalardan bilinmektedir [1,3]. Alumina dolgulu olarak üretilen jeopolimer numunede daha önceki çalışmalarda da rapor edildiği gibi amorf jeopolimer fazına ilaveten dolgu olarak eklenen alumina tozlarına ait kristalin fazlar belirlenmiştir [16]. Bu durum kullanılan alumina tozlarının jeopolimerleşme tepkimeleri boyunca büyük ölçüde inert olduğunu göstermektedir. 250 °C ve 500 °C sıcaklığa maruz kalmış numune XRD paterninde 85 °C sıcaklıkta ısıtılma işlemi görmüş numuneye nispeten belirgin bir değişim gözlenmemiştir. Numunede 750 °C sıcaklığında uygulanan ısıtılma işleminin ardından alumina fazı ve amorf faza ilaveten nefelin kristalleri meydana gelmeye başlamıştır. 1000 °C sıcaklığında uygulanan ısıtılma işleminin ardından numune de nefelin kristallerine ait pikler güçlenmiş ve nefelin-alumina cam seramik olarak isimlendirilebilecek bir faz yapısı meydana gelmiştir. 1250 °C sıcaklığında numunelerde nefelin kristallerine ait pikler zayıflamaya ve yerini amorf faza bırakmaya başlamıştır. Alumina dolgulu referans numunede 1000 °C sıcaklığında kristalliğin en yüksek seviyeye çıkması ve daha yüksek sıcaklıklarda amorf fazın yeniden belirmesi kuvars tozu katkılı Na-Metakaolin esaslı jeopolimerlerin üzerinde yapılan çalışmalar ile örtüşmektedir [3]. Bu örtüşme jeopolimer matriste artan sıcaklıkla birlikte meydana gelen faz gelişimine yapılan alumina dolgusunun belirgin bir etkisi olmadığını göstermektedir.

8.2.10. Gliserin PEG ve PSS Tozu Katkılarının Numunelerin Faz Gelişimine Etkisi

85 °C ve 1000 °C sıcaklıkta gliserin ve PEG katkılı numunelerin XRD analizlerinde referans numuneden bir farklılık gözlenmemesi her iki katkının da malzemede faz yapısına etki etmediğini göstermektedir. PSS tozları amorf yapıdadır. PSS tozlarının katkısı ile numunelerde kristallere ait piklerin şiddetlerinde bir miktar değişim görülmesi belenen bir durumdur. 85 °C ve 1000 °C sıcaklıkta yapılan ısıtılma işlemi sonrasında PSS tozlarının katkısı ile XRD paternlerinde kayda değer bir değişim olmamıştır. PSS tozu katkısının termal küçülme değerlerini artırmadan mekanik özellikleri de geliştirebildiği göz önüne alındığında, numunelerin faz yapısında ciddi

bir değişime neden olmamasının yüksek saflıkta olması istenen son ürünlerin üretiminde avantaj sağlayacağı düşünülmektedir.

8.2.11. Alumina Dolgulu Olarak Üretilen Referans Numunenin Mikroyapısal Gelişimi

Isıl işlem görmeyen numune mikroyapısında alumina dolgu fazı ve jeopolimer bağlayıcı faz birbirinden ayrışık olarak net bir şekilde gözlenmiştir (Bkz. Şekil 7.16). Matrisi oluşturan jeopolimer fazı düşük oranda çatlaklar içermektedir. Sadece belirli katkı oranı aralığında dolgu fazı içeren jeopolimerlerin (kuvarsit dolgusu için kütlece %74-78) mikro yapısının mikro çatlaklar ve gözenekler içermediği rapor edilmiştir [13]. Kusursuz bir mikroyapı sunabilecek katkı oranından daha düşük dolgu fazı içeren jeopolimerler mikro çatlaklar içermektedir [13]. Daha yüksek oranda dolgu fazı içeren jeopolimerler ise yetersiz bağlayıcı faz neden ile gözenekler içermektedir [13]. %100 alumina katkısına rağmen matrisi oluşturan reçinenin dolgu fazı arasındaki boşlukları doldurmak için yeterli miktarda olduğu numune mikroyapılarında görülmektedir. 250 °C ve 500 °C sıcaklıklarına maruz kalan numunelerde yapısal suların uzaklaşması neticesinde matriste meydana gelen küçülmelerin nedeni ile mikro çatlaklar da küçülmüş ve mikroyapı kompaktlaşmıştır. 500 °C sıcaklığa maruz kalan numune mikroyapısında 250 °C sıcaklığına maruz kalan numune mikroyapısına göre belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. 750 °C sıcaklığa maruz kalan numunede sinterlemenin başlaması nedeni ile matriste yoğunlaşma ve seramikleşmenin başladığı gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklığa maruz kalan numunede sinterlenme ve seramikleşmenin devam ettiği gözlenebilmektedir. 750 °C ve 1000 °C sıcaklığına maruz kalan numune mikroyapılarında çok belirgin bir fark olmaması bu sıcaklık aralığında numunede viskoz sinterlemenin baskın olmadığını desteklemektedir. 1250 °C sıcaklıkta ısıl işlem gören numunede ise viskoz sinterlenme nedeni ile meydana gelen yoğunlaşma belirgin olarak gözlenmiştir. Bu sıcaklığa maruz kalan numunede matris fazının alumina partiküllerini sarması nedeni ile alumina taneleri daha düşük sıcaklıklara maruz kalan numunelere nispeten net olarak gözlenememiştir. Bu durum aynı miktarda kuvars tozu içeren jeopolimerlerde 900 °C sıcaklığında uygulanan ısıl işlemlerin ardından

gerçekleşmesine rağmen alumina tozu içeren numunelerde 1250 °C sıcaklığında gerçekleşmiştir [3].

8.2.12. Gliserin Katkısının Numunelerin Mikroyapısal Gelişimine Etkisi

85 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlemin ardından %1,5 gliserin katkısı ile numune mikroyapısında referans numunede gözlenen mikro çatlaklar belirgin olarak azalmıştır. Gliserin katkısının kurutma kaynaklı küçülmelerin azalmasında etkili olduğu termal küçülme testi sonuçlarından bilinmektedir. Gliserin katkısı ile elde edilen daha düşük termal küçülme oranlarının numunelerden su kaybı esnasında daha düşük iç gerilme meydana gelmesine dolayısıyla daha az mikro çatlak içeren bir mikroyapı gelişmesine neden olduğu düşünülmektedir. Bununla birlikte gliserin katkısı numunelerde sertleşme esnasında katı partiküller arasında yağlayıcı etki yaparak iç gerilmeleri azaltmış olabilir. Bu iki mekanizme gliserin katkısının daha önceki çalışmalarda rapor edildiği üzere dolgunsuz jeopolimerlerde meydana gelen çatlakları azaltmasının neden sonuç ilişkisini de açıklamaktadır [105].

8.2.13. PEG Katkısının Numunelerin Mikroyapısal Gelişimine Etkisi

85 °C sıcaklıkta ısıl işlem gören %1,5 PEG katkılı numunelerin mikroyapısında matrisi oluşturan jeopolimer fazın referans numuneye nispeten oldukça yoğunlaştığı gözlenmiştir. PEG katkısı ile jeopolimerin sertleşme öncesinde artan iç çekimlerinin jeopolimer tepkenlerinin daha sıkı paketlenmesine neden olarak sertleşmiş üründe de daha yoğun bir mikroyapıya neden olduğu mikroyapı görüntülerinden anlaşılabilir (Bkz. Şekil 7.18). PEG katkısı ile mikroyapıda meydana gelen pekişmeler basma dayanımı değerlerine 750 °C sıcaklığına maruz kalana kadar artış olarak yansımıştır. Sinterlenmenin gerçekleştiği 1000 °C sıcaklığında yapılan ısıl işlem sonrasında PEG ve gliserin katkılı numunelerin mikroyapılarında referans numuneden belirgin bir farklılık gözlenmemiştir. Bu durum organik katkılı numunelerde meydana gelen basma dayanımı kaybının organiklerin uzaklaşması sonucu yapıda meydana gelen ve sürekliliği bozan moleküler seviyedeki çok küçük kusurlardan kaynaklandığına işaret etmektedir.

8.2.14. PSS Tozu Katkısının Numunelerin Mikroyapısal Gelişimine Etkisi

Referans numuneye %0,625 oranında PSS tozu katkısı ile mikroyapıda matris fazının bir miktar daha yoğunlaştığı gözlenmiştir. Matris fazındaki yoğunlaşma ile beraber alumina partiküllerinin arasındaki boşlukları jeopolimer reçinenin doldurmak için yetersizleşmeye başladığı görülebilmektedir. Artan PSS tozu katkısı ile birlikte bu etki de artmıştır. %5 PSS tozu katkılı numunede matris fazının alumina partikülleri arasındaki boşlukları doldurmak için oldukça yetersiz kaldığı görülmektedir. Bu katkı oranında numune mikro yapısında oldukça büyük boşluklar ve çatlaklar oluşmuştur.

PSS tozlarının su emen yapısı ile dolgu içermeyen mikroyapıyı %10 katkı oranına kadar yoğunlaştırdığı bilinmektedir (Bkz. Şekil 7.11). Bu katkı oranı üzerinde dolgunsuz jeopolimer mekanik özellikleri olumsuz olarak etkilenmiştir. Alumina dolgulu numunelerde karışımın kütlice %50'sini reçinenin oluşturması ve yüksek yüzey alanına sahip ince alumina partiküllerinin de bir miktar suyu yüzeylerinde tutması nedeni ile bu numunelerde en yüksek basma dayanımına %1,25 PSS tozu katkı oranında ulaşılmıştır. Bu oranın üzerinde katkı içeren numunelerin mikroyapılarında tozların reçinedeki suyu gereğinden fazla emmesi nedeni ile alumina partikülleri arasında gözeneklerin oluştuğu net olarak gözlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta uygulanan ısı işlem sonrasında meydana gelen sinterlemenin bile aşırı PSS tozu katkılanması nedeniyle meydana gelen iri gözenekleri kapatmak için yeterli olmadığı görülebilmektedir. Bu durum %2,5 ve %5 PSS tozu katkılı ve 1000 °C sıcaklıkta ısı işlem görmüş numunelerde diğer numunelerden oldukça düşük basma dayanımı değerlerinin elde edilmesine neden olmuştur.

BÖLÜM 9

GENEL SONUÇLAR

1. Bu çalışmada polisialat silokso (PSS) jeopolimer tozlarının katkısının nihai jeopolimer özelliklerine etkisi ilk defa rapor edilmiştir. Dolgusuz olarak üretilen jeopolimerlere uygun katkı oranındaki ve boyut dağılımındaki PSS tozlarının katkısı basma dayanımını geliştirmiştir. Aşırı miktardaki PSS tozu katkısı ise reçinedeki yüksek miktarda suyun tozlar tarafından emilmesi nedeni ile basma dayanımı olumsuz olarak etkilemiştir. PSS tozu katkılı dolgusuz jeopolimerdeki en yüksek basma dayanımı $d_{(0,5)}$ değeri 33,96 μm olan ince olarak kodlanmış tane boyut dağılımındaki tozların %10 oranında katkılanması ile elde edilmiştir.
2. Düşük tane boyutundaki PSS tozlarının jeopolimer içerisinde boyutsal kararlılığa sahip destekleyici şebekeler oluşturup dolgusuz jeopolimerin kurutma çatlamlarına olan direncini artırabildiği tespit edilmiştir. Yüksek oranda su içeren K2 kompozisyonuna sahip reçineye ince boyutlu tozların ilave edilmesi ile 400 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem sonrasında bile kurutma çatlakları içermeyen mineral dolgusuz monofaz jeopolimerler ilk defa elde edilmiştir.
3. PSS tozlarının katkısı ile jeopolimer faz yapısında ve bağ yapısında herhangi bir bozunma ve değişimin olmadığı XRD ve FTIR analizleri ile belirlenmiştir. PSS tozları katkısı ile düşük yoğunluğa sahip, monofaz ve yüksek saflıktaki jeopolimerler elde edilmiştir. Şekilsel faktörler ve kurutma rejimi ile bağımlı olarak PSS tozlarının katkısı ile susuzlaşma sonrası çatlaksız ürünler sunabilmesi için başka bir dolgu fazına ihtiyacı olmayan ya da nispeten daha az miktarda ihtiyacı olan jeopolimer ürünlerin formüle edilebileceği öngörülmüştür.

4. %100 Oranında ince alumina tozu katkısı içeren Na-Metakaolin esaslı jeopolimer malzemeler üretilmiş ve karakterize edilmiştir. Termal küçülme ve mikroyapı incelemeleri bu çalışmada üretilen numunelerde yüksek orandaki ince alumina tozlarının, kuvars dolgulu veya daha düşük oranda alumina dolgusu içeren jeopolimerlerde 750-1000 °C sıcaklıkları arasında karakteristik olarak gözlenen viskoz sinterlemeyi refrakterik etki ile bastırarak, 1000-1250 °C sıcaklıkları aralığına ötelediğini göstermiştir. 1000 °C sıcaklığa maruz kalan numunedeki termal küçülme miktarı %1,64 olarak kaydedilmiştir. 1250 °C sıcaklığına maruz kalan numunelerde viskoz sinterlenmenin baskınlaşması ile termal küçülme miktarı artarak %4,56 değerine ulaşmıştır.
5. Isıl işlem görmeyen alumina dolgulu numunede amorf ve alumina fazı tespit edilmiştir. 750 °C sıcaklıktan itibaren numunelerde amorf fazın kristallenmeye başladığı belirlenmiştir. 1000 °C sıcaklıkta uygulanan ısıl işlem sonrasında kristallenme oranının en üst seviyesine çıkması ile nefelin-alumina cam seramik olarak isimlendirilebilecek numuneler elde edilmiştir.
6. Alumina dolgulu olarak üretilen numunelerin basma dayanımı ve sertlik değerleri çalışma üst limiti olan 1250 °C sıcaklığa kadar kademeli olarak iyileşmiştir. Numune mekanik özellikleri 750 °C sıcaklıkta sinterlenmenin etkisi ile ısıl işlem görmeyen numuneye göre belirgin olarak artmıştır. Aynı zamanda 750 °C yapılan ısıl işlemin ardından oda sıcaklığı ve 1000 °C sıcaklık aralığındaki termal uygulamalar için kullanılabilir büyük oranda kütle ve boyutsal kararlılığa sahip refrakterik jeopolimerler elde edilmiştir.
7. Alumina dolgulu numunelerin gliserin ve PEG katkısı ile beraber termal küçülme değerleri düşmüştür. Özellikle gliserin katkılı numunelerde termal küçülme değerlerindeki düşüş daha fazla belirgin olmuştur. Her iki numunenin katkısı ile mikroyapıdaki gözlenen mikro çatlaklar azalmıştır.
8. Gliserin ve PEG katkısı numunelerin 85 °C sıcaklıkları altında su tutma kapasitesini artırmıştır. Bu artış PEG katkılı numunede daha fazla olmuştur. DTA-TG analizleri PEG katkısının oda sıcaklığında kendiliğinden kürlenme

jeopolimer ürünlerin üretilebilmesi için kullanım potansiyeli olduğunu göstermektedir.

9. Gliserin katkısı jeopolimer oda sıcaklığı basma dayanımını olumsuz olarak etkilemiştir. Yüksek sıcaklıklarda uygulanan ısıtma işlemi sonrasında bu olumsuz etki daha fazla olmuştur. %0,5 PEG katkılı numunede ise 85 °C, 250 °C ve 500 °C sıcaklıkta uygulanan ısıtma işlemlerinden sonra basma dayanımında referans numuneye göre sırasıyla ~%24, %41,4 ve %38,7 kazanım sağlanmıştır. 500 °C üzerinde uygulanan ısıtma işlemleri sonrasında PEG katkılı numunelerde de basma dayanımı değerleri referans numuneden elde edilen değerlerin altına düşmüştür.
10. PSS tozu katkısı alumina dolgulu jeopolimerin basma dayanımını geliştirmiştir. Dolgusuz olarak üretilen jeopolimerde %10 PSS tozu katkı oranında elde edilen en yüksek basma dayanımı alumina dolgulu olarak üretilen jeopolimerde karışımın daha düşük oranda su içermesi ve alumina yüzeylerinin de bir miktar su tutması nedeni ile %1,25 oranında sağlanmıştır. %1,25 PSS tozu katkısı ile referans numuneye göre %51,9'luk basma dayanımı artışı gerçekleşmiştir.
11. PSS tozu katkısı ile alumina dolgulu numune faz yapılarında herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Aynı zamanda PSS tozu katkısı ile uygulanan tüm ısıtma işlemleri sonrasında basma dayanımı referans numuneden daha yüksek olan jeopolimerler elde edilmiştir. Bu durum bu çalışmada üretilen PSS tozlarını jeopolimerlerde mekanik özellikleri sıcaklıktan bağımsız olarak geliştirebilen aynı zamanda çürük, mineral, çimento v.b katkıların aksine safsızlığa neden olmayan geliştirici yeni bir katkı türü haline getirmektedir.

9.1. ÖNERİLER

1. Bu çalışmada geliştirilen %100 oranında alumina tozu katkılı gelişmiş termal kararlılığa sahip reçinenin iri refrakter agregalarla ve/veya fiberler ile

kariştirilmesi ile elde edilebilecek olan soğuk bağlı refrakter ürünlerin termal performansları ile ilgili yeni çalışmalar yapılabilir.

2. %100 oranından daha yüksek alumina tozu içeriğine sahip jeopolimer bileşimleri tasarlanarak ekstrüzyon ile şekillendirme yöntemi ya da pres ile şekillendirme gibi yarı plastik şekillendirme yöntemleri kullanılarak refrakter jeopolimerlerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar yapılabilir.
3. PEG katkısı ile kendi kendine kür edilebilir jeopolimer formülasyonlarının geliştirilebilirliğinin incelenmesi üzerine yeni çalışmalar yapılabilir.
4. PSS tozu katkılı dolgusuz olarak üretilen K-metakaolin esaslı jeopolimerlerin dental uygulamalarda ön şekillendirilmiş lösit teknik seramik başlangıç malzemesi olarak kullanılabilirliği üzerine yeni çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

1. Davidovits, J., “Geopolymers: Inorganic polymeric new materials”, *Journal of Thermal Analysis*, 37: 1633-1656 (1991).
2. Davidovits, J., “30 Years of successes and failures in geopolymer applications. Market trends and potential breakthroughs”, *Geopolymer Conference*, Melbourne (2002).
3. Kuenzel, C., Grover, L. M., Vandeperre, L., Boccaccini, A. R. and Cheeseman, C. R., “Production of nepheline/quartz ceramics from geopolymer mortars”, *Journal of The European Ceramic Society*, 33: 251-258 (2013).
4. Davidovits, J., “Mineral polymers and methods of making them”, *US Patent*, 4349386 (1982).
5. Van Jaarsveld, J., Van Deventer, J. and Lukey, G., “The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers”, *Materials Letters*, 57: 1272-1280 (2003).
6. He, P., Jia, D. and Wang, S., “Microstructure and integrity of leucite ceramic derived from potassium-based geopolymer precursor”, *Journal of The European Ceramic Society*, 33: 689-98 (2013).
7. Yip, C., Lukey, G. and van Deventer, J., “The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”, *Cement and Concrete Research*, 35: 1688-1697 (2005).
8. Yip, C., Provis, J., Lukey, G. and Van Deventer, J., “Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers”, *Cement & Concrete Composites*, 30: 979–985 (2008).
9. Vickers, L., Rickard, W. and Van Riessen, A., “Strategies to control the high temperature shrinkage of fly ash based geopolymers”, *Thermochimica Acta*, 580: 20-27 (2014).
10. Zhang, Y., Li, S., Wang, Y. and Xu, D., “Microstructural and strength evolutions of geopolymer composite reinforced by resin exposed to elevated temperature”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358: 620-624 (2012).
11. Liew, Y., Kamarudin, H., Mustafa Al Bakri, A., Luqman, M., Khairul Nizar, I., Ruzaidi, C. and Heah, C., “Processing and characterization of calcined kaolin cement powder”, *Construction and Building Materials*, 30: 794-802 (2012).

12. Shrotri, K., “Dynamic mechanical properties of geopolymer-polymer composites”, Yüksek Lisans Tezi, *Center for Materials Science and Engineering Rochester Institute of Technology*, New York, 1-71 (2006).
13. Steinerova, M., “Mechanical properties of geopolymer mortars in relation to their porous structure”, *Ceramics-Silikáty*, 55 (4): 362-372 (2011).
14. Van Riessen, S., “Thermo-mechanical and microstructural characterisation of sodium-poly(sialate-siloxo) (Na-PSS) geopolymers”, *Journal of Materials Science*, 42: 3117–312 (2007).
15. Elimbi, A., Tchakoute, H., Kondoh, M. and Dika Manga, J., “Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin”, *Ceramics International*, 40: 4515–4520 (2014).
16. Kamseu, E., Rizzuti, A., Leonelli, C. and Perera, D., “Enhanced thermal stability in K₂O-metakaolin-based geopolymer concretes by Al₂O₃ and SiO₂ fillers addition”, *Journal of Materials Science*, 45:1715-1724 (2010).
17. Davidovits, J., “Geopolymer Chemistry & Applications 2nd ed.”, *Institut Geopolymere*, France, 0-587 (2008).
18. Farhana, Z., Kamarudin, H., Rahmat, A. and Al Bakri, A., “A study on relationship between porosity and compressive strength for geopolymer paste”, *Key Engineering Materials*, 594-595: 1112-1116 (2014).
19. Barbosa, V., MacKenzie, K. and Thaumaturgo, C., “Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers”, *International Journal of Inorganic Material*, 2: 309-317 (2000).
20. Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J., Lukey, G., Palomo, A. and Van Deventer, J., “Geopolymer technology: the current state of the art”, *Journal of Materials Science*, 42: 2917-2933 (2007).
21. Lizcano, M., Kim, H., Basu, S. and Radovic, M., “Mechanical properties of sodium and potassium activated metakaolin-based geopolymers”, *Journal of Materials Science*, 47: 2607-2616 (2012).
22. He, P., Jia, D., Wang, M. and Zhou, Y., “Thermal evolution and crystallization kinetics of potassium-based geopolymer”, *Ceramics International*, 37: 59–63 (2011).
23. Barbosa, V. and Mackenzie, K., “Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate”, *Materials Research Bulletin*, 38: 319-331 (2003).

24. Duxson, P., Lukey, G. and van Deventer, J., “Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C”, *Journal of Materials Science*, 42: 3044-3054 (2007).
25. Barbosa, V. and MacKenzie, K., “Synthesis and thermal behaviour of potassium silicate geopolymers”, *Materials Letters*, 57: 1477-1482 (2003).
26. Kamseu, E., Ceron, B., Tobias, H., Leonelli, E., Bignozzi, M. C., Muscio, A. and Libbra, A., “Insulating behavior of metakaolin-based geopolymer materials assess with heat flux meter and laser flash techniques”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108: 1189–1199 (2012).
27. Pan, Z. and Sanjayan, J., “Factors influencing softening temperature and hot-strength of geopolymers”, *Cement & Concrete Composites*, 34: 261–264 (2012).
28. Pan, Z., Sanjayan, J. and Rangan, B., “An investigation of the mechanisms for strength gain or loss of geopolymer mortar after exposure to elevated Temperature”, *Journal of Materials Science*, 44: 1873-1880 (2009).
29. Ferone, C., Colangelo, F., Roviello, G., Asprone, D., Menna, C., Balsamo, A., Prota, A., Cioffi, R. and Manfredi, G., “Application-oriented chemical optimization of a metakaolin based geopolymer”, *Cement & Concrete Composites*, 34: 261–264 (2012).
30. Kuenzel, C., Li, L., Vandeperre, L., Boccaccini, A. R. and Cheeseman, C. R., “Influence of sand on the mechanical properties of metakaolin geopolymers”, *Construction and Building Materials*, 66: 442–446 (2014).
31. Perera, D. S., Uchida, O., Vance, E. R. and Finnie, K. S., “Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers”, *Journal of Materials Science*, 42: 3099-3106.
32. Ridtirud, C., Chindaprasirt, P. and Pimraksa, K., “Factors affecting the shrinkage of fly ash geopolymers”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18 (1): 100-104 (2011).
33. Song, X., Marosszeky, M., Brungs, M. and Chang, Z., “Study of alkali metal activators on sulphuric acid resistance of fly ash based geopolymers” *International Conference on Pozzolan*, Thailand, 158-166 (2006).
34. Lloyd, R., Provis, J. and Van Deventer, J., “Acid resistance of inorganic polymer binders 1. Corrosion Rate”, *Materials and Structures*, 45: 1-14 (2012).
35. Chindaprasirt, P., Rattanasak, U. and Taebuanhuad, S., “Resistance to acid and sulfate solutions of microwave-assisted high calcium fly ash geopolymer”, *Materials and Structures*, 46: 375-381 (2013).

36. Aly, Z., Vance, E. R. and Perera, D. S., "Aqueous dissolution of sodium aluminosilicate geopolymers derived from metakaolin", *Journal of Nuclear Materials*, 424: 164–170 (2012).
37. Gasca-Tirado, J., Rubio-Ávalos, J. C., Muñoz-Villarreal, M. S., Manzano-Ramírez, A., Reyes-Araiza, J. L., Sampieri-Bulbarela, S., Villaseñor-Mora, C., Pérez-Bueno, J. J., Apatiga, L. M. and Borrás, V., "Effect of porosity on the absorbed, reemitted and transmitted light by a geopolymer metakaolin base", *Materials Letters*, 65: 880-883 (2011).
38. Gasca-Tirado, J. R., Manzano-Ramírez, A., Villaseñor-Mora, C., Muñoz-Villarreal, M. S., Zaldivar-Cadena, A. A., Rubio-Ávalos, J. C., Borrás, V. and Mendoza, R., "Incorporation of photoactive TiO₂ in an aluminosilicate inorganic polymer by ion Exchange", *Microporous and Mesoporous Materials*, 153: 282–287 (2012),
39. Takeda, H., Hashimoto, S., Honda, S. and Iwamoto, Y., "The coloring of geopolymers by the addition of copper compounds", *Ceramics International*, 40: 6503–6507 (2014).
40. Hashimoto, S., Machino, T., Takeda, H., Daiko, Y., Honda, S. and Iwamoto, Y., "Antimicrobial activity of geopolymers ion-exchanged with copper ions", *Ceramics International*, 41: 13788–13792 (2015).
41. Hermann, E., Kunze, C., Gatzweiler, R., Kießig, G. and Davidovits, J., "Solidification of various radioactive residues by géopolymère® with special emphasis on long-term-stability", *Géopolymère '99 Proceedings*, France 3: 211-228 (1999).
42. Aly, Z., Vance, E. R., Perera, D. S., Hanna, J. V., Griffith, C. S., Davis, J. and Durce, D., "Aqueous leachability of metakaolin-based geopolymers with molar ratios of Si/Al = 1.5–4", *Journal of Nuclear Materials*, 378: 172-179 (2008).
43. Medri, V., Papa, E., Mazzocchi, M., Laghi, L., Morganti, M., Francisconi, J. and Landi, E., "Production and characterization of lightweight vermiculite/geopolymer-based panels", *Materials and Design*, 85: 266–274 (2015).
44. Temuujin, J., Minjigmaa, A., Rickard, W., Lee, M., Williams, I. and Van Riessen, A., "Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers", *Applied Clay Science*, 46: 265–270 (2009).
45. Medri, V., Fabbri, S., Ruffini, A., Dedecek, J. and Vaccari, A., "SiC-based refractory paints prepared with alkali aluminosilicate binders", *Journal of the European Ceramic Society*, 31: 2155–2165 (2011).
46. Zhang, Z., Wang, K., Mo, B., Li, X. and Cui, X., "Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers", *Energy and Buildings*, 87: 220–225 (2015).

47. Okada, K., Imase, A., Isobe, T. and Nakajima, A., “Capillary rise properties of porous geopolymers prepared by an extrusion method using polylactic acid (PLA) fibers as the pore formers”, *Journal of the European Ceramic Society*, 31: 461–467 (2011).
48. Internet: Geopolymer Institute, “Business/Companies”, <http://www.geopolymer.org/about/business-fellows/> (2015).
49. Heah, C., Kamarudin, H, Mustafa Al Bakri, A. M., Bnhussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., Ruzaidi, C. M. and Liew, Y. M., “Kaolin-based geopolymers with various NaOH concentrations”, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 20 (3): 313-322.
50. Hounsi, A., Lecomte-Nana, G., Djétéli, G. and Blanchart, P., “Kaolin-based geopolymers: Effect of mechanical activation and curing process”, *Construction and Building Materials*, 42: 105-113 (2013).
51. Zhang, Z., Yao, X, Zhu, H., Hua, S. and Chen, Y., “Activating Process of Geopolymer Source Material: Kaolinite”, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science*, 24 (1): 132-136 (2009).
52. Panagiotopoulou, C., Kontori, E., Perraki, T. and Kakali, G., “Dissolution of aluminosilicate minerals and by-products in alkaline media”, *Journal of Materials Science*, 42: 2967-2973 (2007).
53. Autef, A., Joussein, E., Gasgnier, G., Pronier, S., Sobrados, I, Sanz, J. and Rossignol, S., ”Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis”, *Powder Technology*, 250: 33–39 (2013).
54. Wang, M. R., Jia, D. C., He, P. G. and Zhou, Y., “Influence of calcination temperature of kaolin on the structure and properties of final geopolymer”, *Materials Letters*, 64: 2551–2554 (2010).
55. Kenne Dikko, B., Elimbi, A., Cyr, M., Dika Manga, J. and Tchakoute Kouamo, H., “Effect of the rate of calcination of kaolin on the properties of metakaolin-based geopolymers”, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 3: 130-138 (2015).
56. Burciaga-Diaz, O., Escalante-Garcia, J. and Gorokhovskiy, A., “Geopolymers based on a coarse low-purity kaolin mineral: Mechanical strength as a function of the chemical composition and temperature”, *Cement & Concrete Composites*, 34: 18–24 (2012).
57. Rickard, W., Williams, R., Temuujin, J. and Van Riessen, A., “Assessing the suitability of three Australian fly ashes as an aluminosilicate source for geopolymers in high temperature applications”, *Materials Science and Engineering A*, 528: 3390-3397 (2011).

58. Lloyd, R., Provis, J. and Van Deventer, J., “Microscopy and microanalysis of inorganic polymer cements. 1: remnant fly ash particles”, *Journal of Materials Science*, 44: 608-619 (2009).
59. Chindaprasirt, P., Jaturapitakkul, C., Chalee, W. and Rattanasak, U., “Comparative study on the characteristics of fly ash and bottom ash geopolymers”, *Waste Management*, 29: 539–543 (2009).
60. Hos, J. P. and McCormick, P. G. “Investigation of a synthetic aluminosilicate inorganic polymer”, *Journal of Materials Science*, 37: 2311-2316 (2002).
61. Tchakoute Kouamo, H., Elimbi, A., Mbey, J. A., Ngally Sabouang, C. J. and Njopwouo, D., “The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymer products: A comparative study”, *Construction and Building Materials*, 35: 960–969 (2012).
62. Cyr, M., Idir, R. and Poinot, T., “Properties of inorganic polymer (geopolymer) mortars made of glass cullet”, *Journal of Materials Science*, 47: 2782–2797 (2012).
63. Zhang, B., MacKenzie, K. and Brown, I., “Crystalline phase formation in metakaolinite geopolymers activated with NaOH and sodium silicate”, *Journal of Materials Science*, 44: 4668–4676 (2009).
64. Sarkar, M., Dana, K. and Das, S., “Microstructural and phase evolution in metakaolin geopolymers with different activators and added aluminosilicate fillers”, *Journal of Molecular Structure*, 1098: 110-118 (2015).
65. Nematollahi, B. and Sanjayan, J., “Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer”, *Materials and Design*, 57: 667–672 (2014).
66. Kolousek, D., Brus, J., Urbanova, M., Andertova, J., Hulinsky, V. and Vorel, J., “Preparation, structure and hydrothermal stability of alternative (sodium silicate-free) geopolymers”, *Journal of Materials Science*, 42: 9267–9275 (2007).
67. Gharzouni, A., Joussein, E., Samet, B., Baklouti, S., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J. and Rossignol, S., “The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 73: 250–259 (2015).
68. Fletcher, R., MacKenzie, K., Nicholson, C., and Shimada, S., “The composition range of aluminosilicate geopolymers”, *Journal of the European Ceramic Society*, 25: 1471–1477 (2005).

69. Duxson, P., Provis, J., Lukey, G., Mallicoa, S., Kriven, W. and Van Deventer, J., "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 269: 47–58 (2005).
70. Duxson, P., Mallicoat, S. W., Lukey, G. C., Kriven, W. M. and Van Deventer, J. S. J., "The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 292: 8-20 (2007).
71. Wang, H., Li, H. and Yan, F., "Synthesis and mechanical properties of metakaolinite-based geopolymer", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 268: 1-6 (2005).
72. Pacheco-Torgal, F., Castro-Gomes, J. and Jalali, S., "Alkali-activated binders: A review. Part 2. About materials and binders manufacture", *Construction and Building Materials*, 22: 1315-1322 (2008).
73. Chindaprasirt, P., Silva, P. and Hanjitsuwan, S., "Effect of high-speed mixing on properties of high calcium fly ash geopolymer paste", *Arabian Journal of Science and Engineering*, 39: 6001-6007 (2014).
74. Zivica, V., Balkovic, S. and Drabik, M., "Properties of metakaolin geopolymer hardened paste prepared by high-pressure compaction", *Construction and Building Materials*, 25: 2206-2213 (2011).
75. Takeda, H., Hashimoto, S., Matsui, H., Honda, S. and Iwamoto, Y., "Rapid fabrication of highly dense geopolymers using a warm pres method and their ability to absorb neutron irradiation", *Construction and Building Materials*, 50: 82-86 (2014).
76. Izquierdo, M., Querol, X., Phillipart, C., Antenucci, D. and Towler, M., "The role of open and closed curing conditions on the leaching properties of fly ash-slag-based geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, 176: 623-628 (2010).
77. Muñoz-Villarreal, M. S., Manzano-Ramírez, A., Sampieri-Bulbarela, S., Gasca-Tirado, J., Reyes-Araiza, J. L., Rubio-Ávalos, J. C., Pérez-Bueno, J. J., Apatiga L. M., Zaldivar-Cadena A. and Amigó-Borrás V., "The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer", *Materials Letters*, 65: 995–998 (2011).
78. Rovnanik, P., "Effect of curing temperature on the development of hard structure of metakaolin-based geopolymer", *Construction and Building Materials*, 24: 1176-1183 (2010).
79. Bing-Hui, M., He, Z., Xue-min, C., Yan, H. and Si-Yu, G., "Effect of curing temperature on geopolymerization of metakaolin-based geopolymers", *Applied Clay Science*, 99: 144–148 (2014).

80. Mustafa Al Bakri, A., Kamarudin, H., BinHussain, M., Khairul Nizar, I., Zarina, Y. and Rafiza, A., "The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers", *Physics Procedia*, 22: 286-291 (2011).
81. Giasuddin, H., Sanjayan, J. and Ranjith, P., "Strength of geopolymer cured in saline water in ambient conditions", *Fuel*, 107: 34–39 (2013).
82. He, P. and Jia, D., "Low-temperature sintered pollucite ceramic from geopolymer precursor using synthetic metakaolin", *Journal of Materials Science*, 48:1812-1818 (2013).
83. Lin, T., Jia, D., He, P. and Wang, M., "Thermo-mechanical and microstructural characterization of geopolymers with α -Al₂O₃ Particle Filler", *International Journal of Thermophysics*, 30: 1568–1577 (2009).
84. Huang, Y. and Han, M., "The influence of α -Al₂O₃ addition on microstructure, mechanical and formaldehyde adsorption properties of fly ash-based geopolymer products", *Journal of Hazardous Materials*, 193: 90– 94 (2011).
85. Shu-guang, H., Jing, W., Wen, Y., Yong-jia, H., Fa-zhou, W. and Qing-jun, D., "Preparation and properties of geopolymer-lightweight aggregate refractory concrete", *Journal of Central South University of Technology*, 16: 0914-0918 (2009).
86. Gandoman, M. and Kokabi, M., "Sound barrier properties of sustainable waste rubber/geopolymer concretes", *Iranian Polymer Journal*, 24: 105-112 (2015).
87. Shao, N., Liu, Z., Xu, Y., Kong, F. and Wang, D., "Fabrication of hollow microspheres filled fly ash geopolymer composites with excellent strength and low density", *Materials Letters*, 161: 451-454 (2015).
88. Yan, S., He, P., Jia, D., Yang, Z., Duan, X., Wang, S., and Zhou, Y., "Insitu fabrication and characterization of graphene/geopolymer composites", *Ceramics International*, 41 (9): 11242-11250 (2015).
89. Davidovits, J., "Early high strength mineral polymer", *Us Patent*, 4509989 (1985).
90. Bernal, S., Rodriguez, E., Gutierrez, R., Gordillo, M. and Provis, J., "Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-activated metakaolin/slag blends", *Journal of Materials Science*, 46: 5477–5486 (2011).
91. Ferone, C., Roviello, G., Colangelo, F., Cioffi, R. and Tarallo, O., "Novel hybrid organic-geopolymer materials", *Applied Clay Science*, 73: 42–50 (2013).

92. Song, X., Cui, X., Lin, K., Zheng, G. and He, Y., “Hot-pressure forming process of PVC/geopolymer composite materials”, *Applied Clay Science*, 71: 32–36 (2013).
93. Zhang, S., Gong, K. and Lu, J., “Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers”, *Materials Letters*, 58: 1292- 1296 (2004).
94. Masi, G., Rickard, W., Vickers, L., Bignozzi, M. and Riessen, A., “A comparison between different foaming methods for the synthesis of light weight geopolymers”, *Ceramics International*, 40: 13891–13902 (2014).
95. Mills-Brown, J., Potter, K., Foster, S. and Batho, T., “Thermal and tensile properties of polysialate composites”, *Ceramics International*, 39 (08): 8917-8924 (2013).
96. He, P. and Jian, D., “Interface evolution of the Cf/leucite composites derived from Cf/geopolymer composites”, *Ceramics International*, 39: 1203–1208 (2013).
97. He, P., Jia, D., Lin, T., Wang, M. and Zhou, Y., “Effects of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber reinforced geopolymer composites”, *Ceramics International*, 36: 1447–1453 (2010).
98. Lin, T., Jia, D., He, P. and Wang, M., “Thermal-mechanical properties of short carbon fiber reinforced geopolymer matrix composites subjected to thermal load”, *Journal of Central South University of Technology*, 16: 0881-0886 (2009).
99. Alomayri, T., Vickers, L., Shaikh, F. and Low, I., “Mechanical properties of cotton fabric reinforced geopolymer composites at 200–1000 °C”, *Journal of Advanced Ceramics*, 3 (3): 184–193 (2014).
100. Alzeer, M. and MacKenzie, K., “Synthesis and mechanical properties of new fibre-reinforced composites of inorganic polymers with natural wool fibres”, *Journal of Materials Science*, 47: 6958–6965 (2012).
101. Zhang, Z., Yao, X., Zhu, H., Hua, S. and Chen, Y., “Preparation and mechanical properties of polypropylene fiber reinforced calcined kaolin-fly ash based geopolymer”, *Journal of Central South University of Technology*, 16: 0049–0052 (2009).
102. El-Dieb, A., El Maaddawy, T. and Mahmoud, A., “Water-soluble polymers as self-curing agents in cement mixes”, *Advances in Cement Research*, 24 (5): 291-299 (2012).

103. Catauro, M., Papale, F., Lamanna, G. and Bollino, F., “Geopolymer/PEG hybrid materials synthesis and investigation of the polymer influence on microstructure and mechanical behavior”, *Materials Research*, 18 (4): 698-705 (2015).
104. Anonim, “Glycerine: an overview terms technical data properties performance”, *The Soap and Detergent Association Glycerine & Oleochemical Division*, New York, 0-27 (1990).
105. Mesgar, M., “Functionalized amorphous aluminosilicates”, Yüksek Lisans Tezi, *Arizona State University*, US (2012).
106. Souri, A, Golestani-Fard, F., Naghizadeh, R. and Veisheh, S., “An investigation on pozzolanic activity of Iranian kaolins obtained by thermal treatment”, *Applied Clay Science*, 103: 34-39 (2015).
107. Lancellotti, I., Catauro, M., Ponzoni, C., Bollino, F. and Leonelli C., “Inorganic polymers from alkali activation of metakaolin: Effect of setting and curing on structure”, *Journal of Solid State Chemistry*, 200: 341-348 (2013).
108. Balczár, I., Korim, T. and Dobrádi, A., “Correlation of strength to apparent porosity of geopolymers—Understanding through variations of setting time”, *Construction and Building Materials*, 93: 983–988 (2015).
109. Kuenzel, C., Vandeperre, L., Donatello, S., Boccaccini, A. and Cheeseman, C., “Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin-based geopolymers”, *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (10): 3270-3277 (2012).
110. Lizcano, M., “Effects of water content and alumino-silicate sources on the structure and properties of geopolymers”, Doktora Tezi, *Texas A&M University*, Texas, 1-135 (2011).
111. Liew, Y. M., Kamarudin, H, Mustafa Al Bakri, A. M., Bnhussain, M., Luqman, M., Khairul Nizar, I., Ruzaidi, C., Heah C., “Optimization of solids-to-liquid and alkali activator ratios of calcined kaolin geopolymeric powder”, *Construction and Building Materials*, 37: 440-51 (2012).
112. Bernal, S. A., Bejarano, J., Garzon, C., Gutierrez, R., Delvasto, S. and Rodriguez, E., “Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites”, *Composites: Part B*, 43: 1919–1928 (2012).
113. Duxson, P., “The structure and thermal evolution of metakaolin geopolymers” Doktora Tezi, *University of Melbourne*, Melbourne, 1-389 (2006).
114. Zhang, Y., Wang, Y., Xu, D. and Li, S., “Mechanical performance and hydration mechanism of geopolymer composite reinforced by resin”, *Materials Science and Engineering: A*, 527: 6574–6580 (2010).

115. Gharzouni, A., Joussein, E., Samet, B., Baklouti, S. and Rossignol, S., “Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation”, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 410; 127-134 (2015).

ÖZGEÇMİŞ

Süleyman YAŞIN, 1985 yılında Kütahya'da doğdu; Lise eğitimini Kütahya Lisesi'nde 2003 yılında tamamladı. Dumlupınar Üniversitesi Seramik Mühendisliği Bölümünden 2008 yılında onur belgesi ile mezun oldu. 2010 yılında Karabük Üniversitesi Mühendislik Fakültesi'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Aynı yıl Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimini tamamladı. Doktora öğrenimine halen devam etmektedir. Evli ve bir çocuk babasıdır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres : Karabük Üniversitesi
Demir Çelik Kampüsü
Balıklarkayası Mevkii / 78050 KARABÜK

Tel : (535) 5676566

E-posta : syasin@karabuk.edu.tr