

**UÇUCU KÜL ESASLI GEOPOLİMER  
TUĞLA ÜRETİMİ**

Onur ZEYBEK

Yüksek Lisans Tezi

İnşaat Mühendisliği Anabilim dalı

Temmuz -2009

**Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumu tarafından  
desteklenmiştir. ( Proje No: 107M344)**

## JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

**Onur Zeybek**'in “**Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğla Üretimi**” başlıklı **İnşaat Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi **17/07/2009** tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

### Adı-Soyadı

### İmza

Üye (Tez Danışmanı) : Yard. Doç. Dr. **ÖMER ARIÖZ** .....

Üye : Prof. Dr. **AHMET TUNCAN** .....

Üye : Yard. Doç. Dr. **FATİH ESER** .....

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

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### UÇUCU KÜL ESASLI GEOPOLİMER TUĞLA ÜRETİMİ

Onur ZEYBEK

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yard. Doç. Dr. Ömer ARIÖZ

2009, 87 sayfa

Bu tez çalışması yapı malzemesi biliminin son zamanlarda ilgi gören konularından olan sürdürülebilir ve enerji tasarrufu sağlayan malzemelerin üretimi ile ilgilidir. Çalışma geopolimerizasyon yöntemini araştırarak, C ve F sınıfı uçucu kül yüksek dayanımlı yapı tuğlası üretiminde değerlendirilmesini amaçlamaktadır. Geopolimer 1970 yılında Prof. Dr. Joseph Davidovits'in geliştirdiği yeni nesil malzemedir. Geopolimer jeolojik kaynak malzemelerden alkalinasyon ve polikondensasyon ile sentezlenmektedir. Uçucu kül esaslı geopolimer malzemeler hammaddenin fırınlama işlemi gerektirmemesi yönüyle enerji tasarrufu sağlayan ürünlerdir. Çalışmanın başlangıcında Türkiye'deki termik santrallerin bir kısmından sağlanan uçucu küllerin mineral kompozisyonunun geopolimer sentezine uygunluğu araştırılmıştır. En uygunsuz kompozisyondaki C sınıfı uçucu kül ile en uygun kompozisyondaki F sınıfı uçucu kül deneysel çalışmanın devamında kullanılmıştır. 30 MPa basınçla şekillendirilen 40–60–80–100 °C arasındaki sıcaklıklarda 2–4–6–24–48–72 saat aralığındaki ısıtma işlemleriyle üretilen, geopolimer tuğlaların basınç dayanımı, su tutma, yoğunluk değerleri ve donma çözülme dirençleri değerlendirilmiştir. F sınıfı uçucu külden üretilen geopolimer tuğlalar Si / Al molar oranının 2 olduğu 60 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat uygulanan ısıtma işlemi sonrasında optimum basınç dayanımı değerini 45 MPa düzeyinde vermiştir. Suda çözme kurutma ve öğütme işlemleri sonrasında C sınıfı uçucu küllerle üretilen geopolimer tuğlalar geleneksel tuğla malzeme standartlarına ulaşmaktadır.

**Anahtar Kelimeler:** Geopolimer tuğla, alkalinasyon, su emme, yoğunluk, basınç dayanımı

## **ABSTRACT**

**Master of Science Thesis**

### **FLY ASH BASED GEOPOLYMER BRICK PRODUCTION**

**Onur ZEYBEK**

**Anadolu University  
Graduate School of Sciences  
Civil Engineering Program**

**Supervisor: Asist. Prof. Dr. Ömer ARIÖZ**

**2009, 87 pages**

Energy efficient, sustainable construction materials production is recently the fashionable subject of construction materials science. Thus this thesis is dealing with recycling of F and C type fly ash deposits on use with brick production having high strength by researching geopolymerisation. Geopolymer is a new generation material invented firstly by Prof. Dr. Joseph Davidovits in 1970s. Geopolymer is synthesized by alkalination and polycondensation of geologic source materials. Fly ash based geopolymer products are energy efficient because of already calcined source material. At the beginning of this research many resources of fly ashes, from several Turkish thermic coal plants were investigated to define appropriate mineral composition for geopolymeric synthesis in alkaline media. The worst C Class fly ash composition and the best F class composition were chosen for further research. Pressure formed geobricks were produced with pressing stress of 30 MPa. Compressive strength, moisture content, freezing and thawing resistance of geobricks were investigated which are produced by applying heat treatments between the ranges of 40-60-80-100 ° C at several duration (2-4-6-24-48-72) hours. Densities of all compacted specimens were defined. Geobricks produced by using F class fly ash has reached the optimum compressive strength of 45 MPa at 60 ° C for 24 hours curing in oven with Si:Al molar ratio of 2. Geobricks produced by using C Class fly ash has reached physical capacity of conventional bricks standards, after the pretreatment application of solving fly ash in water, heat drying and grinding, before geopolymeric reactions.

**Keywords:** Geobrick, alkalination, fly ash, moisture content, density, compressive strength.

## TEŞEKKÜR

Mühendislik mesleğinin laboratuarda ve meslek hayatında bilimsellikten sıyrılmadan yapılabileceği gerçeğini, sağladığı imkanlarla ve tüm çalışmalarında sunduğu tecrübelerle kanıtlayan tez danışmanım, Yard.Doç.Dr. Ömer ARIÖZ'e; Genç bilim adamlarının fikirsel gelişimi için laboratuvar çalışmalarımızı maddi, manevi ve teknik anlamda sürekli destekleyen bölüm başkanımız Prof. Dr.Ahmet TUNCAN'a, deneysel çalışmaların titizlikle yürütmesinde desteklerini esirgemeyen Araş.Gör. İnş. Yük. Müh. Kadir KILINÇ'a Bilimsel araştırmanın hassasiyetine inanarak deneysel uygulamalarda var güçleriyle çalışan laboratuvar teknik çalışanları Adnan KILIÇ ve Nurettin DUMAN'a...çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan maddi desteği sunan Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırmalar Kurumuna, sonsuz teşekkür ederim.

Onur ZEYBEK

Temmuz 2009

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>x</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1 Potansiyel Geri-Dönüşüm Malzemesi Olarak Uçucu Kül .....	2
1.1.1 Türkiye 'de ve Dünya'da Uçucu Külün Değerlendirilmesi.....	6
1.1.2 Uçucu Külün Kullanım Alanları.....	7
1.2 Günümüze Kadar Tuğla Teknolojilerinin Gelişimi.....	9
1.2.1 Kerpiç Tuğla (Adobe Tuğla).....	9
1.2.2 Toprak Pres Tuğla.....	10
1.2.3 Seramik Kil Fırınlanmış Pres Tuğlalar (Konvensiyonel Tuğla).....	10
1.2.4 Kalsiyum Silikat Tuğla.....	14
1.2.5 Uçucu Kül Esaslı Basınçla Şekillendirilmiş Tuğlalar.....	14
1.3 Polimer Kimyası ve Geopolimerin Polimer Sınıfı.....	18
1.4 Geopolimer Molekül Yapısını ve Kimyasal Mekanizmasını Değerlendirmekte Kullanılan Işın Deneyleri.....	20
1.5 Geopolimer.....	22
1.5.1 Geopolimer Kimyası.....	25
1.5.2 Alkali Silikatlar (Siloksonat-Cam Suyu) Si/Al=1:0.....	30
1.5.3 Kaolonit/ Hidrosodalit Esaslı Geopolimerler Si/Al=1.....	31
1.5.4 Metakaolonit Esaslı Geopolimerler.....	32
1.5.5 Kalsiyum Esaslı Geopolimerler Si:Al=1-3.....	33
1.5.6 Kayaç Esaslı Geopolimerler Si:Al=1-5( Polisialatmultisilokso).....	34
1.5.7 Silis ve Silika Dumanı Esaslı Geopolimerler ( Silokso-Siloksonat Bağı) Si:Al>5.....	35

1.5.8 Uçucu Kül Esaslı Geopolimerler .....	36
1.5.9 Fosfat Esaslı Geopolimer.....	39
1.5.10 Organik Mineral Geopolimer.....	40
1.5.11 Geopolimer Bağlayıcılar (Çimentolar).....	41
1.5.12 Geopolimer Betonlar.....	42
1.5.13 Geopolimer Tuğlalar.....	43
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>45</b>
2.1 Deneysel Çalışmada Kullanılacak Uçucu Kül	
Kaynaklarının Belirlenmesi.....	45
2.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler.....	51
2.3 Deneysel Gereç ve Deney Metodu.....	53
2.3.1 Su Emme Deneyi .....	58
2.4 Deneysel Akış Şeması ve Yöntem.....	59
<b>3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>60</b>
3.1. F Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların	
Basınç Dayanımları.....	60
3.2. C Sınıfı Uçucu kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların	
Basınç Dayanımları.....	64
3.3. F Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların	
Yoğunlukları.....	66
3.4. C Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların	
Yoğunlukları.....	69
3.5. F Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların	
Su Emme Özellikleri.....	70
3.6. C Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların	
Su Emme Özellikleri.....	76
3.7 Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların	
Mikroyapı Özellikleri.....	78
<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>81</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>83</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. Döküm yöntemiyle üretilen uçucu kül esaslı tuğlaların iş akış şeması (Coppola ve ark., 1996).....	16
1.2. Basınçla şekillendirilmiş uçucu kül esaslı tuğla üretiminin akım şeması (Coppola ve ark., 1996).....	17
1.3. Geopolimer uçucu kül ve alkali silika jel kompozisyonu.....	21
1.4. Alkali siloksonat jelin uçucu kül taneciğini parçalayarak bağ kurması F-SH-SS-60°C.....	37
1.5. Şişerek bombeleşmiş uçucu kül küreciği ve çevresini saran geopolimer jel.....	37
1.6. Alkali silikat jel beyaz gri arası partiküller uçucu kül kürelerine yapışmakta .....	38
1.7. Malzeme içinde görülen gözenekler.....	39
2.1. F1 Tunçbilek uçucu külü ile üretilen deneme karışımı numuneleri.....	46
2.2. F2 Seyitömer termik santralinden elde edilen uçucu kül ile dökülen deneme karışımı numuneleri.....	47
2.3. F3 Çatalağzı termik santralinden gelen uçucu kül ile üretilen numuneler.....	47
2.4. C sınıfı uçucu kül ile dökülen numune.....	50
2.5. Uygulanan iyileştirme sonrası C sınıfı uçucu küle üretilen numune.....	51
2.6. Beton mikserinde geopolimer hamurunun hazırlanması .....	53
2.7. Kompres işlemi ile geopolimer hamurunun sıkıştırıldığı kalıp .....	54
2.8. Tuğla üretiminde kullanılacak pres ve kalıpların monte edilmiş hali .....	54
2.9. Buhar kür işleminin uygulandığı kabin ve teçhizatı .....	55
2.10. Pres işlemi uygulanmadan önce yarı kuru geopolimer hamuru .....	55
2.11. 30 MPa basınçla şekillendirilmiş geopolimer tuğla numunesi .....	56
2.12. Laboratuarda deney gününe kadar açık ortamda saklanan tuğlalar .....	57

2.13. Basınç dayanımı testi gerçekleştirilen geopolimer numunesi .....	57
3.1. Etüvde ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları .....	60
3.2. Buhar odasında ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları .....	61
3.3. Etüvde ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 28 günlük basınç dayanımları.....	62
3.4. Buhar odasında ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 28 günlük basınç dayanımları .....	63
3.5. Etüvde ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 90 günlük basınç dayanımları .....	63
3.6. Buhar odasında ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-SH-SS geopolimer tuğlaların 90 günlük basınç dayanımları .....	64
3.7. Etüvde ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül C-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları .....	65
3.8. Buhar odasında ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül C-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları .....	66
3.9. Etüvde ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 28 günlük yoğunlukları .....	67
3.10. Buhar odasında ısıtım işlemi uygulanarak üretilen F-SH-SS geopolimer tuğlaların 28 günlük yoğunlukları .....	68
3.11. Etüvde ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük yoğunlukları.....	68
3.12 Buhar odasında ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük yoğunlukları .....	69
3.13 Etüvde ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 90 günlük yoğunlukları.....	69
3.14 Buhar odasında ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 90 günlük yoğunlukları .....	70
3.15 Etüvde ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül C-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük yoğunlukları .....	71
3.16 Buhar odasında ısıtım işlemi uygulanarak üretilen uçucu kül C-SH-SS	

geopolimer tuğlaların 7 günlük yoğunlukları.....	71
3.17 Etüvde ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül F- SH- SS geopolimer tuğlaların 7 günlük su emme miktarları .....	73
3.18 Buhar odasında ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük su emme miktarları .....	74
3.19. Etüvde ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül F -SH-SS geopolimer tuğlaların 28 günlük su emme miktarları .....	74
3.20. Buhar odasında ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 28 günlük su emme miktarları .....	75
3.21. Etüvde ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 90 günlük su emme miktarları .....	75
3.22. Buhar odasında ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların 90 günlük su emme miktarı .....	76
3.23. Etüvde ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül C-SH-SS geopolimer tuğlaların 7 günlük su emme miktarları .....	77
3.24. Buhar odasında ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül C-SH- SS geopolimer tuğlaların 7 günlük su emme miktarları.....	77
3.25. Etüvde ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen mikroyapı özellikleri üzerinde ısı işlem sıcaklığı değişiminin etkisi .....	78
3.26. Etüvde ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül F-SH-SS geopolimer tuğlaların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen mikroyapı özellikleri üzerinde ısı işlem sıcaklığı değişiminin etkisi.....	79
3.27. Isı ve yüksek pH etkisiyle parçalanmış uçucu kül taneciği F –SH-SS-24SAAT-60°C E.....	80
3.28 Geopolimerizasyon esnasında genişerek bombeleşen uçucu kül küreciği F –SH-SS-24SAAT-60°C E.....	80

## ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Uçucu kül ve çimento içindeki Oksitli bileşiklerin analizi.....	6
1.2. Seramik malzemelerin ve basınçla şekillendirilmiş tuğlaların bazı özellikleri.....	18
2.1. Deneysel çalışmada kullanılan uçucu küllerin mineral oksit kompozisyonu.....	45
2.2. F sınıfı uçucu küllerin basınç dayanım değerleri.....	48
2.3. Sodyum hidroksit teknik şartnamesi kimyasal kompozisyonu.....	52
2.4. Deneysel akış şeması.....	59
3.1. Çizelge 3.1 Geopolimer mineral kompozisyonunu veren ışın deneyi.....	80

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

MK 750	: 750°C fırınlanmış kaolinit kili ;metakaolonit.
SS	: Sodyum meta- silikat $\text{Na}_2\text{SiO}_3$
SH	: Sodyum Hidroksit ( $\text{NaOH}$ )
PH	: Potasyum Hidroksit ( $\text{KOH}$ )
F	: F sınıfı uçucu kül (Çatalağzı termik santrali )
C	: C sınıfı uçucu kül (Soma termik santrali )
Sa	: Saat (ısıl işlem süresi)
°C	: santigrad derece sıcaklık birimi (ısıl işlem sıcaklığı)
Si	: Silisyum atomu
Al	: Aluminyum atomu
$\text{SiO}_2$	: Silika molekülü
$\text{Al}_2\text{O}_3$	: Alumina molekülü
P	: Fosfat
O	: Oksijen
CaO	: kalsiyum oksit ; sönmemiş kireç
SEM	: Scanning Electron Microscopy ( taramalı elektron mikroskobu)
TEM	: Transmitting Electron Microscopy (geçirimli elektron mikroskobu)
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
NMR-FTIR	: Fourier transformlu infrare ışın nükleer manyetik rezonansı

## 1. GİRİŞ

Günümüzde çimentolu beton ve pişirilmiş seramik yapı tuğlaları, her bölgede kolay ve ucuz elde edilebilir, olmaları; doğal taş ve toprak kaynaklarının işlenmesiyle üretilebilir, olmaları; yönleri ile dünyada yaygın olarak kullanılan yapı malzemeleridir. Üretimleri de petrol ve çelik türevi ürünlere göre çok daha kolaydır. Enerji tüketimi ve elde edilmeleri yönüyle de bu ürünlere kıyasla çok daha az maliyetlidirler. Betonarme binaların uzun ömürlü oluşu ve yıkılmış binaların molozlarının agrega ve dolgu malzemesi olarak yeniden kullanılabilir özellikte olması betonu vazgeçilmez kılmaktadır. Özellikle Portland çimentolu beton doğada tükenmez sayılabilecek düzeyde bulunan doğal taş-kireçtaşı ve kil minerallerin öğütme ve fırınlama proseslerinden geçirilmesi ile üretilir. Çimento klinkerinin % 75'i kireçtaşı diğer kısmı ise kildir [1]. Dünyadaki yıllık tüketimi 130 milyon tonu bulan portland çimentosuna duyulan ihtiyaç her geçen yıl da % 5 düzeyinde artmakta olup betonun diğer bileşenleri olan agrega ve su kaynakları da göz önüne alındığında yılda dünyada Bir milyar ton beton tüketildiği gözlenebilmektedir. Bununla birlikte, taş ocaklarının ve suyun tükenmesi göz ardı edilse bile çimentonun her bir tonu ile birlikte yan ürün olarak açığa çıkan 1 ton CO<sub>2</sub>'in ve diğer üretim esnasında oluşan sera etkisi yapıcı gazların çevreye verdiği zarar değerlendirildiğinde çimentolu betonun daha ne kadar sürdürülebilir bir malzeme olarak kalacağı tartışma konusudur [1].

Portland çimentolu betonu atık dönüşümü açısından değerlendirdiğimizde ise; betona ekonomiklik sağlamak ve atıkları değerlendirmek amacı ile uçucu kül gibi atık malzemeler de geri dönüşümsel olarak betonun içersinde çimento miktarının % 40-60'ının yerine kullanılmaktadır. Ancak bu şekilde dahi santrallerde üretile gelen uçucu külün sadece % 35 'i kullanılabilir [14]. Gelişen teknolojiler çimento üretimini hem daha az enerji tüketir hem de daha az doğaya zarar verir hale getirmelidir. Bununla birlikte gelişmekte olan Çin Hindistan ve Türkiye gibi ülkelerdeki geometrik artan çimento ihtiyacı da göz önüne alındığında, çimentolu betonun sürdürülebilir bir malzeme olup olmadığı, yakın zamanda çok daha fazla tartışılır hale gelecektir [1].

Aynı şekilde 900–1000 °C derece ısıyla çalışan fırınlarda üretim yapan pişirilmiş kil seramik tuğla fabrikaları gelişmiş teknolojilerine rağmen çok yüksek düzeyde enerji tüketmekte ve buna bağlı olarak sera etkisi yapıcı gazları fosil yakıtların fırını ısıtmak amacıyla kullanılmasıyla yaymaktadır. Ayrıca verimli tarım arazileri uygun bileşimdeki tuğla kili sağlayabilmek için tahrip edilmektedir.

Günümüz teknolojisi ve günümüze kadar gelişen teknolojiler hep insan odaklıdır. Buna örnek olarak yapı ve çeşitli araçlarda kullanılan malzeme teknolojilerinin özelliklerini ele alacak olursak; malzeme hacim özellikleri olarakta anılan (bulk properties) taşıma kapasitesi, esneklik, kırılmazlık düzeyi, yanmazlık, ısı ve sesi tutma kapasitesi, geçirgenlik, kimyasal direnç gibi malzeme özellikleri insanların artan ihtiyaçlarına ve kompleksleşen amaçlarına göre şekillenmektedir. Uzay ve nükleer sanayiileri için geliştirilen malzemelerle birlikte bugün neredeyse malzemelere araştırmalarda amaçlanan tüm yüksek dayanım ve dayanıklılık özellikleri kazandırılabilir. Ancak artık yalnız en iyi malzemeyi üretmek değil aynı zamanda en ekonomik, çevreye en az zarar veren ve doğal kaynakların tüketimini en aza indiren, yüksek teknoloji ve maliyet gerektirmeyen; kısaca sürdürülebilir malzemelerin üretimi yaşanan dünyamızda önem kazanmıştır. Yapı endüstrisi gibi bağlı kolları ile Dünya ekonomisinin % 60'ını oluşturan bir sektörde üretilen iş ve malzemelerin sürdürülebilir özellikte olması ise artık kaçınılmazdır.

Bu çalışmanın temelini oluşturan geopolimer kimyası ile yüksek verimli düşük maliyet ve teknolojik ürünler üretmek mümkündür. Doğal jeolojik minerallerin kimyasal kompozisyonlarının işlenmesiyle üretilen geopolimer ile ısı direnci yüksek seramiklerden yüksek dayanımlı betona, yapı tuğlasından güçlendirme harcına, elektrik sigortasından radyoaktif atık istifleme ünitelerine kadar pek çok farklı amaca hizmet edebilecek malzemeler elde edilebilmektedir [1].

Bu çalışma öncelikle kömürle çalışan termik santrallerde açığa çıkan F ve C tipi uçucu kül atığının değerlendirilmesini ele almakta ve günümüz tuğla üretim teknolojilerini irdeleyerek, geopolimer kimyasının pres tuğla üretimine uygunluğunu değerlendirmekte; uçucu kül esaslı geopolimer tuğla üretimini, malzeme dayanım - dayanıklılık özellikleri ve üretim koşullarını günümüz diğer tuğla üretim teknolojileri ile de kıyaslayarak açıklamaktadır.

### **1.1 Potansiyel Geri Dönüşüm Malzemesi Olarak Uçucu Kül**

Kömürün içerisindeki karbon moleküllerinin yanması sonucunda açığa çıkan yüksek ısı enerjisini, buhar tribünleri vasıtasıyla, elektrik enerjisine dönüştüren; termik santraller, insanlığın önemli enerji üretim merkezleri olmakla birlikte, çok yüksek miktarda doğayı ve atmosferi kirletici atıklarda oluşturmaktadırlar. Kömürle çalışan termik santrallerde öğütülerek hazırlanan, toz halindeki kömür-kil-sist karışımının 1500 °C yakın bir ısıda tam yanması sonucunda tribünleri döndürücü enerji elde edilirken, termik santral bacalarından

kömür madeni içersinde yer alan silika, alümina, demir oksit gibi diğer hafif ve ağır minerallerde yanmış karbon ürünleri ( $CO, CO_2, NO_2$  gazları) ile birlikte kısmi soğuma sonrasında basınçlı baca gazı olarak atmosfere karışır. Kömür içersindeki daha ağır bileşenler ise taban külünü oluşturacak şekilde çökerler. Uçucu kül, öğütülmüş kömürün yanması sonucu oluşan, toz ve gaz halinde atmosfere karışan, mikron boyutundaki taneciklerin termik santral bacalarına ilave edilen elektrostatik çökeltici filtreler veya filitre torbaları tarafından tutulması ve uçucu kül silolarında istiflenmesiyle elde edilen bir atıktır. Silodaki uçucu kül çeşitli kimyasal mineral ayrıştırma deneylerine tabii tutularak kimyasal bileşenlerin hacimce oranları belirlenir. Buna göre de yapı malzemeleri içinde geri dönüşüme katılabilen külle depo edilecek yararsız kül ayrıştırılır [2]. Uçucu külün bu şekilde değerlendirilmesi, hava kirlenmesini engellemekle birlikte, son yıllarda özellikle çimentolu beton gibi yapı malzemeleri içersinde, bir ara hammadde olarak kullanılması ile geri dönüşümünü de sağlamaktadır. Uçucu külün beton içinde puzolan halinde kullanımı çimento kullanımını %30-40 oranında azaltarak yine fosil yakıt tüketerek üretim yapan çimento fabrikalarının daha az çalışmasını, böylece daha az fosil yakıt tüketimini ve atmosfere daha az  $CO_2$  yayılmasını sağlar.

Kömürle üretim yapan termik santrallerde dört çeşit enerji elde etme teknolojisi geliştirilmiştir. 850 °C çalışan sıvılaştırılmış kömür yatağı teknolojisi 1250 °C ve 1500 °C de çalışan toz haline getirilmiş kömür teknolojisi ve en yeni olarak 1800 °C' de çalışan gaz haline getirilmiş kömür (IGCC) teknolojisidir. Isının en yüksek olduğu teknolojilerde en verimli enerji üretimi gerçekleştiği gibi, yüksek sıcaklıkta, uçucu külün kristallik ve incelik düzeyi daha yüksek olmakta ve uçucu külün endüstrideki kullanım kalite özellikleri artmaktadır [1].

Uçucu külün beton içinde kullanımının keşfinden önce uçucu kül taban külü ile birlikte yeraltında istiflenmekte idi. Termik santrallerin yaygınlaştığı 1920' li yıllardan bu yana uçucu külün bu şekilde istiflenmesinden ötürü Dünya'da büyük uçucu kül stoğu oluşmuştur. Bu türlü stoklar oluşturmak doğaya zarar verdiği gibi dolgu arazisinin satın alınması da santral işletmelerine yüksek maliyetler getirmektedir. Uçucu külün geri dönüşüm malzemesi olarak kullanımının yaygınlaştığı günümüzde dahi kalite şartlarını sağlayamama ve arz talep dengesinin kurulamaması sebebi ile uçucu külün % 65'i halen toprak altında arazide istifleme şeklinde doğaya bırakılmaktadır [2].

Basınçla bacalardan çıkan kömür gazına karışan ve sıcaklık, soğuma etkisiyle katılan uçucu kül tanecikleri küre geometrisine sahip olup, tanecik boyutu 0,5–100  $\mu m$  aralığındadır. Uçucu kül kompozisyonunu kömür madeni ile birlikte çıkarılan kaolinit, pirit, kalsit, hematit,

manyetit, kuartz gibi toprak içersinde bulunan kil, kum ve kayaç mineralleri oluşturur. Baca ısıyla eriyip yükselen toz tanecikleri ani soğuma ile ince ve kalın partiküller halinde, içi boş küresel taneciklere dönüşmektedir [3]. Uçucu kül molekülleri yüksek oranda SiO<sub>2</sub> molekülü içerir. Soğuma hızı, fırınlanma sıcaklığı ve kömür madeninin kayaç morfolojisine bağlı olarak, amorf (düzgün, dairesel yüzeyli) veya kristalize ( keskin sivri köşeli )SiO<sub>2</sub> molekülleri oluşmaktadır. Kaolinit kili 750 °C’de metakaolinite 1500 °C de cam ve müllit kristaline 1800°C’de ise cama dönüşür. Kuartz aynı ısıl süreçte kristobalittten cama dönüşmektedir. Uçucu külün camsı ve kristal yapısı uğradığı ısıl etkinin yüksekliğine bağlı olarak artarken uçucu külün çimento seramik ve geopolimer reaksiyonlarındaki reaktifliği de yüksek ısılarda oluşmuş kristallerin varlığıyla artmaktadır [4]. Uçucu kül içersinde ayrıca Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve yanma kaybı sayılan sönmüş karbonda bulunur. Uçucu kül içersindeki kristal fazları heterojen olup quartz ve mullit tipi kristaller demir kristalleri ile birlikte çeşitli oranlarda yer almaktadır [1]. Uçucu kül genelde koyu gri renkli olup çıktığı madenin özelliğine de bağlı olarak yüksek kireç içeren uçucu küller açık gri özellik göstermekte bol demir cevheri içerenler kahverengiye çalmakta yanmış karbon oranı yüksek olan uçucu küller ise siyaha yakın gri renk özelliği göstermektedir [5].

ASTM C 618 uçucu kül standardına göre F ve C sınıfı olmak üzere iki sınıf uçucu kül bulunmaktadır. Heterojen yapılı uçucu kül karışımındaki CaO, SiO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranları külün sınıfını belirler. Bu karışım oranları da termik santralde kullanılmakta olan kömürün morfolojik yapısına bağlıdır. Andezit, bitümlü kömür ve linyit yeraltından çıkarılan üç farklı kömür tipidir. Her birinin yanma öncesi molekül yapısı farklı olduğu gibi kömürün çıkarıldığı madende, kömür çevresinde bulunan diğer kayaçların da kömür ile birlikte yanması gerçekleşir. Dolayısı ile elde edilen uçucu küller çıktığı yerdeki jeolojik yapıya göre ve kömür tipine göre farklı özellikler gösterir. Her uçucu kül standartlara uygun değildir. Amerikan standardına göre, uçucu külün % 75’inde tanecik boyutu 45 µm’nin altında olmalıdır. Uçucu külün çimentolu ve asfalt beton üretiminde kullanımında incelik modülünün önemi vardır. Uçucu kül içinde yanma kaybı % 4 civarında tutulmalıdır. Tanecik boyutu elek analizi sonucu iyi derecelenmiş olmalıdır. Yani incelik düzeyi düşük ve 10–45 µm arasında değişmelidir [6]. 1500°C’de gerçekleşen pulverize kömürlü termik santrallerden elde edilen uçucu külün tanecik boyutu 10–20 mikron aralığındadır. Kalın tanecikli uçucu külün reaktiflik düzeyi düşüktür. Diğer yandan, kömür kaynağındaki elenmemiş diğer jeolojik taneciklerin özelliklerine bağlı olarak, termik santraldeki kömür değirmeninin ve kazanın veriminde etkisiyle uçucu külün incelik düzeyi üretimin her sürecinde farklılık göstermektedir. Bu durumda da, beton ya da uçucu külün karışım kalitesi bozulmakta, seramik malzeme

üretiminde kullanılacak uçucu külün karışım oranları mekanik hava kompresörlü ya da sonik ayraçlarla iyileştirilmektedir [2].

Jeolojik kayaç sınıflandırmasında antrasit olarak anılan; sert, parlak, kristal yapılı taş kömürü meta-morfolojik kristal bir oluşum olup bünyesinde % 10'dan az kireç içerir. Ayrıca camsı silikat ve alümin miktarları da çok yüksektir. Bu özellikleri ile antrasit kömürünün yanması sonucu oluşan uçucu kül doğal bir pozzolan olarak çimento ve kireçli karışımlarda bağlayıcı bir bileşen görevi üstlenir. Bu türlü çimento ve çimentolu beton üretiminde doğrudan kullanılabilen düşük CaO içeren siliko-alüminoz uçucu küller F tipi uçucu kül olarak sınıflandırılır. F tipi uçucu kül camsı(kristal) mineraller açısından zengindir. F tipi uçucu kül içersinde mullit ( $Al_6Si_2O_{13}$ ), hematit ( $Fe_2O_3$ ), Manyetit ( $Fe_2O_4$ ), kuvarz ( $SiO_2$  %50 civarında) kristalleri yüksek oranda bulunmaktadır [7]. Bitümlü kömür ve bazen linyit kömürünün kullanıldığı santrallerden de taş kömürü kalitesinde olmasa da F tipi uçucu kül elde edilebilir [2]. F tipi uçucu küldeki; silika ve alumina alkali aktifleştiricilerle tepkimeye girdiğinde geopolimer adı verilen amorf zeolit yapısındaki polimer yapı malzemesi elde edilebilmektedir [1].

C tipi kül, tortulu (sedimenter) kayaçların arasındaki fosil atıkların ani soğuması sonucu oluşan, amorf yapıdaki linyit ve alt bitümlü kömürün öğütülerek termik santralde yanması sonucunda oluşan seperasyon analizinde % 20'den fazla CaO (kireç) içeren uçucu kül tipidir. Siliko-kalsik ve sülfokalsik küller C sınıfı küllerdir. Kömür madeninin çıkarıldığı kayaçlarda alkali ve sülfatlı bileşikler fazlacadır. C tipi külde serbest CaO'e ek olarak anhidrit ( $CaSO_4$ ), feldispatplajiyoklaz, gehlenit türü kalsiyum silikat mineraller bulunmaktadır [7]. Çimentolu betonda çimento içersinde bulunan kireç yine ana bileşen olarak kül içinde bulunan  $SiO_2$  (silika) ile birleşerek çimento ana bağlayıcısı olan kalsiyum silikat hidratı gerekli su ilavesi ile oluşturur. Böylece kül kendi kendine sertleşici ve bağlayıcı özellik kazanır. Ancak C tipi kül içersindeki yüksek kireç çimento hidrasyon tepkimesini olumlu yönde etkilememektedir. Çünkü çimentonun önemli bir kısmı (% 60–65) CaO molekülü içermektedir. PuZZalan eklemekteki amaç çimento hidrasyon tepkimesine girmemiş olan çimento içersindeki CaO molekülünü  $SiO_2$  ile tepkimeye sokmaktır. Uçucu kül ve çimento bileşenlerinin genel kimyasal analizi Çizelge 1.1'de verilmiştir [4].

Çizelge 1.1 Uçucu kül ve çimento içindeki oksitli bileşiklerin analizi [4]

Bileşik	F tipi kül	C tipi kül	çimento
SiO <sub>2</sub>	55	40	23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	17	4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	6	2
CaO	9	24	64
MgO	2	5	2
SO <sub>3</sub>	1	3	2

### 1.1.1 Türkiye 'de ve Dünya'da Uçucu Külün Değerlendirilmesi

Uçucu külün geri dönüşüm malzemesi olarak kullanılması, sürdürülebilir kalkınmanın çevreyi koruma ve hammadde rezervini tutumlu kullanma prensibinin uygulanması yönü ile önemlidir. Bugün Amerika'da yılda 22 milyon ton uçucu kül çeşitli mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu Amerika'da termik santrallerde oluşan uçucu külün % 32'si kadarıdır [10]. Almanya, Belçika, Hollanda ve Fransa gibi Avrupa ülkelerinde üretilen külün % 90–95 kadarı geri dönüşüme katılmaktadır. İngiltere'de ise üretilen uçucu külün % 50 si değerlendirilmektedir. Dünyadaki uçucu kül üretimi yıllık yaklaşık 450 milyon tondur. Ancak bunun sadece % 6'sı çimento ve beton endüstrisinde kullanılmaktadır. Türkiye'deki uçucu kül üretimi ise yıllık yaklaşık 15 milyon tondur ancak endüstride kullanımı düşüktür. 1990 verilerine göre uçucu külün sadece % 1'i sanayiide kullanılmaktadır. Türkiyedeki düşük uçucu kül kullanımının iki sebebi olduğu düşünülmektedir:

- i) Uçucu kül özellikleri hakkındaki yetersiz bilgi
- ii) Uçucu kül özelliklerinin her zaman üniform olmaması [8].

Türkiye' de kömür madeni ile çalışan 15 termik santral vardır. Kahramanmaraş 'ta Afşin Elbistan Kütahya da Tunçbilek ve Seyitömer, Muğla' da Yatağan, Kemerköy ve Yeniköy, Ankara' da Çayırhan, Çanakkale' de Çan, Zonguldak 'ta Çatalağzı, Kocaeli'de Çolakoğlu, Sivas'ta Kangal, Manisa'da Soma, Bursa'da Orhaneli, Adana'da Sugözü termik santralleri bulunmaktadır. Çolakoğlu ve Çatalağzı santrallerinde taşkömürü kullanılırken Sugözü'nde ithal kömür kullanılmakta diğerleri ise Linyit kömürüdür. Afşin-Elbistan ve

Manisa-Soma da TS 639 Türk standardına göre kireç düzeyi yüksek C tipi kül bulunurken diğer küller F tipi kül olarak kabul edilmektedir [7].

### 1.1.2 Uçucu Külün Kullanım Alanları

Uçucu külün özellikle yapı ve mühendislik endüstrilerinde çeşitli uygulamaları olmaktadır. Uçucu kül, puzzalan özelliği ve tek boyutlu küresel tanecik yapısı ile tercih edilen bir yapı malzemesidir. Uçucu kül, karayolu, tren yolu inşaatında toprakarme ve dolgu malzemesi olarak kullanılır [5]. Uçucu külün tek tip siltli tanecik yapısı sıkışmaya elverişlilik sağlar. Ayrıca uçucu kül incelik düzeyinden dolayı donma çözülme etkisine de dayanıklılık sağlar. Bu özelliğinden yararlanılarak, stabilize karayolu yapımında su ve C tipi külü karıştırarak grouting uygulanmakta ve kaba agregalar arasındaki bağ arttığından daha iyi sıkışmış bir stabilize zemin elde edilmektedir [5]. Uçucu külün karayolu inşaatındaki bir diğer kullanım alanı ise asfalt betonu üretiminde görülmektedir. Uçucu külün tek tipli (üniform) ince küresel tanecik boyutu asfalt beton gradasyon tasarımında filler malzeme olarak kullanımı açısından uygunluk göstermektedir. Uçucu kül filler malzeme olarak kullanıldığında agregalar arasındaki ince boşlukları doldurmada ve asfaltın agregalara olan adhezyonunu arttırmaktadır. Özellikle aşınma tabakasının seriminde uçucu külün hidrofobik yapısından dolayı, soyulmayı azaltması, tekerlek izi aşınmalarını azaltması ve böylece asfaltın durabilite ömrünü uzatması yönüyle tercih edilmektedir [9]. Atık stabilizasyonu evsel ve sanayi sızıntı atıkların katılaştırılması amacıyla ve radyoaktif atıkların normalleştirilmesinde uçucu kül kullanılmaktadır [10].

Fırınlanmış tuğla üretiminde de uçucu kül kullanılmaktadır. 1970’de yapılan bir çalışmada C tipi uçucu kül ile suyu karıştırarak elde edilen bloklar donma çözülme ve yağışların etkisi ile bozulmaktaydı. Ancak 2005’ de Henry Lieu isimli Amerikalı emekli mühendis 276 bar basınçla sıkıştırılıp 24 saat buhar kürü ile iyileştirilen numunelerine hava sürükleyici kimyasallar ekleyerek sağlam bir yalıtım malzemesi üretti. Ayrıca bu ürün normal tuğla üretiminden % 20 daha az maliyetlidir [11].

Uçucu külün beton içerisinde kullanımı 1914 yılında keşfedilmiş ancak kullanımı 1937 yılında uygulanmaya başlanmıştır [12]. Uçucu külün analogu olan volkanik tüflerin puzzalan özelliği ise ilk çağlarda su kanalı yapımında Romalılar tarafından bilinmekteydi. Mısır piramitlerinde ise yanmış tahıl bitkisi külleri yine aynı maksatla (silis kaynağı pozzolan) hammadde olarak kullanılmıştır [13]. Uçucu külün bir puzzalan olarak çimentolu beton içerisinde kullanımıyla betonun yüksek hidratasyon ısıyı yayması dengelenmekte çimento

içersindeki kireç bileşenlerinin de silisyumlu uçucu kül tanecikleri ile tepkimeye girerek bağlayıcı kalsiyum silikat hidratlar oluşturmasıyla çimentolu beton içersindeki hacimsel çimento ihtiyacını düşürmektedir. Bugün yapılarda kullanılan çimento hacminin % 30–40 ‘ı yerine F tipi uçucu kül kullanılmaktadır. Puzzalan maddeler vasıtasıyla oluşan tok yapı betonun basınç dayanımını arttırmakta, fiziksel (donma-çözülme gibi) ve kimyasal (sülfat atağı gibi) etkilere dayanımını iyileştirmektedir. Hidratasyon tepkimesinin kolaylaşmasından ötürü betonda kullanılan su miktarı da azalmaktadır. Silindirle sıkıştırılmış baraj betonlarında beton hacminin % 60–70 kadarı uçucu küldür. Pozzocrete uygulaması adı verilen bu uygulamanın tercih sebebi uçucu külün küresel tanecikli yapısının betonun işlenebilirliğini ve sıkışabilirliğini de kolaylaştırmasıdır [5]. Uçucu kül klinker üretiminde çimento fabrikalarında da kullanılmaktadır. Kil ve kireç taşının yanması sonucunda elde edilen klinkerin ihtiva etmesi gereken silis uçucu külden de bulunmaktadır. Yanmış kaolinit kiline yakın özellik gösteren uçucu kül çimento üretim maliyet girdilerinin azalmasını sağlarken üretilen çimentonun kalitesine de olumlu yönde etki etmektedir. Uçucu külün alkali elementler içermesi özelliği, ortam pH’ını dengelemesi yönü ile çimentonun alkali agrega reaksiyonu vermesini de önlemektedir. Uçucu kül  $2800 \text{ cm}^2/\text{g}$  düzeyindeki yeterli inceliği ile öğütme işlemine tabii tutulmadan çimento fırınına atılmaktadır [14].

Silo ve benzeri kubbeli depolarda depolanan uçucu kül pnömatis artı veya eksi basınçlı hava kanalları vasıtasıyla tamperli taşıyıcılara, silobaslara veya helezonlu taşıyıcılara nakledilerek kullanılacağı sanayilere taşınır [5]. Genel kullanım için big bag veya küçük çimento paketlerinde de üretilmektedir. Uçucu kül karayolu dolgu malzemesi amacıyla kullanılacağı zaman ıslatılarak taşınması da mümkündür. Bu tür taşıma üstü kapalı özel yapım tamperli kamyonlarla yapılır.

Uçucu külün bir diğer kullanım alanıda yapay zeolit sentezidir. Bilindiği gibi bir pozzolan olan uçucu kül morfolojisi itibarı ile volkanik tüflerle aynıdır. Volkanik tüflerin doğada su içersindeki alkalilerin etkisinde soğuması ile bir başkalaşım (metamorfik) kayaç türü olan zeolit kristali oluşur. Isıtıldığında içinden su buharı çıkışı gözleendiği için zeolit kaynayan taş anlamına gelmektedir [1]. Zeolit kristali üç boyutlu birbirlerine oksijen atomlarını paylaşarak bağlanan aluminat ( $\text{AlO}_4$ ) ve silikat ( $\text{SiO}_4$ ) oksitli bileşiklerinden oluşmuş alümino silikat boşluklu tanecik yapısındadır. Zeolitin bu özelliği su absorpsiyonunu arttırır böylece zeolit su ve diğer endüstri filtrasyon (arıtım) teknolojilerinde kullanılacak önemli bir kaynak malzeme olmaktadır. İyon değişikliği yapabilmesi zeolitin boşluklar içersinde sızıntı sularındaki arsenik, radyoaktif bileşik ve organik atıkların tutulmasını sağlar. Termik santral bacalarında uçucu külün yapıştığı baca ağzı da dielektirik kapasitesinden

dolayı zeolitten yapılmaktadır [1]. Doğal zeolitin bu özellikleri onun yapay olarak eldesini de gerektirmiştir. Uçucu külden labrotuar ortamında zeolit eldesi ile ilgili ilk çalışma 1985 yılında gerçekleştirilmiştir [15]. 2001 yılında ise atmosfer ve buhar basıncındaki ortamda 80–200 °C sıcaklıklarda NaOH ve KOH çözeltilerinin ilavesi ile 15 farklı zeolit türü phillipsite kalsilit Hershelit gibi çeşitli sanayilerde kullanmak amacı ile laboratuvar ortamında sentezlenmektedir [16].

Uçucu külün zeolit üretimindeki sentezi geopolimer üretimine de benzemektedir. Ancak geopolimer kimyası zeolit kristallerinden farklı olarak daha amorf bir tanecik yapısına sahip olmaktadır. Kimyasal çözeltideki Si: Al molar oranlarının 2'nin altında olması zeolit kristallerini oluştururken; 2–15 Si: Al molar oranı ve 100 °C altındaki sentez geopolimer pastasını elde etmemizi sağlar. Uçucu kül içerdiği 700 °C üstünde sıcaklıkta fırınlanmış uygun fazda Al ve Si elementi içeren oksitli bileşikleri yönüyle üç boyutlu moleküler yapıda geopolimer üretim kimyasına uygun bir malzemedir [1]. Uçucu külün geopolimerizasyon reaksiyonu çalışmanın geopolimer bölümünde açıklanmaktadır.

## **1.2 Günümüze Kadar Tuğla Teknolojilerinin Gelişimi**

Tüm canlılar için olduğu gibi barınma insanlığın en önemli ihtiyaçlarından biridir. Bulunduğu bölgeye göre insanlar kendilerini soğuk ve sıcaklığın etkisinden korumak ve saklanmak maksadı ile önce jeolojik oluşumlu mağaraları kullanmış artan nüfus ve ihtiyaçlarla barınaklar inşa etmeye ihtiyaç duymuşlardır.

Bilinen en eski yapı malzemesi yontulmuş doğal taşlardır. İlk yapı örnekleri yumuşak kayaların bulunduğu yerleşimlerde kayanın yontulmasıyla oluşan mağaralar iken; çöl gibi ufalanmamış büyük kütleli kayalar yerine taşların iklim etkisiyle ufalanması sonucu oluşan toprak (kum ve kilin) bol bulunduğu medeniyetler ise ellerinde bulunan toprak malzemeyi dayanıklılık sağlayacak şekilde sıkıştırıp kalıplayarak yapılarını ayakta tutacak duvarları üretmişlerdir.

### **1.2.1 Kerpiç Tuğla (Adobe Tuğla)**

Su, çamurlu kil, kum ve samanın karıştırılıp kalıplanması ve kalıptan çıkarıldıktan sonra gölgede kurutulmasıyla üretilen kerpiç tuğla ilk defa Mısır medeniyetinde El- Tub (adop) adıyla üretilmiş ve buradan Amerikanın güneyi de dâhil olmak üzere tüm dünyaya kullanışlı ve kolay üretilen bir yapı malzemesi olarak yayılmıştır. Kerpiğin ustalıkla üretildiği ilk

çağ medeniyetinden eserler günümüze kadar ulaşmıştır [17]. Bugün de Ortadoğu ülkeleri Hindistan ve Afrika'da kerpiç tuğladan üretilen barınaklar halkların barınma ihtiyacını karşılamaktadır.

### **1.2.2 Toprak Pres Tuğla**

Kerpiçten sonra, topraktaki kil yapının sıkışma özelliklerinin öğrenilmesi ile pres toprak tuğla üretimi gelişmiştir. Çamur, şişme özelliği olmayan kil, ince agrega ve kompaksiyonu sağlayacak düzeyde su ilavesi ile toprak tuğla karışımı hazırlanır. Mekanik pres üretiminin artması ile pres toprak tuğla üretimi de yaygınlaşmıştır. Kısa sürede düzgün geometrik şekillerle üretimi, yerel hammadde imkânının olması ve böylece nakliye masraflarının az olması, doğal zehirli olmayan malzemelerden üretilmesi, yangın ve ses yalıtım özelliklerinin iyi olması, böcek ve mantar oluşumunun görülmemesi yönleri ile toprak tuğla kullanışlı bir duvar malzemesidir. Pres Tuğla hafif nemli toprağın sıkıştırılması ile üretilir. Tam ıslak olmaması yönü ile tuğla harcının çabuk kuruması üretim hızını artırır. Cinva çekiçinin Kolombiya'da tuğla kollu presi olarak ilk kez kullanılmasından sonra, elektrikli ve dizel pek çok güçlü hidrolik pres makineleri geliştirilmiştir. Bugün tek bir preste günde 5000 blok tuğla üretilmektedir [17].

Pres toprak tuğlanın üretiminde kullanılan karışım % 15–40 arası şişme özelliği olmayan kil, % 25–40 silt, % 40–70 ve keskin tanecikli kumdan oluşur. Bu karışıma kompaksiyonu sağlayacak şekilde su ilave edilir. Su muhtevası % 4–12 civarındadır. Atterberg limitlerine göre 25–30 plastisite endeksine sahip olan kilin diğer kumlu siltli toprak karışımıyla karışmasıyla oluşan plastiklik endeksi ise 8–12 arasındadır. Kerpiç duvarın ortalama basınç dayanımı 2 MPa iken toprak tuğlada 10–13 MPa lık basınç dayanım değerlerine ulaşılmaktadır. Nem yağmur ve sıcaklık etkilerine karşı gösterdiği dayanım da toprak tuğla da kerpiç tuğladan daha iyidir. Pres toprak tuğla üretiminin en yoğun olduğu Hindistan standardına göre karışımın su muhtevası % 15 düzeyinde olacak, numuneler 20–30 barlık kompaksiyon basıncı ile sıkıştırılacak ve sıkışmış numune yüzeyinde pürüzlülük olmayacaktır [18].

### **1.2.3 Seramik Kil Fırınlanmış PresTuğlalar (Konvensiyonel Tuğla)**

Günümüzde en yaygın kullanılan blok duvar elemanı seramik kil tuğladır. Tuğla teknolojisi M.Ö. 6000 yıllarına dayanmaktadır. Pişirilmiş kilden üretilen ilk tuğla kalıntıları

Anadolu'da Çayönü ve Çatalağzı'nda bulunmuştur. 12. yüzyıldan günümüze kadar ulaşılmış Avrupa'da ve Ortadoğu da mimari eserler bulunmaktadır. Baltık denizi kıyısı ülkeleri doğal taş bulunmadığından gotik mimari örneklerini tuğla ile oluşturmuşlardır. 11. yüzyılda Çin de günümüzdeki tuğla üretim prosesine benzer hızlı üretim tekniği geliştirilmiştir. Buradaki tuğla üretiminde fırıncı kilin ergime sürecini bilmekte yüzey parlaklığı için su serpmekte işçiler kil karışımını oluşturup uygun kalınlığa kadar üzerinde öküz gezdirerek sıkıştırmaktadırlar. Odun ateşinde fırınlanan 42/10/20 cm boyutlarındaki tuğlalar kalıplarından çıkarılarak paletler üzerinde soğutulmuştur [19]. Seramik tuğla üretim kolaylığı yönü ile 19. yüzyıl taş bina yapımında Avrupa ve Amerika'da yaygın kullanılmıştır. Ancak çok katlı bina yapımında duvar kalınlıklarının olağanüstü artması bina kullanım alanını düşürdüğünden çok katlı gökdelenlerin yapımında kullanımı azalmıştır. Duvar kalınlıklarını uygun boyutlara çekebilmek için 1950'li yıllarda İsviçre ve İngiltere'de yönetmelik hazırlanmış böylece tek bir tuğla kalınlığında 18 katlı binalar yapılabilir hale gelmiştir [20]. Seramik tuğla üretiminin 5 aşaması vardır. Bunlar:

- 1) hammaddenin uygun kilden seçilmesi ve karışımın gerekli plastik ve kıvam özellikleri sağlayacak şekilde oluşturulması,
- 2) oluşan karışımın pres yada vakumlu pres ile şekillendirilmesi ve boyutlandırılması,
- 3) oluşan ham tuğlanın kurutulması; bu işlem güneşte yapılırsa doğal kurutma fırının yakınındaki 100–150 °C derecedeki ısı ile fırında yada etüvde yapılırsa suni kurutma adını alır. Kurutma işleminden sonra pişirme işlemi gelir.
- 4) Pişirme işleminde istenilen fiziksel özelliği tuğlaya kazandıracak şekilde 800–1100°C arası bir sıcaklık tuğla çevresine uygulanır. Pişirme işlemi günümüzdeki teknolojilerde Hoffman, tünel ya da ikisinin kompleksi olan kemer fırınlarda yapılmaktadır. Raylı tünel fırınlar ilk yatırım maliyetleri fazla olmakla birlikte enerji ve üretim yönünden daha avantajlıdırlar.
- 5) Pişirme işleminden sonra yavaş soğutma ve paketleme işlemi kalite kontrol ile birlikte gerçekleştirilir [21].

Seramik tuğlanın üretiminde tortulu şist kili kullanılır. Seramik tuğla karışımı hazırlamada kullanılan ilk metot yumuşak balçık metodudur. Yumuşak balçık tuğla karışımı hazırlanırken, rötre çatlakları oluşmaması için kil ile birlikte % 25–30 oranında kum da ilave edilir. Su muhtevası da % 25–30 civarındadır. Kil tuğla karışım oranları ve eklenen öğütülmüş klinker, öğütülmüş eski tuğla, organik bileşikler gibi katkıları gelişmiş tuğla üretimindeki karışımlarda değişmemiştir. Ancak sıkı plastik üretim prosesinde su muhtevası % 10–15'e çekilir ve preslemeden önce bir süre dinlendirme uygulanır. Tüm uygulamalarda

istenilen kıvam düzeyine ulaşana kadar karışıma su eklenir ve homojen bir karışım elde edebilmek için karışım geniş çırpıcı kovalarında karıştırılır. Gerekli plastikiğe ulaşan pasta çelik kalıplar içine dökülerek hidrolik preslerle sıkıştırıldıktan sonra 800–900 °C sıcaklığındaki fırınlarda ısıl işleme tabii tutulur. Tüm tuğlalarda eşit kıvamı sağlamak için hazırlanan tuğlalar raylı sistemlerle tünel fırının içine sürülür ve ani sıcaklık rötre çatlamasını önleyecek şekilde ortada fırının en sıcak olduğu noktaya ulaşır ve tekrar kademe kademe soğuduğu yerden çıkar. Fırında tuğlaların yanma hızını arttırmak için tuğla içersine kireç uçucu kül ve organik bileşenler de eklenir [21].

Kuru preslenmiş tuğlalar ise kalın tanecikli kil tuğla karışımının yüksek basınçlı hidrolik preslerle sıkıştırılması ve daha yüksek ısılarda fırınlanması ile elde edilir. Daha keskin köşeli tuğlalar elde edilirken maliyetler de artmaktadır. İngiltere de üzerinde şist yağı bulunan bir kil yatağından çıkan kil 1,2 mm'lik eleklerden elendikten sonra % 8 su muhtevasında sıkıştırılabilmekte ve kuvvetli preslerle sıkıştırıldıktan sonra üzerindeki yanıcı yağdan dolayı daha az bir ısı ile fırınlanmaktadır. Üreticisinin ismi olan Fletton adı da verilen metoda yarı kuru presleme denilmektedir [21].

Uygulanan fırınlama metodu da üretilen tuğlanın özelliklerine etki etmektedir ve tarih içinde çok çeşitli teknolojik gelişim geçirmiştir. Raylı tünel fırınlardan önce 1800'lü yıllarda Hindistan da Bull fırını geliştirilmiştir. Bull fırınında rayla yavaş sürmek yerine sabit duran tuğlanın çevresinde gerekli yakıt eklenerek sırayla fırınlanma sağlanır. Isıl işlemi tamamlanan tuğlalar yerine yenisi döner çukur içinde ilave edilir. Bull fırınının günümüzdeki gelişmiş şekli Hoffman fırınıdır. Hoffman fırınında çoklu yanma odaları bulunur. Fırında kuruma, fırınlanma ve soğuma aşamalarında bulunan tuğlalar oniki aşamalı odada toplanmıştır. Odalar arası ısı transferini sağlayıcı borularla her aşama için gerekli ısı sağlanırken; ateşin yönü değiştirilerek tüm aşamaların her odada uygulanması gerçekleşmiş olur. Kuruma aşamasında olan bir oda ateşlemenin yön ve yerinin değişmesinden sonra soğuma aşamasına geçer. Fırının sürekli yeniden farklı noktalarda yakılıyor olması bu yöntemin ekonomikliğini azaltır [21]. Raylı tünel fırınlarda ise daha önce kalıplanmış ya da vakum presten geçirilerek tel testere ile uygun boyutlarda kesilmiş olan tuğlalar istiflendikleri vagonlarla fırının daha az sıcak olduğu kuruma işleminin gerçekleştiği yerden yanmanın gerçekleştiği 900–1100 °C derecedeki bölgeye ve oradan da soğumanın gerçekleştiği yine fırının ısısının rötre çatlağı oluşturmayacak şekilde azaldığı bölgeye doğru ilerler, böylece yanma işlemi tek bir bölgede gerçekleştiğinden ve vagonlar fırınlara girişten çıkışa yer çekimi ya da az bir insan gücü ile iletildiğinden işten ve yakıttan tasarruf sağlanır.

Üretim hızına etki eden en önemli faktör tuğlanın presleme ve boyutlandırma sürecidir. Günümüzün modern kalıplama metodu olan, Ekstrüsiyon vakum pres metodunda 740 mm Hg emme basınçlı presten geçirilen yumuşak kıvamlı ham kil tuğla karışımı sonsuz uzunluk ve uygun kesitte band üzerinde ilerlerken istenilen uzunlukta ince tel bıçaklarla kesilerek fırınlanacak tuğlalar oluşturulur. İstenilen şekilde boşluk ve deliklerde tuğla üzerinde vakum presten geçerken meydana gelir. İstenilen boşluk ve deliklerin ıslakken oluşturulması tuğla pastasından tasarruf sağlarken daha hafif ve daha yüksek termal dayanımı olan tuğlalar elde edilir.

Tuğlalar yüksek sıcaklığa tabii tutulmadan önce fırının 90–150 °C olduğu bölgede 40–150 dakika arası dinlendirilir. Bu işleme kurutma işlemi denilmektedir. Yüksek demir içeren seramik tuğlalar fırınlandıktan sonra pembe renk alırken yüksek kireç içeren karışımlar sarı renk almaktadır. Fırın ısısı 1300 °C ulaştığında koyu kırmızı mor ve griye çalan tuğlalar da oluşmaktadır.

Seramik duvar tuğlasında aranan (kalite) nitelik ve nicelikleri ise renk, yüzey pürüzlülüğü, yoğunluk, ağırlık, su emme kapasitesi boşlukluluk, basınç dayanımı, dayanıklılık, yüzeyde kireç lekelerinin bulunmaması ve termal dayanım düzeyidir [21].

Seramik tuğlaların basınç dayanımı kullanım amacına göre 10 MPa dan 200 MPa'kadar değişmektedir Basınç dayanımını belirleyen deney yapılırken tuğla boşluklu ve çukur yüzeylerine harç sürülür ve duvar arasındaymış gibi değerlendirilir. EN772–1 standardına göre 6–10 numunenin basınç dayanım sonuçları değerlendirilir. Eğilmede gerilme dayanımı ise 3 noktalı basit mesnet üzerine tuğlayı çalıştığı yönde koyarak uygulanır momentin geldiği kesit ataleti değerlendirilir. Tuğlanın gerilme dayanımı duvardaki kenetlendiği yere de bağlıdır. Laboratuvar basınç dayanım değerlerinin % 80 i tabandaki tuğlalarda kenarlarda % 70, mesnet ve son noktalarda % 25 düzeyindedir [21].

Kullanılacak harcın plastiklik düzeyini belirlemek için tuğlanın su emme kapasitesi de bilinmelidir. Çünkü su emme düzeyi yüksek olan tuğlalar harç içindeki suyu tutarak yeterli hidrasyon tepkimesi oluşmasını önlemekte böylece tuğla ve harç arasındaki adhezyon gevrek kalmaktadır.

Çimento esaslı bileşenlerle de tuğla bloklar üretilmektedir. Bu tip duvar elemanlarına betonblok adı verilmektedir. Kompaksiyon ve vibrasyonla kalıplarda oluşturulan beton tuğla blokların buhar kuru ile kullanım özellikleri iyileştirilir.

Genel olarak duvar örnek amacıyla kullanılan blok tuğlaların uygulamada duvarcı işçisine kolaylık sağlamak için hafif ve uygun kesitlerde olması gerekir. Bir karış genişliğinde (10cm) olan tuğla tek elle kavranabilmelidir böylece diğer elle mala kullanılabilir. Tuğla

uzunluğu ise genişliğinin iki katı olmakta ve 20 cm civarındadır. Kalınlık ise 5–7 cm civarında olmaktadır. Birleşik krallıktaki taşıyıcı tuğla standart boyutları (21,5–10,25–6,5) cm'dir. Byolece yaklaşık olarak 4:2:1 kesit oranı oluşur ki tuğla kesitlerinin bu şekilde olması basınç dayanım özelliklerini ve harçlı bileşimlerdeki duvar ataletini en yüksek düzeyde tutar. Türk standartlarına göre taşıyıcı duvar tuğlası 19/9/5 cm kesitlerindedir ki buda uygun göreli kesit oranını vermektedir. Yalıtım amaçlı delikli tuğlaların kesitleri büyümektedir. İlgili Türk standardına göre en büyük delikli tuğla boyutları 39/19/13,5 cm kadardır [22].

#### **1.2.4 Kalsiyum Silikat Tuğla**

Bir diğer yapı bloğu üretim tekniği olan kalsiyum silikat tuğla elde edilmesinde, çakmaktaşı, kuvarz, kireç ve diğer renklendirici minerallerle oluşturulan karışım kireç sönene kadar su ile birlikte karıştırılır. Oluşan pasta kalıpta preslendikten sonra fırında 12–13 saatliğine hidrasyonun tamamlanması için ısıl küre tabii tutulur. Kalsiyum silikat tuğlalara istenilen rengin verilebiliyor olması mimari uygulama alanlarını arttırır. 500 tonluk yükle yoğun bir malzeme sağlayacak şekilde preslenen Kalsiyum silikat tuğlalar ısı ve ses yalıtımı yönüyle de üstündürler. 100 Mpa'lık basınçla sıkıştırılan numunelerin basınç dayanımları 10–18 MPa aralığındadır [23].

#### **1.2.5 Uçucu Kül Esaslı Basınçla şekillendirilmiş Tuğlalar**

Basınçla şekillendirilmiş tuğla üretiminde uçucu kül, kil yerine hammadde olarak kullanılmakta ve konvansiyonel tuğla üretilmektedir. Yine kum-kireç tuğlalarında imento veya kireçle birleştirilerek bağlayıcı olarak uçucu kül kullanılmaktadır. Tuğla endüstrisinde uçucu kül kullanımı kil talebini azaltmakta, nihai ürünün işlenişini kolaylaştırmakta, kurumayı hızlandırmaktadır [24].

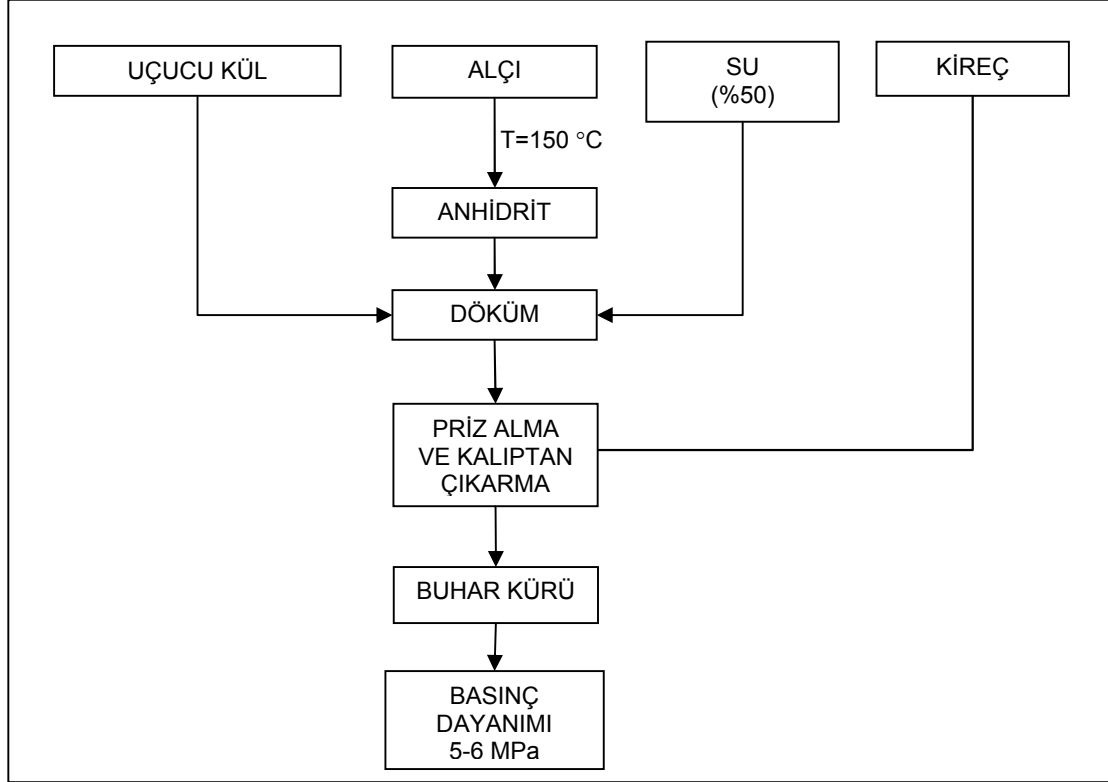
Kimyasal olarak kil ile uçucu kül birbirine çok benzerdir. Genellikle alüminyum ve demir oksit miktarları uçucu külde fazladır. Bu nedenle birçok üretici tuğla yapımında uçucu kül kullanımını araştırmaya başlamıştır. İngiltere'de uçucu kül kullanılarak tuğla elde etme konusunda yapılan çalışmaların 1930'lu yıllarda bile çok olduğunun bilinmesine rağmen birçok veri kayıt altına alınmadığından, çalışmalara ulaşılamamaktadır. Son yıllarda uçucu külün seramik davranışı üzerindeki bilgilerin artmasıyla uçucu kll tuğlaların birçok özelliği daha kolay anlaşılmış ve üretimde yaşanan zorlukların üstesinden gelinmesi kolaylaşmıştır. Örneğin; araştırmalar sonucunda karbon miktarı yüksek küllerin yakma maliyetlerinin

düştüğü gözlenmiştir. Ancak uçucu külde değişken olan karbon miktarı bazı kalite problemlerine neden olmaktadır. Öte yandan, yarı-kuru süreçlerde şekillendirme işleminde bazı zorluklar görülmüş, hapsolmuş havadan dolayı ince çatlaklara ve katmanlaşmalara rastlanmıştır. Uçucu küllü tuğlalarda yeterli fiziksel özelliklerin daha yüksek pişirim sıcaklıklarında elde edildiği gözlenmiştir [25]. Yine, uçucu kül oranı arttığında uçucu küllü tuğlaların su emme miktarları artmaktadır [24].

Anderson ve Jackson araştırmalarında uçucu külde meydana gelen değişikliklerin, kil-kül sistemlerinin davranışına etkisini incelemişlerdir. Araştırmacılar kil ve üç değişik incelikteki külü değişik oranda karıştırmışlar, % 12 su katkısıyla ve 34,5 MPa basınç altında silindir kalıplarda şekillendirmişlerdir. Daha sonra numuneleri 1100 °C nihai sıcaklıkta pişirerek dayanımlarını, su emmelerini ve diğer bazı özelliklerini incelemişlerdir [25].

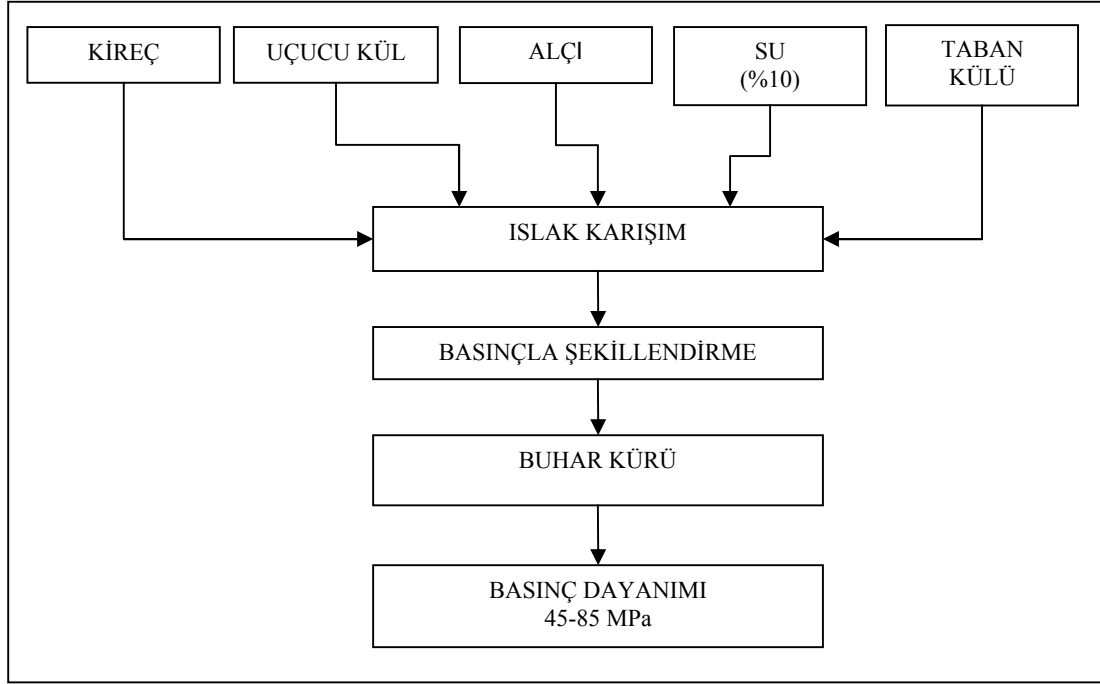
Uçucu kül esaslı yapı bloklarının ve tuğlalarının üretiminde genellikle döküm yöntemi ve basınçla şekillendirme yöntemi uygulanmaktadır. Döküm yönteminde karışım hazırlanmakta ve kalıplara dökülmekte daha sonra çıkarılarak tuğla elde edilmektedir. Coppola ve ark.'nın atıfta bulunduğu Ikeda ve Tomisaka 150 °C de işlem görerek üretilmiş desülfürizasyon alçısı, uçucu kül, kireç ve su karışımını kullanarak akıcı bir karışım elde etmiş ve bu karışımı "slip casting (SC)" denilen dökme yöntemiyle kalıplara dökerek 5–6MPa basınç dayanımında yapı elemanları üretmiştir [26].

Coppola ve ark.'nın makalesinde atıfta bulunulan Ikeda ve Tomisaka'nın iş-akış şeması Şekil 1.1'de özetlenmiştir.



Şekil 1.1 Döküm yöntemiyle üretilen uçucu kül esaslı tuğlaların iş akış şeması (Coppola ve ark., 1996)

Tuğlaların mekanik özelliklerini iyileştirmek için daha çok “basınçla şekillendirme” (Pressure forming) yöntemi kullanılmaktadır. Bu işlem ENCO ve ENEZ tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemin iş akış şeması Şekil 1.2’de gösterilmektedir [20].



Şekil 1.2 Basınçla şekillendirilmiş uçucu kül esaslı tuğla üretiminin akım şeması (Coppola ve ark., 1996)

Basınçla şekillendirmenin avantajlarından biri kalıp sökülmesi (kalıptan çıkarılma) gibi bir işlemin zaman gereksinimi olmamasıdır. Tuğla şekillendirildikten hemen sonra beklemeden kalıptan çıkarılabilmektedir. Diğer bir avantajı basınçla şekillendirme yöntemiyle yüksek mekanik özelliklere sahip tuğlalar üretilebilmektedir. 1993 yılında uçucu kül-taban külü, desülfürizasyon alçısı ve kireç kullanarak yapı elemanları üretmişler ve özelliklerini araştırmışlardır [26]. Hazırladıkları ıslak karışımları 3,5–40 MPa basınç altında şekillendirmişler ve 40x150x300 mm prizmalar ile 80 (çap)x40 (yükseklik) mm silindir numuneler üretmişlerdir. Daha sonra ürettikleri numunelere 35, 60 ve 80 °C de buhar kürü uyguladıktan sonra 5 ve 20 °C de kür etmişler ve ürettikleri yapı malzemelerinin basınç dayanımı, çekme dayanımı, elastiklik modülü, özgül ağırlık, su emme, büzülme ve genleşme gibi özelliklerini incelemişlerdir. Önerilen projenin yürütücüsü de yüksek lisans tezinde basınçla şekillendirilmiş uçucu kül-desülfürizasyon alçısı-kireç esaslı tuğlalar üzerinde deneysel olarak çalışmıştır. Sonuç olarak uçucu kül esaslı tuğlalar ile seramik malzemelerin bazı özellikleri aşağıdaki Çizelge 1.2’ de özetlendiği gibi bulunmuştur [27].

Çizelge 1.2 Seramik malzemelerin ve basınçla şekillendirilmiş tuğlaların bazı özellikleri (Arıöz 1997)

Özellik	Kül-alçı-kireç esaslı tuğla (Coppola ve ark.1993)	Uçucu kül-desülfürizasyon alçısı-kireç esaslı tuğlalar (Arıöz 1997)	Seramik malzemeler
Basınç dayanımı (MPa)	45–85	43–61	10–45
Çekme dayanımı (MPa)	6–8	-	1–4
Elastiklik modülü (GPa)	10–12	-	8–15
Özgül ağırlık (kg/m <sup>3</sup> )	1600–1800	1400–1700	1700-1800
Su emme (%)	8–9	15–30	8–28
Kuruma büzülmesi (%)	0.01	-	çok az
Şişme (%)	0.1	-	çok az

Günümüzde yaygın olarak kullanılan seramik fırın tuğlası üretim metodu ile yalnızca 1 kg kiremit üretebilmek için 5000 kcal enerji harcanmasını gerektirmektedir. Modernize edilmiş teknolojilerle bu enerji 2500 kcal.'ye düşürülebilmektedir. Bununla birlikte düşük sıcaklıkta priz alan geopolimer tuğla teknolojisi ile (LTGS) [low temperature geopolymer setting] düşük maliyetli ve düşük teknoloji tuğla üretim gerçekleştirilmektedir. Ucuz hammadde girişi olduğunda 1550 kcal ye daha kompoze geopolimer ham maddesinin kullanımında ise 850 kcal'ye düşürülebilmektedir. LTGS geopolimer tuğla üretiminde kaolonitik ve lateritik kil malzeme kullanılmaktadır [28].

Uçucu kül esaslı geopolimer sentezi ile de tuğla bloklar üretilmektedir. Hammaddenin fırınlanma sıcaklığına ihtiyaç duymaması ve alkali silikat çözelti ile karıştırılan uçucu külün oluşturduğu geopolimer hamurunun, pres ile şekillendirilebilir özellikte olması özellikle geri dönüşümde kullanımı az olan C sınıfı uçucu külün geopolimer tuğla üretiminde kullanımı, çevre korunumu ve ucuz yapı malzemesi eldesi yönüyle önemlidir [29].

### 1.3 Polimer Kimyası ve Geopolimerin Polimer Sınıfı

Polimer kimyası ve teknolojisi malzeme biliminin önemli konularından biridir. Ecza, elektronik, otomobil ve daha pekçok sanayi kolu polimer kimyası ile üretilmiş ürünlerle desteklenmektedir. Polimerler, monomer adı verilen molekül ve elementlerin çeşitli fiziksel

ve kimyasal etkileşmesiyle oluşan uzun molekül zincir bileşik yapıdaki kimyasal ürünlerdir. Polimerler kompozit malzeme oluşturmada da kullanılır. Plastik en çok bilinen polimer malzeme olmakla birlikte pek çok sentetik ve doğal polimer madde mevcuttur. Sentetik olarak üretilen ilk polimer ise bakalitdir. Organik kimya ürünleri olan alkol, aseton, poliester petrol esaslı PVC (polivinil klorür) birer polimer olduğu gibi biyokimya ürünü şeker, lipid ve proteinler de organik polimer bileşiklerdir. Canlı kimyasında sık bulunan C;N;O;H elementlerinin monomerleri oluşturduğu polimerler organik polimerler olarak isimlendirilirken diğer halojen, metal, metaloid ve maden elementlerin monomerlerin ana bileşenini oluşturduğu polimerler ise inorganik polimer olarak isimlendirilir [30]. Polimer bağ yapısı genelde kovalent bağ yapısıdır. Bilindiği gibi kovalent bağ yapısı çeşitli molekül ve elementler arasında son enerji düzeylerinde elektron paylaşımı ile oluşur.

Kimyada polimer yapının oluşumuna polimerizasyon prosesi adı verilir. İki tip polimer yapısı mevcuttur. Bunlardan ilki, molekül zincirlerinin birbirinden ayrı olduğu ve birbiri üzerinde kayabildiği monomerlerin uzun zincir şeklinde bağlandığı *termoplastik* polimerler (katılma polimerizasyonu) diğer tip ise yüksek ısı ve basıncın uygulandığı vulkanize işlemi ile sert ve akıcı yapıda olmayan çapraz bağ yapılı (yoğuşma polimerizasyonu) *termoset* polimerlerdir. Katılma reaksiyonu ile oluşan termoplastik polimerlerde monomerler birleşirken yan ürün vermezler. Termoplastik polimerlerin, tek tip monomerin zincir bağlarından oluşmalarına homopolimer ve birden fazla cins monomerin birleşiminden oluşmalarına da kopolimer adı verilir [30]. Termoplastik polimerlerde monomerleri oluşturan moleküller zayıf van-der Waals bağları ile bağlıyken, monomerler arasındaki uzun zincir bağ yapısı kuvvetli bir yapıdır. Isıtma uygulandığında bağ yapısı gevşer esnek ve akıcı bir malzeme oluşur. Termoplastik polimerler yarı kristal veya amorf yapıdadır. Termoplastik polimerler bu yapılarından dolayı eritilerek yeniden şekillendirilebilirler. Termoset polimerler ise ısı ve basınç altında bir kez şekillendirildikten sonra herhangi bir fiziksel veya kimyasal etkiyle bozulup yeniden şekillendirilemezler. Termoset polimerler monomerlerin molekül yapısında bulunan bir ürünün yan ürün olarak ayrılması ve diğer farklı yapıdaki monomerlerin uygun bağları oluşturarak yüksek basınç ve ısı altında birleşimi ile oluşur [30]. Petrolün işlenmesi ile üretilen Polipropilen ve naylon 66 termoplastik polimer olup karbon-hidrojen bağlardan oluşur. Poliester ve epoksi ise termoset polimer yapıdadır. Sentetik olarak laboratuarda polimer üretim metodu 3 şekilde kondansasyon (yoğuşma), addition (katılma) ve plasma yöntemleri olmak üzere gerçekleştirilmektedir.

Geopolimer polikondenzasyon sonucu oluşan termoset polimer yapısına sahiptir. Polikondenzasyon çeşitli ısıl ve kimyasal etki ile monomerler arasındaki bağların değişmesi

ve moleküller içindeki atomların enerji düzeylerinin değişmesi ile gerçekleşir. Bakalit fenol ve formaldehitin alkali ortamda polikondensasyona uğraması ile oluşmuştur. Geopolimer oluşumunda ise 100–150 °C sıcaklıklarda kaolin alkali NaOH (sodyum hidroksit) ile reaksiyona girerek hidrasyon sodası halinde polikondensasyona uğrar, oluşan ürün tektoalüminosilikat (feldispatoit) ve hidroksisodalittir [1]. Geopolimer organik kimya ürünü polimerlerden farklı olarak karbon elementi yerine kuartz içersindeki silisyum moleküllerinin yüksek pH'lı alkali ortamda alüminatlarla polikondensasyona uğraması ile oluşur. Geopolimer kayaç oluşturan madenlerden üretilmekle beraber tüm geopolimer üretim tekniğini inorganik polimerler olarak sınıflandırmak doğru olmayabilir. Zira organik polimer elementlerinin de sentezlendiği metil grubu, petrol ve kerojen bileşikli organo-geopolimerler üretilmektedir [32]. Geopolimeri termoset maden polimerler olarak tanımlamak daha uygundur [1].

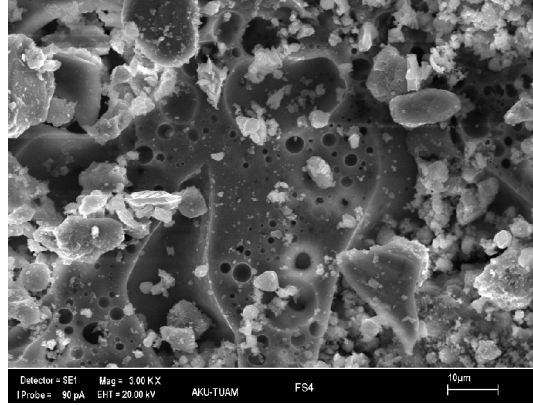
#### **1.4 Geopolimer Molekül Yapısını ve Kimyasal Mekanizmasını Değerlendirmekte Kullanılan Işın Deneyleri**

Katı malzemelerin, fiziksel yapısı birinci derecede katıyı oluşturan atom iyon veya moleküllerin dizilimlerine ve aralarındaki bağ kuvvetine bağlıdır. Atom veya iyonlar kendini üç boyutta tekrar eden bir örüntü içinde dizilmişse oluşan yapı kristalli malzeme olarak adlandırılır. Metaller seramik ve cam kristal yapı malzemelerdir. Kristalli katılarda atom veya moleküller (lattice) uzay kafes dizilimindedir. Atomlar arası mesafe ve birbirleri ile oluşan açı aralarındaki çekim kuvvetine bağlıdır. Atom ya da moleküllerin düşük enerji düzeyine ulaştıkları kararlı hallerinde oluşan malzemelerin kristallerinin uzay kafes düzeni daha sıkıdır. Madenin fiziksel özellikleri kristal yapı dizilimine göre değerlendirilebilir. Metallerde en yaygın görülen kristal birim hücreleri, hacim merkezli kübik ve sıkı düzen hekzagonal geometridir [33].

Maden moleküllerinin uzay kafes dizilimlerini gelişmiş teknolojili nükleer ve optik ışın cihazları ile incelemek mümkündür. Malzeme molekülleri ya da atomları arasındaki mesafe atom ya da iyon enerji düzeylerine bağlı olarak  $10^{-10}$ – $10^{-9}$  m arasında değişmektedir. Sırasıyla Armstrong ve nanometre olarak isimlendirilen bu SI birimlerindeki molekül mesafelerini ve dizilişi gözlemlemek için geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ya da taramalı elektron mikroskobundan (SEM) yararlanılır, böylece atom ya da moleküllerin kafes yapısı ve boşlukluluğu değerlendirilmektedir. Mikroskobun gönderdiği elektron demeti numune içinden geçerek merceklere kırılır ve floresan perdede malzeme içinden geçen ışın demetleri

odaklanır, böylece malzeme yüzeyinin x10000–100000 aralığında büyütülmüş görüntüsü oluşur, SEM sayesinde atom ya da moleküllerin dizilişi kristal kusurları ile birlikte görüntülenmekte, doğal kayaç ve madenler için petrografik veriler de netleşmektedir [33].

Geopolimer gibi amorf ve yarı seramik malzemelerin değişken dizilimi de SEM ile değerlendirilebilmektedir. Geopolimer hamuru içindeki alkali silika jelin jeolojik kökenli taneciklerle olan fiziksel bağ yapısı Şekil 1.3’de görülmektedir.



Şekil 1.3 Geopolimer Uçucu kül ve alkali silika jel kompozisyonu

Özellikle kristal yapıli malzemelerde atomlar arası mesafeyi ve uzay kafes dizilişi belirlemede etkin olarak kullanılan yöntem X ışını tabancasıdır. Malzemenin farklı bölgelerinden alınan toz homojenize karışım üzerine 1–10 A° aralığında ışın demetleri gönderilir. Gönderilen ışınların kırılma aç ve indisinden kristal yapısı tayin edilir. Ancak amorf malzemelerde ışınlar malzeme içinde soğurulduğundan uzay kafes yapı hakkında yorum yapmak zordur. X ışını malzeme kompozisyonu hakkında da veri sağlamaktadır. Geopolimer içinde zeolit kristalleri ve feldispat camı bulundurmakla beraber suyun kaynama sıcaklığının altında sentezlenen geopolimer amorf ve camsı bir malzemedir [1]. Hidrotermal priz alma koşullarında termoset priz alan geopolimer yapısı ise kristalleşmekte ve gönderilen 3 A° dalga boyunda Na-K-polisialat-silokso geopolimer partikülleri 2θ=26–28° kırınımını vermektedir. Geopolimer pastasından alınan örneklerdeki yansımalar malzeme içinde bulunan muskovit, titanyum oksit, kuartz korundum gibi parçalı kristallerden etkilenmektedir [32].

XRD uygulaması ile geopolimerin amorf yapıya ulaşan süreci izlenebilir [34]. (XRD) X ışını difraktogram testi gönderilen ışın dalgalarının molekül yapı içerisindeki boşluklardan geçiş ve yansımalarını değerlendirerek doğal ve yapay taşların yapısı ve cinsi hakkında bilgi edinmeyi sağlayan bir deneydir. Geopolimer pastası gerekli sıkıştırma ve kür işlemleri

uygulandıktan sonra monolitik yani parçalı olmayan tek tip taş bir yapı oluşturur. Sert geopolimer yapıya uygulanan farklı açılardaki ışınların yansımaların frekansları göstermektedir ki geopolimer, (ICDD: Dünya difraksiyon verileri merkezindeki 89–80159 nolu dosyaya göre) doğadaki zeolit kayaçlarla benzer yapıdadır [35].

Geopolimer, zeolit ve kil tiplerinin incelenmesinde FTIR (Fourier Transform İnfrare Işın Deneyi) ile gönderilen ışınların emiliminden Si-O-Al bağ ve çerçeve yapıları hakkında yorum yapılır [68]. Üç boyutlu bağ yapısı geliştikçe geopolimer molekülleri içindeki ışın soğurumunun arttığı, dalga boyunun kısalmakta olduğu araştırmacılarca tespit edilmiştir [36].

## 1.5 Geopolimer

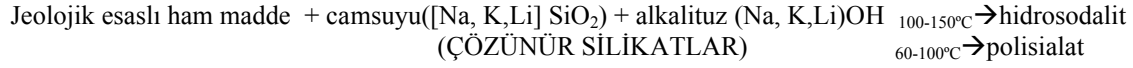
1970’li yıllarda Fransa şehirlerindeki özellikle ahşap ve çelik yapı binalarda yangınların artması yeni kaplama malzemelerinin keşfini gerektirmiştir. Kapı ve pencerelerde kullanılan Poli –Vinil- Klorür yalıtım da kullanılan Poli Üretan gibi organik kimya ürünü termoset polimerlerin yanmazlık özelliği göstermesi mümkün değildir. Çünkü organik polimerlerin ana yapısında bulunan petrol türevi karbon içeren monomerler yanıcıdır [1]. Yanmazlık özelliği ancak minerallerde bulunur. Silisyum (Si), organik kimyanın ana elementlerinden olan karbon (C) elementi ile periyodik tabloda atom özellikleri itibarı ile aynı grupta bulunmakla beraber bir alt periyottadır. Bu durum ametal olan karbondan farklı olarak silisyum elementinin metaloit özellikleri olduğunu gösterir. Metaloidler kimyasal olarak ametal gibi davranmakla birlikte yarı iletkenlikleri yönüyle metal özellikte gösterirler [31]. Bir metaloid olan silisyumun ionizasyon enerjisi de karbona nazaran daha düşüktür. Silisyum 4 elektronunu verme eğiliminde olan bir katyondur. Organik kimya ürünü hidrokarbon bağlarından farklı olarak, Si elementini hidrojen ile doyurmak oldukça zor bir kimyasal işlem olmakla birlikte, 1912 yılında Alman bilim adamı Alfred Stock ( $\text{SiH}_4$ ) polisilan molekülü zincirlerini elde etmiştir. Ancak polisilan molekülleri kararlı olmadıkları için oldukça tehlikelidirler ve polimerizasyon zincir sayısı en fazla 4 olmaktadır. Si’un oksijen ve diğer elementlerle kurduğu bileşikler daha kararlı davranmaktadır. Bu da daha sıkı kristalize ve yanıcılığı az olan malzeme yapısını sağlayacaktır. Silikat ( $\text{SiO}_3$ ) molekülleri ile oluşmuş piroksen vollastonit kristalleri birer kayaç örneği olduğu gibi Doğadaki kuartz  $\text{SiO}_4$  bileşiği ise en sert taştır. Kuartzı yapay olarak üretmek oldukça zordur. Ancak başka element ve bileşiklerin silikatlarla ( $\text{SiO}_2$ ) kovalent bağlı polimerler oluşturmasıyla üç boyutlu yarı kristal amorf yapıda basınç ve yanma dayanımı yüksek malzemeler elde edilebilmektedir. Buradan yola çıkılarak, silika moleküllerinin zincir bağlarından oluşmuş silokson ya da silikat

moleküllerinin ( $AlO_4$ ) aluminat molekülleri ile oksijen atomu elektronlarını paylaşması ile elde edilen polisialatların keşfi ile geopolimer kimyasının temelleri atılmıştır [1].

Kil, seramik yapımında da önem arz eden oksit mineraller içermektedir. Kaolin, montmorillonit, pirofilit, muskovit, klorit, laterit gibi neredeyse tüm killi toprak türleri alkali soda ( $NaCO_3$ ,  $NaOH$ ,  $KOH$ ) ile tepkime vererek ısı etkisinde katılaşmaktadır. Özellikle kaolin kili içerisinde yüksek miktarda bulunan Al ve Si elementlerinin oksitli bileşikler bağlayıcılık ve hacimsel tokluk sağlayıcı monomerler oluşturabilmektedir. Alkali ortamda organik kimya ürünü bakalit gibi polimerler için söz konusu olan termoset hidrotermal koşullar, kaolin ve benzeri kil tiplerine alkali tuz eşliğinde ( $NaOH$ ) uygulanmış; feldispatoit ve zeolit türü kayaların yapay olarak eldesi araştırılmıştır. 1972 yılında Kaolinit kili ve alkali aktifleştiricilerin etkisiyle 15 MPa basınçla sıkıştırılmış pastanın 100–130 °C da sunta üzerine 30 bar basınçlı buhar pres ile preslenmesiyle yanmaz ahşap panel üretimi gerçekleştirilmiştir. Davidovits ve ark., silisyum içeren monomerlerin, elde edilen polimer malzemenin ana bileşenlerini oluşturması sebebi ile bu prosese “Siliface” ismini vermişlerdir [1]. Prof. Dr. Joseph Davidovits ve ark. erken dayanımı yüksek beton üretimi, refrakter, uçak kabin malzemesi gibi üretimler için çeşitli doğal ve yapay minerallerin alkali tuz ve alkali silikatlarla kimyasal reaksiyona girmesiyle oluşan yarı seramik genellikle üç boyutlu hekzagonal kristal yapılı bağlayıcı, çimento, harç, rezene tipinde de ürünler geliştirmiştir. İçinde yüksek fırın cürufunun ve alkali tuzların ( $NaOH$ ,  $KOH$ ) hidrolik bağlayıcı olarak kullanıldığı beton, yüksek basınç dayanımı, esneklik, erken dayanım ve yüksek asit direnci göstermiştir. Pyrament ticari ismindeki bu geopolimerik çimento pastası, 1984 yılında Amerika’da havaalanı betonu dökümünde Portland çimentolu betonla karıştırılarak kullanılmış ve 6 saat içinde uçağın inebileceği dayanım ve sertlikte beton elde edilmiştir. Betonun 28 günlük basınç dayanımı ise 80 MPa dır [1].

Doğal kayaç yapısına benzer özellikte, içinde Al ve Si oksitli bileşikler bulunduran alkali ortamda jeolojik oluşumlu kayaçların bağlayıcılık kazandığı bir reaksiyon sonucu olduğundan, pek çok toprak mineral esaslı malzemelerin patentine sahip olan Prof. Dr. J.Davidovits bu yüksek fiziksel özellikler gösteren inorganik kimya ürünlerine içinde bolca barındırdığı toprak mineralleri ve termoset polikondensasyon reaksiyonlu polimer kimyasıyla benzer reaksiyonlarla elde ediliyor olmasından dolayı geopolimer adını uygun görmektedir. Geopolimer malzemelerin plastiği andıran parlak ve pürüzsüz yüzeyleri polimer isimlendirmesinin uygunluğunu doğrulamaktadır. Geopolimer prosesi bir füzyon sinterleme ya da eritme işlemi değil polimerleşme sürecidir. Geopolimer özellikle Si-Al-Mg-Ca-P -K-Na gibi mineral moleküllerini içeren monomerlerin birbirleri arasında polikondensasyon

sonucu oluşan kovalent kompleks zincir bağlı polimerler kurması ile oluşur. Geopolimerin en iyi özellikler gösterdiği ürünler ise 750 °C’de kalsine olmuş metakaolinit kilinin alkali tuz ve alkali silikatlar ile aktifleştirilmesi ile elde edilen çözeltisinin, düşük ısıda (40–100 °C) fırınlanmasıyla elde edilir [1]. Geopolimer gördüğü ısıl işlemler sonrası, monolitik (yekpare taş) seramik yapıya ulaşır. Geopolimer girenler ve ürünleri ise şu şekilde basitleştirilebilir:



Hidrosodalit ve polisialatlar hegzagonal üç boyutlu molekül dizilimindedir. Bir başka deyişle hidrotermal polikondensasyon sonucunda içindeki suyu hem kimyasal hem de fiziksel yollarla vererek (dehidratasyon+dehidrasyon) zeolit kayaçlarına benzer tanecik yapısına ulaşan, ancak zeolit kristallerinden farklı olarak amorf üç boyutlu hegzagonal moleküler bağ yapıda olan alumino silikat toprak malzemeler geopolimerdir [37]. Geopolimeri zeolitlerden ayıran bir diğer faktör de 80 °C’de sentezlenebiliyor olmasıdır. Bundan dolayı geopolimer, yapısında su moleküllerinin bir kısmını da tutmaktadır. Zeolit ise 150–250 °C de yapısı içinde boşluklar bırakarak kristalleşmektedir [1]. Geopolimerde amorf yapıyı sağlayan suyun kaynama sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda sentezlenebiliyor olmasıdır. Yüksek ısı ve ani soğuma molekül yapısının kristalleşmesine neden olur.

Zeolitin temelini oluşturan alkali aktive alumino silikat hidratlarla hidrosodalit elde edilmesi ile ilgili çalışmalar ise 1950 yılında Ukrayna’da Victor Gluchowsky tarafından toprak silikatlar adıyla başlatılmıştır. Rus yer bilimci Gluchowsky, tortul kayaların volkanik etkilerle başkalaşım zeolit kayaçlara yüksek basınç düşük sıcaklıklarda dönüşümüne benzer bir aglomerasyon mekanizmasının laboratuvar şartlarında metakaolinit ve diğer kil toprak malzemelere uygulanması ile sert seramik yapıları malzemeler üretilebileceği fikrini ortaya atmıştır [38].

Geopolimer göstermiş olduğu mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleriyle; prefabrik yapı endüstrisi, taşıyıcı ve taşıyıcı olmayan yapı malzemeleri, heykelcilik ve süsleme sanatları, beton esaslı yol kaplamaları, zemin iyileştirme, zehirli ve nükleer atıkların depolanması, refrakter seramik malzeme üretimi, ağır iklim şartlarına ve yangına dayanıklı duvar kaplaması üretimi, güçlendirme, tarihsel yapıların taşıyıcı sistemlerinin restorasyonu, uçak ve yarış arabası endüstrisi ve nükleer santrallerde kullanılabilir. Kullanılan teknolojinin gelişmişlik düzeyine, seçilen kimyasal oranlara göre ve toprak esaslı hammadde de yapılan fiziksel iyileştirmelerle geopolimere pek çok seramik malzeme de olduğu gibi istenilen fizik özellikler kazandırılabilir [1,39]. Örneğin, kaplama refrakter malzemesi

olarak da kullanılan geopolimerin çelik adhezyonu, kil taneciklerinin daha ince öğütülmesi ile sağlanır [40]. Ayrıca geopolimer kimyası ile ilgili bilgiler bugün Mısır Piramitlerinin gizemini, Roma ve Horasan harçlarının kimyasal yapısını da aydınlatmaktadır [1]. Doğada aglomerasyon sonucunda oluşan jeolojik kayaların laboratuarda jeolojik bir bağlayıcı kullanılarak yapay re-aglomerasyon ile sentezlenebileceği fikri; feldispatoitler gibi 3000 yıllık kayaların oluşum mekanizmasını ve arkeolojik kazılar sonucunda ortaya çıkan seramiklerin üretim metodunu, kalıntı örneklerine uygulanan, X ışını difraksiyon deneyleri ve NMR-FTIR deneylerinin sağladığı mineral kompozisyon ile ilgili veriler geopolimer kimyası ile açıklanabilmektedir [13].

### 1.5.1 Geopolimer Kimyası

Geopolimerizasyon prosesi uçucu kül kömür cürufu, yüksek fırın cürufu, silis dumanı gibi endüstriyel atık, volkanik tüf, ufalanmış doğal başkalaşım kayalar ya da 750 °C da fırınlanmış kaolinit kili (metakaolinit) gibi dehidrasyona uğramış alumino-silikat yapıdaki toprak katımlarla alkali silikat ve alkali tuzların düşük ısıda tepkimeye girmesi ile başlar. Elde edilecek ürünün istenilen amaca uygun fiziksel özelliklerini sağlaması; katı hammadde kompozisyonu, ilgili kimyasalların gerekli molar oranlarda karıştırılarak tepkimeye sokulması, uygulanan ısıl kür ya da kalsinasyon işlemi ısısı ve süresine bağlı olarak değişkenlik gösteren molekül yapısına bağlıdır [1].

Geopolimerizasyon yüksek alkali ortamda moleküllerin çözünme, taşınma, yönelme ve polikondensasyon (çoklu yoğuşma) hareketlerini kapsayan bir ekzotermik kimyasal prosesdir [41].

Geopolimer basitçe fırınlanmış kil içinde bulunan aluminatlar ile silikatların oksijen atomu elektronlarını paylaşması ile kovalent bağlı bileşik oluşturması sentezine dayanır. Silikat ( $\text{SiO}_2$ ) mineralleri son derece kararlı bileşiklerdir. Alkali aktifleştiricilerin  $\text{SiO}_2$  monomerlerinin heliks üç boyutlu ağ yapısını zayıflatması ilerleyen tepkime sürecinde geopolimer ana bileşiği olan Si-O-Al sialatların oluşumunu sağlar [1].

Geopolimer konsepti ile üretilen gerek düşük teknolojili ve gerekse gelişmiş teknolojili tüm üretimlerde molekül yapısını belirleyici olan jeolojik toprak kaynak ve aktifleştirici alkali silikatların toplam Si: Al molar oranıdır [1]. Bu oranın 1 olduğu sistemlerde zeolit kristaline benzeyen tuğla seramik ve yangından koruyucu ürünler elde edilebilir. Bu oran 2 olduğunda yine seramik amorf arası yapıda geopolimer çimento ve betonu sentezlenebildiği gibi biraz daha ileri teknoloji ile radioaktif atıkların istiflenmesi için gerekli yapılar üretilebilmektedir.

Si: Al oranının 3 olduğu durumlarda akışkan polimerik karakter biraz daha artmakta fırın kaplamaları fiber glass yangından koruyucu kaplamalar ve gelişmiş teknolojiler için 1000 °C dayanabilen malzemeler üretilebilmektedir. Si: Al oranı 3 ün üzerine çıktığında dolgu malzemesi köpükler üretilebilir. Si: Al>15 olduğunda 2 boyutlu moleküler ağ yapısında geopolimer pastası oluşmakta ve bu yapı savaş uçaklarında kullanılabilir nano kompozit yangın ve ısı dayanımı yüksek malzemelerin üretiminde kullanılabilir [1].

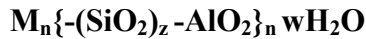
Geopolimer ile gelişmiş teknoloji seramik ürünlerin üretiminde reaksiyon stokiometrisi iyi gözlenmelidir. Mineral esaslı tepkimelerde hammaddenin önemli bir kısmı reaksiyona girmez. Ancak uygun molarite ve mol kütlelerinde alkali soda ve tuzların etkilmesi ve ısıl etkilerin tepkime entalpilerinin değerlendirilmesine göre uygulanması ile istenilen fiziksel özellikteki kompozit ya da monolitik malzemelere ulaşılır. Mikromoleküler yapı da gözlemlenerek ani soğutma ve ikincil fırınlama işlemleri ile emayeleşme, yüzey parlaklığı gibi dekoratif özellikler geopolimere kazandırılabilir [1].

Karışım içerisindeki alkali tuzların da etkisiyle geopolimerizasyon süreci ekzotermiktir. Bu süreçte su moleküllerinin dehidratasyonu geopolimer polikondensasyonunda önemli bir rol oynar. Kullanılacak olan temel hammadde mineral kompozisyonu, incelik modülü, her malzeme olduğu gibi geopolimerik ürünlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini etkilemektedir. Bazı malzemelerden basınç dayanım özelliği olmayan zayıf yapıları karışımlar elde edilirken uygun oranlarda Al-Si bileşiği bulduran ve serbest kalsiyumun düşük olduğu mineral kompozisyondaki uçucu küllerle (F tipi uçucu kül) ya da 750 °C’ de fırınlanmış metakaolinit (MK750) gibi ham maddelerle yüksek dayanım ve dayanıklılık özellikleri olan malzemeler elde edilebilmektedir. Fırınlanmamış kaolin kili ise daha düşük basınç dayanımı vermektedir [42]. Seramik malzeme üretiminde de uygulandığı gibi hammaddeye uygulanan fırınlama işlemi; boşluk suyunun ve karbonlu bileşiklerin ayrışmasını sağlamakta ve kompozisyon içerisindeki mineral element ve bileşiklerin enerji düzeyinin yükselmesi ile daha kolay iyonize olmalarını sağlamakta böylece üretilecek ürünün reolojik özelliklerini iyileştirmektedir.

Bazı araştırmacılar ham maddenin düzensiz özelliklerinin deneysel çalışmaya etkisini azaltarak geopolimer kimyasını tanımlayabilmek için sadece kimyasal yapısı iyi bilinen kileri kullanmışlardır. Ancak ham maddede ön iyileştirme yapılsa dahi aluminosilikat minerallerin kimyasal ve yapısal özellikleri karmaşık ve farklı sonuçlar verebilir [35]. İstenilen jel kompozisyonunu sağlamak için geopolimer çözelti içerisindeki Al çözünümü azaldığında ilave kaolinit ya da Al elementi eklenebilir. Aluminatların yavaş reaksiyon vermesi sayesinde tepkimenin tüm ana bileşenleri arasında bağlanma reaksiyonları gerçekleşmektedir. Ancak

yalnızca yüksek aluminat içeren kaolinit ağırlıklı bir karışım zayıf malzeme özellikleri gösterecektir [43].

Oda sıcaklığında başlayan geopolimer reaksiyonu istenilen karışım sağlandıktan sonra 40–100 °C sıcaklıklarda etüv ya da buhar odasında ısıtılarak, polimerizasyon süreci uzatılır. Böylece üretilmek istenilen geopolimer malzeme özellikleri de iyileştirilmiş olur. Geopolimer kimyasal mekanizması ve tepkime entalpi değerleri tam olarak tanımlanamamakla birlikte, metakaolinit içersindeki silisyumlu aliminyumlu oksit parçacıkların üç boyutlu tetrahedral bağlı termoset polimer mikromoleküler yapıyı oluşturmasıyla elde edilen yarı camsı-amorf, seramiksi yapı oluşmaktadır [38]. Tepkime termo-kinematiğinin incelenmesi ile istenilen malzeme özelliklerinin geopolimere kazandırılması mümkündür. Alkali tuzlar içinde bulunan Na, K, Ca gibi alkali metallerin elektron vererek Si ve Al' un oksijen atomlarını paylaşarak kimyasal bağ kurmasını sağlar. Böylece Si-O-Al moleküllerinden oluşan sialat adı verilen alkali silikon okso-alüminat yapı oluşmaktadır. Polimer bağ yapısının oksijenli dizilişinin sıklık düzeyine ve elementlere göre sialat (Si-O-Al-O-), polisialat siloxo ya da polisialat di siloxo oluşmaktadır. Sialat yapısı SiO<sub>4</sub> ve AlO<sub>4</sub> molekülleri arasında tüm oksijen atomlarının tetrahedral bağlar kurması ile oluşur [41]. Geopolimer tepkimesindeki ham madde ve alkali çözelti içindeki sialat ve aluminatın Si/Al molar oranı oluşacak kristal yapıyı, dolayısıyla malzeme özelliklerini etkiler [1]. Polisialatlar biraz daha kristal yapıda iken polisialat silokso daha amorf yapıdadır. Polisialat yapıyı veren genel formül ise aşağıdaki gibidir:



M: katyon (Na, K gibi),

n: polikondensasyon sayısı,

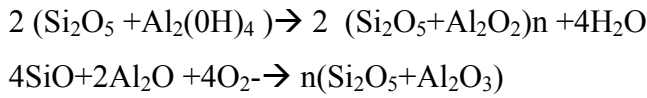
z: üç boyutlu polikondensasyon ağ yapı tekrar sayısıdır.

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

- Si-O-Si-O-siloxo, poly(siloxo) (camsuyu alkalik-silikatlar) bağlayıcılık kazandırıcı hammadde
- Si-O-Al-O- sialate, poly(sialate)
- Si-O-Al-O-Si-O- sialate-siloxo, poly(sialate-siloxo)
- Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- sialate-disiloxo, poly(sialate-disiloxo)

- P-O-P-O- phosphate, poly(phosphate)
- P-O-Si-O-Al-O-P-O- phospho-sialate, poly(phospho-sialate)
- (R)-Si-O-Si-O-(R) organo-siloxo, poly-silicone [44]

Geopolimer, Portland çimentolu betona benzer şekilde formunu aldıktan sonra da iç reaksiyonlarını sürdürür. Geopolimer ekzotermik reaksiyonu üç boyutlu oligomer makromoleküler yapıyı oluşturacak şekilde sürer. Alümino silikat hidratların ısıtılması ile hidroksil iyonları su oluşturacak şekilde ayrışır ve böylece polimerik Si-O-Al bağları oluşur. Geopolimerin yoğunlaşma polikondensasyon ile oluşumu ise şu şekilde gerçekleşir:



Buhar fazında gerçekleşen bu reaksiyon ve önceki reaksiyon ham maddeye uygulanan ön ısıtma ve 100 °C'ye kadar olan ısıtma işlemlerinin, geopolimer reaksiyonlarını hızlandırdığını ve reaksiyona giren alümino silikat miktarını arttırdığını göstermektedir.

Yoğuşmuş silika dumanı (SiO<sub>2</sub>) ve korindon (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) geopolimer tepkimesine yatkın bileşiklerdir. Geopolimer prosesi bu alümino-silikat oksitlerin alkali hidroksit tuzlarda çözünmesi ile başlar. Kullanılan jeolojik kaynak malzemenin incelik modülünün yüksek olması ile Al ve Si lu moleküllerin çözünürlük düzeyi tepkimeyi etkilemektedir [46]. Alümino silikat jel çözeltinin oluşum süreci ham maddelere uygulanan kür sıcaklık ve süresine bağlıdır [47].

Alkali ortam hidroksil iyonlarının da etkisiyle silikat ve alüminatların çözünümünü katalize ederek hızlandırır. Ancak aşırı alkali bir ortam silikat anyonları arasındaki bağları gevşetecektir [47]. Daha hafif bir element olan sodyumun bulunduğu alkali tuzlar potasyumlu tuzlara nazaran daha fazla çözünüm göstermektedir. Bunun sebebi daha hafif ve küçük bir atom olan sodyum silikatlara daha kolay nüfuz ederek onları stabilize etmektedir. Sodyum'un elektron ilgisinin daha az olması da hidroksil iyonlarını bırakmasını kolaylaştırmakta olduğu düşünülebilir [48]. Alkali tuz ile birlikte uçucu kül içerisinde bulunan ana bileşenlerin daha düzenli çözünebilmesi ve böylece geopolimer malzeme özelliklerini iyileştirmek için çamsuyu sodyum silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) veya gibbsit [sodyum alüminat] (Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ilave edilmektedir. Bu kimyasalların eklendiği çözeltiler katı-jel çözeltiler olarak adlandırılır. Bu tip çözeltilerde kimyasalları çözmekte kullanılan su miktarının fazla olması malzemenin basınç dayanımı özelliklerini azaltmaktadır. Bu tür oluşumlarda çökelti halindeki sodyum

iyonu da fazladır. Çünkü sodyumlardan ayrılan alüminat ve silikat molekülleri birlikte reaksiyon vermektedir. Uçucu kül içerisindeki ana elementler olan Al-Si içeren bu kimyasallardan sodyum alüminat tetrahedral alüminyum bağ yapısı oluşumunu kolaylaştırırken, cam suyunun çapraz bağlı silikat molekülleri arttırdığı, nükleer manyetik rezonans (NMR) ile gözlenebilmektedir.

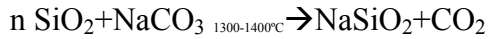
Geopolimerin fiziksel özellikleri kullanılan ham maddedeki Al-Si oranlarına göre değişiklik gösterir. İstenilen fiziksel dayanıklılık ve dayanım özelliklerini kazandırmak için ham maddenin kimyasal özelliklerini iyi tespit ederek istenilen özellikleri sağlayacak karışımlar oluşturulabilir [49]. Örneğin; polisialat kristallerinin arasına sudaki hidroksil iyonlarının kimyasal olarak bağlanması ile ısı direnci yüksek kaplama malzemeleri üretilmektedir [1]. Geopolimer markası ile üretilen uçak kabin kaplama malzemeleri 50 kW/m<sup>2</sup> enerjiye uzun süre dayandığı tespit edilmiştir [44].

Geopolimerin basınç dayanımını aldığı süreçte pH düzeyinin düşüşü de önemlidir. Geopolimer ısı işlem sıcaklığı yükseldikçe hamurun pH düzeyi düşer. 85 °C de pH 10,5 iken 700 °C'lik ısı işlem gördüğünde geopolimer hamuru pH'ı 7,5'e düşmektedir. K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub> molar oranı ısı kür sıcaklığının yüksek olduğu işlemlerde pH düzeyini dengelemek için arttırılmaktadır. Geopolimer hamurunun genel pH düzeyi 10–12 arasındadır. Kullanıcıya zarar vermeyen karışımlar elde edebilmek bugünkü bilimsel araştırmaların ve standartların zorunlu kıstaslarındandır. pH düzeyi düşük geopolimer formüller geliştirmek doğa ve insan sağlığı açısından geopolimerin yaygın kullanımını arttıracaktır [1]. Tanımlanmış 9 tip geopolimer malzeme mevcuttur. Bu malzemeler aşağıda gösterilmiştir:

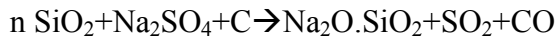
- Camsuyu esaslı geopolimer, polisiloksonat (Si: Al=1:0)
- Kaolin hidrosodalit esaslı geopolimer, polisialat (Si: Al=1:1)
- Metakaolinit esaslı geopolimer, poly(sialate-siloxo) (Si: Al=2:1)
- Kalsiyum esaslı geopolimer, (Ca, K, Na)-sialate, (Si: Al=1, 2, 3)
- Kayaç esaslı geopolimer, poly(sialate-multisiloxo) (1 < Si: Al < 5)
- Silika- esaslı geopolimer, sialate ve siloxo bağlı poly(siloxonate) (Si: Al > 5)
- Uçucu kül esaslı geopolimer
- Fosfat esaslı geopolimer
- Organik maden esaslı geopolimer [44].

### 1.5.2 Alkali Silikatlar (Siloksonat-Cam Suyu) (Si: Al=1:0)

Geopolimer hamurunun işlenebilirliğini ve kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesini sağlayan en önemli bileşen alkali silikat ya da siloksonat olarak da isimlendirilen, kum içerisindeki kuartz mineralini oluşturan silikat moleküllerinin alkali tuzlar etkisinde ergitilmesi ve suda çözünmesi ile elde edilen camsuyudur. Basitçe eldesini veren kimyasal denklem aşağıdaki gibidir:



Ekonomik olmakla birlikte üretimi aşamasında atmosfere bırakılan SO<sub>2</sub> gazının sülfirik asit oluşumuna neden olmasından dolayı günümüzde terk edilen bir diğer üretim formülü ise aşağıda verilmiştir:



Eski Mısır'da M.Ö. 3600 yılında bağlayıcı olarak mezar heykelleri ve seramik yapımında, alkali silikatların kullanıldığı yapılan araştırmalarla keşfedilmiştir [13]. Günümüz teknolojisi ile kuartz kumu ve sodyum karbonatın 1300–1400 °C ergitilmesi ve su içinde soğutulması ile sıvı ya da öğütülmüş granüle alkali silikatlar elde edilir. Eski çağlarda bu sıcaklığı sağlayacak bir kimyasal teknolojinin sağlanamayacağı açıktır. Mısır'daki ilk üretim bol silis bulduran buğday arpa ve kamış küllerinin opal çakmaktaşı krisokolla çakmaktaşı gibi içlerinde tuttıkları suyunda etkisi ile SiO<sub>2</sub> molekülü bağlarının kuartzla kıyasla biraz daha zayıf olduğu volkanik taşlarla birlikte öğüterek elde ettikleri katı karışımı özellikle soda gölleri içinde bulunan sodyum karbonat sodyum klorür sodyum sülfat alkali tuzlarının sulu çözeltisi ile 620 °C sıcaklıkta kimyasal reaksiyona sokarak eriyik halinde (Na, K, SiO<sub>2</sub>) alkalisilikatları elde edip yapı ve heykellerinde kullandıkları düşünülmektedir [13].

Analitik kimya, geopolimer üretiminde önemli bir bileşen olan çözünür silikatları 19. yüzyılda ortaya çıkarmıştır. İlk kâşifi olan Von Glauber tarafından (oleum silisium) silis yağı olarak isimlendirilen çözünür silikat bitki külleri içindeki potasyum karbonat ile kuartz kumunun birlikte ergitilmesi ile üretilmiştir. Johann Von Fuchs (Wasser glass) camsuyu ismi ile 1818 de ürünün patentini almıştır. Daha sonraları KCO<sub>3</sub> ile SiO<sub>2</sub>'in çözüldüğü alkali ürün elde edilmiş ve taş likörü olarak isimlendirilmiştir.

Deterjan, yapıştırıcı, diş macunu bileşeni, korozyon önleyici yapımında kullanılan alkali silikatlar zeolit sentezi, silika jel (silikon) ve geopolimer üretiminde de önemli bir

hammadedir. Toz ve sıvı olarak ticari kullanımı mevcuttur. Ürün sınıflandırmasında  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar oranı belirleyicidir. Molar oranın 0,5 olduğu sodyum ortosilikat  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  formülüne sahip iken, molar oranın 2 olduğu sodyumdisilikat ( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) genellikle yoğun üretilen ticari bileşiktir. Geopolimer çalışmalarında kullanılan sodyum metasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) molar oranı 1'dir.

Hidrotermal üretim prosesi ile silika dumanının NaOH ya da KOH ile 600–800 °C sıcaklarda tepkimeye girmesi ile elde edilen ürün çok yüksek düzeyde yabancı tortu içermekle birlikte silis dumanının hammadde olarak kullanımı ile üretiminde daha az ısı enerjisinin tüketildiği camsuyu üretim tekniğidir. Hidrotermal proses pek kullanılmamakla beraber özellikle geopolimer hamurunun aktifleştirilmesinde kullanılan sodyum metasilikatı daha kolay ve ucuz elde edebilmek için geopolimer laboratuvarlarında kullanılabilir [1].

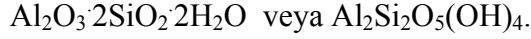
1930 yılında Kracek'in hazırladığı bacalı sistem kimyasal faz diyagramına göre 1300–1400 °C'de gerçekleşen yüksek teknoloji sistemde silikat üretim bacasının çeşitli sıcaklıklardaki aşamalarında farklı ürünler elde edilir. 1500 °C'de kristobalit, 850 °C'de tridimit ve kuartz elde edilirken; 1200 °C'de % 50  $\text{SiO}_2$  içeren karışımda alkali silikatlar oluşmaya başlar. Bacalı üretimle elde edilen 3 tip alkali silikat mevcuttur. Alkali silikat oranının 3,5 olduğu nötral Na camı ve bu oranın 2 olduğu alkali Na camı ve bu oranın 4'e yaklaştığı K-potasyum camıdır. Bacalı üretim ürünlerinin tercih sebebi beyaz granüllerin elde edilmesi özellikle deterjan endüstrisi için önemlidir ve ürün içindeki katışık tortunun az olmasıdır.

Na veya K bazlı olması alkali silikatların suda çözünürlüğünü farklı etkilemektedir. Suda çözünürlük geopolimer sentezi için önemlidir. Yapılan nükleer manyetik rezonans (NMR) deneyleri sodyum bazlı ve  $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$  molar oranının 3 olduğu camın suda çözünürlüğü 60°C da % 50 iken potasyum bazlı 2.5 molar oranlı camın 48 saat içinde % 100'ünün suda çözüldüğünü göstermektedir. Çünkü potasyum bazlı sistemde kuartzın tamamı alkalisilikata dönüşmüştür. Dolayısıyla potasyum bazlı alkali silikatların kullanımının geopolimer pastasının özelliklerini iyileştireceği gözlenmektedir [1].

### **1.5.3 Kaolinit/ Hidrosodalit Esaslı Geopolimerler Si: Al=1**

Malzeme kompozisyonu içinde bulunan Al ve Si oksitli bileşiklerin geopolimer oluşturan 3 boyutlu bağ yapısına ulaşabilmesi için moleküllerin bağ yapma özellikleri iyi değerlendirilmelidir. Alüminyumun 3 Silisyumun 4 değerlikli olması oksijen bağlarının kovalent bağlı mı (elektron paylaşımı) yoksa iyonik bağlı mı (elektron alışverişi)

gerçekleşeceği kimyasal analizle gözlenmeli ve seçilecek malzemenin karışım oranları ve uygulanacak ısıl işlemler buna göre belirlenmelidir. Kaolinit kilinin mineral kompozisyonu zeolit kristallerini elde etmek için oldukça uygun iken; 100 °C altında geopolimer sentezi alüminyumun oluşturduğu hidroksil iyonlarının bağlı olduğu cipsit kristallerinden dolayı oldukça zordur. Kaolinit kili kimyasal yapısı şu şekildedir:



Doğada elde edilen kaolinit A,B,C olmak üzere üç tip kompozisyonda bulunmaktadır.

A tipi kaolin % 94 kaolinit ,% 6 kuartz ve muskovit

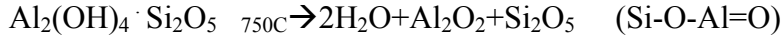
B tipi kaolin % 92 kaolinit, % 8 montmorillonit, anastaz ve kuartz

C tipi kaolin ise %33 kaolinit, %66 kuartz muskovit ve profillit içerir.

Kaolinit içerisindeki alüminyum ve Silisyum oksit kompozisyonu önemlidir. A ve B tipi kaolindeki % 45 düzeyindeki  $\text{SiO}_2$  ve % 45 düzeyindeki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geopolimer reaksiyonu için gerekli içeriği sağlamaktadır. Aynı sebeple metakaolinit esaslı geopolimer üretiminde de A ve B tipi kaolin tercih edilmektedir. Ancak kaolinit kili alkali tuzlarla kararlı reaksiyonlar vermemektedir [1]. Yüksek pH'lı ortamda kaolin kili içerisindeki alüminyum molekülleri ayrışmaktadır. Daha çok kankrinit tipi zeolitlerin sentezinde kullanılan kaolin kili ile geopolimerizasyon 150 °C ısıda 30 MPa buhar presi ile üretilmiş panellerde sağlanmıştır. 150 °C ısı kil içindeki dehidroksilasyonu sağlamakta ve Al-OH-Si-O bağları arasındaki su molekülleri buharla birlikte ayrışmaktadır. Oluşan ürün sentetik polisialat hidrosodalittir. Mikro moleküler yapı jeolojik feldispatoit kayaları ile aynıdır Panel presle üretilen malzemenin iç kısmı 100 °C kadar ısınmadığı için hekzagonal kaolinit kristalleri oluşurken yüzeyde amorf düzensiz yapı vardır [70].

#### **1.5.4 Metakaolinit Esaslı Geopolimerler**

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



SİLOKSOALUMOKSİL



**Metakaolinit** + alkali silikat+ alkali tuz → mineral polimer rezene

Metakaolinit tanecik büyüklüğü kaolin killerinden daha yüksektir bu durum fırınlama etkisiyle kil taneciklerinin genişlemesinden kaynaklanmaktadır [28]. Metakaolinit molekül bağ yapısı dehidroksilasyon sonrası kaolinden farklı ve daha kararlı bir Al-O-Si bağ yapısıdır. Dehidroksilasyon sonrasında metakaolin içersinde oluşan Van-der Wals kuvvetlerine bağlı olarak 4–5 ve 6 koordinatlı Alüminyum bağları oluşmaktadır. Bir metakaolinit örneğinde her üç bağ yapısına da rastlanılmaktadır. İki Si-O-Al dizilimi arasında tek kovalent bağlı bileşik oluşmuşsa 5 koordinatlı; İki komşu Al-O-Si diziliminin ikisi de kovalent bağlı bileşik oluşturmuşsa, 4 koordinatlı; hidroksil iyonlarının bir kısmı dehidroksilasyona uğramamışsa alüminyum 6 koordinatlı bağ yapmaktadır. Bağ yapısı hakkındaki bilgiler MAS-NMR ışın deneyleri ile elde edilmektedir [1].

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

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

### 1.5.5 Kalsiyum Esaslı Geopolimerler (Si: Al=1–3)

Kireç ve kil esaslı malzemelerin karıştırılarak su geçirgenliği düşük kaplamaların üretimi M.Ö. 1500 yıllarındaki Mısır uygarlığına kadar dayanmaktadır. Hieroglifler üzerindeki son dönem çalışmaları Mısırlı Yusuf peygamberin, kuraklığa karşı su kaynaklarını korumak için bu malzemeyi geliştirdiğini düşündürmektedir [50]. Metakaolinit ile kireç taşının etkileşiminden oluşan bu tarihi harç malzeme üzerinden alınan örneklere uygulanan ışın deneyleri kaplamanın hidratasyona uğramış gehlenit geopolimerizasyon ürünü olduğunu göstermektedir. Gehlenit geopolimer terminolojisine göre kalsiyum alumino-sialat olarak adlandırılmaktadır. Formülü ise  $\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{SiO}_7, n\text{H}_2\text{O})$  şeklindedir. Ca-(Al-O-Si-O-Al-O)-Ca bağ yapısı oluşmaktadır [1]. Kalsiyum esaslı geopolimer reaksiyonu Al-O ve Si-O moleküllerinin çökeltme ve karıştırma ile yeniden reaksiyona girme davranışıyla sürmektedir.

Kalsiyumun suda çözünürlüğünün az olması geopolimer reaksiyonunun yavaş sürmesine neden olur. Oluşan ürünlerin erken dayanımı da düşüktür.

Yüksek fırın cürufu ve polisilatların kullanımı ile erken dayanımı yüksek beton üretiminde kalsiyum esaslı geopolimerizasyon kimyası kullanılmıştır. Dökme demir ve çelik üretiminin yan ürünü olan yüksek fırın cürufunu, Portland çimentosu, NaOH ve KOH gibi alkali tuzlar, camsuyu ve sitrikasit ile pH 12 olan ortamda aktive edilerek hem erken dayanımını 4 saatte 30MPa düzeyinde alan hem de hacimsel genleşmeye uğramayan geopolimer betonu üretilmiştir [51]. Bu beton pyrament ismi ile patentlendirilmiştir. Farklı kaynaklar kullanılarak erken dayanımı yüksek geopolimer malzemeler geliştirilmiştir. Bu çimentolu sistemin ana yapısını oluşturan 3 farklı kimyasal sistemin varlığı tespit edilmiştir. Bunlar, alumino silikat oksitler ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_2$ ) ; potasyum disilikat [ $\text{K}_2\text{-(H}_3\text{SiO}_4)_2$ ]ve kalsiyum disilikat ( $\text{CaH}_3\text{SiO}_4$ ) tır.

Kalsiyum esaslı geopolimerlerin Si: Al=3 olduğu kompozisyonları ile radyoaktif atık stabilizasyonu yapılabilmektedir [52].

### **1.5.6 Kayaç Esaslı Geopolimerler ( Si: Al=1-5) ( Polisialatmultisilokso)**

Doğal jeolojik oluşumlu kil kayaçlar geçirimsizliklerinin yüksek olması yönü ile radyoaktif atık depolama sistemlerinde kullanıma uygundur. Yüksek ve düşük değişken pH'lı radyoaktif çözeltiler hapis olundukları malzemeyi delerek depolardan sızmakta ve yeraltı sularının kirlenmesi tehditini oluşturmaktadırlar. Özellikle Portland çimentolu beton esaslı depolar oldukça kolay aşınmakta, yeraltı suyuna karışan sızıntılar oluşmakta, ayrıca iptal olmuş nükleer santralin atıkları çimentonun hidrotermal reaksiyonunun da etkisi ile sürekli ısınan nükleer bombalara dönüşmektedir. Patlamadan sonra Portland çimentolu betonla kaplanan Çernobil santrali bunun en korkunç örneğidir ve bilim adamlarına göre hala tehlike arz etmektedir [52].

Kil kayaçların esasları olan feldispatitler ve kumu oluşturan kuartz yeryüzünde en çok bulunan toprak madenleri olmakla birlikte kimyasal potansiyelleri tam olarak bilinmemektedir. Düşük ve yüksek pH'lı ortamların olduğu radyoaktif çözeltilere dayanabilecek malzemelerin her iki ortamda da kararlı davranması gereklidir. Çeşitli feldispat kayaçlar ve kuartzın etkileştirilmesinden üretilen geopolimer radyoaktif nükleotid eşlenik ve eşlenik olmayan çözeltileri radyoaktif sızıntıyı önleyici özellikte depolama amacıyla kullanılabilirler. Eşlenik çözünme iyonik bağ yapısına bağlı iken eşlenik olmayan çözeltilerde feldispat içindeki alüminyum oksitlerle kuartz içindeki silikatlar pH düzeyine bağlı olarak etkileşmekte

ve sulu ortamda orto-siklo-sialat-disilokso hidrati oluşturmaktadırlar. Radyoaktif elementler geopolimer monomerlerinin çerçeve yapısında hapsolmaktadır. Böylece uzun süre radyoaktif sızıntı ya da ısınma oluşmamaktadır [52].

Diğer geopolimer oluşumlarından farklı olarak kayaç esaslı geopolimer sentezinde farklı tipteki kayaçların asit içersinde çözünümü söz konusudur. Cs, Co, Sr, Tc, U, Cr gibi radyoaktif elementlerin düşürülmüş enerjili atık izotopları asit çözeltiler içinde reaktifliklerini tamamen yitirmekte ancak yine de hiperalkalin çözeltiler oluşturmaktadır. Çözünmüş alümino silikat kaynağı kayaç daha sonra alkali tuz ve silikat çözeltilerin etkisi ile geopolimere dönüşmektedir [52].

Geopolimer betonu, Portland çimentolu betona göre 2–3 kat daha fazla çekme dayanımına sahiptir. Ayrıca potasyum polisialat esaslı geopolimerlerin donma çözülme dayanımları da daha iyidir. Doğaya zarar veren arsenik, sülfirik asit, radyoaktif atıkların zaptedilmesinde geopolimer kayaç yapısı gelecek vaatetmektedir. Geopolimer 50 ticari ismindeki K-poli-sialat formülü ile pH düzeyinin 1,5–3 arasında olduğu Kanada'daki uranyum ve arsenik atıkların kapsülasyonu araştırılmış ve geopolimer matris yapısının bozulmadan radyoaktif mineralleri hapsedebileceği gözlenmiştir [52].

### **1.5.7 Silis ve Silika Dumanı Esaslı Geopolimerler ( Silokso-Siloksonat Bağı), (Si: Al>5)**

Mavi emaye kaplamalı silis esaslı fayanslar M.Ö. 3000 yıllarında Mısır piramitlerinde kullanılmıştır. Emaye kaplama fayans teknolojisi 1000 °C sıcaklık gerektirmekle birlikte emayeleşmenin vereceği parlaklık silis esaslı geopolimer ile 200 °C'de gerçekleşmektedir. Bu kimyasal sistemin eski Mısırlılar tarafından da keşfedildiği düşünülmektedir [1].

Silis esaslı malzemelere tarihi bir diğer örnekte, M.Ö 200 lü yıllarda Hun saldırılarını durdurmak için Çinliler tarafından inşa edilen ve günümüze kadar dayanan Çin Seddi'dir. Çin Seddi'nin harcında % 80 civarında silis SiO<sub>2</sub> içeren pirinç çentiği külü ve sönmüş kireç Ca(OH)<sub>2</sub> bulunmaktadır [1].

Günümüzdeki SiO<sub>2</sub> kaynağı ise kuartzın 3–10 µm aralığında öğütülmesi ile üretilen silis tozu ve ferrosilikon çelik üretiminde açığa çıkan 0.05–1 µm silis dumanıdır. Silis tozu yüzey kaplaması aşınma yüzeyi ve parlak seramik yüzey üretiminde ince dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır [1].

Silis dumanının çimentolu beton içinde filler ve puzolan olarak kullanımı mevcuttur. SiO<sub>2</sub> mükemmel bir puzolan malzemedir. Geopolimer sentezinde ise silis dumanı, NaOH ve

KOH gibi alkali sodyum ile oldukça kolay aktifleştirilebilen bir kaynaktır. Çözünür silikat ve siloksonatlar içindeki silis partikülleri nano geopolimer üretimini sağlamaktadır. Oluşan nano polisilanol geopolimer ile ısı ve yangın dayanımı yüksek paslanmaz çelik boyaları üretilebileceği gibi, yüksek ısı direnci olan seramik malzemeler de üretilebilir [1].

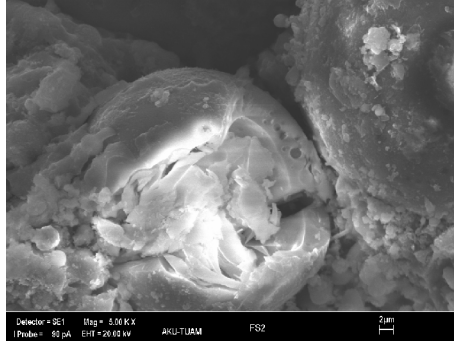
### 1.5.8 Uçucu Kül Esaslı Geopolimer

Uçucu kül daha önce de tanımlandığı gibi termik santral bacalarından elde edilmiş, içi boş, küresel tanecik yapılı bir atık malzemedir. Uçucu kül tanecikleri amorf camsı yapıda mullit, hematit, magnetit, kuartz gibi kristaller içermektedir. Oluşacak kristal tipleri kömürün çıktığı bölgeye ve baca ısısına bağlıdır. Öğütülmüş kömür teknolojisiyle ısıtılan fırınlarda 1200–1500 °C baca ısısı oluşurken gaz haline getirilmiş kömür prosesi ile 1800 °C ısı oluşmaktadır. Bu teknoloji ile uçucu külün tamamı ince parçacıklı kristallere dönüşmekte ve çok daha yüksek düzeyde silika, alumina ve demir oksit içermektedir. Uçucu külü yüksek fırın cürufu ile benzer kompozisyona ulaştırmakta ve daha verimli geopolimer reaksiyonu veren bir hammadde elde edilmektedir [53].

Uçucu kül Portland çimentolu betonun içinde puzolan olarak kullanıldığında, hidrasyon enerjisini dengeleyerek içinde bulundurduğu silika ile bağlayıcı kalsiyum silikat hidrat oluşum oranını arttırmakta, alkali agrega reaksiyonunu önlemekte ve hacimsel tokluk sağlamaktadır.

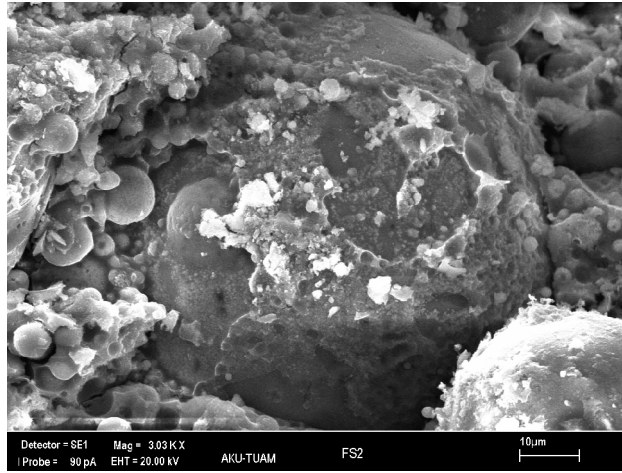
Uçucu külün geopolimerik üretimlerde kullanımını teşvik eden ise, özellikle F tipi uçucu küllerin içerdiği yüksek  $Al_2O_3$  (alümina) ve  $SiO_2$  (silika) kompozisyonudur. Baca ısısının 1200 °C ve üstüne çıktığı santrallerde oluşan içi boş ince küresel yapıdaki ve camsılığın yüksek olduğu uçucu küller geopolimer sentezi için kullanışlıdır.

Mikroyapısı incelendiğinde geopolimer reaksiyonunun alkali aktif çözeltisi ile küresel uçucu kül taneciklerinin bir kısmı reaksiyon vererek geopolimer yapısı içinde yer alırken bir kısmı yüksek pH'lı alkali ortamda ve kür ısısı ile parçalanmakta ve alkali silika jeli boş uçucu kül küresi taneciği içine girebilmektedir (Şekil 1. 4).



Şekil 1. 4 Alkali siloksonat jelin uçucu kül taneciğini parçalayarak bağ kurması (F-SH-SS-60°C)

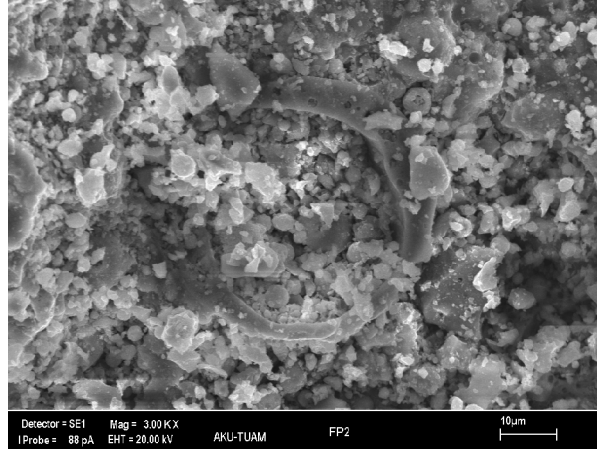
Geopolimer reaksiyonu için gerekli 40–100 °C sıcaklıklarında ısıtma işlemi uygulandığında ise uçucu kül taneciklerinin genleştiği gözlenmektedir (Şekil 1. 5).



Şekil 1. 5 şişerek bombeleşmiş uçucu kül küreciği ve çevresini saran geopolimer jel

Uçucu kül ve alkali silika çözeltisi ile üretilen ilk ürün Amerika’da patentlendirilmiş CAFA çimentosudur [54]. 90 °C de 18 saat kür edilmiş beton örnekleri 85 Mpa kadar dayanım vermektedir. Çözünür silikatın kullanılmadığı yalnızca alkali tuz içeren çözeltilerle de zeolit matrisli uçucu kül geopolimer sentezi gerçekleştirilmektedir. Ancak yüksek alkali ortam oluşturan bu karışım kullanıcıya zarar verici tehlikeli bir döküm işlemi gerektirmektedir [1].

Çözünür silikat ilavesi pH’ı dengelerken malzemenin daha tok bir yapıya kavuşmasını sağlar. Çözünür silikat ilavesi ile gerçekleşen uçucu kül geopolimer reaksiyonlarında mikro yapı içerisinde bulunan açık gri topraklar yüksek silikon konsantrasyonunu göstermektedir (Şekil 1. 6).

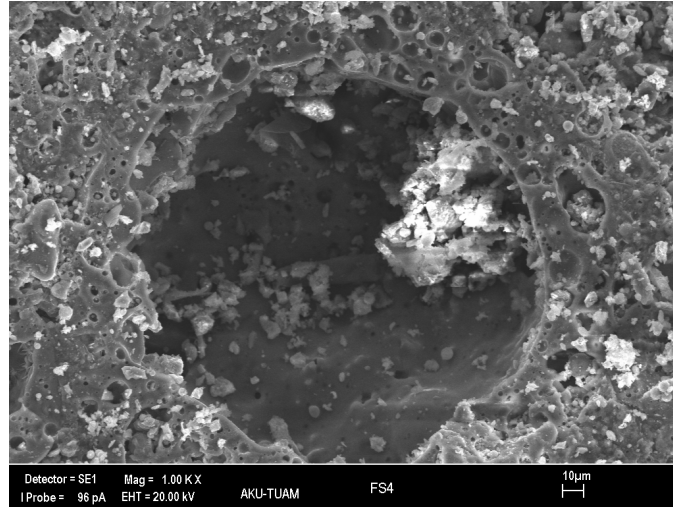


Şekil 1. 6 Alkali silikat jelinin uçucu kül kürelerine yapışması (beyaz gri arası partiküller)

Yüksek basınç ve dayanıklılık sağlayacak geopolimer malzemeler üretebilmekte, kullanılan uçucu kül kompozisyonunun bulundurması gereken özellikler ise şu şekilde tespit edilmiştir [55]:

- $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  bileşiklerinin uçucu kül kompozisyonu içindeki kütlece oranı 2–3,5 arasında olmalıdır.
- Uçucu kül kompozisyonu içinde fırınlanma etkisi görmemiş malzeme oranı % 5'i geçmemelidir.
- Puzolan olarak kullanımında da gerektiği gibi CaO oranı düşük olmalıdır.
- Camsı fazdaki tanecikler daha fazla olmalıdır. Böylece alkalinasyon prosesi hızlanır ve reaksiyon derecesi artar. Mullit ve kuartz kristallerinin fazla olması ise Al-Si oranını düşürmektedir. Kompozisyon içindeki mullit miktarı kütlece % 5' in altında olmalıdır.
- Uçucu külün  $4 \mu\text{m}$  nin altında incelikte olması, basınç dayanımını direk arttırıcı bir etkisi yoktur, ancak kalın partiküllerle de olumlu bir sonuç elde edilememektedir. Uçucu külün ortalama (10–40)  $\mu\text{m}$  iyi derecelenmiş kompozisyonu uygun toklukta malzemeyi sağlayacaktır.
- Kompozisyon içersinde sülfid bileşikleri ve metal madenler bulunmamalıdır.
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bileşiği, hematit ve magnetit kristalleri geopolimer reaksiyonunu yavaşlatmakta, düşük basınç dayanımı vermektedir.
- Kömür içindeki yanmamış karbon parçacıklarının varlığı da malzeme özelliklerini olumsuz etkileyeceğinden kompozisyon içinde fazla bulunmamalıdır.

Geopolimerin amorf yapısı ve kompozisyon içindeki kaba taneciklerin ayrışması pasta içerisinde boşluklar oluşturduğunu düşündürmektedir (Şekil 1. 7).

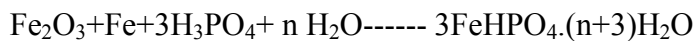
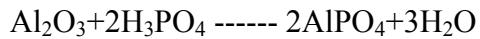


Şekil 1. 7 Malzeme içinde görülen gözenekler.

### 1.5.9 Fosfat Esaslı Geopolimer

Mısır'da Giza piramitlerinin en büyüğü olan Keops piramidinin iç kısmından alınan bir örneğin 1982 yılındaki X ışınları incelemesinde  $\text{CaCO}_3$  (kireçtaşı) ve  $\text{SiO}_2$  oluşan matris içinde beyaz kaplamaya kırmızı ton veren (P) fosfat molekülleri ile karşılaşmış ve bu farklı yapısında kristal hidroksiapatitten oluşmuş bir geopolimerik sistem olduğu düşünülmüştür [56].

Diğer geopolimer sentezlerinden farklı olarak fosfat esaslı geopolimer düşük pH'lı ortamda iki veya üç değerlikli bir metal oksitin  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ortofosforik asit) içinde asit baz reaksiyonları vermesi ile sentezlenmektedir.



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

Bir diğerk geopolimerik oluşum şekli Ca-fosfo silikattır. Vollastonit ( $\text{CaSiO}_3$ ) moleköl yapısı fosfat ile reaksiyon vermektedir. Mikro yapısı iğne yığınını andıran vollastonit seramik üretiminde önemli bir kaynaktır. Yapay vollastonit üretiminde fosfat kullanımını silikat zincir oluşum hızını azaltarak, iğnecik kristallerinin daha düzenli oluşumunu sağladığı ve hidrasyon rötresini azalttığı tespit edilmiştir [1].

Fosfat esaslı geopolimer diş protez harcı üretiminde yapı malzemesi üretiminde kullanıldığı gibi en önemli kullanım alanlarından biri de radyoaktif atık depolama işleminde kullanılmasıdır. Fosfat esaslı geopolimer ile ilgili çalışmalar oldukça kısıtlı olmakla beraber gelecek vadeden bir araştırma konusu olduğu düşünülmektedir [1].

### 1.5.10 Organik Mineral Geopolimer

Hidrokarbon bağı yapılı organik polimerler ile polisialat geopolimer yapısı kullanılarak üç tip malzeme sentezi yapılabilmektedir. Humik asitin jeolojik mineraller üzerinde yoğuşması ile poli organo siloksan yapısı ve kerojen elde edilebildiği gibi; organik polimerleri mineral geopolimere, karıştırma ve emdirme işlemleri ile de organo-geopolimer bileşikler elde edilir [1].

Poli organo siloksan yapısı içerisindeki silikon atomu bir iki ya da üç organik grup ile kimyasal bağı kurabilmektedir. Organo geopolimerlerde asitik ve bazik ortam polimerizasyon prosesini katalize edebilmektedir. Asit katilizasyonu ile dehidrasyon sağlanmakta, silanol birimleri ( $\text{Si-OH}$ ) 1 mol su çıkararak siloksan bağı ( $\text{SiO}_2$ ) oluşumunu hızlandırmaktadır [1].

Poli metil siloksan  $\text{CH}_3\text{SiO}_2$  ve poli etil siloksan ağı yapılı teknik silikonlar; elastik, kırılabilirliği düşük, soğuk ve sıcak hava koşullarına direnci olan dielektirik özellik gösteren, yüzey gerilimine direnç gösteren malzemelerdir [1]. Organik polimerlerin inorganik yapıya eklenmesi malzemenin dayanım ve dayanıklılığını arttırmaktadır.

Kerojen, mikroorganizmalar etkisinde ölü canlı hücre ve dokularının bozuşmasından oluşan humik ve fluvik asit içerisinde sentezlenen bir biopolimerdir. Kerojen ve petrol esaslı malzeme ile inorganik minerallerin etkileşimi yüksek dayanım ve dayanıklılık özelliği gösteren malzemeler üretme fikri Amerika' da Yen ve ark. tarafından ortaya atılmıştır [57]. Jeolojik kayaç ve kil esaslı geopolimerin humik, malik, aspartik asitlere olan direnci düşüktür [57]. Kerojenin asit içinde sentezlenen inorganik ve organik polimerleri kapsayan ağı yapısı asit ve iklim şartlarından daha az etkilenen malzemelerin üretimini sağlayabilecektir.

### 1.5.11 Geopolimer Bağlayıcılar (Çimento)

Betonda bağlayıcılık sağlayan bileşen çimentodur. Diğer bağlayıcı ve rezenelerden farklı olarak çimentonun ısı kütür uygulanmaksızın oda sıcaklığında sertleşmesi ve priz alması ve içindeki toprak kompozit malzemeye uyum göstermesi önemlidir. Portland çimentosunun muadili geopolimer çimentosundan da bu özelliği göstermesi beklenmektedir. Kalsiyum esaslı, kayaç esaslı ve uçucu kül esaslı geopolimer sentezleri ile geopolimer çimento bağlayıcılar üretilebilmekte ve oda sıcaklığında priz alması sağlanmaktadır [1].

Portland çimentosu klinkeri 3 mol CaO molekülüne 1 mol SiO<sub>4</sub> bağlanması ile oluşur. Geopolimer çimentosu ise 1 mol alkali oksidin (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) 6 mol polisialat (Si-O-Al-O-Si-O) molekülünü aktive etmesi ile oluşmaktadır [1]. Bu yönüyle bakıldığında geopolimer pastasının bağlayıcılık özelliğinin daha az alkali aktivasyon ile gerçekleştiği söylenilebilir. Bu da birim ürün için daha az entalpi enerjisi gerektirecektir.

Günümüzde çimentolu beton üretimi yüksek düzeyli CO<sub>2</sub> emisyonuna neden olması yönüyle çevreciler tarafından sorgulanan bir konudur. 1 ton çimento üretilirken çimento fırını ısıtmak için 0.55 ton, klinker oluşum reaksiyonu ile de 0,4 ton CO<sub>2</sub> salınımı oluşmaktadır. 1990 yılında dünyada bir milyar tonluk dünya çimento tüketimi sonucu atmosfere 1 milyar ton CO<sub>2</sub> bırakılmıştır. 40–100 °C gibi düşük ısılarda sentezlenen geopolimer hamuru ile üretilen beton kuşkusuz 1400–1450 °C ısıda sentezlenen çimento harcına kıyasla atmosferde % 80–90 daha az CO<sub>2</sub> oluşumuna neden olacaktır [58].

Metakaolinit esaslı geopolimerin ana hammaddeleri olan camsuyunu (Na veya K silikat) elde etmede kullanılan 1200 °C lik füzyon sıcaklığını sağlayacak enerji ve 750 °C de metakaolinit sinterleme işlemi için gerekli enerji hesaba katıldığında dahi; Portland çimentosu klinkeri kalsinasyonu için gerekli olan 1400 °C lik fırın sıcaklığını sağlayacak enerji ile kıyaslandığında geopolimer çimentosu 3 kat daha fazla enerji verimliliğine sahiptir. Ayrıca klinkerin kalsinasyonunda yan ürün olarak açığa çıkan CO<sub>2</sub> ve fırını ısıtmak için kullanılan fosil yakıtlardan ayrılan CO<sub>2</sub> değerlendirildiğinde aynı verimlilikte geopolimer bağlayıcı üretilirken yayılan CO<sub>2</sub> Portland çimento fabrikalarının yaydığına 1/5'i kadardır [1].

1 ton Portland çimentosu üretebilmek için gerekli kalsinasyon ve öğütme işlemleri için 3500 MJ enerji harcanırken kayaç esaslı geopolimer üretiminde 1000 MJ enerji gereklidir [1].

Uçucu kül esaslı geopolimer çimentosu ve portland çimentosunu enerji verimliliği yönü ile kıyaslırsak çok daha şaşırtıcı bir gerçeğe karşılaşıyoruz termik santrallerin elektrik enerjisi üretirken açığa çıkardığı atık geopolimer hammaddesi olarak kullanılabilen uçucu küldür.

Uçucu kül ayrıca bir sinterleme işlemi gerektirmez, böylece termik santraller aynı zamanda bir düşük CO<sub>2</sub> yayımlı çimento fabrikalarına dönüşmektedir [1].

Portland çimentosunun yaygın kullanılmasının sebebi kuru olarak paketlenilebilir ve sevk edilebilir olmasıdır. Geopolimer çimentosu girdileri daha önce de belirtildiği gibi katı hammadde olarak fırınlanmış toprak katı, sıvı alkali tuz ile sıvı alkali silikatlardır. Su ile aktive edilebilecek kuru geopolimer çimentosu ilk kez 1987 yılında denenmiştir [59]. Kuru KOH, tepkimeye amorf silika sağlayan kalsine kil ve şist ile metakaolinit karışımı çimento esaslı olarak geliştirilmiştir. Daha sonraları dialumine fillosilikat ve dialumina uçucu kül ile kuru geopolimer karışımı oluşturulmuştur. Kullanıcıya zarar vermeyen ve işlenebilirliği arttırılmış geopolimer çimentosu üretimi geopolimer teknolojilerinin yaygınlığını arttıracaktır.

### **1.5.12 Geopolimer Betonlar**

Geopolimerin priz alma ve fiziksel dayanıklılık özelliklerindeki bilinmezler dünyada geopolimer beton üretiminin yaygınlaşmasını önlemektedir [42]. Bununla birlikte Avustralyalı araştırmacı Peter Duxson Melbourne de ticari olarak geopolimer E-crete betonunun kullanımını başlatmıştır. Deneysel olarak geopolimer ile üretilmiş birçok katlı binanın betonarme projesini de 2009 sonunda gerçekleştirecektir. Geopolimerin basınç dayanım, rötre ve yangın dayanımı özellikleri çimentolu betona göre çok üstün olmakla birlikte fiziksel dayanıklılık (durabilite) özelliklerini zaman gösterecektir. Ayrıca bugünkü üretim koşullarında çimentolu betona göre % 10–15 daha fazla maliyetlidir [60].

Geopolimer betonunun, yapılarda kullanımının gerçekleşmesi için Portland çimentolu betonun sağladığı malzeme standartlarını sağlaması gerekmektedir. Betonarme uygulamalar için beton ve çeliğin mukavemet uyumlarını doğrulayan basınç-çekme dayanım değerlerinin, çekip çıkarma (pull out) deneyiyle, beton çelik donatı aderansının ve elastisite modülüne ulaşabilmek için poisson oranının belirlenmesi gerekmektedir. Prof. Dr Jannie Van Davenport'in danışmanlığında Massoud Sofi'nin yüksek lisans tez çalışmasında geopolimer beton özellikleri değerlendirilmiş ve betonarme için gerekli malzeme katsayıları belirlenmiştir. Avustralya'da üretilen geopolimer betonunun yoğunluğu 2.35 t/m<sup>3</sup> olup poisson oranı 25 MPa dayanımlı beton için 0,16'dır. Bu değerler Portland çimentolu beton değerlerine yakın olup bu çalışmada betonarme ile ilgili korelasyonlar da yapılmıştır [60].

Yeni Zelanda'da J.Morris ve S.Hodges 'un yaptığı elektrot deneyleri içeren çalışmalar ise geopolimer betonu içersindeki çeliğin çimentolu betona kıyasla daha az korozyona uğradığını göstermektedir [61].

Uçucu kül esaslı geopolimer çimento üretiminde uçucu külün öğütülerek incelik modülünün artırılması oluşacak hamurdaki mikroyapıyı iyileştirerek basınç dayanımını arttırmaktadır [62].

Geopolimer, alkali sülfatlar ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ve diğer asit etkilerine de yüksek dayanıklılık göstermekte olup; pH 12'den daha yüksek ortamda sentezlenmesine rağmen geopolimerde tehlikeli ve mikroyapıyı bozucu alkali silika reaksiyonları oluşmamaktadır [63]. Prefabrik geopolimer beton üretimi ile ilgili bir başka çalışmada, atık su büz borularının geopolimer çimentolu betondan üretiminde gerekli olan asit aşınma deneyleri uygulanmış Portland çimentolu betonun 50 yıl dayandığı sülfirik asit etkisine geopolimer betonunun 900 yıl dayanabileceği deneylerde gözlenmiştir. Aynı araştırmacılar alkali agrega oluşumu, karbonatlaşma, çelik korozyonu, klor difüzyonu ile ilgili deneyleri de uygulamışlar Portland çimentosunun ana yapısını oluşturan kalsiyum aluminat hidratin geopolimer çimentosunda olmayışı geopolimerin bu tür etkilere de çok daha dayanıklı olmasını sağlamıştır. Geopolimer yangın direnci de Portland çimentolu betonun yangın direnci ile karşılaştırılmış ve geopolimer betonunun 1000 °C sıcaklıkta yanmadığı gözlenmiştir. Ayrıca prefabrik betonu üretiminde 60 °C sıcaklıkta 3–4 saat uygulanan buhar küründe 70 MPa dayanımı olan Portland çimentolu beton kür sırasında 20 MPa'lık dayanımına ulaşırken 100 Mpa dayanım vermesi istenilen geopolimer çimentolu prekast betonu 70 °C sıcaklıkta 2 saat kür ile 70Mpa'lık erken dayanıma ulaşmaktadır [64].

### 1.5.13 Geopolimer Tuğlalar

Geopolimer tuğla üretimi ilk kez 1982 yılında LTGS (low temperature geopolymeric setting) düşük ısıli geopolimer prizi yöntemi ile lateritik diye de adlandırılan kırmızı kil topraktan üretilmiş ve Fransa'da patentlendirilmiştir [65]. Aynı araştırmacıların kaolinitik killerden üretilen siyah yüzeyle tuğlaları da aynı senteze dayanmaktadır [66]. Ağırlıkça % 5 alkali soda ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ) ve kırmızı toprağın 70 °C civarında bir sıcaklıkta sentezlenmesiyle üretilen geopolimer tuğlanın basınç dayanımı 900 °C ısıli işleme üretilen seramik kil tuğlaların basınç dayanımından daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca geopolimer lateritik tuğlanın mikromoleküler yapısının suyu tutma özelliği bina içersinde nem oluşumunu önlemekte ve serinlik sağlamaktadır. Ucuz enerji ile üretilebilir olması ve tek katlı binalarda kullanılacak tuğlaların standardını karşılaması yönüyle lateritik geopolimer tuğlaların Afrika ülkelerindeki barınma sorununun çözümünde uygun bir yöntem olduğu ileri sürülmektedir. Afrika'daki sönmüş volkan külleri ve sodalı göller % 3–5 civarındaki  $\text{Na}_2\text{O}$  alkali aktivatörü

sağlamada yararlanılabilecek doğal kaynaklardır [28]. Düşük ısıli geopolimer oluşumunda alkali tuz (NaOH) oranı % 1–5 aralığında değişirken 85 °C ısıli işlem sıcaklığında 6–18 MPa arası dayanımlar elde edilirken ısıli işlem sıcaklığı 450 °C olduğunda, basınç dayanımı 60 MPa'a çıkmıştır.

Geopolimer tuğla üretiminde kostik soda ( NaOH veya KOH) ile aktifleştirilmiş kil esaslı hammadde uygun kompaksiyon enerjisi ile preslenir. Alkali soda seramik sentezinde ısıli rötrenin önüne geçmekte böylece üretilecek malzemedeki çatlak ve boşlukluluk oluşmamaktadır. Bu üretim tekniği daha sağlam daha ekonomik tuğlaların üretimini sağladığı gibi yapı elemanlarında elastiklik ve bina içerisinde doğal iklimlendirme ve taze hava da sağlar [65]. J. Davidovits geopolimer derslerinde, Mc Kenzie'nin yapmış olduğu çalışmadaki bugün kullandığımız pişirilmiş kil tuğlaların üretimi ile geopolimer tuğlaların üretiminin kıyasını basitleştirerek özetlerken, 1 Kg bugünkü modern teknoloji pişirilmiş tuğla üretimi için 850Kcal harcanırken 1 Kg geopolimer tuğlası üretimi için 350 Kcal harcandığını anlatmaktadır [28]. Böylece 2/5 düzeyinde bir enerji verimliliği sağlanmaktadır.

Geopolimer tuğla üretim örneklerinden biri de yangın dayanımı yüksek dekoratif modern seramik geopolimer tuğlalardır. Geopoly-therm ticari ismi ile Cordi geopolymer tarafından patentlendirilmiş kaplama seramikleri refrakter olarak kullanıldığı gibi yüksek ısı ve ışığa maruz kalan dekoratif yüzeylerde de kullanılmıştır. 1400 °C sıcaklığa dayanan bu malzeme 80–90 °C sentezlendikten sonra yüzeyinde sırlama işlemi için 1120 °C sıcaklık uygulanmaktadır.

Mikromoleküler yapının nefelin ve albit çerçeve yapısına yaklaştığı köpük kil tuğla üretimi Alman Weimer Baus Haus üniversitesinde denenmiştir. Yüksek ısıda fırınlanarak köpükleşen kil içerisine metakaolinit esaslı polisialat geopolimer ilave edilerek 950°C de fırınlanmış kilin basınç dayanımı 20 MPa dan 90MPa' a çıkmıştır. Elde edilen ürün yüksek boşluklu, düşük yoğunluğa sahip ve şaşırtıcı olarak yüksek basınç dayanımındadır [67].

Yüksek enerji verimliliğine sahip düşük ısıli geopolimer tuğla üretiminde uçucu kül kullanımı üzerine literatürde bir araştırma bulunmamaktadır. Bu çalışmada F ve C tipi uçucu küllerle basınçla şekillendirilen geopolimer tuğla üretimi değerlendirildi. Portland çimentolu ve geopolimerik beton üretiminde yüksek verimliliği olmayan ve linyit kömürü ile üretim yapan santrallerde oldukça yüksek düzeyde açığa çıkan C tipi uçucu külün geopolimer tuğla üretiminde verimli olarak değerlendirilebileceği tezi bu çalışmanın konuları arasındadır.

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu deneysel çalışmada basınçla şekillendirilmiş uçucu kül esaslı geopolimer tuğla üretimi yapılmıştır. Literatürde hem tuğla üretiminde kullanılacak geopolimerler hem de basınçla şekillendirme yöntemi üzerinde bilimsel çalışma sayısı oldukça kısıtlıdır. Geopolimer uçucu kül, kaolin, metakaolinit gibi jeolojik malzemelerin sodyum silikat, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit gibi kimyasallarla aktifleştirilmesi sonucu üretilmektedir. Bu çalışmada F ve C tipi uçucu küllerin geopolimer tuğla üretimi için uygunluğu değerlendirilmiştir.

### 2.1 Deneysel Çalışmada Kullanılacak Uçucu Kül Kaynaklarının Belirlenmesi

Deneysel çalışmanın başlangıcında ilk üçü linyit diğeri andezit kömürü ile çalışan Tunçbilek, Seyitömer, Soma ve Çatalağzı termik santrallerinin atık ürünü olan uçucu küllerin mineral kompozisyonunun geopolimer sentezi için uygunluğu değerlendirildi. CaO miktarının düşük SiO<sub>2</sub> ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yüksek olduğu en verimli geopolimer hamurunun elde edildiği Çatalağzı termik santralinden elde edilen F tipi uçucu kül ile Soma termik santralinden elde edilen CaO miktarının fazla olduğu C tipi uçucu külün kullanılmasına deneme dökümlerinden sonra karar verildi.

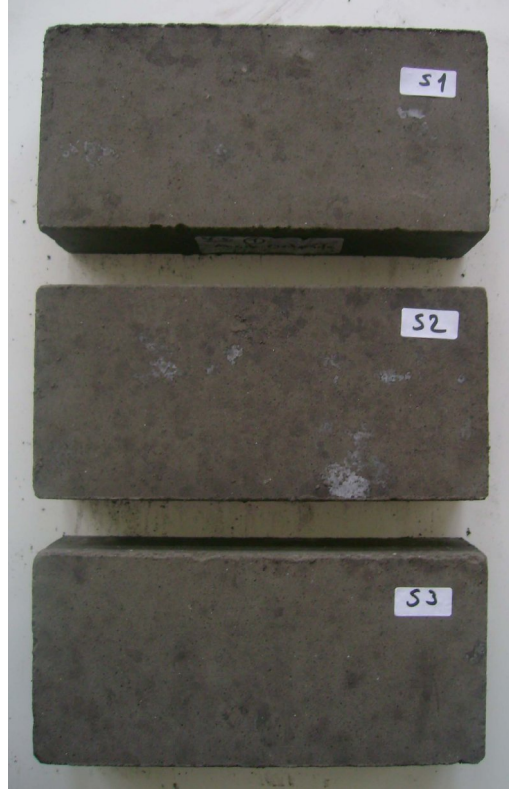
Çizelge 2.1 Deneysel çalışmada kullanılan uçucu küllerin mineral oksit kompozisyonu

Oksit Bileşimi (%)	F1	F2	F3	C
SiO <sub>2</sub>	59,5	54,7	57,2	37,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,4	23,8	25,1	18,0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0	9,6	7,3	3,8
CaO	2,6	4,2	1,7	31,7
MgO	2,8	3,2	1,8	0,9
SO <sub>3</sub>	0,5	0,4	0,2	5,6
Na <sub>2</sub> O	0,2	0,8	0,4	0,3
K <sub>2</sub> O	1,1	2,2	4,8	1,1
K.K*	1,1	1,1	1,6	0,9

Tunçbilek ve Seyitömer santrali linyit kömürü ile çalışmakla beraber uçucu kül kompozisyon yönüyle F tipi uçucu kül sınıfına girmektedir. Ancak Çatalağzı uçucu külü biraz daha fazla alümina ve silika içermekte ve nispeten daha az CaO içermektedir. Bu yönüyle geopolimer hamuru oluşturmak için daha uygundur. Yapılan deneme dökümlerinde de F3 tipi kül ile daha verimli sonuçlar alınmıştır. Tuğla üretimi için önce yarı-kuru bir geopolimer hamuru hazırlanmış ve bu hamur basınçla şekillendirilmiştir. Bu yöntemle, 190x90x50 mm ve 190x190x185 mm (uzunluk x genişlik x yükseklik) olmak üzere iki farklı boyutta dolu tuğla üretilmiştir. Boyutlar yeni yürürlüğe giren TS EN 771-1 standardından seçilmiştir (TS EN 771-1, 2005). Bunlardan ilki harman tuğlası diğeri ise düşey delikli tuğlalar sınıfındadır. Bu tuğlalardan önce 190x90x50 mm boyutlu olanlar üretilip test edilmiş ve en uygun sonuçların (yoğunluk, su emme miktarı, basınç dayanımı) elde edildiği karışımlar (kül tipi, çözeltili tipi) ve koşullar (kür tipi, kür sıcaklığı, kür süresi) kullanılarak 190x190x185 mm boyutlarında, daha büyük ve endüstride daha yaygın olarak kullanılan dolu tuğlalar üretilmiş ve aynı şekilde test edilmiştir. İlgili standartta bu tuğlaların (kil kagir birim) özellikleri verilmiş, standarda uygun özellikler gösteren tuğlalar üretilmiştir.



Şekil 2.1 F1 Tunçbilek uçucu külü ile üretilen deneme karışımı numuneleri



Şekil 2.2 F2 Seyitömer termik santralinden elde edilen uçucu kül ile dökülen deneme karışımı numuneleri



Şekil 2.3 F3 Çatalağzı termik santralinden gelen uçucu kül ile üretilen numuneler.

Malzemenin sağlamlığı ve kullanılabilirliği ile ilgili en uygun veriyi çimentolu beton üretiminde de olduğu gibi basınç dayanımı testi verecektir. Üç farklı F tipi kül ile elde edilen basınç dayanımı değerleri Çizelge 2. 2’de verilmiştir. Her kül tipi için uygun alkali silikat bileşiği mineral kompozisyonu dikkate alınarak seçilmiştir. Hazırlanan numuneler oda sıcaklığında açıkta ve bağıl nemi sabit tutmak için naylon torbalar içinde olmak üzere iki farklı şekilde kür edilmiştir.

Çizelge 2. 2 Deneme dökümü F sınıfı uçucu küllerin basınç dayanım değerleri

Uçucu kül No.	Çözeltili/ Uçucu kül	Sodyum hidroksit: Sodyum silikat	Isıl işlem süresi (saat)	Isıl işlem türü	Yaş (saat)	Basınç Dayanımı (MPa)
F1	0.4	1:1	15	Açık ortamdan sonra torbada	55	22.6
	0.2	1:1				23.1
	0.1	1:1				6.9
	0.2	1:4				19.4
	0.25	1:3				21.9
	0.4	1:1		15.3		
	0.2	1:1		15.0		
	0.1	1:1		5.4		
	0.2	1:4		11.6		
	0.25	1:3		10.2		
F2	0.3	1:1	4	Açık ortamdan sonra torbada	33	7.6
		2:1				8.0
		1:2				8.1
		1:1		Kapalı ortamdan sonra torbada		7.6
		2:1				10.0
		1:2				7.7
		1:1		Açık ortamdan sonra		7.5
		2:1				8.7
		1:2				8.4

				torbasız		
		1:1		Kapalı		8.1
		2:1		ortamdan		7.9
		1:2		sonra		9.3
				torbasız		
F3	0.3	1:1	Isıl işlem yok	Açık ortamda	27	3.3
	0.2	1:1				3.5
	0.2	3:1				2.1
	0.2	1:3				1.4
	0.3	1:1		5.1		
	0.2	1:1		3.4		
	0.2	3:1		2.1		
	0.2	1:3		8.6		
	0.3	1:1	15	Açık ortamdan sonra torbasız		47.6
	0.2	1:1				41.3
	0.2	3:1				33.5
	0.2	1:3				33.6
	0.3	1:1		38.5		
	0.2	1:1		38.2		
	0.2	3:1		34.8		
	0.2	1:3		37.1		

Çizelge 2. 2 (devam) F tipi uçucu küllerin farklı karışım oranlarında farklı yaşlarda elde edilen deneme dökümlerinin basınç dayanım değerleri

Çizelge 2. 2’de en iyi sonuçların F tipi olan 3 numaralı kül ile sağlandığı gözlenmiştir. Örneğin 27 saat yaşında basınç dayanımı testi uygulanan 15 saat ısıl işlem görmüş numunelerin basınç dayanımları 33 MPa dan 47 MPa a kadar değişirken, aynı numunelerin ısıl işlem uygulanmamış olanları en fazla 8,8 MPa dayanıma ulaşabilmiştir. Belirlenen en yüksek dayanım değeri olan 47,6 MPa, üretilmesi planlanan geopolimer tuğlalar için çok iyi bir basınç dayanımıdır. Bu değer ulusal ve uluslararası standartlarda verilen limit değerlerden oldukça yüksek bir değerdir. Yine en iyi değerler 1:1 sodyum hidroksit: sodyum silikat oranlarıyla elde edilmiştir. Örneğin 3. tip F tipi uçucu kül için, 0,3 çözelti/uçucu kül değerlerinde, 1:1 sodyum hidroksit: sodyum silikat oranında geopolimer tuğlanın basınç

dayanımı, açık ortamda bekletildikten sonra torbasız ısıtılma tabii tutulduğunda 47.6 MPa, kapalı ortamda bekletildikten sonra torbasız ısıtılma tabii tutulduğunda 38.5 MPa olarak bulunmuştur. Burada üretilecek olan geopolimer tuğlaların önce açık ortamda bekletilip, daha sonra yine açık ortamda ısıtılma tabii tutulması durumunda daha iyi basınç dayanımı gösterdikleri belirlenmiştir.

C tipi uçucu küller kalsiyum oksit miktarlarının çok yüksek olmasından kaynaklı alkali kimyasallarla oldukça hızlı bir şekilde reaksiyona girer. Bu nedenle C tipi uçucu kül ile yapılan denemelerde tuğla üretildiği anda çok stabil görünmekte ancak birkaç saat içinde kimyasal rötre çatlaklarına maruz kalmakta ve ısıtılma işlemi öncesinde ve sonrasında parçalanmaktadır. Bunun nedenlerinden birinin de C tipi uçucu külden artan kalsiyum oksit oranıyla birlikte, serbest kalsiyum oksidin de yüksek miktarlarda bulunma olasılığıdır. Bu tip küle üretilen tuğlaların resimleri Şekil 2. 4’de gösterilmiştir. Bu duruma çözüm aranmakta ve bir kimyasal malzeme ile reaksiyon hızı yavaşlatılmaya çalışılmaktadır. Bu konuda da önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Şekil 2. 5 ise C tipi küle üretilen ve daha az çatlak oluşan bir numuneyi göstermektedir. Numunedeki çatlaklar azaltılmıştır ancak yeterli değildir.



Şekil 2. 4 C sınıfı uçucu kül ile dökülen numune



Şekil 2. 5 Uygulanan iyileştirme sonrası C sınıfı uçucu külle üretilen numune

## 2.2 Deneysel Çalışmada Kullanılan Malzemeler

Deneme dökümlerinden sonra en yüksek basınç dayanımı veren F3 tipi uçucu kül ile numuneleri kırılma özellikleri gösteren C tipi uçucu külün kullanımına karar verilmiştir. Deneysel çalışmanın amacı doğrultusunda F tipi külle ulaşılabilecek en uygun malzeme özellikleri belirlenmiş, C tipi külle de kompozisyonu iyileştirici katkı maddesi ve işlemlerle en ekonomik koşullarda geopolimer kimyası ile elde edilebilecek tuğla üretilmeye çalışılmıştır. F3 tipi uçucu kül (pulverize) öğütülmüş (andezit) taşkömürü ile enerji üretimi yapan, Zonguldak Çatalağzı termik santralinden sağlanmıştır. Portland çimentolu beton üretiminde puzolan olarak kullanılan uçucu külün fiziksel ve kimyasal kompozisyon özellikleri yönüyle geopolimer üretimi için de uygun olduğu düşünüldüğünden F3 tipi kül puzolan için ayrıştırılma işlemi görmüş uçucu kül silolarından 4 ton temin edilmiş kompozisyon analizi de değerlendirilmiştir. Uçucu kül naylon çuvallar içinde laboratuvar da istiflenmiştir.

C tipi kül ise Soma termik santralinden yine puzolan olarak servis edilen silolardan alınmış, kullanılan linyit kömür madeninde santral girişinde gerekli iyileştirme ve maden içerisindeki diğer toprak minerallerin separasyon işlemi uygulanmadığı için, kül kompozisyonu, deney için tedarikin sağlandığı süreçte beton içinde puzolan olarak kullanıma uygun değildi. Dolayısıyla uçucu kül kompozisyonu geopolimer alkali reaksiyonuna da uygun değildir. Ancak tanecik özellikleri yönü ile seçilen C sınıfı uçucu kül geopolimer sentezine

uygundur. Deneysel çalışmada kullanılmak üzere C sınıfı uçucu kül 6 ton alınmış ve laboratuarda hava almayacak ve tozmayacak şekilde uygun sağlık standartlarında istiflenmiştir.

Uçucu kül kompozisyonu içinde bulunan silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) moleküllerinin kimyasal reaksiyon verebilmesi için alkali tuzlarla reaktif edilmesi gerekmektedir. Geopolimer reaksiyonlarında alkali tuzlar ilk başta katalizör gibi davranarak entalpi için gerekli ısıyı sağlamakta daha sonrada alkali tuz içerisindeki katyonlar, polisialat (Si-Al-O) monomerleri içinde hapsolmaktadır. Deneysel çalışmada kostik soda olarak da isimlendirilen toz halinde, NaOH alkali tuzu sağlanmıştır. Alkali tuz su içerisinde araştırmada amaçlanan uygun molaritede hazırlanmakta ve döküm öncesi kap cidarı ile reaksiyon vermeyeceği plastik şişede saklanmaktadır. Aşağıda Çizelge 2. 3'de sodyum hidroksit kimyasal kompozisyonu ile ilgili teknik şartnamesi görülmektedir.

Çizelge 2. 3 Sodyum hidroksit teknik şartnamesi kimyasal kompozisyonu

Yapılan Testler	Spesifikasyonlar	Birim	Sonuçlar	Analiz Yöntemi
Görünüş	Renksiz, berrak sıvı	-	Berrak	Görsel
Sodyum Hidroksit (NaOH)	min. 47,00	%	47.55	Titrimetrik
Sodyum Karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )	max. 0,22	%	0.20	Titrimetrik
Sodyum Klorür (NaCl)	max. 0,02	%	0.010	Titrimetrik
Demir (F)	max. 8	ppm	6.8	Spektrofotometre
Dansite (20 °C)	1,500–1,512	gr/cm <sup>3</sup>	1.505	Dansimetre

Camsuyu olarak da isimlendirilen alkali silikatlar geopolimer tepkimesi için en önemli unsur olan jeolojik hammadde içindeki silisyumlu ve aluminyumlu oksit bileşiklerin molar oranını ayarlamakta ve kül tanecikleri arasındaki bağı sağlayacak jel yapıyı sağlamaktadır. Giriş bölümünde de belirtildiği gibi geopolimer zincir kafes yapısı Si: Al oranının 1–15 olduğu aralıkta farklı yapıda olmakta ve farklı amaçlı malzeme özellikleri sağlanmaktadır [1]. Deneysel çalışmada kullanılan F3 tipi kül kütlece % 57  $\text{SiO}_2$  , %25  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içermektedir. Uçucu kül kompozisyonu atom kütleleri hesaplandığında yaklaşık 2 mol  $\text{SiO}_2$ 'e karşılık 1mol  $\text{Al}_2\text{O}_3$  olduğu gözlenmektedir. Bu durumda kompozisyon içerisindeki Si: Al oranı 1 dir. Literatür değerlendirildiğinde uçucu kül esaslı geopolimer rezene, bağlayıcı ve çimento

üretimlerinde Si: Al mol oranının 2 olduğu görülmektedir. İşte bu denge alkali tuz içerisinde çözülmüş camsuyu [sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ )] ilavesiyle sağlanmaktadır. Camsuyu su içerisinde çözülmüş alkali silika moleküllerinden oluşmaktadır. Deneysel çalışmada kullanılan nötral sodyum silikat molar oranı % 28,7 silisyum oksit % 8,9  $\text{Na}_2\text{O}$  içermekte pH düzeyi 11.31 yoğunluğu  $1.39 \text{ g/cm}^3$  dür. Kuruma ve çökelmeye maruz kalmaması için sodyum silikat, döküm gününe kadar özel muhafazalı bidonlarda saklanmıştır.

Alkali tuzlar tahriş edici kullanıcının özel dikkat sarfetmesi gerektiği kimyasallardır. NaOH uygun molar oranda plastik bir kaptaki çözülmüş ve basit bir hava pompası ile kullanılacağı hacimsel ölçüde deney ekipmanına aktarılmıştır. Sodyum silikat çözeltisinde yine aynı plastik şişede hazırlanmıştır.

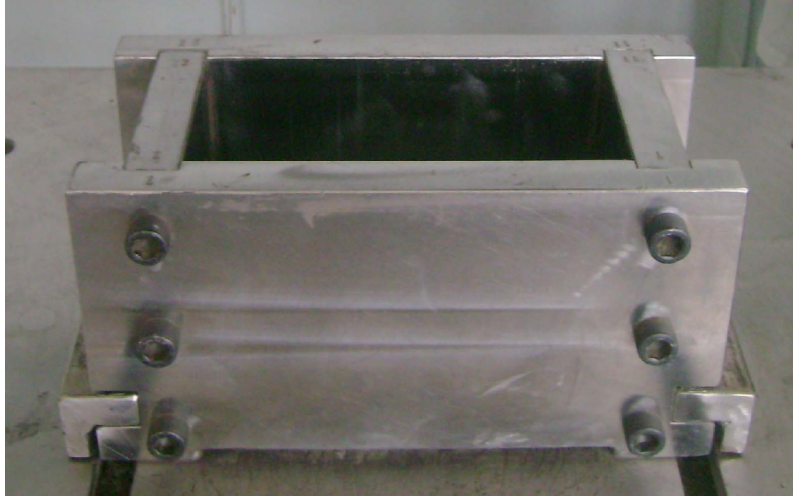
### 2.3 Deneysel Gereçler ve Deney Metodu

Uçucu kül alkali silikat çözeltisi beton mikser içerisinde karıştırılmıştır (Şekil 2. 6). Öncelikle bir kısım 1 alkali tuz çözeltisi uçucu kül ile karıştırılmış ardından sodyum silikat çözeltisi betonmikserine ilave edilmiştir.



Şekil 2. 6 Beton mikserinde geopolimer hamuru karışımının hazırlanması

Elde edilen geopolimer hamurun sıkışma (kompaksiyon) özellikleri belirlendikten sonra sıkışma sonrası tuğla boyutlarını verecek kalıbın teknik resmi çizilerek parçaları 45 MPa basınca dayanacak şekilde üretilmiştir (Şekil 2. 7).



Şekil 2. 7 Kompres işlemi ile geopolimer hamurunun sıkıştırıldığı kalıp

Geopolimer hamuru literatür ortalaması değerlendirilerek ve karışımın sıkışma özellikleri gözlenerek kompres basıncı 30 MPa olarak belirlenmiştir. Uygun kompres makinesi deneysel çalışma için temin edilmiş kalıba uyumlu pres başlığı da teknik resmi çizilerek imal edilmiş ve prese monte edilmiştir. Kompres sistemine ilave edilen hidrolik ile ters basınç uygulanarak pres vasıtasıyla sıkıştırılan tuğla numuneleri kalıbından çıkartılmıştır.



Şekil 2. 8 Tuğla üretiminde kullanılacak pres ve kalıpların monte edilmiş hali

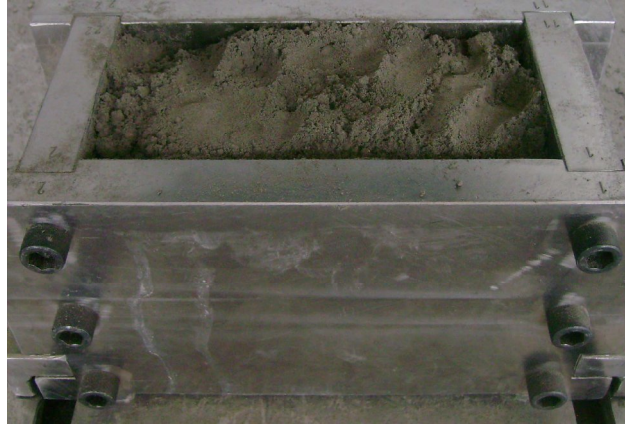
Deneysel çalışma çerçevesinde preslenerek üretilen geopolimer tuğla numunelerinin bir kısmı etüvde geopolimerizasyonu hızlandıran 40–100 °C derecede ısıtılma tabii tutulurken

bir kısmı da aynı sıcaklık aralığında buhar k r ne tabii tutulmuştur. Şekil 2. 9’da buhar k r  odasının resmi verilmiştir.



Şekil 2. 9 Buhar k r işleminin uygulandığı kabin ve teĉhizatı

Deneysel çalışmada amaçlanan kimyasal karışım oranlarında geopolimer hamuru oluşturulduktan sonra pres içersindeki kalıba yarı kuru karışım dolduruldu (Şekil 2. 10).



Şekil 2.10 Pres işlemi uygulanmadan önce yarı kuru geopolimer hamuru

Pres işlemi uygulandıktan sonra numune kalıptan ters hidrolik basıncala çıkartıldı geopolimer tuğla numunesinin sıkışma yönündeki boyutu cetvelle ölçülerek uygun ölçüleri sağlayacak sıkışmanın sağlanmasına çalışıldı. Karıştırma işlemi, hamurun yaşı, farklı kimyasal karışım oranları, geopolimer reaksiyonlarını etkilemekte ve kalıp içindeki sıkışma

düzeyini de değiştirmektedir. Bu yüzden karıştırma süresine ve döküm sürecine önem verilmiştir. Şekil 2.11’de presten çıkmış numune görölmektedir.



Şekil 2.11 30 MPa basınçla preslenmiş geopolimer tuğla numunesi

Preslenerek boyutlandırılan geopolimer tuğla numuneleri deney programına bağlı olarak 40-60-80-100 °C sıcaklıklarda 2-4-6-24-48-72 saat sürelerle ısıl işleme tabii tutulmuş, yoğunluk, su tutma ve basınç dayanımı deneylerinin uygulanacağı 7-28-90 günlük süreler içersinde açık ortamda raflarda bekletilmiştir (Şekil 2. 12). Her farklı deneysel uygulama için üç adet kontrol numunesi hazırlanmıştır.107M344 nolu TÜBİTAK alışmasında KOH potasyum hidroksit alkali tuzunun kullanıldığı dökümlerde yapılmış ve en yüksek basınç dayanımı 24 saat 60 °C de etüvde ısıl işlem gören geopolimer tuğlalarda gözlenmiştir. Ayrıca butip geopolimer tuğlaların donma özölme direncive yükseksıcaklık davranışı da belirlenmiştir.



Şekil 2.12 Laboratuarda deney gününe kadar açık ortamda saklanan tuğlalar

Her bir döküm için oluşturulan üç örnek numuneye basınç dayanımı deneyi uygulanmış MPa cinsinden basınç dayanımı verileri bilgisayarda kaydedilmiştir. Şekil 2.13’de basınç dayanımı testi gerçekleştirilen bir geopolimer tuğla numunesi görülmektedir.



Şekil 2. 13. Basınç dayanımı testi gerçekleştirilen geopolimer tuğla numunesi

Her farklı ısıl işlem ile elde edilen numunelerin yoğunlukları ağırlıkların tuğla boyutlarına bağlı hacime bölünmesi ile elde edildi. Isıl işlem sıcaklığı ve farklı kür sürelerinin yoğunluğa etkisi araştırıldı.

### 2.3.1 Su Emme Deneyi

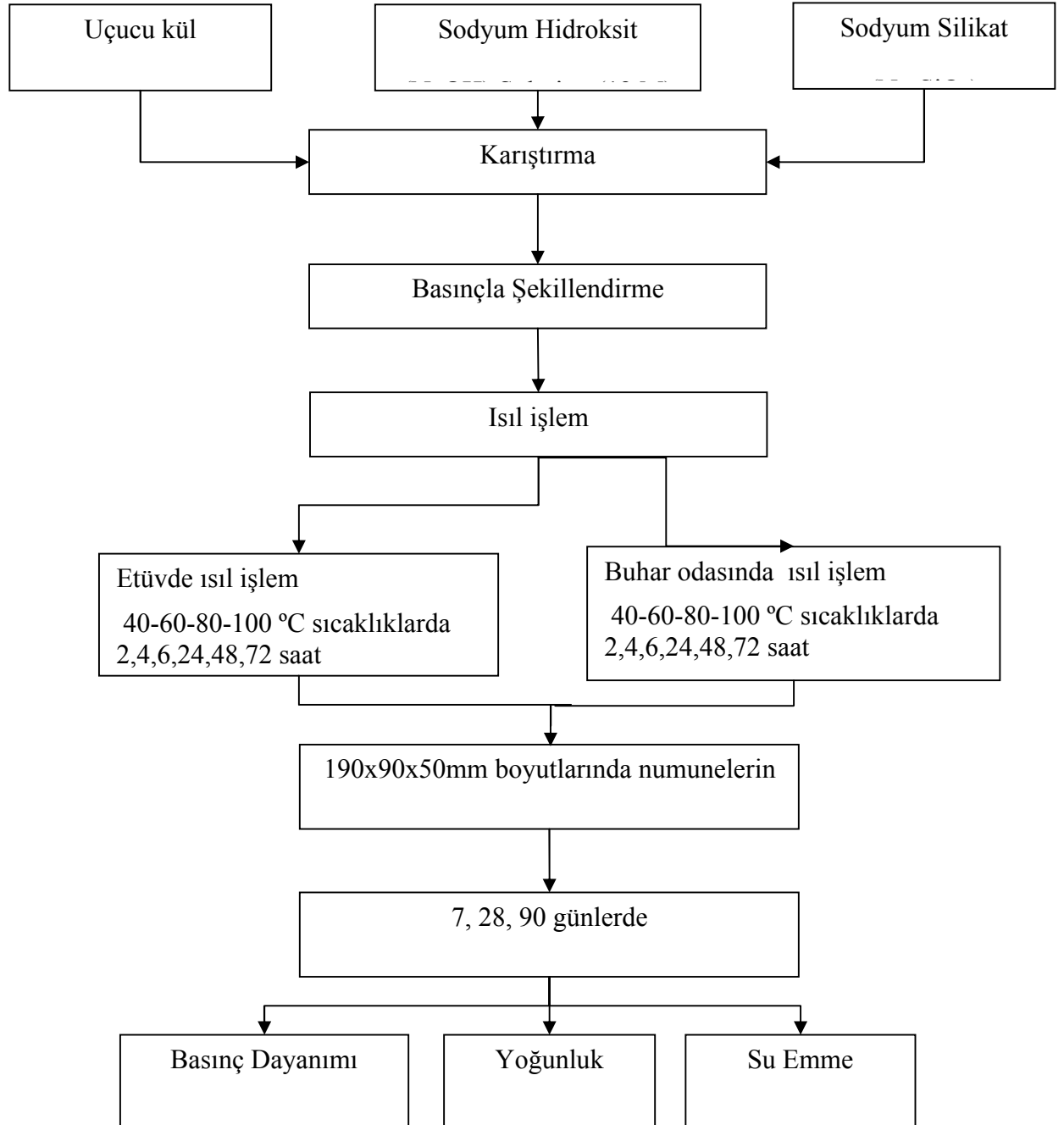
Her bir ısı k r işlemi ve süreci için yoğunluğu belirlenen numunelerin su emme özellikleri de 24 saat su içinde bekletilip tekrar tartılarak yüzde su emme olarak bulundu.

W= %su tutma

I= ıslak ağırlık       $w = (I - K / K) \times 100$

K= kuru ağırlık

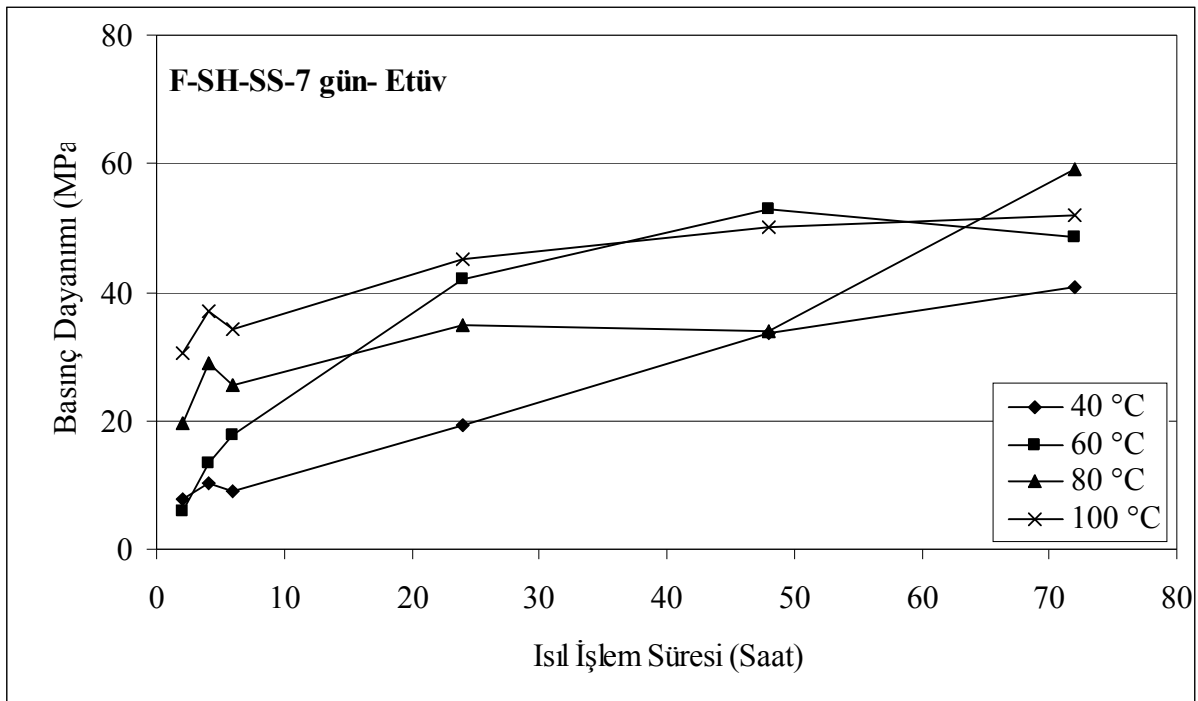
## 2.4 Deneysel Akış Şeması Ve Yöntem



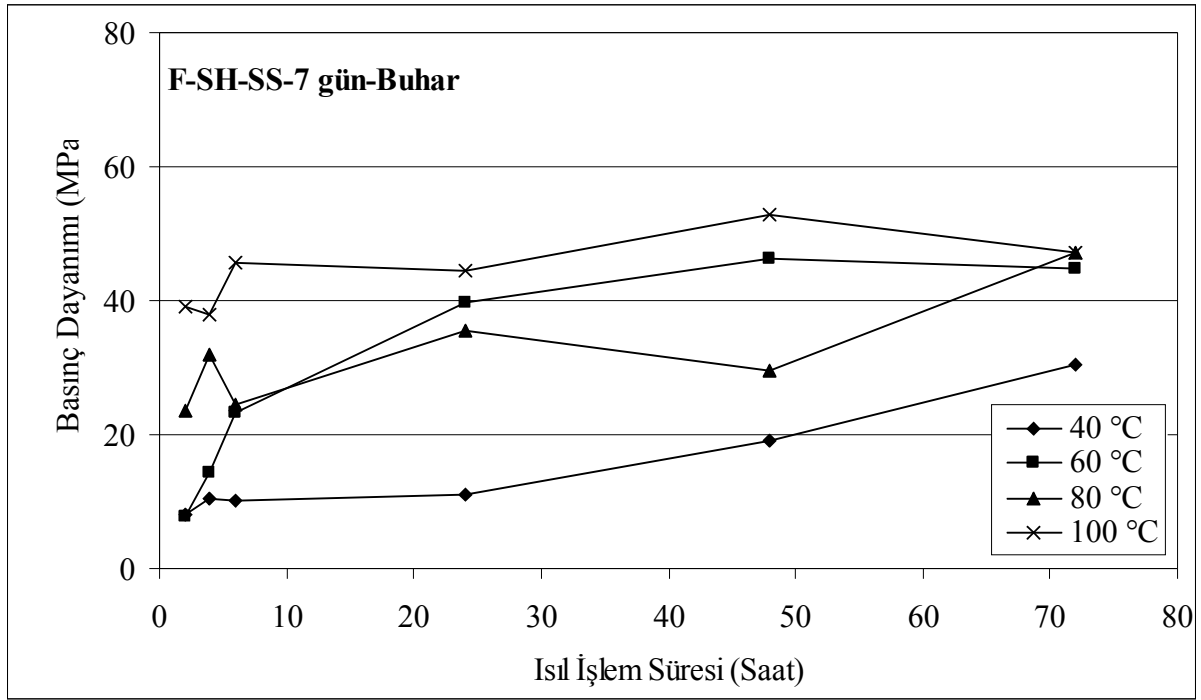
### 3 BULGULAR VE TARTIŞMA

#### 3.1. F Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların Basınç Dayanımları

Yapılan çalışmada, uçucu kül-sodyum hidroksit-sodyum silikat esaslı geopolimer tuğlaların basınç dayanımları 5–60 MPa arasında değişmektedir. Deneysel sonuçlara göre, ısıtım işlem sıcaklığı üretilen tuğlaların basınç dayanımını önemli ölçüde etkilemektedir. Özellikle, 2, 4, 6 saat gibi kısa süren ısıtım işlemlerle üretilen tuğlaların basınç dayanımı ısıtım işlem sıcaklığıyla birlikte artış göstermektedir. Örneğin; 4 saat süreyle etüvde 40, 60, 80 ve 100 °C sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanarak üretilen geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları sırasıyla 10, 13, 29 ve 37 MPa olarak bulunmuştur. Burada ısıtım işlem sıcaklığının 40 °C'den 100 °C'ye yükselmesiyle basınç dayanımında yaklaşık % 270 yükselme meydana gelmiştir (Şekil 3. 1). Yine aynı şekilde, uçucu kül-sodyum hidroksit-sodyum silikat karışımından elde edilen ve 4 saat süreyle buhar odasında 40, 60, 80 ve 100 °C sıcaklıklarda ısıtım işlem uygulanarak üretilen tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları sırasıyla 11, 14, 32 ve 38 MPa olarak bulunmuştur. Burada da ısıtım işleminin 40 °C'den 100 °C'ye yükselmesiyle basınç dayanımında yaklaşık % 245'lik bir artış meydana gelmiştir (Şekil 3. 2).



Şekil 3. 1 Etüvde ısıtım işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları

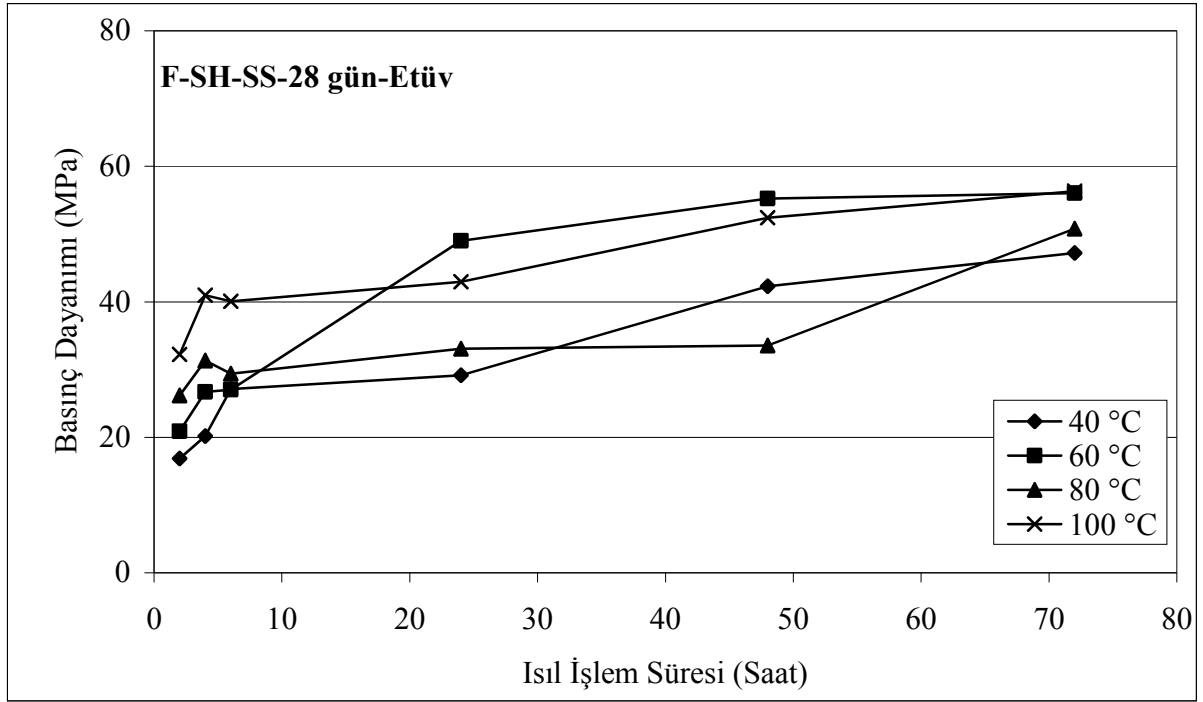


Şekil 3. 2 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları

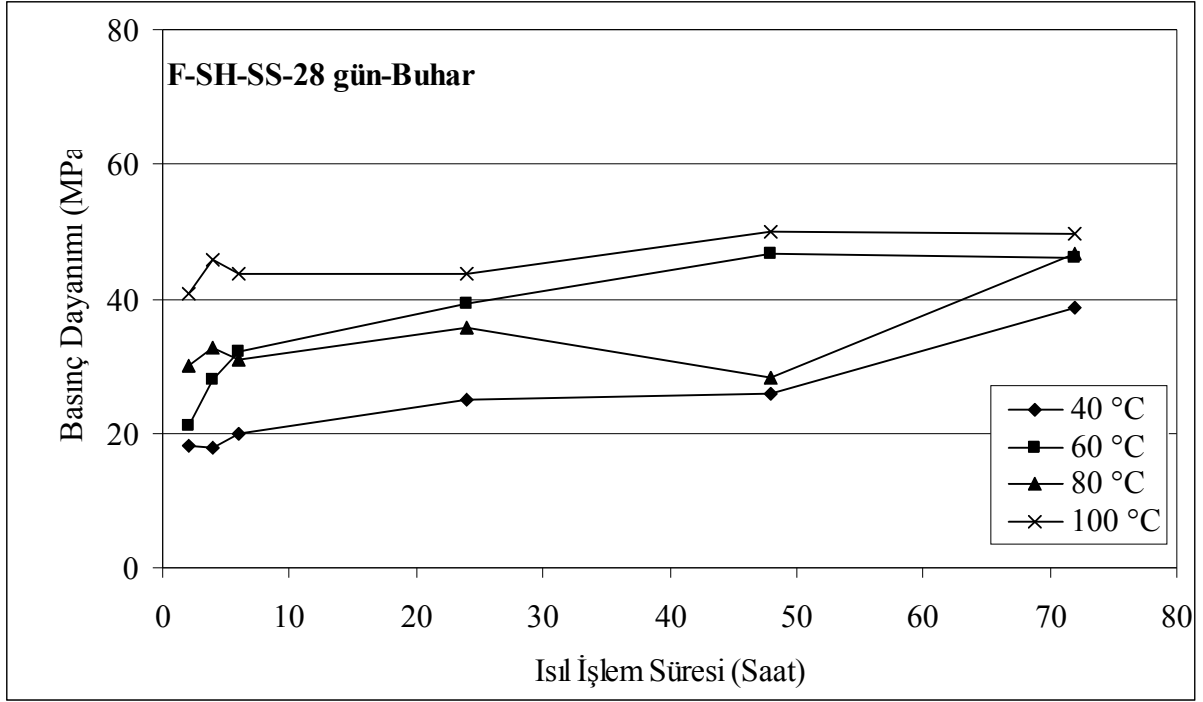
Geopolimer tuğlaların üretiminde uygulanan ısıl işlem süresinin artmasıyla basınç dayanımı genellikle artmaktadır. Örneğin; F sınıfı uçucu kül-sodyum hidroksit-sodyum silikat karışımından elde edilen ve etüvde 40 °C sıcaklıkta 2, 4, 6, 24, 48 ve 72 saat süreyle ısıl işlem uygulanmak suretiyle üretilen geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları sırasıyla 8, 10, 9, 19, 34 ve 41 MPa olarak bulunmuştur. Özetlemek gerekirse, 25 MPa dayanımında bir tuğlayı 40 °C’de üretebilmek için gerekli ısıl işlem süresi 6 saattir. Böylesi bir işlemle oldukça ekonomik bir tuğla üretilmektedir. Tuğla üretiminde kullanılan sıcaklıklar arasında 60 °C’de optimum bir sıcaklık olarak göze çarpmaktadır. Şöyle ki etüvde 60 °C’de 24 saat süren bir ısıl işlemle 42 MPa dayanımında tuğlalar üretilmektedir.

Deneysel sonuçlara göre buhar odasında ısıl işleme tabi tutularak üretilen geopolimer tuğlaların basınç dayanımları genel olarak etüvde ısıl işleme tabi tutularak üretilen tuğlaların basınç dayanımlarından bir miktar daha yüksek olarak bulunmuştur. Örneğin; uçucu kül-sodyum hidroksit-sodyum silikat karışımından elde edilen ve 100 °C sıcaklıkta 24 saat süreyle etüvde ve buhar odasında ısıl işleme tabi tutularak üretilen geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları sırasıyla 40 ve 42 MPa olarak bulunmuştur. Buhar kürü uygulandığında 100 °C sıcaklıkta ısıl işlem gören numunelerin dayanımı daha yüksek çıkarken uzun kür sürelerinde etüvde uygulanan ısıl işlemlerde 60–80 °C sıcaklıklarında numuneler 100 °C’de üretilen numunelerin basınç dayanımlarını yakalamaktadır.

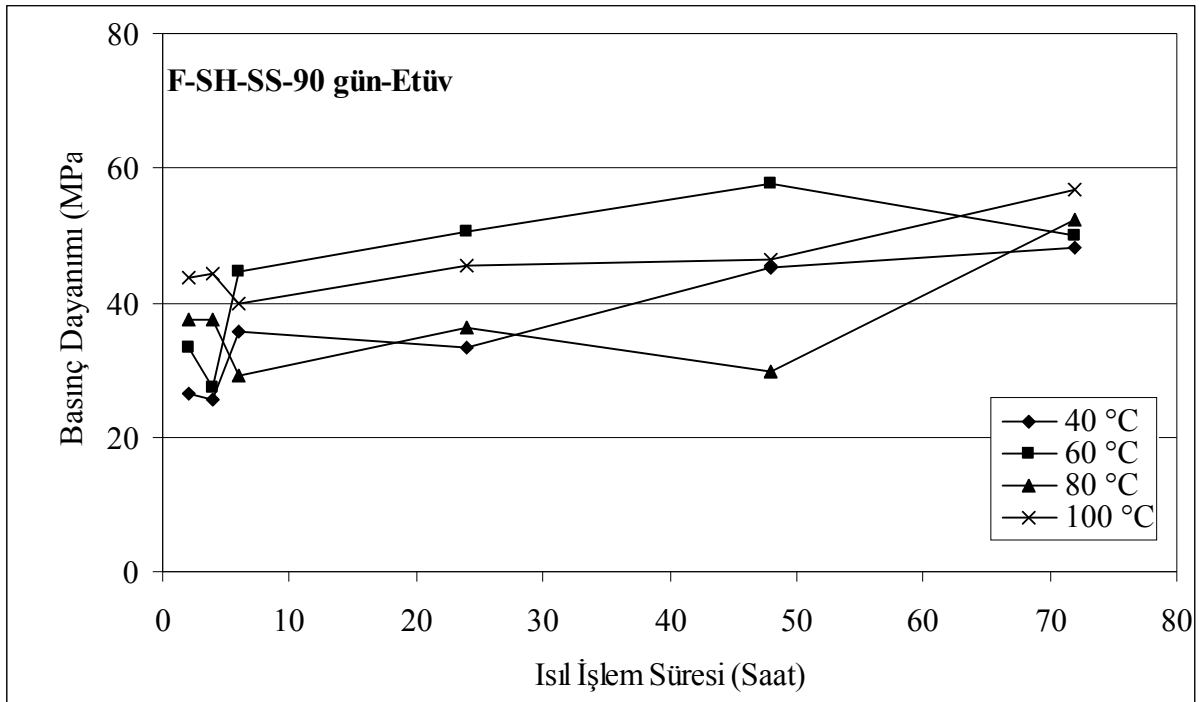
Üretilen tuğlaların basınç dayanımları numune yaşı ile birlikte bir miktar artış göstermiştir (Şekil 3. 1–6). Grafiklerden de görüldüğü gibi F sınıfı uçucu kül-sodyum hidroksit-sodyum silikat karışımından elde edilen ve 60 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde ısıl işleme tabi tutularak üretilen geopolimer tuğlaların 7, 28 ve 90 günlük basınç dayanımları sırasıyla 42, 49 ve 51 MPa olarak belirlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımı 90 günlük basınç dayanımından bir miktar düşük olmasına rağmen yapılarda kullanım açısından oldukça yüksektir. Bu nedenle, ısıl işlem sonrası geopolimer tuğlaların kullanımının mümkün olabileceği sonucuna varılmıştır.



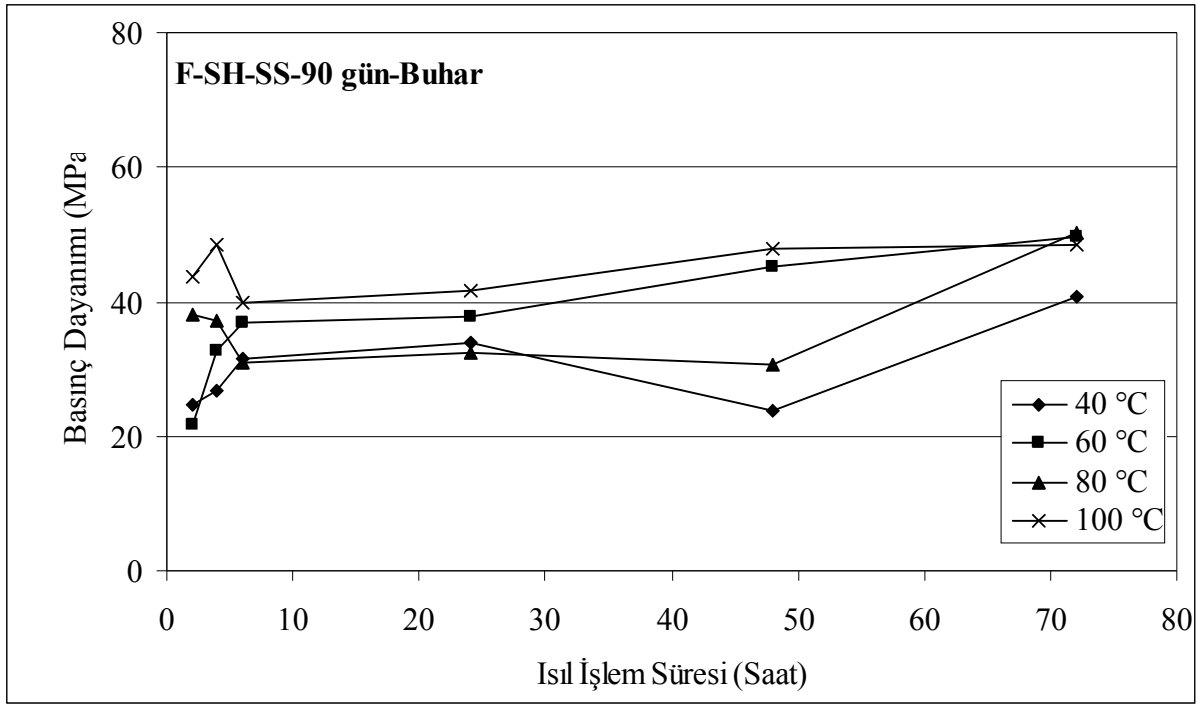
Şekil 3. 3 Etüvde ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 28 günlük basınç dayanımları



Şekil 3.4 Buhar odasında ısıtılarak üretilen uçucu kül F-SH -SS esaslı geopolimer tuğlaların 28 günlük basınç dayanımları



Şekil 3.5 Etüvde ısıtılarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)- sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 90 günlük basınç dayanımları



Şekil 3. 6 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 90 günlük basınç dayanımları

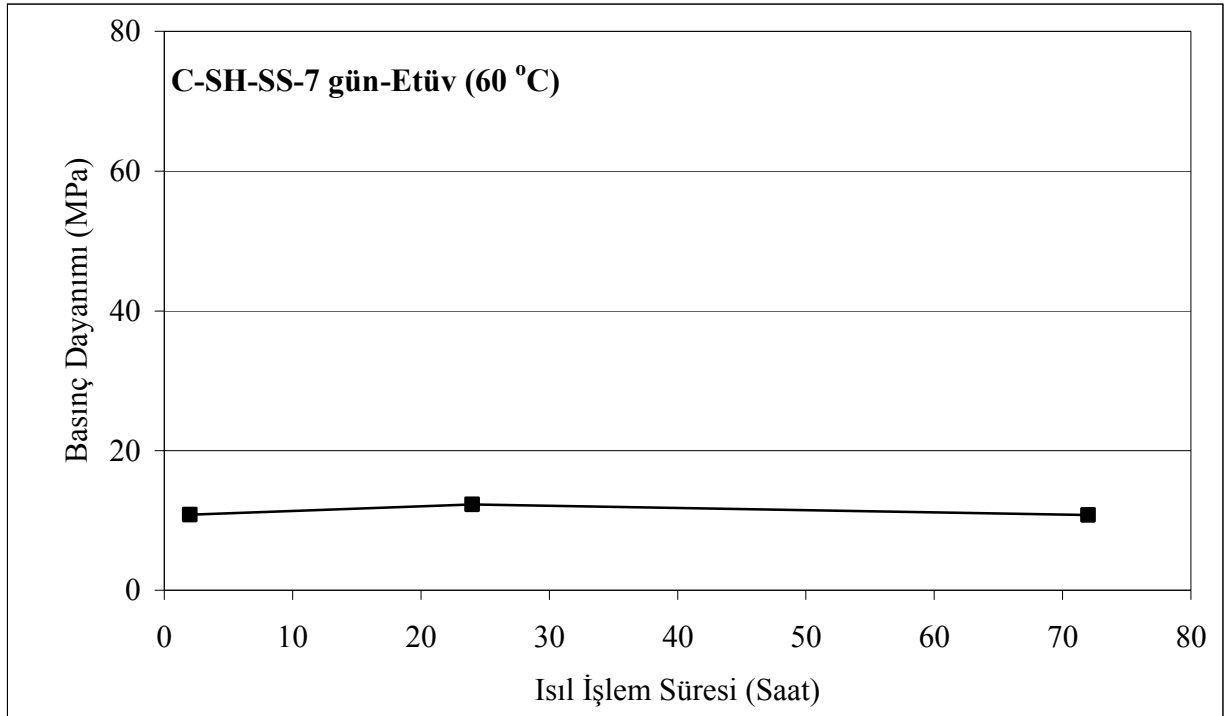
Tüm grafikler incelendiğinde uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)- sodyum silikat (SS) esaslı 60 °C de üretilen numunelerde ısıl işlem süresi uzadıkça basınç dayanımlarındaki artış doğrusala yakındır. Aynı durum buhar kürü uygulamalarında 100 °C ısıl işlem sıcaklığında da görülmektedir. Etüvde uygulanan ısıl işlemlerde 60 °C ısıl işlem sıcaklığı en yüksek basınç dayanımını verirken, buhar kürü işleminde 100 °C ısıl işlem daha yüksek basınç dayanımı sonucu vermiştir. Bu durum etüvde yapılan işlemlerde yüksek sıcaklığa bağlı olarak geopolimer hamuru içindeki dehidratasyonun tanecikler ve jel arasındaki boşlukluluğu arttırmasından kaynaklanmıştır. Buhar küründe ise buhar işlemi ile süren geopolimer reaksiyonuna takviye su molekülü sağlanmakta ve tanecikler arasındaki su molekülleri korunmaktadır.

### 3.2. C Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların Basınç Dayanımları

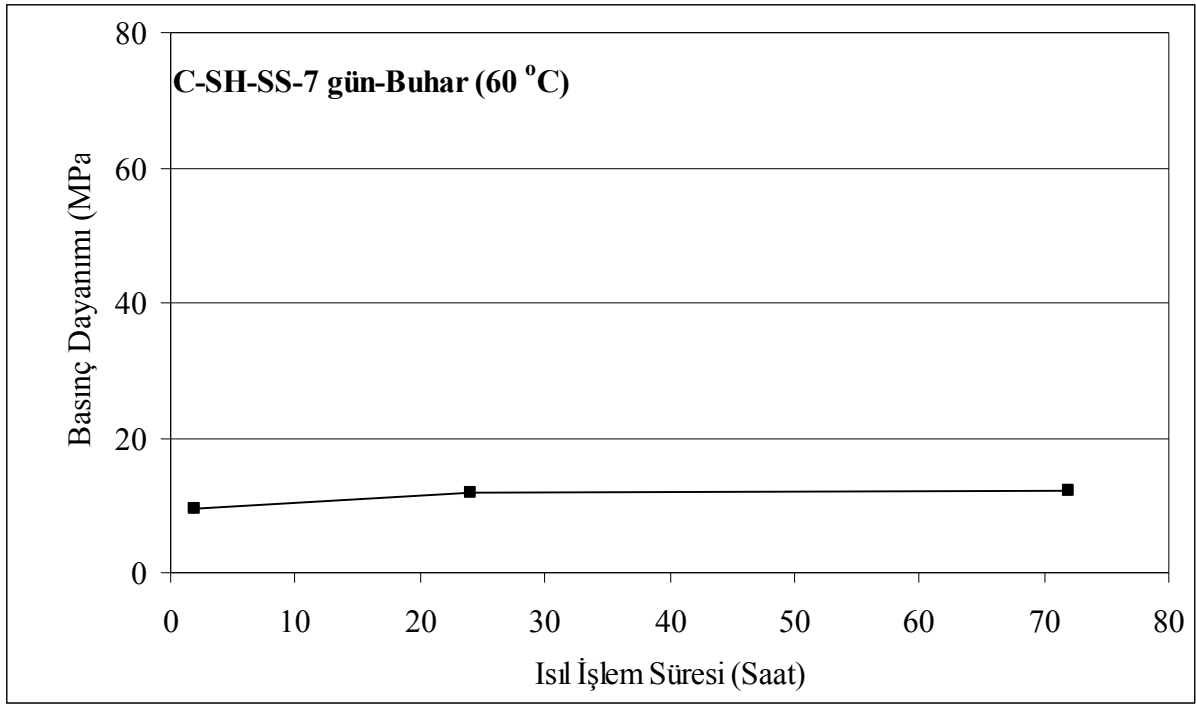
C sınıfı uçucu kül kullanılarak üretilen geopolimerik tuğlaların basınç dayanımları Şekil 3. 7 ve 3. 8 de gösterilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, C sınıfı uçucu kül sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların basınç dayanımları 8–13 MPa arasında değişmektedir. Bu dayanım değerleri F sınıfı uçucu kül kullanılarak üretilen geopolimer

tuğlaların basınç dayanımı değerlerine göre oldukça düşüktür. Örneğin; 60 °C sıcaklıkta etüvde 24 saat ısıtım uygulanarak üretilen geopolimer tuğlaların basınç dayanımı F ve C sınıfı uçucu kül kullanılan numuneler için sırasıyla 43 ve 13 MPa olarak bulunmuştur. Dolayısıyla F sınıfı uçucu külün C sınıfı uçucu küle kıyasla geopolimer tuğla üretimi için mekanik özellikler açısından çok daha uygun ve daha ekonomik bir kül olduğu sonucuna varılmıştır. Isıtım süresinin C sınıfı uçucu kül kullanılarak üretilen tuğlaların basınç dayanımları üzerinde olumlu bir etkisi gözlenmemiştir. Bir başka deyişle ısıtım süresinin uzatılmasıyla tuğlaların basınç dayanımı önemli ölçüde değişmemektedir. Örneğin; C sınıfı uçucu kül-sodyum hidroksit-sodyum silikat karışımından elde edilen numunelerin etüvde 60 °C sıcaklıkta 2, 24 ve 72 saat ısıtım uygulanması sonucunda üretilen geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları sırasıyla 11, 12 ve 11 MPa olarak belirlenmiştir.

Isıtım işlemi, 2 saat gibi kısa süren ısıtım işlemleri sonucu üretilen tuğlaların basınç dayanımları üzerinde az etkilidir. Örneğin; C sınıfı uçucu kül-sodyum hidroksit-sodyum silikat esaslı ve 60 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle etüv ve buhar odasında ısıtım uygulanarak üretilen geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları sırasıyla 11 ve 9 MPa olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 7 Etüvde ısıtım uygulanarak üretilen uçucu kül (C)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları

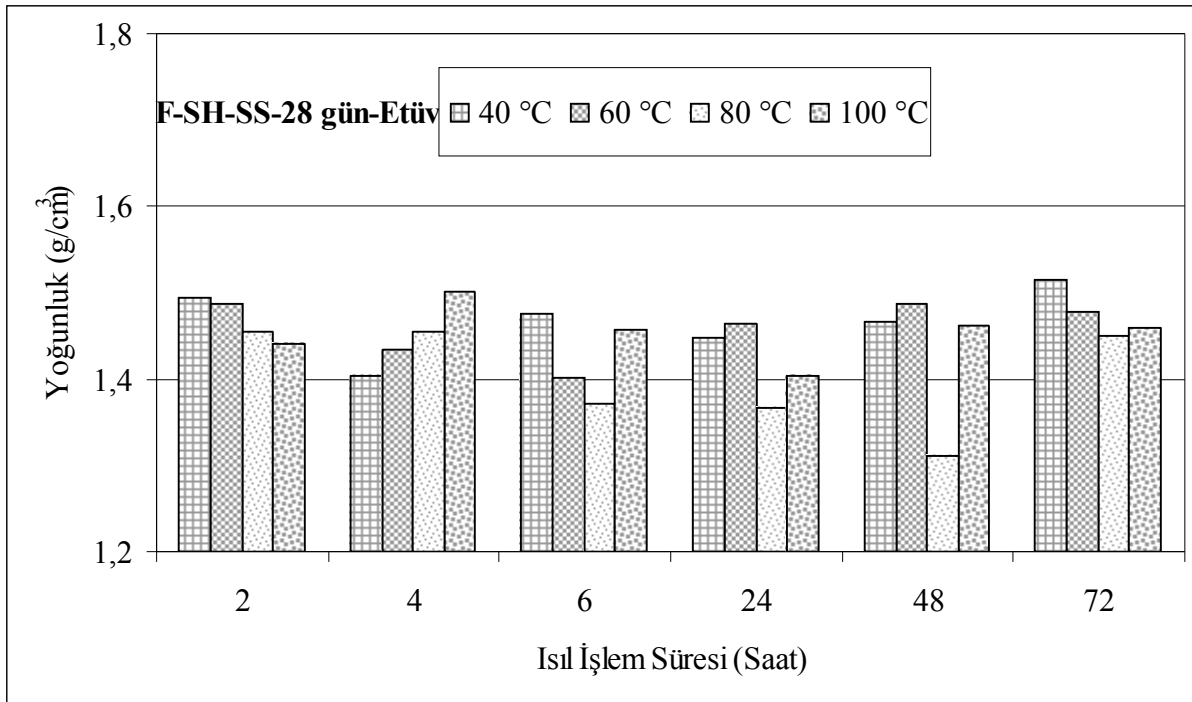


Şekil 3. 8 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (C)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük basınç dayanımları

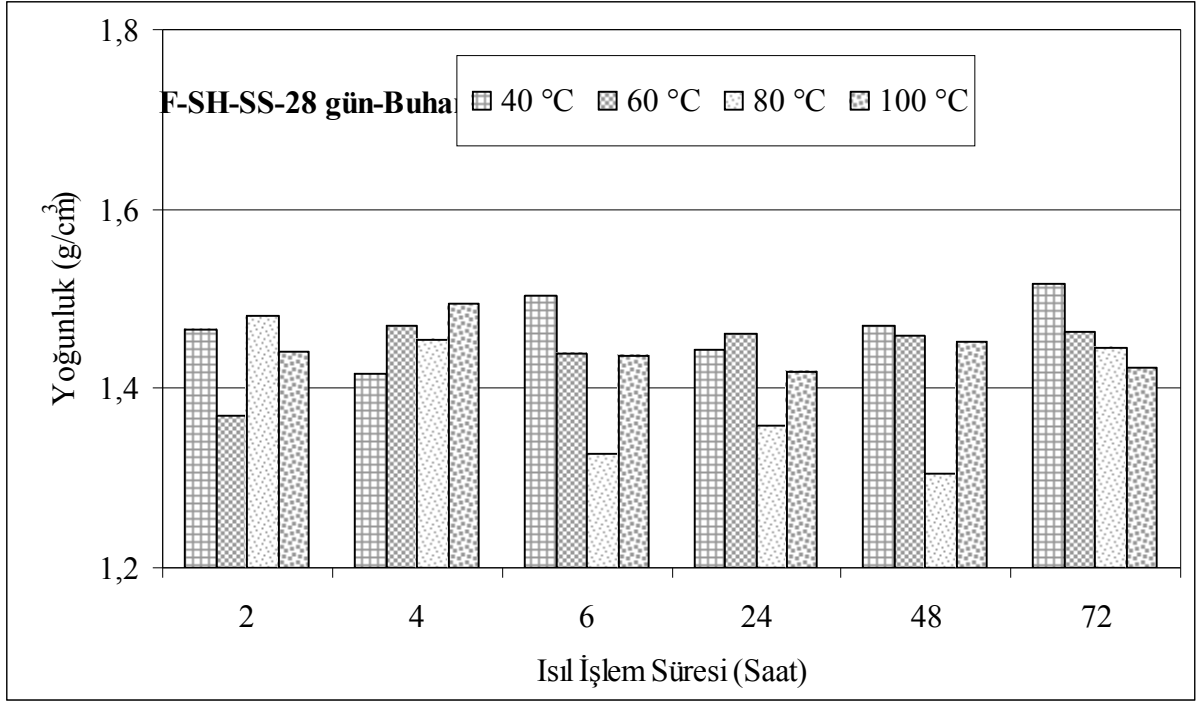
### 3.3. F Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların Yoğunlukları

F sınıfı uçucu kül-sodyum hidroksit-sodyum silikat esaslı geopolimer tuğlaların yoğunlukları Şekil 3. 9-3.10'da gösterilmiştir. Uçucu kül ile üretilen tuğlaların yoğunlukları  $1.31-1.54 \text{ g/cm}^3$  arasında değişmektedir. Deneysel sonuçlara göre, ısıl işlem sıcaklığının geopolimer tuğlaların yoğunluğu üzerindeki etkisi belirgin değildir. Örneğin; uçucu kül (F), sodyum silikat ve sodyum hidroksit kullanılarak elde edilen ve 24 saat boyunca etüvde 40, 60, 80 ve  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta ısıl işleme tabi tutulmak suretiyle üretilen geopolimer tuğlaların yoğunlukları sırasıyla 1.47, 1.49, 1.36 ve  $1.40 \text{ g/cm}^3$  olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde ısıl işlem süresi geopolimer tuğlaların yoğunluğu üzerinde belirgin bir etkiye sahip değildir. Örneğin; uçucu kül (F), sodyum silikat ve sodyum hidroksit kullanılarak elde edilen ve  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta 2, 4, 6, 24, 48 ve 72 saat ısıl işlem sonucu üretilen geopolimer tuğlaların yoğunlukları sırasıyla, 1.45, 1.47, 1.36, 1.49, 1.49 ve 1.45 olarak bulunmuştur. Deneysel sonuçlara göre geopolimer tuğlaların yoğunlukları ısıl işlem süresi ve sıcaklığı ile birlikte  $1.30 \text{ g/cm}^3-1.55 \text{ g/cm}^3$  gibi küçük bir aralıkta değişmektedir. Geopolimer reaksiyon sürecindeki ve kül kompozisyonundaki bölgesel değişkenlikler, geopolimer hamurunun kompaksiyon özelliklerini etkilemektedir. Zira, pres yönünde 50 mm kalınlığında bir geopolimer tuğlayı  $\pm 1$

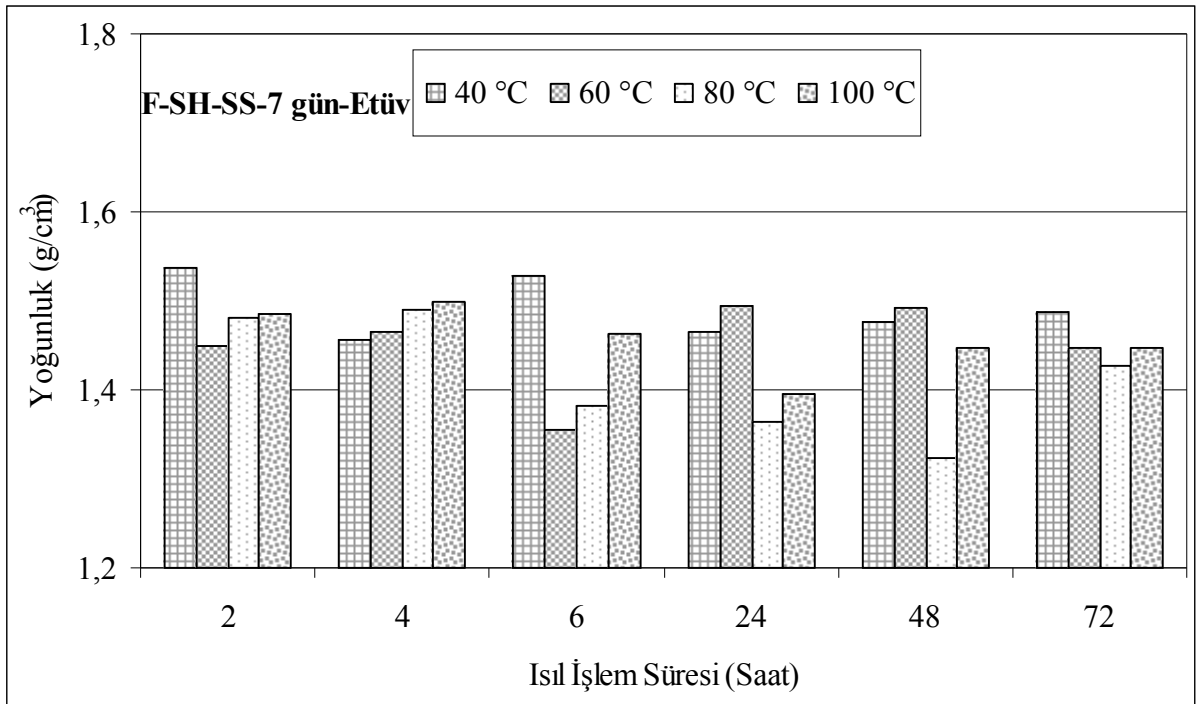
mm toleransla üretebilmek için gerekli olan uçucu kül-sodyum silikat-sodyum hidroksit çözeltisinden oluşan yarı-kuru karışımın ağırlığı 1250 ile 1350 gram arasında değişmektedir. Bu da bahsedilen boyut toleranslarında üretilen numunelerde değişik yoğunluklar elde edilmesine neden olabilmektedir. Uçucu kül (F) ile üretilen geopolimer tuğlaların yoğunluğu buhar kürü uygulanan numuneler için biraz daha düşüktür. Örneğin; uçucu kül (F), sodyum silikat ve sodyum hidroksit karışımı ile hazırlanan numunelerin, etüvde, 40 °C sıcaklıkta, 48 saat ısıtılma tabii tutulmasıyla üretilen geopolimer tuğlaların yoğunluğu 1.48 g/cm<sup>3</sup> olarak bulunmuşken, aynı karışımla hazırlanan numunelerin, buhar odasında, 40 °C sıcaklıkta, 48 saat ısıtılma tabii tutulmasıyla üretilen tuğlaların yoğunluğu 1.46 g/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir. Numune yaşının üretilen geopolimer tuğlaların yoğunlukları üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Örneğin; uçucu kül (F)-sodyum silikat-sodyum hidroksit karışımından elde edildikten sonra etüvde, 48 saat boyunca, 80 °C sıcaklıkta ısıtılma uygulanarak üretilen geopolimer tuğlaların yoğunlukları 7, 28 ve 90 gün yaşlarında sırasıyla 1.32, 1.31 ve 1.32 g/cm<sup>3</sup> olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde uçucu kül (F)-sodyum silikat-sodyum hidroksit karışımından elde edildikten sonra buhar odasında, 24 saat boyunca ısıtılma tabii tutularak üretilen geopolimer tuğlaların yoğunlukları 7, 28 ve 90 gün yaşlarında sırasıyla 1.35, 1.36 ve 1.36 g/cm<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir.



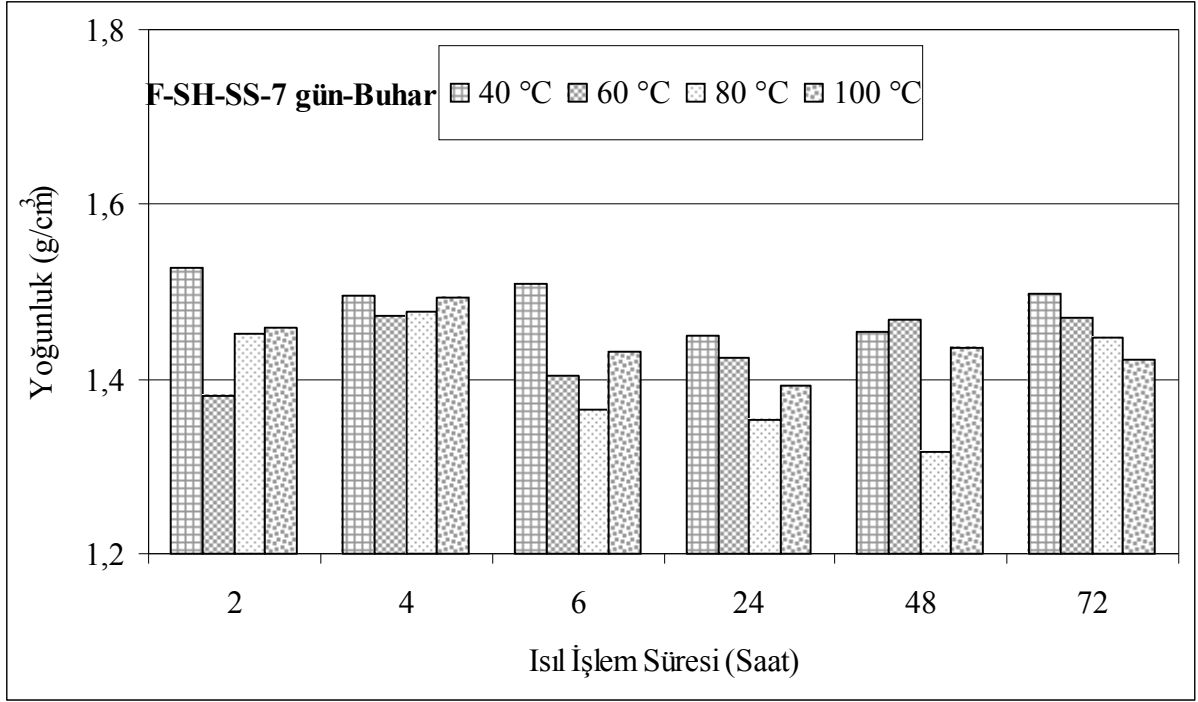
Şekil 3. 9 Etüvde ısıtılma uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 28 günlük yoğunlukları



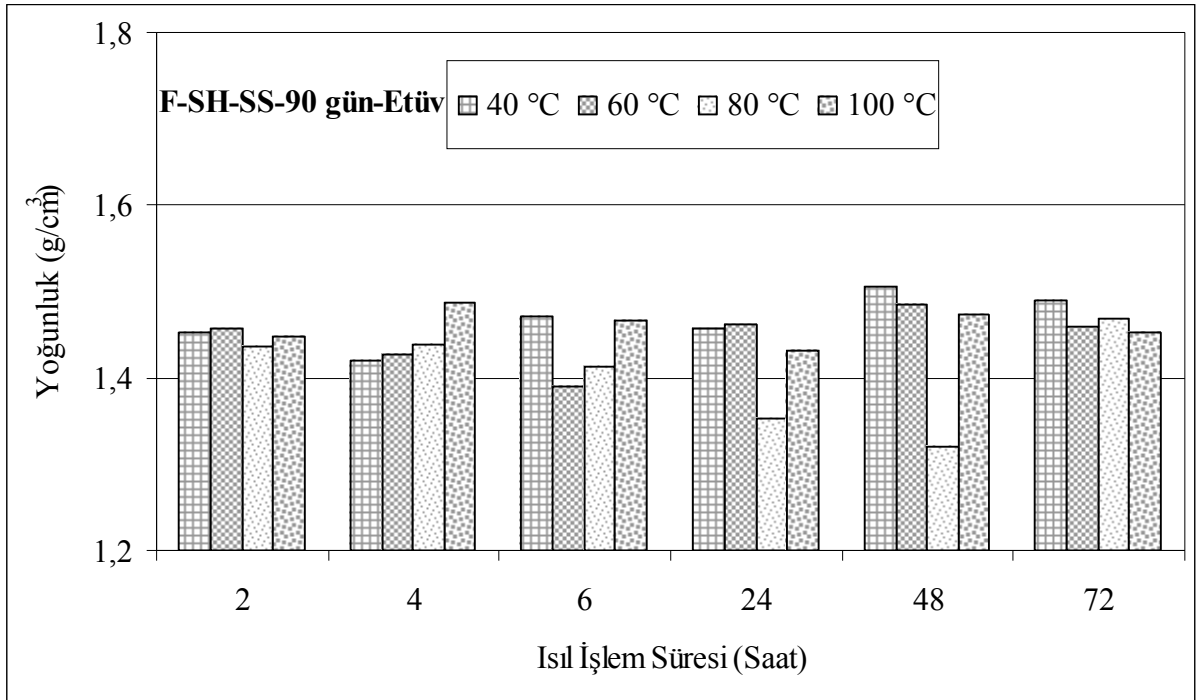
Şekil 3. 10 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 28 günlük yoğunlukları



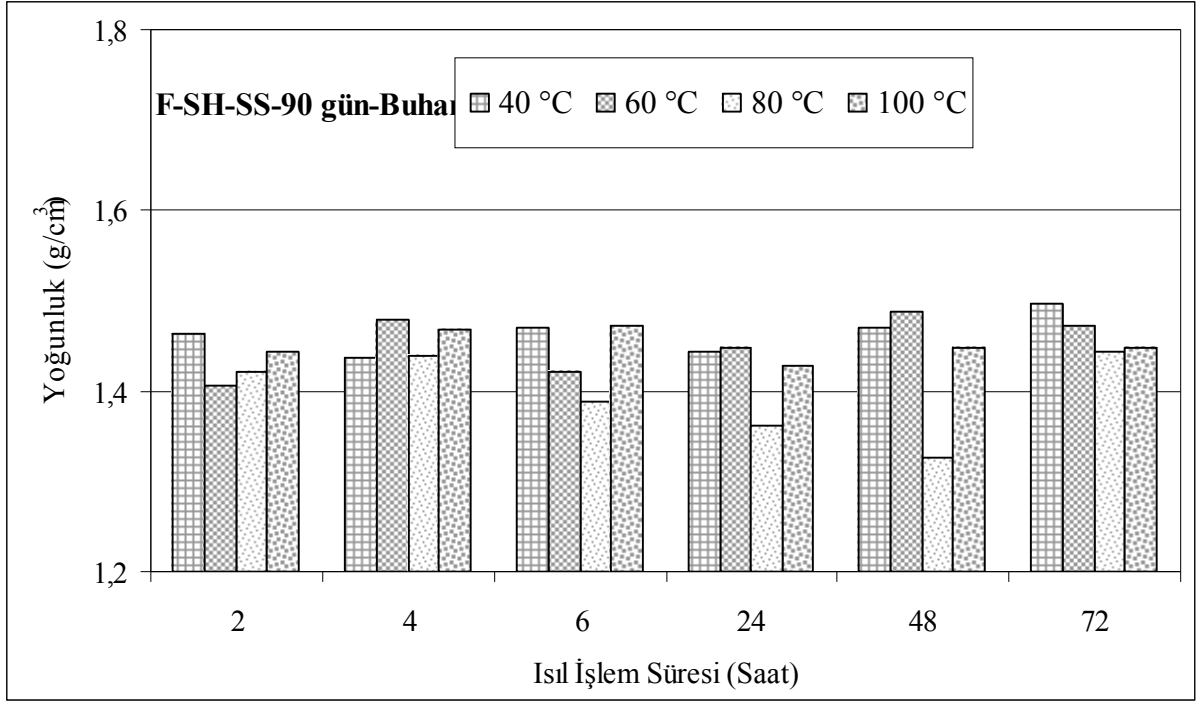
Şekil 3. 11 Etüvde ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük yoğunlukları



Şekil 3. 12 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük yoğunlukları



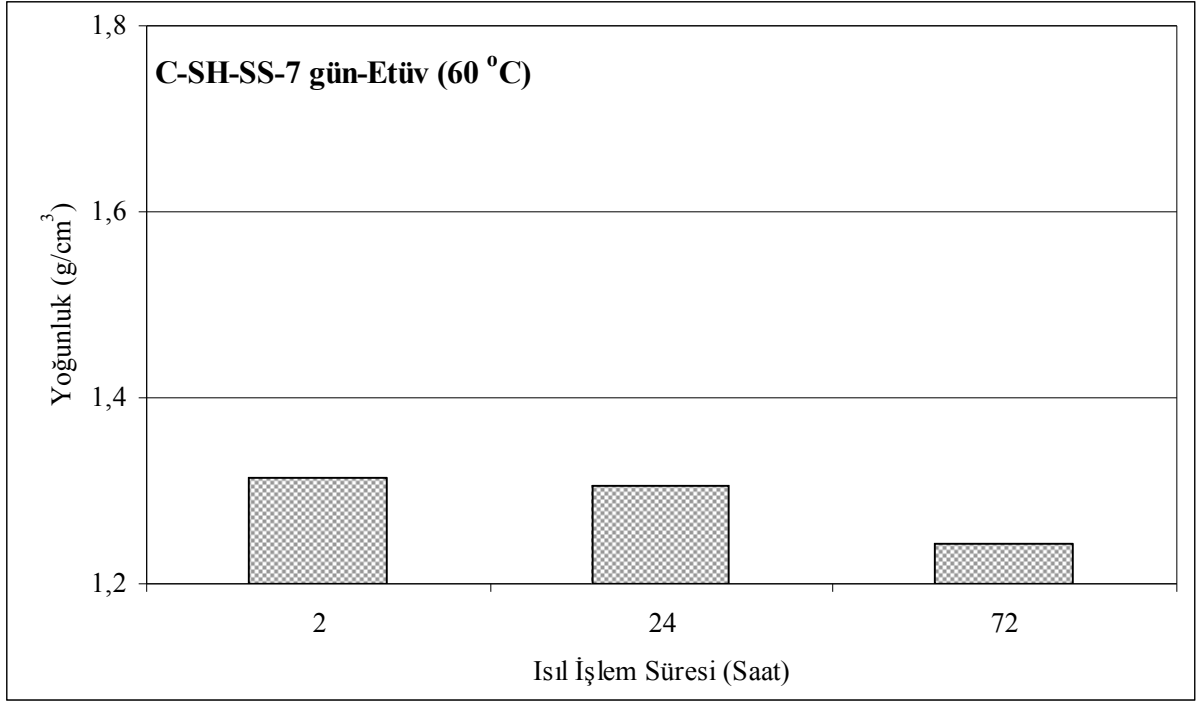
Şekil 3. 13 Etüvde ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 90 günlük yoğunlukları



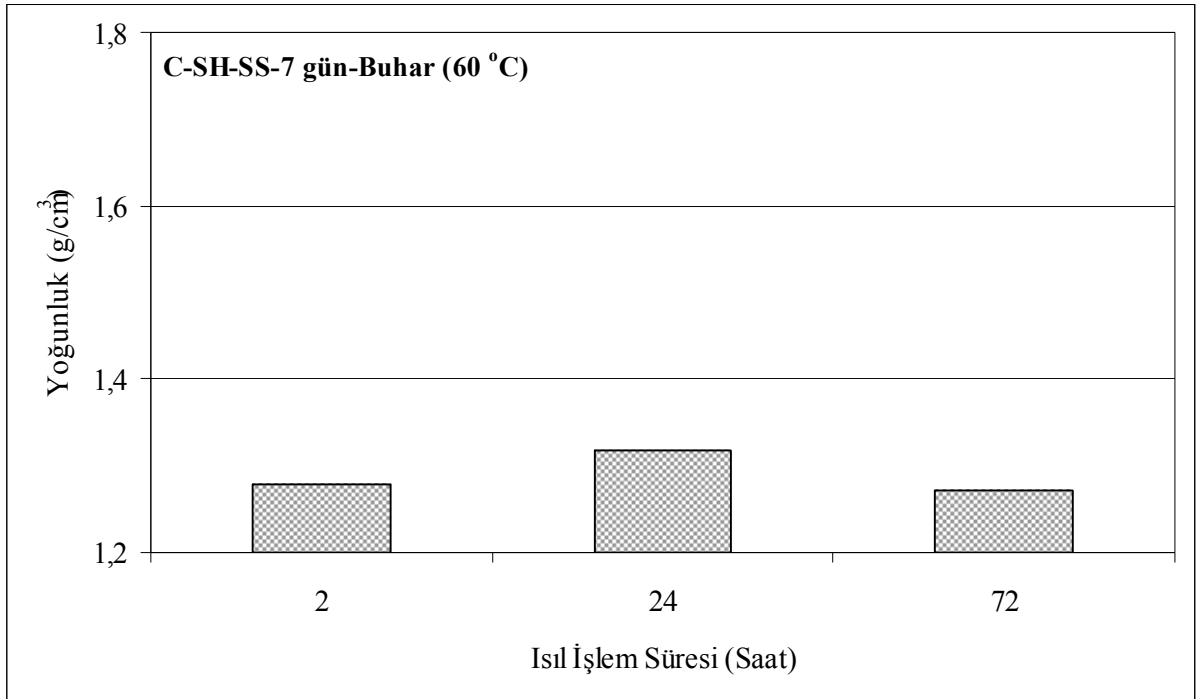
Şekil 3. 14 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 90 günlük yoğunlukları

### 3.4 C Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların Yoğunlukları

C sınıfı uçucu kül kullanılarak üretilen geopolimer tuğlaların yoğunlukları Şekil 3.15–3.16’da verilmiştir. Uçucu kül (C)-sodyum hidroksit-sodyum silikat esaslı geopolimer tuğlaların yoğunlukları  $1.24\text{--}1.32\text{ g/cm}^3$  arasında değişmektedir. Isıl işlem süresi ve tipinin tuğlaların yoğunlukları üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Örneğin; uçucu kül-sodyum hidroksit ve sodyum silikat karışımından elde edilen numunelerin  $60\text{ °C}$  sıcaklıkta etüvde 2, 24 ve 72 saat ısıl işleme tabi tutulması sonucunda üretilen geopolimer tuğlaların yoğunlukları sırasıyla 1.31, 1.31 ve  $1.24\text{ g/cm}^3$  olarak belirlenmiştir. Bu yoğunluk değerleri buhar odasında ısıl işleme tabi tutularak üretilen geopolimer tuğlalar için 1.28, 1.32 ve  $1.27\text{ g/cm}^3$  olarak bulunmuştur.



Şekil 3. 15 Etüvde ısıtılarak üretilen uçucu kül (C)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük yoğunlukları



Şekil 3. 16 Buhar odasında ısıtılarak üretilen uçucu kül (C)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük yoğunlukları

C sınıfı uçucu kül ile üretilen numunelerin yoğunluk değerleri F sınıfı uçucu külle üretilenlerle kıyaslandığında daha düşük olduğu gözlenmektedir. Deneysel çalışmada da belirtildiği gibi C ve F tipi uçucu küle 30 MPa'lık eş pres gerilimi uygulanmıştır ancak C tipi uçucu külün daha kalın ve tek tip tanecik yapısı ve C tipi külede yüksek düzeyde bulunan CaO molekülünün genleşmeye sebep olan kimyasal reaksiyonunun malzeme içindeki boşlukluluğu arttırarak yoğunluğu düşürdüğü düşünülmektedir.

### 3.5 F Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların Su Emme Özellikleri

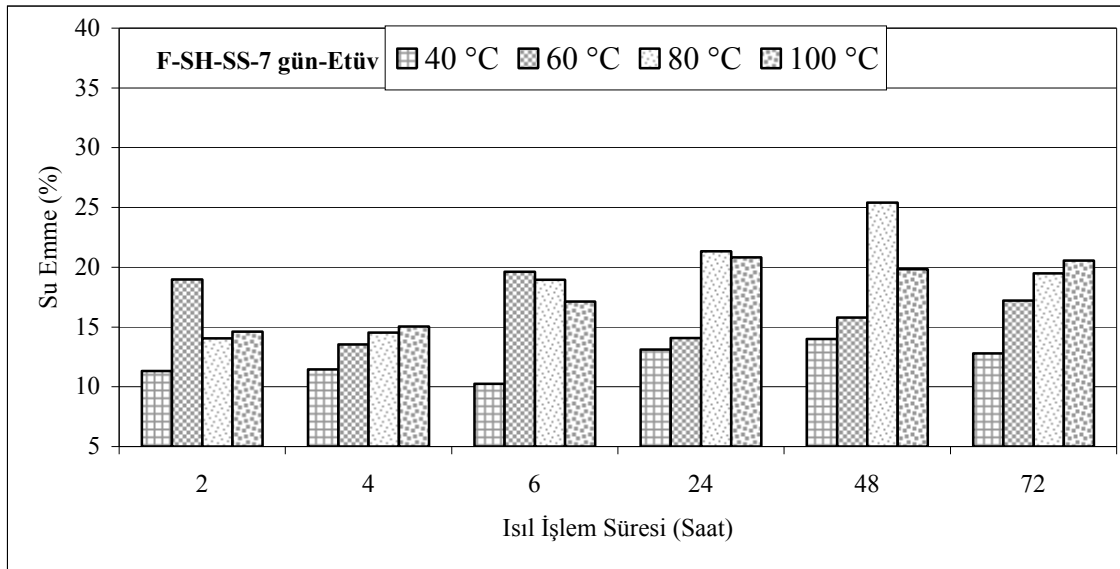
Uçucu kül (F)-sodyum hidroksit-sodyum silikat esaslı geopolimer tuğlaların su emme miktarları Şekil 3. 17'de verilmiştir. Deneysel sonuçlara göre, uçucu kül esaslı geopolimer tuğlaların su emme miktarları % 10–25 arasında değişmektedir. Tuğla üretiminde uygulanan ısı işlem sıcaklığı arttığında tuğlaların su emme miktarları genel olarak bir miktar artmaktadır. Bu artış 72 saat boyunca ısı işlem uygulanan numuneler için çok daha belirgin olarak saptanmıştır. Örneğin; uçucu kül (F), sodyum silikat ve sodyum hidroksit karışımı ile hazırlanan ve 72 saat boyunca etüvde 40, 60, 80 ve 100 °C sıcaklıklarda üretilen numunelerin su emme miktarları sırasıyla % 13, 17, 20 ve 21 olarak bulunmuştur. Isıl işlem sıcaklığının su emme miktarı üzerindeki etkisi buhar odasında ısı işlem uygulanan numuneler için de aynı şekilde bulunmuştur. Şöyle ki; ısı işlem sıcaklığı arttığında geopolimer tuğlaların su emme miktarları genel olarak bir miktar artış göstermektedir. Örneğin; uçucu kül (F)-sodyum silikat-sodyum hidroksit karışımıyla hazırlanan ve 72 saat boyunca buhar odasında 40, 60, 80 ve 100 °C sıcaklıkta ısı işlem uygulanmak suretiyle üretilen geopolimer tuğlaların su emme miktarları sırasıyla % 13, 16, 18 ve 20 olarak bulunmuştur.

Isıl işlem süresi arttığında geopolimer tuğlaların su emme miktarları genel olarak bir miktar artış göstermektedir. Bu artış 48 saatlik bir ısı işlem süresine kadar daha belirgindir. Isıl işlem süreleri 48 ve 72 saat olan numuneler için sonuçlar birbirine çok yakın olarak bulunmuştur. Örneğin; uçucu kül (F)-sodyum silikat-sodyum hidroksit karışımıyla hazırlanan ve etüvde 100 °C sıcaklıkta 2, 4, 6, 24, 48 ve 72 saat süreyle ısı işlem uygulanarak üretilen geopolimer tuğlaların su emme değerleri sırasıyla % 15, 15, 17, 21, 20 ve 21 olarak bulunmuştur.

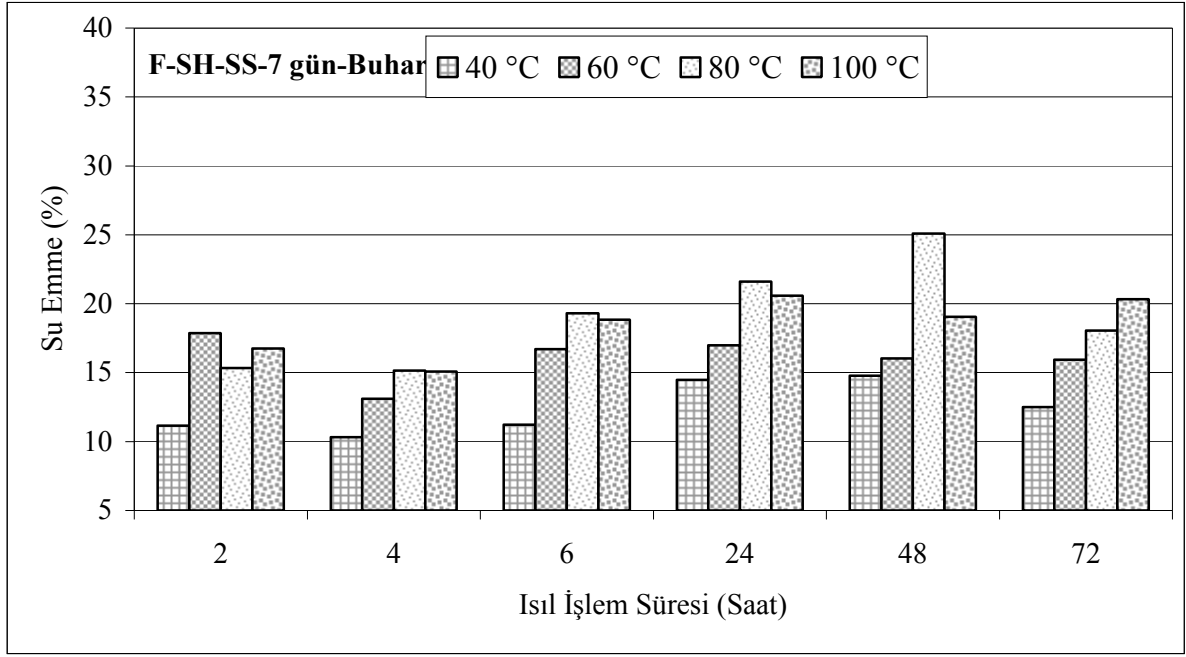
Deney sonuçlarına göre ısı işlem türünün geopolimer tuğlaların su emme özellikleri üzerinde önemli bir etkisi yoktur. Bir başka deyişle, aynı tuğlaların buhar odasında ve etüvde ısı işlem görmesiyle su emme özellikleri önemli oranda değişmemektedir. Örnek vermek gerekirse; uçucu kül (F)-sodyum silikat-sodyum hidroksit karışımıyla hazırlanan ve 72 saat

boyunca 40, 60, 80 ve 100 °C sıcaklıklarda etüvde ısıl işleme tabi tutularak üretilen geopolimer tuğlaların su emme miktarları sırasıyla % 13, 17, 20 ve 21 olarak bulunmuşken aynı değerler buhar odasında ısıl işlem uygulanan numuneler için ise % 13, 16, 18 ve 20 olarak belirlenmiştir.

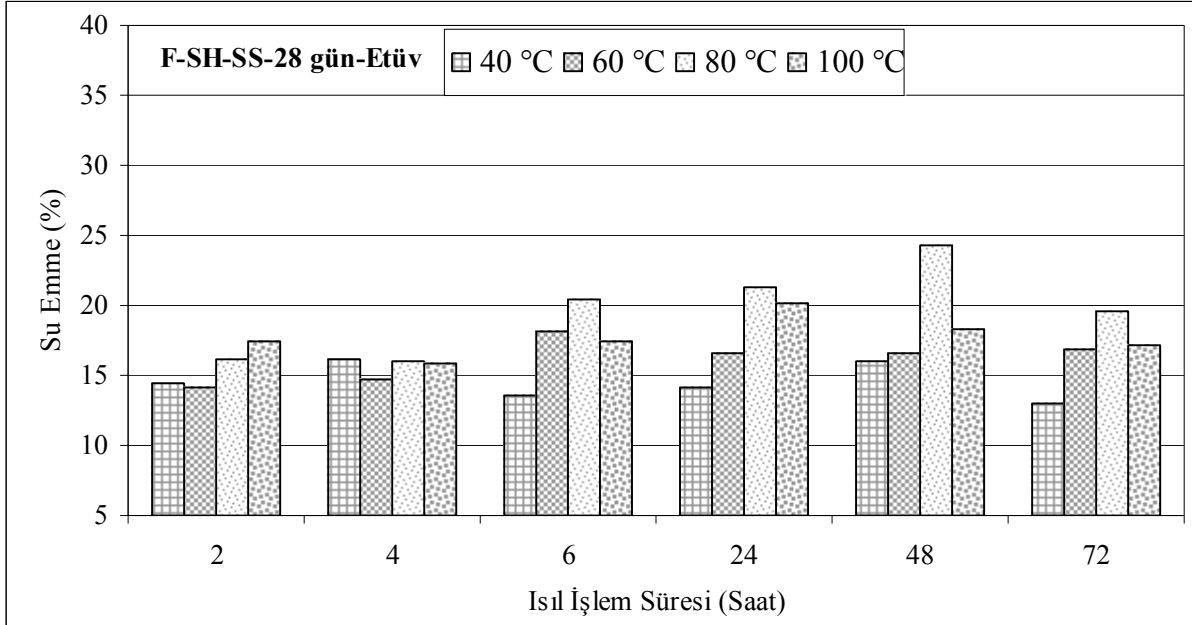
Numune yaşı geopolimer tuğlaların su emme özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Numune yaşı arttıkça tuğlaların su emme miktarı artmaktadır. Bu artışın erken yaşlarda çok daha belirgin olduğu saptanmıştır. Örneğin; uçucu kül (F)-sodyum silikat-sodyum hidroksit karışımıyla hazırlanan ve etüvde 40 °C sıcaklıkta 2 saat ısıl işlem uygulanmak suretiyle üretilen geopolimer tuğlaların 7, 28 ve 90 gün yaşlarındaki su emme değerleri sırasıyla % 11, 14 ve 15 olarak bulunmuştur.



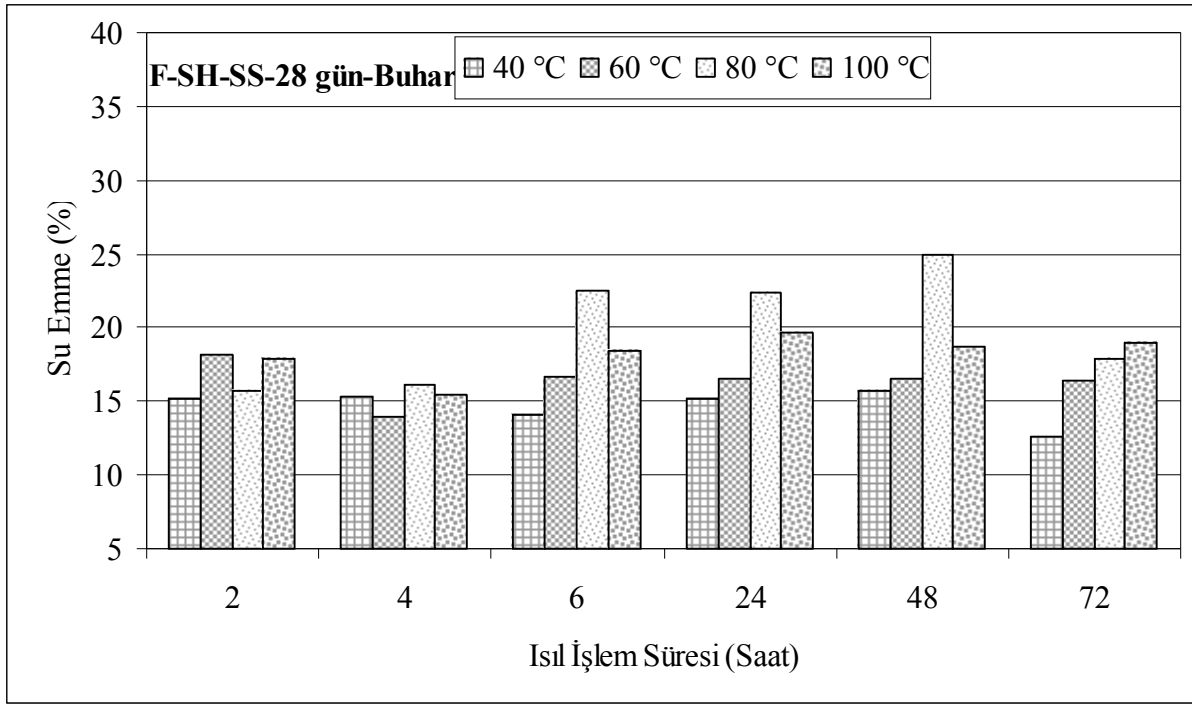
Şekil 3. 17 Etüvde ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük su emme miktarları



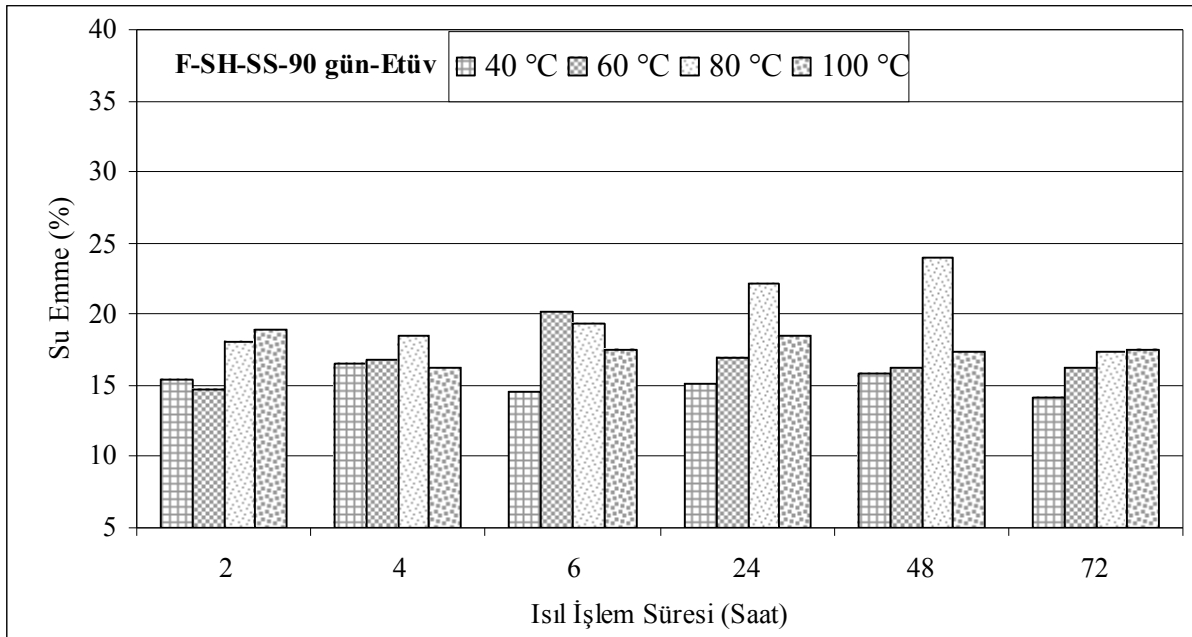
Şekil 3. 18 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük su emme miktarları



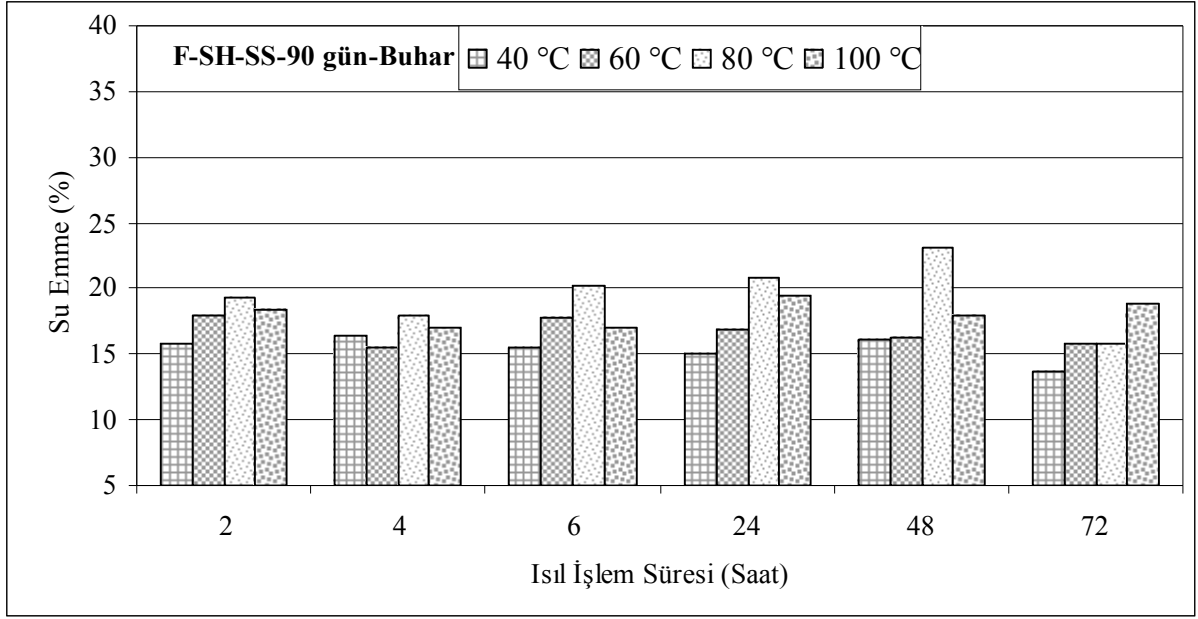
Şekil 3. 19 Etüvde ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 28 günlük su emme miktarları



Şekil 3. 20 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 28 günlük su emme miktarları



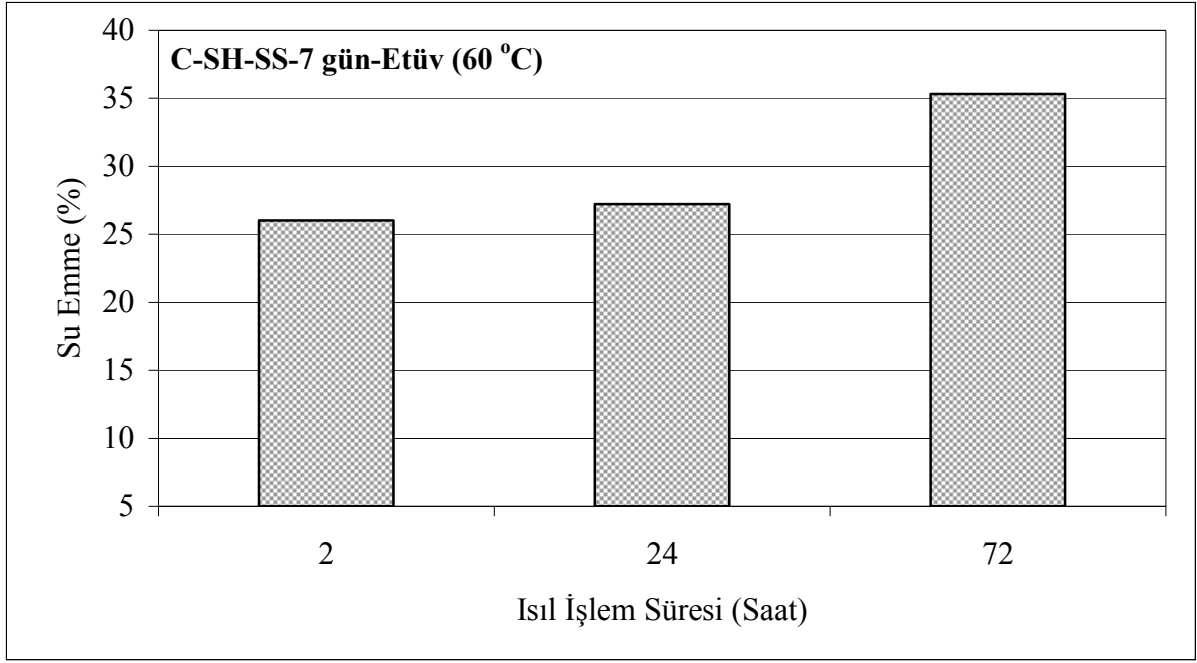
Şekil 3. 21 Etövde ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 90 günlük su emme miktarları



Şekil 3. 22 Buhar odasında ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 90 günlük su emme miktarları

### 3.6 C Sınıfı Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların Su Emme Özellikleri

C sınıfı uçucu kül kullanılarak üretilen geopolimer tuğlaların su emme miktarları Şekil 3. 23, 3. 24'de gösterilmiştir. Uçucu kül (C)-sodyum hidroksit-sodyum silikat esaslı geopolimer tuğlaların su emme değerleri % 25–35 arasında değişmektedir. Etüvde ısıl işlem gören numuneler için ısıl işlem süresinin artmasıyla birlikte numunelerin su emme miktarları artmıştır. Örneğin; uçucu kül (C)-sodyum hidroksit-sodyum silikat karışımından elde edilen numunelerin etüvde 60 °C sıcaklıkta 2, 24 ve 72 saat ısıl işlemi sonucu üretilen geopolimer tuğlaların su emme değerleri sırasıyla % 26, 27 ve 35 olarak bulunmuştur. Burada 2 ve 72 saatlik ısıl işlemler için tuğlaların su emme miktarları arasındaki oransal fark yaklaşık % 35 kadardır. Isıl işlem tipinin C sınıfı uçucu külle üretilen tuğlaların su emme değerleri üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir.



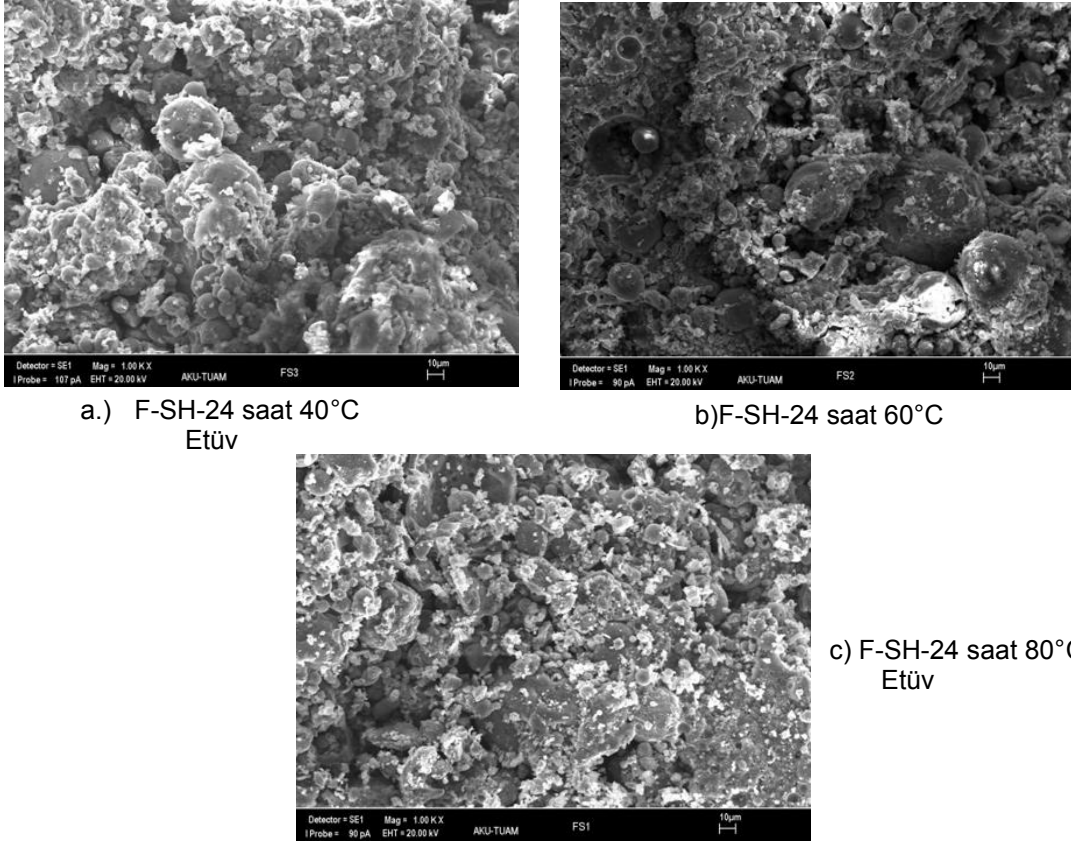
Şekil 3. 23 Etüvde ısıtılarak üretilen uçucu kül (C)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük su emme miktarları



Şekil 3. 24 Buhar odasında ısıtılarak üretilen uçucu kül (C)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların 7 günlük su emme miktarları

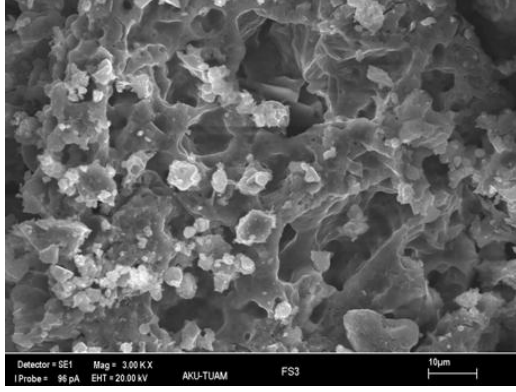
### 3.7 Uçucu Kül Esaslı Geopolimer Tuğlaların Mikroyapı Özellikleri

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi ile elde edilen geopolimer hamurunun mikroyapısal özellikleri ile tuğla özellikleri ilişkilendirilmiştir. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi ile elde edilen görüntüler Şekil 3. 25–3. 28’de verilmiştir.



Şekil 3. 25 Etüvde ısıl işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen mikroyapı özellikleri üzerinde ısıl işlem sıcaklığı değişiminin etkisi

Şekil 3. 25’deki görüntüler incelendiğinde yüzeydeki beyaz renkte görünen partiküllerin miktarı sıcaklık arttıkça artış göstermektedir. Geopolimer jel yoğunluğu ısıl işlem arttıkça artmakta daha kristalize ve daha sıkı bir yapı oluşmaktadır. (görüntülerin hepsi 1000 büyütmededir).

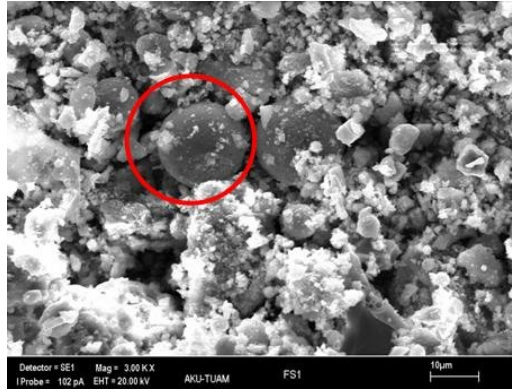


a.) F-SH-24 saat 40°C  
Etüv



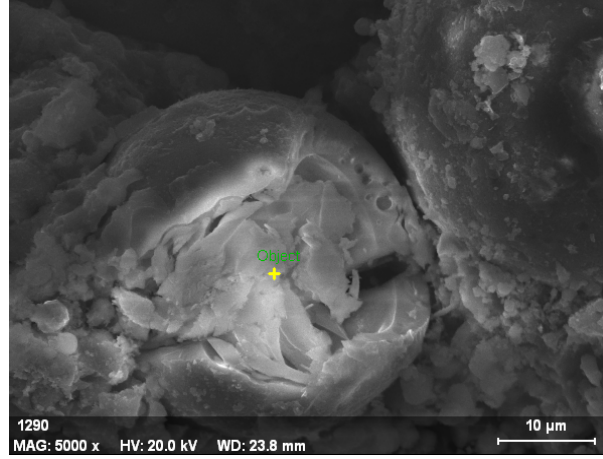
b.) F-SH-24 saat 60°C  
Etüv

c.) F-SH-24 saat 80°C  
Etüv

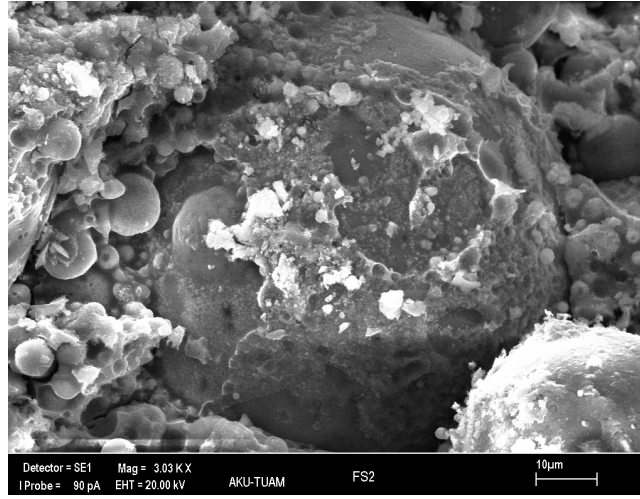


Şekil 3. 26 Etüvde ısı işlem uygulanarak üretilen uçucu kül (F)-sodyum hidroksit (SH)-sodyum silikat (SS) esaslı geopolimer tuğlaların taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile elde edilen mikroyapı özellikleri üzerinde ısı işlem sıcaklığı değişiminin etkisi

Şekil 3. 26a-b'de 60 °C ve 80 °C'deki sonuçlara bakıldığında küresel şekle sahip tanelerin boyutlarının sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir (tane büyümesi). Yaklaşık 4–5 µm'den 20 µm'ye büyüme (küresel tanelerin çapı olarak bakıldığında) olmaktadır (görüntülerin hepsi 3000 büyütmededir). Şekil 3. 27- 3. 28'de ise ısı ve alkali aktifleştiricinin etkisiyle bombeleşmiş ve patlamış uçucu kül kürecikleri görülmektedir. F sınıfı uçucu kül sodyum hidroksit (SH)- sodyum silikat (SS) 60 °C 24 saat ısı işlem ile üretilen geopolimer tuğlalardan alınan Şekil 3. 27'deki görüntüdeki parçacık üzerinde uygulanan ışın deneyi ile geopolimer hamuru içindeki herhangi bölgedeki mineral kompozisyonu belirlenmiş ve değerler Çizelge 3. 1'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 27 Isı ve yüksek pH etkisiyle parçalanmış uçucu kül taneciği (F –SH-SS–24 SAAT–60 °C E)



Şekil 3.28 Geopolimerizasyon esnasında genişerek bombeleşen uçucu kül küreciği (F –SH-SS–24 SAAT–60 °C E)

Çizelge 3.1 Geopolimer mineral kompozisyonunu veren ışın deney

Element	Series	Net [wt.-%]	unn. C [wt.-%]	norm. C [at.-%]	Atom. C
Oxygen	K series	19268	40.53	52.13	68.92
Aluminium	K series	60309	10.00	12.86	10.09
Silicon	K series	79335	13.56	17.44	13.14
Sulfur	K series	701	0.12	0.15	0.10
Potassium	K series	20145	3.20	4.11	2.22
Titanium	K series	30960	6.07	7.81	3.45
Iron	K series	14138	4.27	5.50	2.08
Total:		77.8 %			

#### 4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Elde edilen basınç dayanımı değerleri 5-60MPa arasında değişmektedir. 2-4-6 saatlik kısa ısıtma işlem uygulamalarında ısıtma işlem sıcaklığının artması ile basınç dayanımı değerleri de artış göstermektedir.

Isıtma işlem süresi arttıkça deney numunelerinin basınç dayanım değerleri genellikle artmıştır. Isıtma işleminin etüvde ya da buhar odasında yapılması basınç dayanımını belirgin bir şekilde etkilememiştir.

25 MPa dayanımında tuğla üretebilmek için gerekli olan düşük enerjili geopolimer ısıtma işlem sıcaklığı 40 °C ısıtma işlem süresi 6 saattir. 24 saat 60 °C sıcaklıkta sentezlenen geopolimer tuğlalar ise 42 MPa basınç dayanımı ile optimum üretim özelliklerini sağlamıştır.

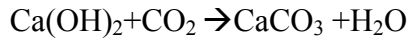
Geopolimerin erken dayanım özellikleri de yüksektir. 7 günlük numune yaşında yüksek basınç dayanımı değerlerine ulaşılmaktadır. Bu da çok kısa süreli bir üretim prosesi ile günlük malzeme üretim hızını arttıracaktır.

Geopolimer tuğla yoğunluğu 1.31-1.54 g/cm<sup>3</sup> aralığında değişmektedir. Isıtma işlem sıcaklığı ve süresi yoğunluk değişimini etkilememekle beraber 100 °C ısıtma işlem sıcaklığında üretilen numunelerin yoğunluğu biraz daha düşüktür.

Su emme deneyi sonuçlarına göre geopolimer tuğlaların hacimce su emme oranı % 10-25 arasında değişmektedir. Isıtma işlem sıcaklık ve sürecinin artması su emme oranını arttırmaktadır. Taneciklerin genişmesi ve dehidrasyonun artması neticesinde malzeme içindeki boşlukluluk artmakta ve su emme miktarı buna bağlı olarak artmaktadır. Isıtma işleminin buhar kabini içinde ya da etüvde yapılması su emme düzeyini çok fazla etkilememiştir. Numune yaşı arttıkça su emme miktarı da artmaktadır.

Bu çalışmada, C sınıfı uçucu kül ile yapılan dökümlerde uçucu kül kompozisyonunda % 30 düzeyindeki CaO, geopolimerizasyon sürecini yavaşlatmakta ve ilerleyen kimyasal süreçte tuğla numunelerini çatlatmaktadır. Geopolimer tuğla üretim süreci öncesinde C sınıfı uçucu kül su içerisinde bekletilmiş ve belli aralıklarla karıştırılmıştır. Bu işlem ile CaO molekülleri hidrate olmuş sönmüş kireç [Ca(OH)<sub>2</sub>] elde edilmiştir. Böylece alkali özelliği daha yüksek olan Ca katyonunun Si-Al-O elementleri arasında oluşan geopolimer reaksiyonuna etkisi azalmıştır. Suyun etkisiyle topaklaşan uçucu kül tanecikleri 100 µm inceliğinde yeniden öğütülerek uçucu kül geopolimer işlemine yeniden hazır hale getirilmiştir. Bu basit ancak genel üretim bazında düşünüldüğünde biraz maliyetli olan kimyasal ve mekanik işleme sanayide çok az kullanım potansiyeli olan C tipi uçucu kül ile günümüz yapı tuğlası standartlarını sağlayan malzeme elde edilmektedir.

Uçucu kül kompozisyonu içinde bulunan sönmüş kireç ile havadaki karbondioksitin yüzeylerde reaksiyona girmesi ile çimentolu betonlarda da görülen çiçeklenme oluşmaktadır. Yapmış olduğumuz çalışmada su emme deneyleri esnasında bu durum gözlenmiş özellikle su içinde bekleyen numunelerin dış yüzeyi beyazlamıştır. Toprak alkali bir element olan kalsiyumun değerliğinin +2 olması ve sodyum ve potasyumlu alkali aktifleştiricilere oranla daha fazla düzeyde çözelti içersinde bulunması sebebiyle hızla hidroksil (OH<sup>-</sup>) iyonlarını kendine bağlamaktadır. Bu durum suya konulan numunelerin çevre yüzeylerinde köpükler oluşturmasıyla da gözlenmektedir.



Kompozisyonda serbest CaO miktarının yüksek olduğu küllerle çalışırken alkali su çözeltisindeki su miktarının azaltılması önerilmektedir [69]. Böylece hem basınç dayanımı artmakta hem de gevreklik azalmaktadır. Suyun C tipi kül ile üretilen geopolimer üzerindeki bu etkisi yapı elemanı olarak kullanıldığında yağmur ve nemin malzemenin dayanıklılığında yaratacağı olumsuz etkileri düşündürmektedir. Su emme sonrası malzemenin basınç dayanımında düşüş gözlenmektedir.

Geopolimer literatürde de belirtildiği gibi düşük teknoloji ve düşük enerji tüketimi ile yapılan üretime uygundur. Uçucu kül esaslı geopolimer tuğlalar ucuz yapı malzemesi üretimine uygun bir kaynak teşkil etmektedir. Kil fırın tuğlalarının 900° C’de 12 saatlik fırınlanma süreci ile üretiminde harcanan ısı enerjisi ile kıyaslandığında geopolimer tuğlalar 6 saat 40 °C ısı işlem sıcaklığını sağlayacak bir enerji ile kullanıma hazır hale gelmesi önemli oranda bir enerji tasarrufunun göstergesidir. Uçucu kül depozitinin tuğla kiline göre çok daha ucuz elde edilmesi ve yeraltında istiflenme yerine bu türlü bir malzeme içinde geri dönüşümsel kullanılması çevre açısından da önemlidir.

İleriye dönük çalışmalar düşünüldüğünde geopolimer tuğlalarının deprem yönetmeliklerine göre yığma bina kullanım özellikleri araştırılabilir. Gerilme deformasyon ilişkilerini belirleyecek bir deney programı geopolimer tuğla üretiminin uygunluğunu netleştirecektir. Alkali aktifleştiricilerin atık sanayi ürünlerinin işlenmesi ile elde edilmesi de sürdürülebilirlik açısından önemli bir konu başlığı olabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Davidovits, J., *Geopolymer Chemistry and applications* .2008 , Saint Quantin, France.
- [2] American Federal Coal Association Journal).  
[www.aaa-usa.org](http://www.aaa-usa.org)
- [3] Loise M.Keyte Grant Lukey Jannie S.J. Van Deventer ‘The Effect Of Coal Composition On properties of Waste Based Geopolymers’ *industrial and engineering chemical research*, **38** [10]3932-3941, 1991.
- [4] Hemmings R.T. Berry E.E. “fly ash and coal conversion by products: charecterization, utilisation and disposal ” , *materials res.soc symp.proceedings 113-138*, 1988.
- [5] American Federal Highways technical report FHWA *Fly ash facts for highway engineers* <http://www.fhwa.dot.gov/Pavement/recycling/fafacts.pdf>.
- [6] ASTM C618-08a Standard specification for coal flyash and raw or calcined natural pozzalan for use in concrete.  
<http://www.astm.org/Standards/C618.htm>
- [7] Aruntaş ,H.Y. ,’Uçucu küllerin inşaat sektöründe kullanım potansiyeli’, *Gazi Üniversitesi Müh.Mim.Fak.Der.* **21**(1), 193-203,2006.
- [8] Tokyay, M., (1998) “Characterization of Turkish Fly Ashes”, Turkish Cement Manufacturers Associations, Ankara.
- [9] Zimmer, F. V. , "Fly Ash as a Bituminous Filler", *Proceedings of the Second Ash Utilization Symposium* ”, 1970.
- [10] Zosiu A.P., PrilmakT.I., ‘geopolymer materials based on magnesia iron slag’ Normalization and storage of radioactive wastes. *Atomic energy* ,**185** ( 1),1998.
- [11] N-Viro International National Science Foundation,Press Release 07-058, *Follow the'Green' Brick Road?*, [http://www.nsf.gov/news/news\\_summ.jsp?](http://www.nsf.gov/news/news_summ.jsp?)
- [12] Scott, Allan N .; Thomas, Michael D. A.). "Evaluation of Fly Ash From Co-Combustion of Coal and Petroleum Coke for Use in Concrete". *ACI Materials Journal* (American Concrete Institute) **104** (1): 62–70. January/February 2007.
- [13] Davidovits J.,*They built the pyramids* ,published by institute geopolymer, Saint Quentin , France, 2008.
- [14] Mehta, P.K. (2000). “Reflections on Recent Advancements in Concrete Technology” *Second International Symposium on Cement and Concrete Technology* in 2000s, September 6-10, Vol.1, s.43-57, Istanbul., 2000.
- [15] Höller H. ve WirshingU. ‘zeolit formation from fly ash’, *Fortschr. Miner.* **63**,2143,1985.

- [16] Moreno N., Querol X., Plana Fernandez, Andres J.M., Nugteren M. W. 2001“Silica extraction from fly ash for pure zeolite synthesis”, *proceedings of the European Union thematic progress workshop*, Morella, Spain, 2001.
- [17] Wikipedia ‘adobe brick’ [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com).
- [18] B.I.S 1725 (Indian Mud brick standard).
- [19] Brook, Timothy. (1998). *The Confusions of Pleasure: Commerce and Culture in Ming China*. Berkeley: University of California Press.
- [20] Campbell, James W. P., and Will Pryce. 2003. *Brick : a world history*. London ; New York: Thames & Hudson.
- [21] J.M Illstone PLJ Domone, *Construction Materials*, NY,USA,2001.
- [22] Yrd. Doç. Dr. Osman Şimşek, *Yapı Malzemesi* , Beta A.Ş. basım İstanbul,Türkiye ,2003.
- [23] Australian trade mark of atlas paving calcium silicate blocks.  
<http://www.atlas-group.com.au>.
- [24] Küçüköner B., *Properties of Compacted and Steam Cured Fly Ash-Lime Masonry Units*, A. Master’s Thesis in CE, METU, (1989).
- [25] Anderson M., Jackson G., The Beneficiation of Power Station Coal Ash and its Use in Heavy Clay Ceramics, *British Ceramic Society Transactions and Journal*, 50-55,1983.
- [26] Coppola L., Belz G., Dineli G. ve Collepardi M., Prefabricated Building Elements Based on FGD Gypsum and Ashes from Coal-Fired Electric Generating Plants, *Materials and Structures*, **29**, 305-11, (1996).
- [27] Arıöz, Ö., *An Experimental Investigation on Fly Ash-FGD Gypsum-Lime Based Bricks* (Yüksek Lisans Tezi), ODTÜ, Ankara, s. 115, (1997).
- [28] J. Davidovits “geopolymer Science Video tutorial” [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org).
- [29] Arıöz, Ö., Kılınç, K., Zeybek, O., Tuncan, M., Tuncan, A., Kavas, T., An Experimental Investigation on Fly Ash Based Geopolymer Bricks, *Global Roadmap for Ceramics ICC2 Proceedings*, Verona, Italy (2008).
- [30] Yaşar H., *plastikler dünyası*, makine mühendisleri odası yayını, 2000.
- [31] Brady J.E., Holm J.R., *Chemistry, The Study Of Matter And Its Changes*, 2<sup>nd</sup> ed., 1996.8.
- [32] Kim D., Ting H.L., Chilingar G.V., Yen F.Y. ‘Geopolymer formation and its unique properties’ *Environ. Geol.*, **51**, 103-111, 2000.
- [33] Smith, W.F. *principles of materials science and engineering* , 3<sup>rd</sup> edition, 1996 chapt.3.
- [34] J. Van Deventer et al. “Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic wastes to useful materials.”, *Springer Science +business Journal. Material science*, advances in geopolymer science and technology, DOI 10.1007/S10853-006-568-8.

- [35] D.R.M Brew, K.J.D. Mackenzie “Geopolymer synthesis using silica fume and sodium aluminate” *J.Mater Science+Business, Springer* DOI 10.1007/s10853-006-0376, 2007.
- [36] Barbosa V.F.F. ,Mackanzei K.J.D. ,Thaumaturgo C. ‘Synthesis and charecterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica sodium polysialate polymers’ ,*international journal of inorganic materials* **2** [3 -4], 309-317.
- [37] Louise M.Keyte- S.J.Van Deventer ‘The Effect Of Coal Ash Composition On Properties Of Waste Based Geopolymers’ *Advances in geopolymer science and technology Springer Science LLC*,2006.
- [38] Komnitsas K., Zaharaki D. , ‘Geopolymerisation: a review and prospects for mineral industry’, *Elsevier Science Direct Minerals Engineering* **20** (2007)1261-1277.
- [39] Amandio Teixeira Pinto, Eduardo Viera, ‘repairing of damaged stone in monuments and stone buildings’ ,*proceedings of world congress geopolymer 2005,France*.
- [40] B.A Latella D.S. Perera , ‘adhesion of glass to steel using geopolymer’ ,*J Matter SCI* **41** (2006) 1261-1264.
- [41] Davidovits J., ‘chemistry of geopolymeric systems terminology’, *Geopolymer’99 international conference* ,France,1999.
- [42] Rangan B.V,Hardjito D.,Wallah S.E.,Sumajouw M.J. ‘studies on fly ash-based gopolymer concrete’ *proceedings of world congress geopolymer 2005,France*.
- [43] Van Deventer J.S.J.,Van jaarsveld J.G.S., Lukey G.C., ‘the effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolonit based geopolymers’ *chemical engineering journal*,1989,1-3 63-73.
- [44] [www.geopolymer.org](http://www.geopolymer.org) ‘what is geopolymer’ *website of geopolymer institute*.
- [45] Davidovits J. ‘Geopolymer chemistry and properties’ *geopolymer conference proceedings*, France, 1988.
- [46] Van Jaarsveld J.G.S.Van Deventer J.S.J. ,Lorenzon L.“ factors effecting the immobilisation of metals in geopolymerised fly ash” part 1 theory and applications, *minerals engineering*, **10** (7)(659-669),1997.
- [47] Ivanova I., Aiello R.,Nagy J.B., “influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors” *2.multinuclear magneticresonance charecterisation. Microporous Materials*, **3** (3),245-257.
- [48] Panagiotopoulou et al. “dissolution of alumino silicate minerals and by products in alkaline media”,*journal of materials science* **42**,2967-2973, 2007.
- [49] Peter Duxson ,John Lee Provis , ‘the role of inorganic polymer technology in the development of green concreete’ ,*langmuir*,**21** [7]3028-3036,2005.

- [50] Davidovts J. *La bible avait raison l'archeologie revele l'existence des Hebreux en Egypte* seld/Jean Cyrille GodeFroy,ed..Paris, France, 2005.
- [51] Davidovts J.,SawyerJ.L., 'early high strength mineral polymer', *US patent 4,509,985,1985* 22 Feb. 1984.
- [52] Davidovts J., Comrie D.C., 'long term durability of hazardous toxic and nuclear waste disposals' *Geopolymer'88 proceedings*,125-134.
- [53] Sullivan A. HillR.G.' inexpensive glass polialkenoate Cement based on waste gasifier slag', '*proceedings of the european union thematic progress workshop* ,Morella, 2001.
- [54] Silverstrim T.,Rotsami H., Larralde J.C. , Samadi Maybodi H. 'fly ash cementitious material and method of making a product' , *US Patent5,601,643,USA,1997*.
- [55] Duxson P., Fernandez-JimenezA., Provis J.L., LukeyG.C.,Palomo A., Van Deventer J.S.J., 'geopolymer technology:the current state of the art', *J. Mater.Sci.***42**, 2917-2933,2003.
- [56] Barsoum M.W, Ganguly A., Hug G., 'microstructural evidence of reconstituted lime stone blocks in the great pyramids of Egypt' *J. American Ceramic society* **89** [12] 3788-3796.
- [57] Kim D.,Petrisor I.G.,Yen T.F., 'geopolymerisation of biopolymer a preliminary inquiry' *carbohyd geopolymers* , 2004, **56**, 213-217.
- [58] Emma Clarke essay *Climate Change Corp.J.* "the truth about... concrete" 4 January 2009.
- [59] Heitzmann R.E.,FitzgeraldM.,SaeyerJ.L. 'Mineral binder and the compositions employing the same' *US Patent4640715*.
- [60] Van Deventer, *Zeobond geopolymeric concrete firm web* . [http:// www.zeobond.com](http://www.zeobond.com).
- [61] Morris J.,Hodges S., 'corrosion of metals in fly ash based geopolymers', *proceedings of world congress geopolymer 2005*, France.
- [62] Kumar S.,Kumar,Alex T.C.Mehrotra S.P., 'effect of mechanically activated fly ah on the properties of geopolymeric Cement.' *proceedings of world congress geopolymer 2005*, France.
- [63] Li K.L.,Huang G.H.,Chen J. 'early mechanical property and durability of geopolymer', *proceedings of world congress geopolymer 2005*, France.
- [64] Gourley J.T.,Johnson G.B., 'developments in geopolymer precast concrete' *proceedings of world congress geopolymer 2005*, France.
- [65] Boutterin C.,Davidovits J., 'reticulation géopolymérique (ltgs) et materiaoux de construction' *geopolymer'88proceedings 79-88*, France, 1988.

- [66] Bouterrin C. Davidovits J. LTGS of ceramics fabrication of black surfaced ceramics, *proceedings of the 22nd archeometry symposium*, University of Bradford UK pp 213-216 ,1982.
- [67] Buchwald A., Hohman M., Kaps Ch., Bettzieche H., Kühnert J.-Th., 'stabilised foam clay material with high performance thermal insulation properties', *CFI Ceramic Forum International*, **81**(8)E(39-42), 2004.
- [68] Davidovits J. 'Structural charecterization of geopolymeric materials wth x-ray diffractometry and MMAS NMR Spectroscopy' , *Geopolymer'88 proceedings* 149-166.
- [69] Astutingsih S. Liu Y. 'Geopolimerisation of Australian Slag with effective dissolution by the alkali.' , *proceedings of world congress geopolymer 2005*, France.
- [70] Davidovts J., Legrand J.-J., *French Patent FR 2,324,427* , 11 January 1974.