



Kuars ve Metakaolen Katkısının Jeopolimerlerin Özellikleri Üzerine Etkisi

The Effect Of Quartz and Metakaolen Addition on the Properties of Geopolymers

Tuna AYDIN¹

¹Kırıkkale Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Yahşihan, 71450 KIRIKKALE

Başvuru/Received: 08/03/2017

Kabul/Accepted: 20/05/2017

Son Versiyon/Final Version: 15/06/2017

Öz

Yapılan bu çalışmada jeopolimer malzemelerin mikroyapı özellikleri üzerine kuvars ve metakaolen katkısının etkileri incelenmiştir. Bu doğrultuda, numunelerin üretiminde kullanılan uçucu kül Soma Termik Santrali uçucu külü olup, karışımlarda, alkali aktifleştirici olarak; sodyum silikat solüsyonu (SS) ve sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Hazırlanan harçlar, 280 mm x 70 mm x 70 mm'lik çelik kalıplarda ve vibrasyon yöntemiyle şekillendirilmiştir. Ardından numuneler 24 saat süre ile 75 °C'de laboratuvar tipi etüvde termal olarak kurlenmiştir. Sonuç olarak, standart bünyeye kıyasla kuvars ve metakaolen içeren numunelerde yoğunluklarda artış tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak toplam porozite değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. Eğme ve basma mukavemet değerlerinde de standart bünyeye kıyasla artış olmuştur.

Anahtar Kelimeler

“Kuvars, Metakaolen, jeopolimerizasyon, mikroyapı”

Abstract

In this study, it was investigated that the effect of quartz and metakaolinite on microstructural properties of geopolymer materials. Fly ash (Soma Thermal power plant, Manisa), sodium silicate (SS) and sodium hydroxide were used for the production of samples. The prepared mortars were formed by vibration method in steel molds of 280 mm x 70 mm x 70 mm. After that, the samples were thermally cured at 75 ° C for 24 hours. As a result, there was an increase in the density of the samples containing quartz and metakaolinite compared to the standard sample. Accordingly, a decrease in total porosity values was determined. The bending and compression strength values also increased compared to the standard sample.

Key Words

“Quartz, metakaolinite, geopolymerization, microstructure”

1. GİRİŞ

Uçucu kül ve metakaolen gibi inorganik malzemelerin sodyum silikat (Na_2SiO_3), sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) çözeltilerinin karışımından elde edilen malzemelere jeopolimer denir. Yüksek oranda silika (SiO_2), alumina (Al_2O_3) ve kalsiyum oksit (CaO) içeren uçucu kül, termik santrallerdeki kömürün yanması sonucu baca atığı olarak elde edilir. Silika ve alüminanın alkali çözeltiler ile tepkimeye girmesi neticesinde (jeopolimerizasyon) jeopolimer malzeme üretimi sağlanır. Jeopolimerizasyon işleminden sonra kalıp içerisinde şekillendirilmiş harca yaklaşık 40 ile 100°C arasında, 2 ila 72 saat süre ile termal kür işlemi uygulanmaktadır. Son zamanlarda jeopolimer malzemelerin özelliklerinin geliştirilmesi amacı ile mevcut kompozisyonlara alternatif katkı malzemelerinin ilavesi, farklı alkalilerin kullanımı ve sinterlenme işlemi gibi birçok çalışma yapılmıştır (Davidovits, (1991), Duxson ve arkadaşları (2007), Palomo ve arkadaşları (1999), Li ve arkadaşları (2005), Swanepoel ve arkadaşları (2002), Koç ve Zeybek (2014).

Yip ve arkadaşları (2008) tarafından yapılan çalışmalarında kalsiyum içeren minerallerin kullanımı ile jeopolimer malzemelerin özellikleri yüksek oranda artış göstermiştir. Jaarsveld ve arkadaşları (1999) ile Zhaohui ve Yunping (2001) çalışmalarında jeopolimerlerin kısa sürede dayanım kazanmaları, dış etkilere dayanıklılıkları, düşük ısı iletkenlikleri ve yüksek hacim stabilitesine sahip olmalarını önemli avantajları arasında göstermişlerdir. Cioffi ve arkadaşları (2003) jeopolimerlerin zararlı atık stabilizasyonunda da başarıyla kullanılabileceğini anlatmışlardır. Topçu ve Canbaz (2008) ile Topçu ve Toprak (2008) yaptıkları çalışmalarda silis ve alüminalı endüstriyel atıklar ve alkali aktivasyonu ile üretilen harçların, çimento harçlarına göre daha hafif ve dayanıklı olduklarını göstermişlerdir.

Literatür araştırmalarından elde edilen bilgiler doğrultusunda birçok çalışmada mikroyapısal özellikler üzerinde geniş çaplı olarak bahsedilmediği tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmada kuvars ve metakaolenin jeopolimer malzemeler üzerine hem mekanik hemde mikroyapısal özellikleri araştırılmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Jeopolimer malzeme eldesinde kullanılan uçucu kül Soma termik santralinden temin edilmiştir. Metakaolen, Kaolin Endüstriyel Mineraller San. ve Tic. A.Ş. den sağlanmıştır. Uçucu kül, metakaolen, NaOH ve sodyum silikat belirli oranlarda karıştırılarak numuneler hazırlanmıştır (D1, D2 ve D3). Standart bünye uçucu kül, NaOH , sodyum silikat ve artan oranlarda kuvars içermektedir. Yapılan bu çalışmada su ilavesi işlenebilirliği artırmak amacı ile kullanılmıştır. Hazırlanan harçlar 280 mm x 70 mm x 70 mm'lik çelik kalıplarda ve vibrasyon yöntemiyle şekillendirilmiştir. Ardından numuneler 24 saat süre ile 75 °C'de laboratuvar tipi etüvde termal olarak kürlenmiştir. Elde edilen numunelerin fiziksel ve mikroyapısal özellikleri incelenmiştir. Numunelerin eğme ve basma dayanımları, Kırıkkale Üniversitesi Makina Mühendisliği laboratuvarlarında Instron 5900 marka mukavemet cihazı ile yapılmıştır. Hazırlanan numunelerin Rigaku Rint marka XRD cihazı kullanarak x ışını difraksiyon analizleri saniyede 0.02° hızda, 5° ile 55° desen aralığında çekilmiştir (Seramik araştırma Merkezi, Eskişehir). Taramalı elektron mikroskobu (Quanta 450 field emission) kullanarak yapılan mikroyapı analizleride Bülent Ecevit Üniversitesi Araştırma Merkezinde yapılmıştır. Numunelerin teorik yoğunlukları Kırıkkale Üniversitesi ısı laboratuvarındaki Quantachrome Ultra Pycnometer marka piknometre ile ölçülmüştür. Su emme ve bulk yoğunluklar arşimet yöntemi kullanarak tespit edilmiştir.

2.1. Hammadde kimyasal analizleri ve fiziksel özellikler

Jeopolimer eldesinde kullanılan uçucu kül, metakaolen ve kuvars hammaddelerine ait kimyasal analizler Tablo 1 de verilmiştir. Uçucu kül fiziksel özellikleri Tablo 2 de verilmiştir. Tablo 1 incelendiğinde Soma termik santralinden temin edilen uçucu külün yüksek oranda CaO , Al_2O_3 ve SiO_2 içerdiği tespit edilmiştir. Kaolin A.Ş. firmasından temin edilen Metakaolen hammaddesinde yüksek oranda Al_2O_3 ve SiO_2 içerdiği tespit edilmiştir. Kuvarsın yüksek oranda saflığı sahip olduğu görülmektedir.

Tablo 1. Hammadde kimyasal analizleri

	Al_2O_3	SiO_2	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	LOI	SO_3	MgO	P_2O_5	Others
Uçucu Kül	22.8	34.9	0.39	1.2	5.34	27.3	0.64	3.0	3.4	1.75	0.1	-
Metakaolen	40.23	56.17	0.24	0.51	0.85	0.19	0.55	1.1	-	0.16		2.9
Kuvars	0.73	97.6	0.01	-	0.18	0.10	0.03	0.4	-	-		

Tablo 2. Physical Properties of fly ash

	Tane boyutu (d_{50}) (μm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Spesifik yüzey alanı (m^2/g)	pH
Uçucu Kül	70	2.04	0.200	11.9
Sodyum silikat		1.42		12.5

2.2. Teknolojik özellikler

Numunelere ait su emme, eğme ve basma mukavemetleri, gözeneklilik ve yığın yoğunlukları Tablo 3 sunulmuştur. Teknolojik özellikler incelendiğinde artan oranlarda kuvar ilavesi ile numunelerin yığı yoğunlukları artmıştır. Yığın yoğunluklarının artması sonucunda da su emme değerleri azalmıştır. Bu duruma paralel olarak toplam porozite değerleride azalmıştır. Kuvars ilavesi ile beraber eğme ve basma mukavemetleri standart bünyeye kıyasla artmıştır. Yalnız D3 numunesinin eğme ve basma mukavemet değerleri standart bünyeden yüksek olmasına rağmen D1 ve D2 numunesine kıyasla düşmüştür. Bu durum yüksek oranda kuvars ilavesinin jeopolimerleşme reaksiyonları üzerinde D1 ve D2 bünyesine nazaran olumsuz yönde etki yaptığını düşündürmektedir. Şekil 1 de XRD analizleride bu durumu desteklemektedir. D3 numunesine ait XRD grafiğinde jeopolimerleşme neticesinde ortaya çıkan hidrosodalit ve polisilat amorf yapı net şekilde görülememektedir. Bu da yüksek oranda kuvars ilavesinin jeopolimerleşme üzerine olumsuz etki yaptığını desteklemektedir.

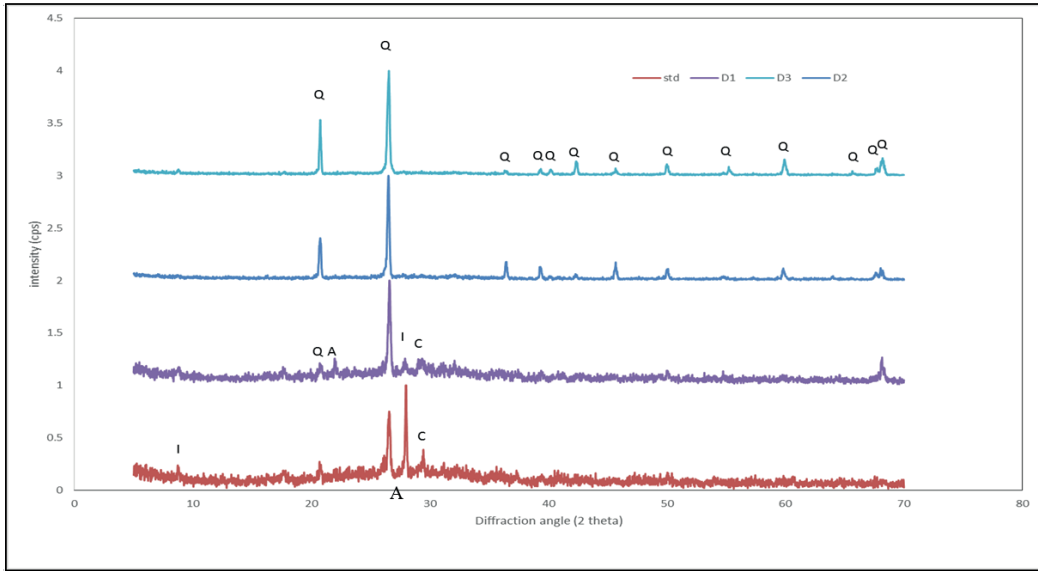
Numune	Yığın yoğunluğu (gr/cm^3)	Su emme (%)	Eğme dayanımı (Mpa)	Basma dayanımı (Mpa)	Kapalı porozite (%)	Açık porozite (%)	Toplam Porozite (%)
STD	1.27	31.89	2.134	11.06	6.47	40.55	47.02
D1	1.37	24.57	3.430	15.54	3.49	33.76	37.25
D2	1.53	18.46	4.400	17.70	8.05	28.39	36.44
D3	1.62	17.20	2.686	14.86	9.47	27.97	37.45

2.3. Mikroyapı özellikleri

2.3.1. XRD analizi

Standart, D1, D2 ve D3 numunelerine ait X ışınları difraksiyon analizi sonucu Şekil 1 de verilmiştir. Grafik incelendiğinde jeopolimerleşme reaksiyonu neticesinde bütün bünyelerde kuvars fazının yanında reaksiyonlar sonucunda oluşmuş hidrate kalsiyum silikat ve hidroksi alüminyum silikat (feldispatoit) fazları tespit edilmiştir.

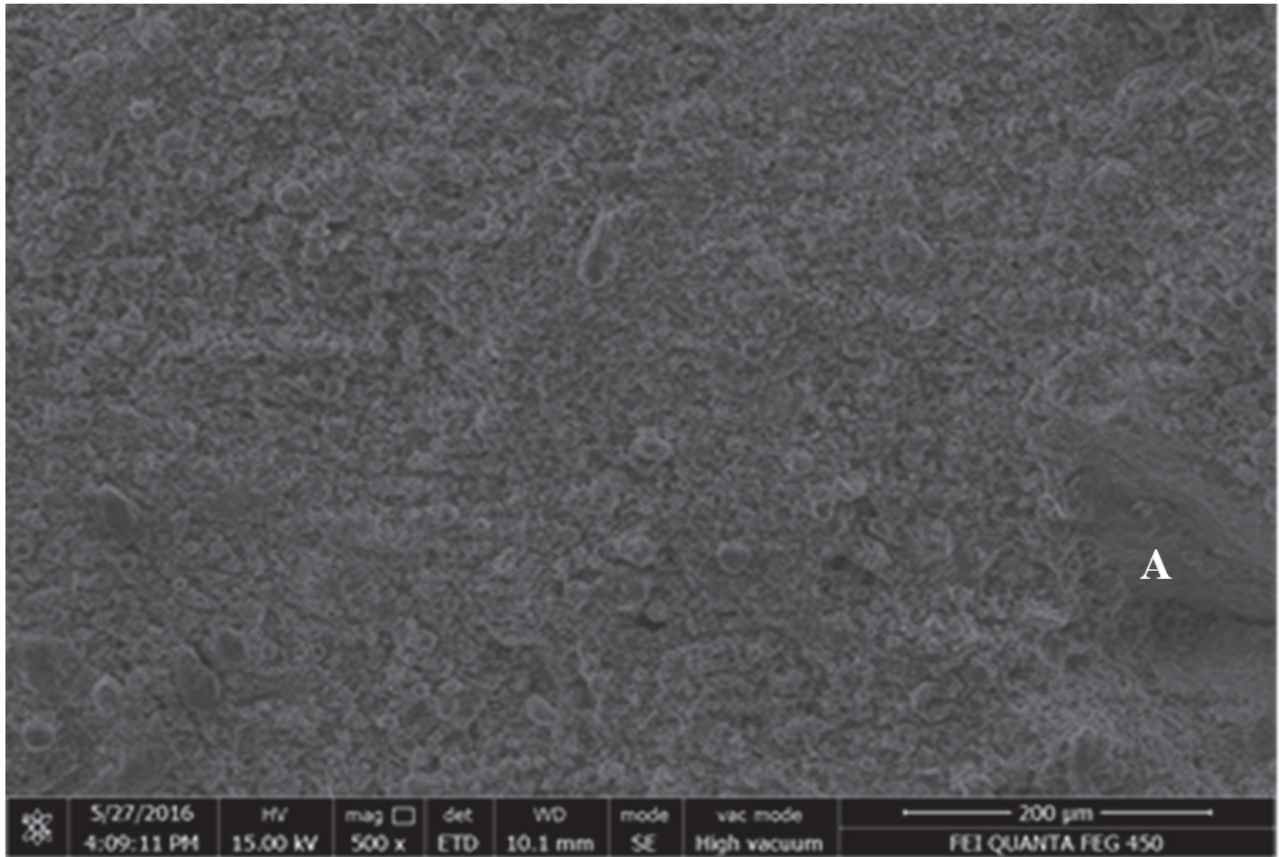
Xu ve arkadaları (2000) nın yaptıkları çalışmada gösterdikleri gibi jeopolimerizasyon bir ekzotermik kimyasal prosesdir ve yüksek alkali ortamda moleküllerin çözünme, taşınma, yönelme ve polikondensasyon hareketlerini kapsar. Jeopolimerleşme ısı işlem görmüş kil (metakaolen) içinde bulunan alüminatlar ile silikatların oksijen atomu elektronlarını paylaşması ile kovalent bağlı bileşik oluşturması sentezine dayanmaktadır. Jeopolimer oluşumunda kütleme sıcaklıklarında kaolin, alkali NaOH (sodyum hidroksit) ile reaksiyona girerek polikondensasyona uğrar, oluşan ürün tektoalüminosilikat (feldispatoit) ve hidroksisodalittir. Hidrosodalit ve polisilatlar heksagonal 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 heksagonal moleküler bağ yapıda olan alüminosilikat jeopolimerdir. Hidrosodalit ve polisilatların oluşumu neticesinde görülen amorf yapı Şekil 1 de STD ve D1 numunesinde net bir şekilde tespit edilmiştir.



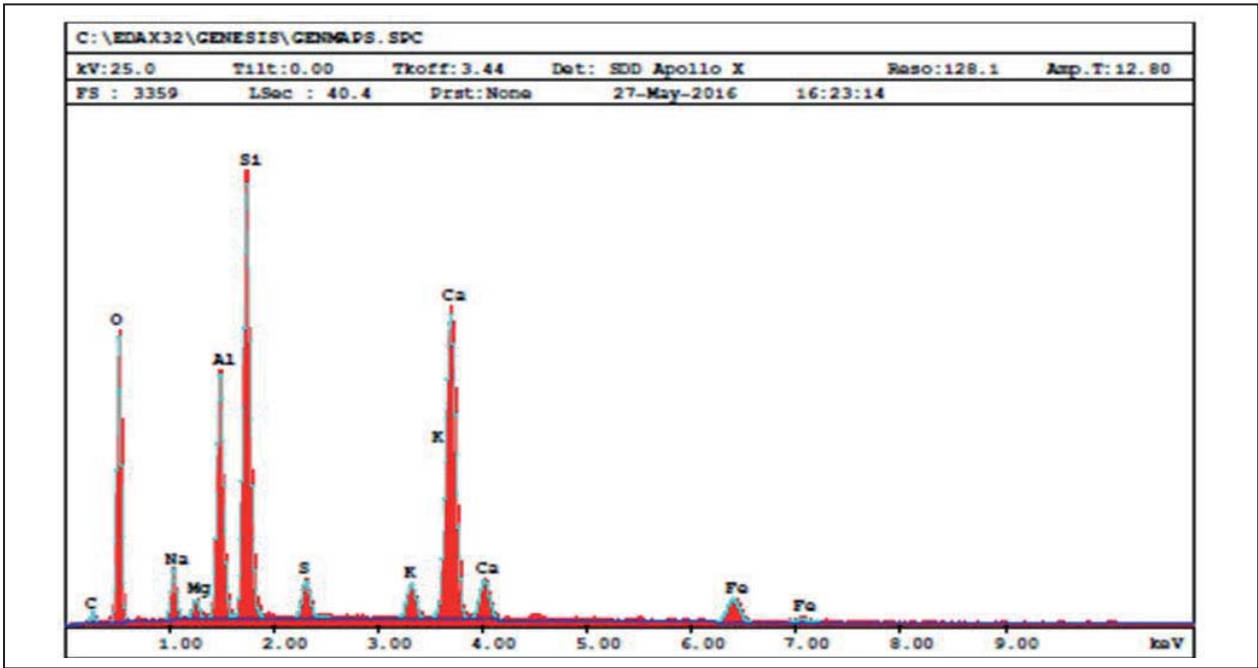
Şekil.1. Numunelere ait X-ışınları difraksiyon paterni; Q: kuvars, C: hidrate kalsiyum silikat, I: hidroksi Alüminyum silikat, A: Amorf faz

2.3.2. SEM-EDX analizi

Numunelere ait taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Şekil 2, Şekil 4, Şekil 6 ve Şekil 8 de sunulmuştur. EDX analizleri sonuçları da Şekil 3, Şekil 5, Şekil 7 ve Şekil 9 da verilmiştir. STD bünyeye ait SEM ve EDX görüntüleri incelendiğinde; jeopolimer yapı hem homojen hemde yoğun bir yapı oluşturmuştur. XRD analizinde açıklandığı üzere hidrosodalit ve polisialat hegzagonal üç boyutlu molekül dizilimlerinin hidrotermal polikondensasyonu sonucunda içindeki suyu hem kimyasal hem de fiziksel yollarla vererek oluşturduğu amorf (A) üç boyutlu hegzagonal moleküler alumino silikat jeopolimer bağ yapısı görülmektedir. EDX analizi sonucuna göre Std bünyesi ana jeopolimer ağ yapısını oluşturan SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O ve Fe_2O_3 içermektedir.

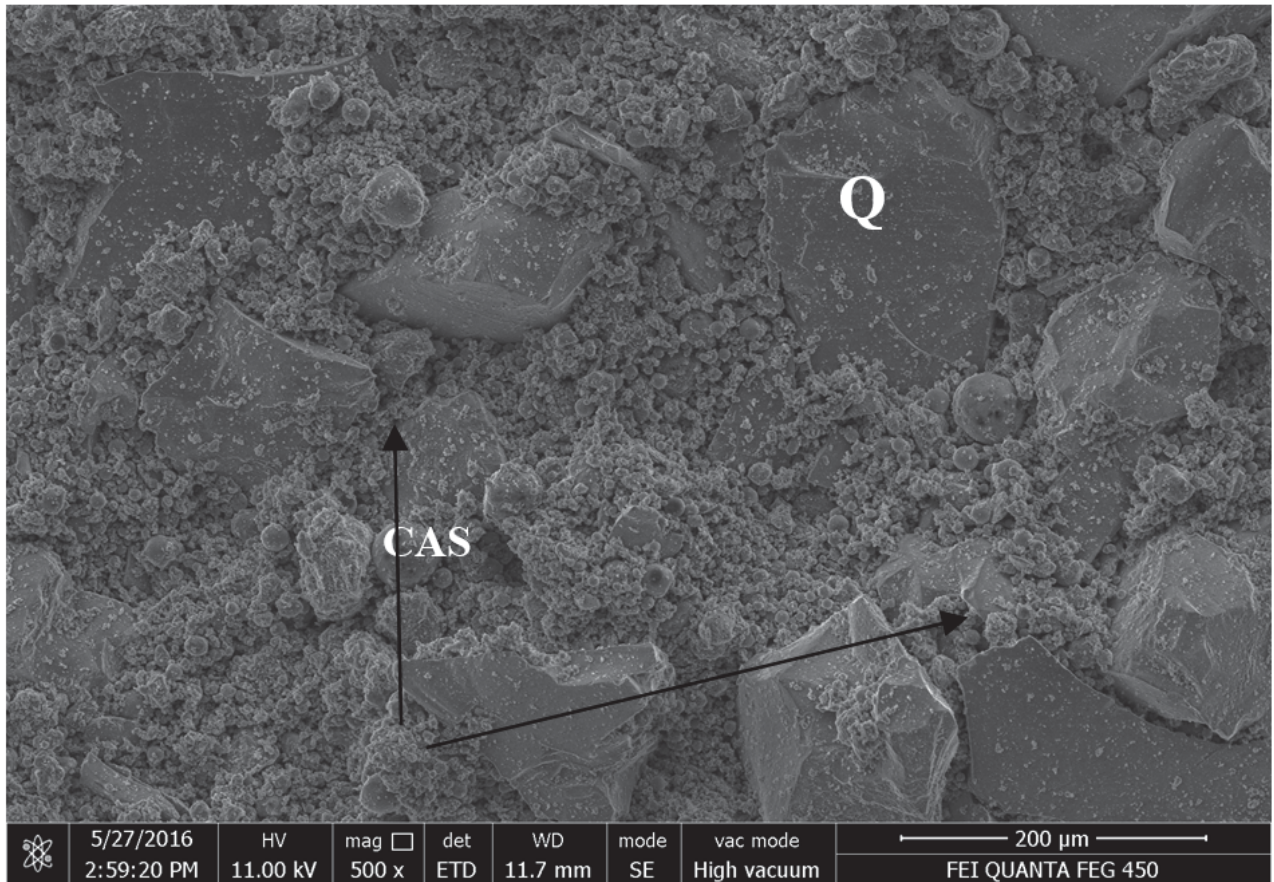


Şekil 2. STD numunesine ait mikroyapı görüntüsü, A: jeopolimerik amorf yapı

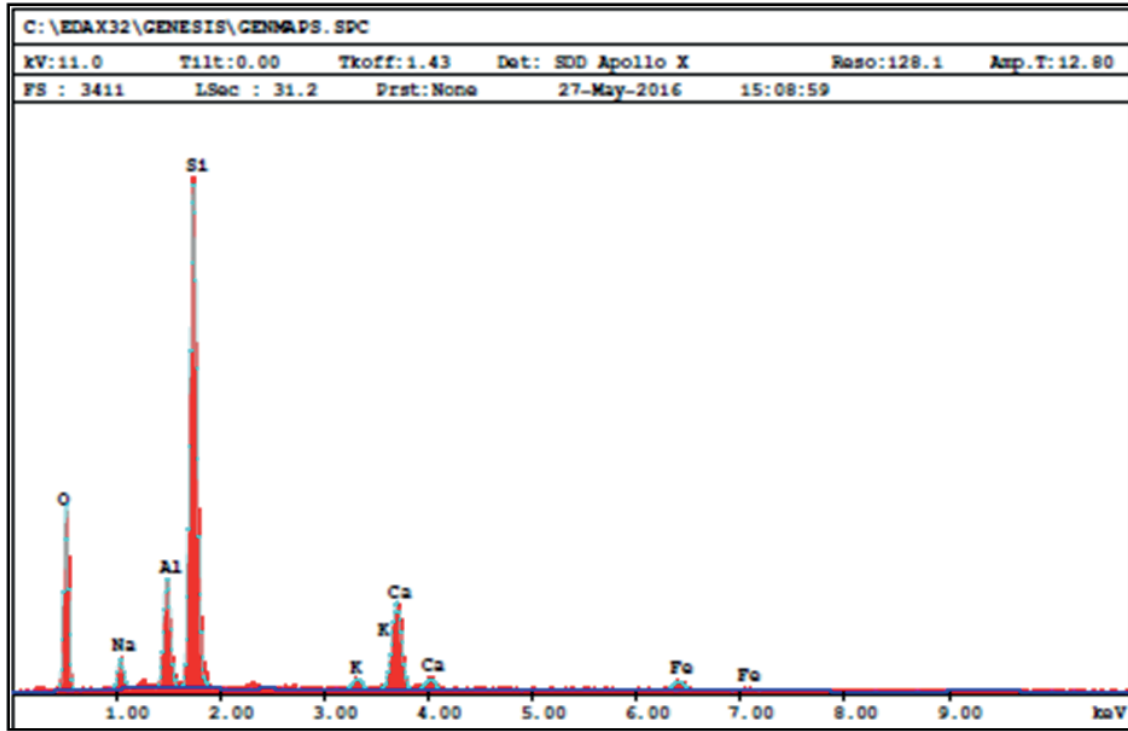


Şekil 3. STD numunesine ait EDX analizi sonucu

D1 numunesine ait SEM ve EDX analizleri incelendiğinde yoğun ve homojen Si-Al amorf jeopolimerik makriks yapı içerisinde gömülü olarak kuvars taneleri ve ayrıca kullanılan uçucu kül den yüksek oranda gelen CaO in oluşturduğu hidrate kalsiyum alumina silikat fazları görülmektedir. . EDX analizi sonucuna göre D1 bünyesinde ana jeopolimer ağ yapısını oluşturan SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O ve Fe_2O_3 içermektedir

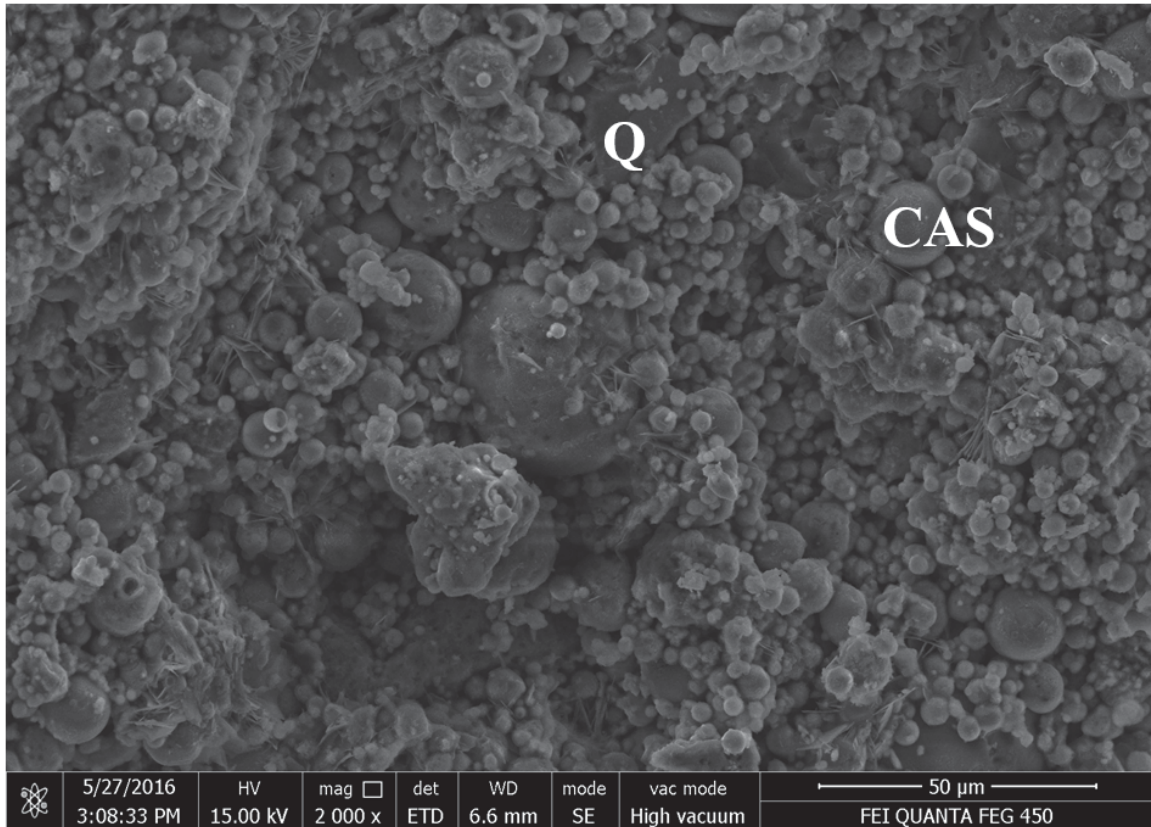


Şekil 4. D1 numunesine ait mikroyapı görüntüsü, Q: kuvars, CAS: hidrate kalsiyum alumina silikat

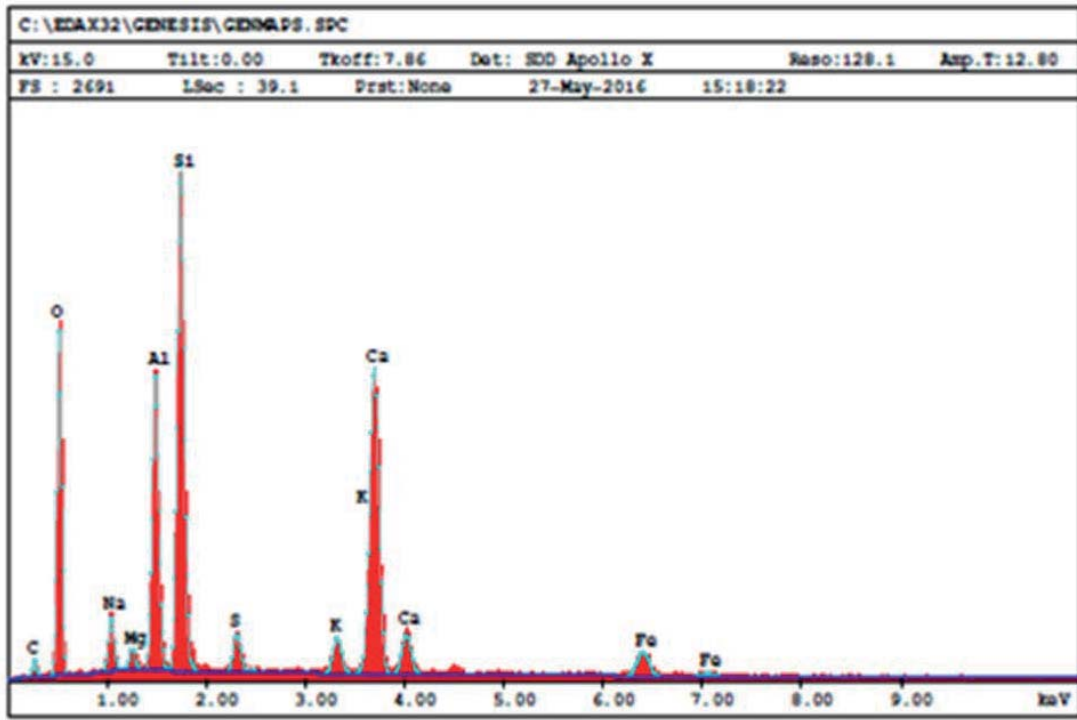


Şekil 5. D1 numunesine ait EDX analizi sonucu

Şekil 6 ve Şekil 7 de D2 numunesine ait SEM ve EDX analizleri incelendiğinde D1 numunesinde tespit edildiği gibi yoğun ve homojen Si-Al amorf jeopolimerik makriks yapı içerisinde gömülü olarak kuvars taneleri ve ayrıca kullanılan uçucu kül den yüksek oranda gelen CaO in oluşturduğu hidrate kalsiyum alumina silikat fazları görülmektedir. EDX analizi sonucuna göre D2 bünyesi de ana jeopolimer ağ yapısını oluşturan SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O ve Fe_2O_3 içermektedir.

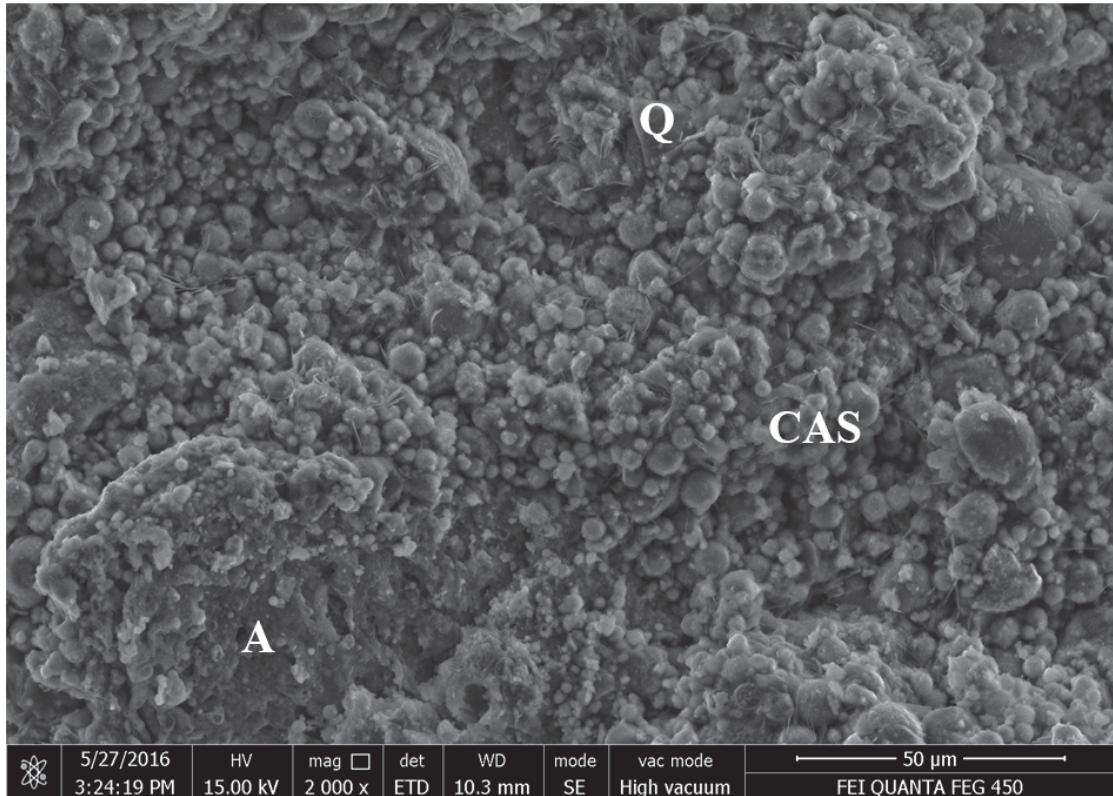


Şekil 6. D2 numunesine ait mikroyapı görüntüsü, Q: kuvars, CAS: hidrate kalsiyum alumina silikat

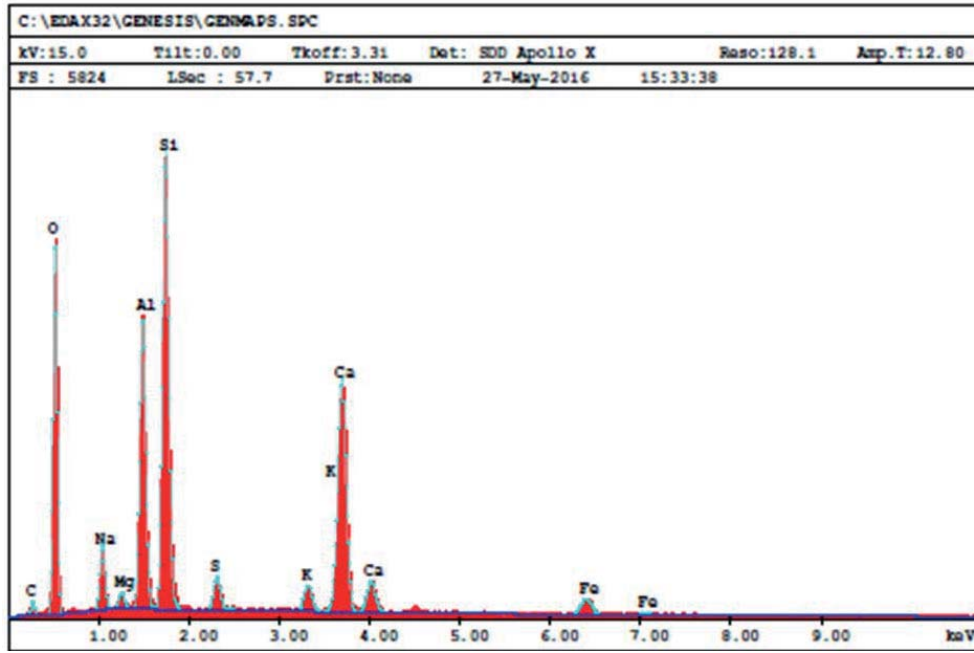


Şekil 7. D2 numunesine ait EDX analizi sonucu

Şekil 8 ve Şekil 9 da D3 numunesine ait SEM ve EDX analizleri incelendiğinde D1 ve D2 numunelerinde tespit edildiği gibi yoğun ve homojen Si-Al amorf jeopolimerik makriks yapı içerisinde gömülü olarak kuvars taneleri ve ayrıca kullanılan uçucu kül den yüksek oranda gelen CaO in oluşturduğu hidrate kalsiyum alumina silikat fazları bu bünyede de tespit edilmiştir. EDX analizi sonucuna göre D3 bünyesi de ana jeopolimer ağ yapısını oluşturan SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O ve Fe_2O_3 içermektedir.



Şekil 8. D3 numunesine ait mikroyapı görüntüsü, A:jeopolimerik amorf yapı, CAS: hidrate kalsiyum alumina silikat, Q: kuvars



Şekil 9. D3 numunesine ait EDX analizi sonucu

3. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kuvars ve metakaolen ilavesinin jeopolimerlerin özellikleri üzerine etksi araştırılmıştır. Malzemelerin açık, kapalı ve toplam gözenekliliği, su emmesi, görünür yoğunluğu, eğme ve basma dayanımları ve faz oluşumları belirlenmiştir.

Hazırlanan jeopolimer malzemelere kuvars ve metakaolen ilavesi ile gözeneklilik değerlerinde azalma ve buna bağlı olarakta yığın yoğunluklarında artış tespit edilmiştir. Kuvars miktarındaki artış ile gözeneklilik ve su emme değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Yığın yoğunluğunda ki artışa bağlı olarakta eğme ve basma mukavmetleri standart bünyeye kıyasla artmıştır. Faz analizleri sonucunda da hidrosodalit ve polisilatların oluşumu neticesinde amorf üç boyutlu hegzagonal moleküler bağ yapıda olan alumino silikat jeopolimer yapılar tespit edilmiştir. Uçucu külden gelen yüksek orandaki CaO jeoplimer reaksiyonları esnasında hidrate kasliyum alumina silikat fazlarını oluşturmuştur. Sonuç olarak bu çalışma göstermiştir ki kuvars ve metakolen ilavesi jeoplimer oluşum rekasiyonlarına ve nihai ürünün teknolojik özelliklerine önemli derecede katkı sağlamıştır.

4. KAYNAKLAR

Cioffi, R., Maffucci, L., Santoro, L., (2003). Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue”, Resources Conservation and Recycling, Vol. 40, pp. 27-38

Davidovits, J., (1991). Geopolymers – inorganic polymeric new materials, J Therm Anal 37, 1633–1656

Duxson, P, Provis, JL, Lukey, G.C., Van Deventer, J.S.J., (2007). The role of inorganic polymer technology in the development of ‘Green concrete, Cement Concrete Research, 37(12), 1590–1597

Jaarsveld, J.G.S., Deventer, J.S.J., (1999). Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash based geopolymers, Indian Engineering of Chemistry Research, Vol. 38, No.10 pp. 3932-3941

Koç, M., Zeybek, M.S., (2014). Kalsit ilaveli jeopolimer malzemeleri sinterlemenin gözenekliliğe etkileri, C.B.Ü. Fen Bilimleri Dergisi, 10.1, 25– 31

Li, Z., Zhang, Y., Zhou, X., (2005). Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion, Journal of Materials in Civil Engineering,17,624-631,

Palomo, A, Grutzeck, M.W., Blanco, M.T., (1999). Alkali-activated fly ashes, a cement for the future, Cement and Concrete Research, 29:1323–1329,

Swanepoel, J.C., Strydom, C.A., (2002). Utilisation of fly ash in a geopolymeric material, *Applied Geochemistry*, 17, 1143-1148

Topçu, İ.B., Canbaz, M., (2008). Alkali aktive edilmiş yüksek fırın cürufu harçlarda donma çözülme, *ESOGÜ Müh-Mim Fak. Dergisi*, Cilt 21, No. 2, ss. 1-16

Topçu, İ.B., Toprak, U., (2008). Alkalilerle Aktive Edilen Uçucu Külle Hafif Tuğla Üretimi, 4. Ulusal Yapı Malzemesi Kongresi ve Sergisi, 12-14 Kasım 2008, İstanbul, Türkiye, ss. 38-45.

Xu, H., Van Deventer, J.S.J., (2000). The geopolymerisation of aluminosilicate minerals, *Int. J. Miner. Process.* 59, 247-266

Yip, C. K., Provis, J. L., Lukey, G. C., Van Deventer, J.S.J., (2008). Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers, *Cement & Concrete Composites* 30, 979-985

Zhaohui, X., Yunping, X., (2001). Hardening mechanisms of an alkaline activated class F fly ash, *Cement and Concrete Research*, Vol. 31, pp. 1245-1249