

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ZEOLİT BAZLI GEOPOLİMERLERİN ÖZELLİKLERİ

DİDEM GÜNGÖR

TEZ DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ SEVGİ ÖZEN KARSLI
TEZ JÜRİLERİ
DOÇ. DR. RAİF KANDEMİR
DR. ÖĞR. ÜYESİ HAMDİ ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

RİZE-2019

Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOĞAL ZEOLİT BAZLI GEOPOLİMERLERİN ÖZELLİKLERİ

Dr. Öğr. Üyesi Sevgi ÖZEN KARSLI danışmanlığında, Didem GÜNGÖR tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararıyla oluşturulan jüri tarafından 29/04/2019 tarihinde Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvanı Adı Soyadı

Başkan : Dr. Öğr. Üyesi Sevgi ÖZEN KARSLI
Üye : Doç. Dr. Raif KANDEMİR
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Hamdi ÖZTÜRK

İmzası

J. Özen
R. Kandemir
H. Öztürk


Doç. Dr. Ferhat KALAYCI
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Öncelikle Lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübeleriyle daima yol gösterici ve öğretici olan, yüksek lisans öğrenimine teşvik eden Karadeniz Teknik Üniversitesi, bitirme tezi Danışmanım (Emekli) Prof. Dr. M. Burhan SADIKLAR' a sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Yüksek Lisans Tez çalışmasının her aşamasında bana yardımcı olan, tecrübelerini paylaşan, güler yüzü ve ilgisiyle ilham yaratan, tezin tamamlanma süresi boyunca her türlü fedakârlığı gösteren ve üzerimde büyük emeği olan Danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Sevgi ÖZEN KARSLI' ya en içten dileklerimle teşekkür ederim. Tez çalışmalarımda gösterdikleri ilgi ve destekleri için Doç. Dr. Raif KANDEMİR, Doç. Dr. Gökhan GÖRHAN ve Dr. Öğr. Üyesi Hamdi ÖZTÜRK' e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilimsel ve teknik olarak katkılarını sunan Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri, Doç. Dr. Ayberk KAYA ve Doç. Dr. İlker USTABAŞ' a, Yük. İnş. Müh. Vahiddin Alperen BAKI' ye içtenlikle teşekkür ederim. Arazi ve laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan ve her türlü desteğini esirgemeyen Yük. Jeo. Müh. Fatih KÖROĞLU' na, Jeo. Müh. Mehdi İLHAN' a ve Jeo. Müh. Emrah YILDIZ' a teşekkür ederim. Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi laboratuvar çalışanı Uzman Murat ŞİRİN' e sabrı ve ilgisi için teşekkür ederim. Ayrıca, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyeleri, Prof. Dr. Orhan KARSLI, Doç. Dr. Raif KANDEMİR ve Dr. Öğr. Üyesi Yılmaz DEMİR' e her daim öğretici ve yol gösterici oldukları için teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bütün hayatım boyunca benden desteklerini esirgemeyen aileme, sevdiklerime gönülden sevgilerimi sunar, bu çalışmanın ülkemize yararlı olmasını dilerim.

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi TÜBİTAK tarafından 215M787 nolu proje ile desteklenmiştir.

Didem GÜNGÖR

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan ‘‘Doğal zeolit bazlı geopolimerlerin özellikleri’’ başlıklı bu tezin, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. 20/05/2019


Didem GÜNGÖR

***Uyarı:** Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.*

ÖZET

DOĞAL ZEOLİT BAZLI GEOPOLİMERLERİN ÖZELLİKLERİ

Didem GÜNGÖR

**Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi
Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Sevgi ÖZEN KARSLI**

Bu tez çalışmasında geopolimer üretimi için klinoptilolit, mordenit ve analsim hammadde olarak kullanılmıştır. Alkali solüsyon olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikat (Na_2SiO_3) kullanılmıştır. Hammaddelerin bütünsel karakterizasyonlarının ardından geopolimerik reaksiyonun derecesini tespit etmek amacıyla basınç dayanım analizi yapılmıştır. Bu analizi takiben sertleşmiş geopolimerlerin mikro yapıları ve oluşan fazlar XRD, SEM/EDX analizleri ile tespit edilmiştir. Sonuç olarak klinoptilolit içeren tüf yüksek miktarda zeolit içeriği, yüksek Blaine inceliği ve yüksek BET yüzey alanı ile tanımlanmaktadır. Klinoptilolit (CLI), mordenit (MOR) ve analsim (ANA) esaslı geopolimerlerin kür sürelerindeki artış ile görünen porozitelerinde ve su emme oranlarında azalma saptanmıştır. Birim hacim ağırlıklarında ise önce artış ardından azalma tespit edilmiştir. Zeolit esaslı geopolimerlerin görünür yoğunluk oranları ise düzensiz bir gelişim göstermektedir. Malzemelerin basınç dayanım değerleri kıyaslandığında ise klinoptilolit esaslı geopolimerin bütün kür süreleri için en yüksek dayanım değerine ulaştığı, mordenit esaslı geopolimerin 7 günlük basınç dayanım değerinin analsim esaslı geopolimerden fazla olduğu, 28 ve 56 günlük basınç dayanım değerlerinin ise analsim esaslı geopolimerden düşük olduğu görülmüştür. Sertleşmiş geopolimerlerin XRD analizlerine göre smektit, klinoptilolit, mordenit ve analsim piklerinde reaksiyona katılmalarından kaynaklı azalmalar olduğu saptanmıştır. SEM/EDX analizine göre basınç dayanım analizini destekleyen kompakt bir mikro yapıya sahip olan CLI ve derin çatlaklar içeren MOR örneği tespit edilmiştir. Geopolimerlerin mekanik gelişimleri ile paralellik gösteren Si/Al değerleri ise büyükten küçüğe doğru CLI, ANA ve MOR şeklindedir. CLI, MOR ve ANA örneklerindeki geopolimerik jelin varlığı XRD ve SEM analizleri ile belirlenmiştir.

2019, 72 sayfa

Anahtar Kelimeler: Klinoptilolit, Mordenit, Analsim, Geopolimer, Basınç Dayanım

ABSTRACT

PROPERTIES OF NATURAL ZEOLITE BASED GEOPOLYMERS

Didem GÜNGÖR

**Recep Tayyip Erdoğan University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Geology Engineering
Master Thesis
Supervisor: Asst. Prof. Dr. Sevgi ÖZEN KARSLI**

In this thesis, clinoptilolite, mordenite and analcime were used as raw materials for geopolymer production. Sodium hydroxide (NaOH) and sodium silicate (Na_2SiO_3) were used as an alkali solution. After throughout characterisation of the raw materials, compressive strength analysis were performed to determine the degree of geopolymeric reaction. Later, microstructure of hardened geopolymers and newly formed phased were determined by XRD, SEM/EDX analysis. As a result, clinoptilolite bearing tuff is characterized by high amounts of zeolite, high Blaine fineness and high BET surface area. When curing time of clinoptilolite (CLI), mordenite (MOR) and analcime-based (ANA) geopolymers increased, their apparent porosity and water absorption rates decreased. For bulk density, first increase then decrease were determined. The apparent density ratios of zeolite-based geopolymers, on the other hand, show an irregular development. When the compressive strength values of the materials were compared, it was found that the clinoptilolite based geopolymers had the highest compressive strength for all curing times. 7 day compressive strength of mordenite-based geopolymer was higher than analcime-based geopolymer, 28 and 56 days compressive strength of mordenite-based geopolymer, however, were lower than analcime-based geopolymer. According to XRD analysis of hardened geopolymers, reduction in smectite, clinoptilolite, mordenite and analcime peaks due to participation in the reaction were found. According to SEM/EDX analysis, CLI with a compact microstructure that supports compressive strength analysis and MOR with deep cracks were detected. The Si/Al values from highest to lowest, which supports mechanical development of geopolymers, are CLI, ANA, MOR. The presence of geopolymeric gel in CLI, MOR and ANA based geopolymers was determined by XRD and SEM analysis.

2019, 72 pages

Keywords: Clinoptilolite, Mordenite, Analcim, Geopolymer, Compressive Strength

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
TABLolar DİZİNİ.....	IX
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş	1
1.2. Çalışmanın Amacı.....	2
1.3. Yapı Malzemelerinin Tarihsel Gelişimi	3
1.4. Geopolimerler ve Genel Özellikleri.....	5
1.4.1. Geopolimerlerin Kimyasal Özellikleri.....	6
1.4.2. Geopolimer Hammaddesi	8
1.4.3. Geopolimerleşme ve Etki Eden Faktörler.....	9
1.4.3.1. Alkali Aktivatörler	10
1.4.3.2. Aktivatör Konsantrasyonu	11
1.4.3.3. Kür Sıcaklığı ve Kür Süresi	11
1.4.3.4. Si/Al Oranı	12
1.4.4. Geopolimerlerin Kullanım Alanları	13
1.5. Doğal Zeolitler.....	14
1.5.1. Zeolitlerin Kristal Yapıları ve Kimyasal/Mineralojik Özellikleri	14
1.5.2. Zeolitlerin Kullanım Alanları	16
1.5.3. Dünya Zeolit Rezervi	17
1.5.4. Doğal Zeolit'in Türkiye'deki Yeri	18
1.6. Literatür Özeti	19
1.7. Çalışma Alanının Jeolojisi	21
1.7.1. Gördes Bölgesinin Jeolojisi	21
1.7.2. Foça Bölgesinin Jeolojisi	23
1.7.3. Küçükkuyu Bölgesinin Jeolojisi	25

2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	27
2.1.	Giriş.....	27
2.2.	Kullanılan Malzemeler	27
2.2.1.	Aktivatör	27
2.2.2.	Su	27
2.3.	Zeolit İçeren Tüfler	28
2.3.1.	Zeolit İçeren Tüflerin Kimyasal Karakterizasyonu	28
2.3.2.	Zeolit İçeren Tüflerin Petrografik/Mineralojik Karakterizasyonu	28
2.3.3.	Zeolit İçeren Tüflerin Fiziksel Karakterizasyonu	29
2.4.	DeneySEL Yöntemler	30
2.4.1.	Basınç Dayanım Analizi	30
2.4.2.	Geopolimer Numunelerinin Hazırlanması.....	30
2.4.3.	Sertleşmiş Geopolimer Malzeme Testi.....	33
2.5.	Geopolimer Malzemenin Mikro Yapısal Özellikleri	34
2.5.1.	Geopolimer Malzemenin XRD Analizi	34
2.5.2.	Geopolimer Malzemenin SEM Analizi	34
3.	BULGULAR.....	35
3.1.	Zeolit İçeren Tüflerin Karakterizasyonu.....	35
3.1.1.	Zeolit İçeren Tüflerin Petrografik/Mineralojik Karakterizasyonu.....	35
3.1.2.	Zeolit İçeren Tüflerin Kimyasal/Fiziksel Karakterizasyonu	40
3.1.3.	Zeolit İçeren Tüflerin Mikro Yapısal Özellikleri	43
3.1.3.1.	Zeolit İçeren Tüflerin XRD Analizi.....	43
3.1.3.2.	Zeolit İçeren Tüflerin SEM Analizi.....	45
3.2.	Geopolimerik Reaksiyonun Tespiti	48
3.2.1.	Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin Fiziksel Özellikleri.....	48
3.2.2.	Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin Mekanik Özellikleri	52
3.3.	Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin Mikro Yapısal Özellikleri	55
3.3.1.	Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin XRD Analizi	55
3.3.2.	Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin SEM ve EDX Analizi	58
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR.....	62
5.	ÖNERİLER	65
	KAYNAKLAR	66
	ÖZGEÇMİŞ	72

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Sialat molekülünü içeren geopolimer yapısı	7
Şekil 2.	Geopolimer yapısı monomerleri.....	8
Şekil 3.	Geopolimerizasyon şeması	9
Şekil 4.	Temel geopolimer birimleri	13
Şekil 5.	Zeolitlerin birincil yapı üniteleri	15
Şekil 6.	Çalışma alanının yer bulduru haritası	21
Şekil 7.	Gördes bölgesinin basitleştirilmiş jeolojik haritası	23
Şekil 8.	Foça bölgesinin basitleştirilmiş jeolojik haritası	25
Şekil 9.	Küçükkuyu bölgesinin basitleştirilmiş jeoloji haritası	26
Şekil 10.	Sodyum hidroksit pelletleriyle hazırlanmış NaOH (12 M) çözeltisi.....	30
Şekil 11.	Sodyum silikat (Na_2SiO_3)	31
Şekil 12.	Geopolimer malzemenin Hobart mikser ile hazırlanma aşaması.....	31
Şekil 13.	Hazırlanan geopolimer malzemenin kalıplara dökülmesi	32
Şekil 14.	Geopolimer numune örnekleri.....	32
Şekil 15.	10 kN kapasiteli Utest çekme-basma cihazı.....	33
Şekil 16.	CLI örneğinin ince kesit görüntüsü	36
Şekil 17.	MOR örneğinin ince kesit görüntüsü	37
Şekil 18.	Volkan camının kenarından uzayan diyajenetik iğnemsî mordenitler	38
Şekil 19.	Mordenit iğneleri ve ikincil Feldispat taneleri	38
Şekil 20.	ANA örneğinin büyütme ince kesit görüntüsü.....	39
Şekil 21.	ANA örneğinin ince kesit görüntüsü.....	40
Şekil 22.	CLI, MOR ve ANA örneklerinin tane boyut dağılımları.	42
Şekil 23.	CLI örneğinin X-ray difraksiyon (XRD) difraktogramı.....	44
Şekil 24.	MOR örneğinin X-ray difraksiyon (XRD) difraktogramı	44
Şekil 25.	ANA örneğinin X-ray difraksiyon (XRD) difraktogramı	45
Şekil 26.	Klinoptilolit kristalinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	46
Şekil 27.	Mordenit kristalinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	46
Şekil 28.	Mordenit kristalinin büyütme taramalı elektron mikroskop görüntüsü	47
Şekil 29.	Analsim kristalinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü	47
Şekil 30.	Sertleşmiş geopolimerlerin görünen porozite oranları	49

Şekil 31. Sertleşmiş geopolimerlerin ağırlıkça su emme oranları	50
Şekil 32. Sertleşmiş geopolimerlerin birim hacim ağırlık oranları	51
Şekil 33. Sertleşmiş geopolimerlerin görünür yoğunlukları.....	51
Şekil 34. Geopolimer numunelerin (7, 28, 56 günlük) basınç dayanımları.....	55
Şekil 35. Sertleşmiş CLI esaslı geopolimerin (XRD) difraktogramı.....	56
Şekil 36. Sertleşmiş MOR esaslı geopolimerin (XRD) difraktogramı.....	57
Şekil 37. Sertleşmiş ANA esaslı geopolimerin (XRD) difraktogramı	57
Şekil 38. Sertleşmiş klinoptilolit esaslı geopolimerin (SEM) görüntüsü ve yarı kantitatif kimyasal kompozisyonu (EDX)	59
Şekil 39. Sertleşmiş mordenit esaslı geopolimerin (SEM) görüntüsü ve yarı kantitatif kimyasal kompozisyonu (EDX)	60
Şekil 40. Sertleşmiş analsim esaslı geopolimerin (SEM) görüntüsü ve yarı kantitatif kimyasal kompozisyonu (EDX)	61

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.	Zeolit içeren tüflerin kimyasal kompozisyonları	41
Tablo 2.	Zeolit içeren tüflerin mineralojik kompozisyonları	43
Tablo 3.	Sertleşmiş geopolimerlerin basınç dayanım değerleri (MPa).....	53



SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

CO ₂	Karbondioksit
Si	Silisyum
Al	Alüminyum
SiO ₄	Silisyum Tetraoksit
AlO ₄	Alüminyum Tetraoksit
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Yayılımlı X-Işını Analizi
XRD	X Işını Kırınım Yöntemi
XRF	X-ışını Floresans Spektrometresi
ASTM	Amerikan Standart Test Metodu
PÇ	Portland Çimentosu
CSH	Kalsiyum Silikat Hidrat
M	Molarite
n	Polikondensasyon Derecesi
z	Üç Boyutlu Polikondensasyon Ağ Yapı Tekrar Sayısı
Si/Al	Silisyum/Alüminyum Oranı
Na	Sodyum
Ca	Kalsiyum
O	Oksijen
OH ⁻	Hidroksit İyonu
H ₂ O	Hidrojen Dioksit
NaOH	Sodyum Hidroksit
KOH	Potasyum Hidroksit
Na ₂ SiO ₃	Sodyum Metasilikat
K ₂ SiO ₃	Potasyum Silikat
Na ₂ CO ₃	Sodyum Karbonat
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
K ₂ SO ₄	Potasyum Sülfat
Li	Lityum
Mg	Magnezyum
Ca	Kalsiyum

Ba	Baryum
Sr	Stronsiyum
Fe	Demir
SO ₂	Kükürt Dioksit
ANA	Analsim İçeren Tüf
MOR	Mordenit İçeren Tüf
CLI	Klinoptilolit İçeren Tüf
PMET	Pittsburg Mineral and Environmental Technology
BET	Yüzey Alanı Metodu
A	Analsim
Bio	Biyotit
K	Kuvars
F	Feldispat
S	Simektit
Vlc	Volkan Camı
C	Klinoptilolit
M	Mordenit
LOI	Kızdırma Kaybı
MPa	Mega Paskal
Tüf/Akt	Tüf/Aktivatör Oranı
CLI-R	Klinoptilolitli Geopolimer Ürün
MOR-R	Mordenitli Geopolimer Ürün
ANA-R	Analsimli Geopolimer Ürün

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Günümüzde Portland çimentosu kullanılarak üretilen beton dünyada en çok kullanılan yapı malzemelerinden biridir. Portland çimentosu esas olarak kalker ve kilin uygun oranlarda karıştırılması ve döner fırında yüksek sıcaklıkta kızdırılmasıyla elde edilmektedir (Akman, 2003). Ancak hammaddenin yakılmasından dolayı çimento üretimi esnasında yoğun olarak CO₂ emisyonu meydana gelmektedir. Yaklaşık 1 ton Portland çimentosunun üretimi ile aynı miktarda CO₂ atmosfere salınmaktadır (Malhotra ve Mehta, 1996). Dünya üzerinde toplam CO₂ salınımının %7'sinin sadece Portland çimentosu üretimi esnasında açığa çıkmaktadır ve birkaç yıl içerisinde bu oranın %17 olacağı tahmin edilmektedir. Portland çimentosunun sebep olduğu diğer bir sorun ise, çimento ara maddesi olan klinker üretiminin yüksek enerji gerektiren bir süreç olmasıdır. Söz konusu çevresel ve ekonomik problemler Portland çimentosuna alternatif malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalara olan ilgiyi artırmaktadır. Bu yeni nesil bağlayıcı malzemelere geopolimerler örnek olarak verilebilir (Zhang vd., 2011).

İnorganik polimer olarak da adlandırılan, yapılarında Si ve Al oksitli bileşikler ihtiva eden herhangi doğal ya da yapay hammaddeye çeşitli alkalilerin eklenmesi sonucu üretilen malzemelere geopolimer denilmektedir (Davidovits, 1988). Geopolimer üretimi için yüksek Si ve Al içeren çeşitli malzemeler kullanılabilir. Bu hammaddelere örnek olarak doğal zeolitler, uçucu kül, yüksek fırın cürufu, kalsine kil vb. malzemeler verilebilir. Hammadde seçimi ülkenin rezerv miktarına, elde edilecek dayanım ihtiyacına ve ulaşım koşullarına göre yapılabilir. Geopolimerlerin sayısız özellikleri nedeniyle pek çok kullanım alanı mevcuttur. Bunlardan bazıları seramik üretimi, yapıştırıcılar, ateşe dayanıklı kompozit, kaplamalar, izolasyonlu panel ve duvarlar vb. olarak verilebilir (Davidovits, 2008). Görüldüğü üzere inşaat endüstrisi geopolimer teknolojisinin ana kullanıcılarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Doğada oldukça saf rezervler halinde bulunan, temel yapı birimi SiO₄ ve AlO₄ olan doğal zeolitlerin pozolanik bağlayıcı malzeme olarak kullanımı çok eski olmakla

beraber (MÖ 500-300), kullanım şekli ve yaygınlığı yakın zamanda önemli gelişmeler göstermiştir (Idorn, 1997). 1960'lardan bu yana çimento katkı maddesi, hafif beton agregası vb. olarak kullanılan doğal zeolitlerin günümüzde alkaliler ile aktive edilmesi sonucunda oluşan ve geopolimer adı verilen bağlayıcı malzeme olarak kullanımları ön plana çıkmaya başlamıştır. Ancak literatürde geopolimer üretimi hususunda klinoptilolit ve mordenit mineralleri çalışılsa da analsim ile ilgili herhangi bir veriye rastlanılmamıştır. Yukarıda bahsi geçen sebeplerden ötürü Batı Anadolu'da geniş yayılıma sahip olan klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimer üretimi bu çalışmanın ana konusunu oluşturmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmanın temel amacı Batı Anadolu Bölgesi'nden temin edilen üç adet zeolit (klinoptilolit, mordenit, analsim) içeren tüfün çeşitli aktivatörler ile aktive edilerek yeni nesil geopolimer bağlayıcı üreterek mekanik özelliklerinin incelenmesi ve oluşan kristalin ve/veya yarı kristalin fazların saptanmasıdır. Ayrıca elde edilen tüm veriler klinoptilolit, mordenit ve analsim içeren tüflerin geopolimerik reaksiyon açısından farklarını ortaya koymak ve tüf esaslı geopolimerleri karşılaştırmak için incelenmiştir. Bu amaçla Batı Anadolu'daki ana rezervlerden temin edilen üç adet zeolit içeren tüfün öncelikle bütünsel karakterizasyonları yapılmıştır. Ardından doğal zeolitlerin geopolimerik reaksiyonlarını değerlendirmek için basınç dayanım analizleri yapılmıştır. Çalışmanın ikinci kısmında geopolimerik reaksiyon sonucu üretilen fazları tanımlamak için analizler yapılmıştır. Reaksiyon ürünlerini saptamak için X-ray difraksiyon analizi kullanılmıştır. Sertleşmiş geopolimerlerin mikroyapısal özellikleri ise SEM/EDX ile saptanmıştır.

1.3. Yapı Malzemelerinin Tarihsel Gelişimi

Bugün betonun ve özellikle çimentonun bulunmasında önemli rolü olan kirecin ve kireç betonunun tarihsel süreci oldukça ilginçtir. Romalılar kirecin içine Vezüv volkanı yakınındaki Puzzoli toprağını katarak bir tür hidrolik bağlayıcı üretmişlerdir. Puzzoli kelimesi İtalya'nın Napoli Körfezindeki, Puzzuoli kasabasının isminden türetilmiştir (Akman, 2003). Kasabanın etrafında bulunan malzemenin sönmüş kireçle karıştırıldığında hidrolik özelliğe sahip olduğu anlaşılmıştır. ASTM (Amerikan Standart Test metodu) C125'e göre puzolanlar tek başına bağlayıcı özelliği yok denecek kadar az olan, fakat ince öğütüldüğünde, nem varlığında ve normal sıcaklık şartlarında kalsiyum hidroksitle kimyasal reaksiyona girdiklerinde, bağlayıcı özelliği olan bileşiklere dönüşen silisli ve alüminli malzemelerdir. Puzolanların yapılarında esas olan silis ve alümin oksitleri, demir ve kalsiyum oksit, düşük miktarda alkali ve karbon bulunabilmektedir. Puzolanlar, çimento icat edilmeden önce kireçle karıştırılarak meydana gelen puzolonik reaksiyon sayesinde çimentonun ana taşıyıcısı olan kalsiyum silika ve alüminatları elde edebilmek ve suda çözülmeyen dayanımı daha yüksek olan bir bağlayıcı üretebilmek için kullanılmıştır (Garfinkel ve Malinowski, 1991). Fransız Louis Vicat, 1800'lü yılların başında, hidrolik kirecin, kireç ve Puzolan karışımından elde edilen bağlayıcıların ve doğal çimentonun su altında sertleşebilme özelliğini araştırmış, belirli oranda silika, alümina ve kalsiyum oksitin birleştirilmesiyle sentetik hidrolik bağlayıcı üretmiş (Kocataşkın, 1965) ve bu çalışmalar bugün kullanılmakta olan Portland çimentosu üretimine ışık tutmuştur.

Eski çağlardan beri insanoğlu taşları ve tuğlaları bir arada tutacak malzeme bulmaya çalışmıştır. Bağlayıcı madde olarak kullanılan ilk madde kireçtir (Finch, 1954). Bu konuda kesin bulgular olmamakla birlikte kirecin bağlayıcı özelliğinin insanlık tarihinin erken dönemlerinde M.Ö.2000'li yıllarda keşfedildiği söylenebilir. Eski Mısır, Girit, Kıbrıs ve Mezopotamya'nın değişik yörelerinde kirecin bir yapı malzemesi olarak kullanılmasına ait örneklerle rastlanılmıştır. Yunanlılar ve Romalılar kil içeren kireç taşının kalsinasyonundan hidrolik kireci üretmişlerdir ve sonrasında belli volkanik birikintilerin ince boyutta öğütülüp kum ve kireçle karıştırıldığında ortaya çıkan harcın normal kireç harcından daha dayanımlı ve suya dayanıklı olduğunun fark etmişlerdir (Yeğinobalı, 2001). Joseph Aspdin isimli bir duvarcı ustası, 1824 yılında İngiltere'nin

Leeds kentinde, hazırladığı ince taneli kil ve kalker karışımını pişirip öğüttükten sonra bağlayıcı bir ürün elde etmiştir. Bu ürüne su ve kum katıldığında ve zamanla sertleşme olduğunda, ortaya çıkan malzemenin İngiltere'nin Portland adasından elde edilen yapı taşlarını andırdığını gören Joseph Aspdin, elde ettiği bu bağlayıcı için “Portland Çimentosu” adı altında patent almıştır (Elliot, 1992). Aslında Joseph Aspdin tarafından üretilen bağlayıcı, üretim sırasında yeterince yüksek sıcaklıklarda pişirilmediği için bugünkü Portland çimentosunun özelliklerine tamamen sahip olamamıştır. Hammaddelerin yüksek sıcaklıklara kadar pişirilip öğütülmesi daha sonra Isaac Johnson isimli bir İngiliz tarafından gerçekleştirilmiştir. John Smeathon adındaki İngiliz mühendisi, 1756 yılında Eddystone deniz fenerini yapmakla görevlendirildiği zaman tuzlu ve tatlı sularda erimeyen bir bağlayıcı elde edebilmek için çeşitli kireçler ve puzzolanlar ile deneyler yapmıştır. Bulduğu en önemli sonuç, saf olmayan yani bir miktar kil içeren kireçlerin en iyi hidrolik bağlayıcıyı verdikleri olmuştur (Barfoot, 1975).

Karbondioksit emisyonuna ek olarak Portland çimentosundan üretilmiş beton yapılar zamanla bozulma gösterebilmektedir. 1975’de Dubai’de yapılmış bir tünel yapısında 1986 yılında onarıma ihtiyaç duyulması ve Norveç’te normal Portland çimentolu köprülerin %25’inin korozyon problemi ile karşı karşıya kalınması örnek olarak verilebilir. Bu nedenlerden ötürü durabilitesi daha fazla olan yeni bağlayıcıların üretilmesi bir ihtiyaç haline gelmiştir. Alkaliler ile aktive edilmiş bağlayıcılar normal Portland çimentosuna göre daha çevreci ve daha yüksek durabiliteye sahip bağlayıcılar olarak Portland çimentosuna rakip yeni nesil çimento olarak karşımıza çıkmaktadır. Henüz gelişiminin ilk aşamasında olan bu bağlayıcıların teknik ve ekonomik olarak geçerli yapı malzemesi olması için daha ileri çalışmalara ihtiyaç vardır (Torgal vd., 2008).

Alkali ile aktive edilmiş çimento tarihi 1940'larda başlamıştır. 1950'li yıllarda, Glukhovsky ve Krivenko kalsiyum sulu silikat (CSH) ve alümina-silikat fazlarından oluşan alkali aktive çimento sistemi geliştirmiştir. Geopolimerler dünyaya 1970'li yılların sonunda ilk olarak Davidovits tarafından düşük sıcaklıkta ve kısa zamanda doğal olarak oluşmuş, amorf ve yarı kristal üç boyutlu alümina silikat yapılardan meydana gelen yüksek mukavemete sahip inorganik alümino silikat jel bağlayıcısı olarak tanıtılmıştır (Davidovits, 1991).

1.4. Geopolimerler ve Genel Özellikleri

Doğal alümino-silikat minerallerinin kimyasal kompozisyonlarının ve kristal yapılarının alkali aktivasyon etkisi ile değiştirilmesi sonucu meydana gelen üç boyutlu yapıya sahip inorganik polimer malzemelere geopolimer denir (Davidovits, 1999). Geopolimer terimi genel olarak alkali hidroksit/ alkali silikat çözeltisi ile reaksiyona giren alkali alüminosilikatların sentezinden reaksiyon ürünleri olan kristalin ve amorf yapıyı tanımlamak için kullanılmasına rağmen, geopolimer jelleri ve kompozitler de “düşük sıcaklık alümino silikat camı” olarak ifade edilir. Alkali aktivasyon gelişimi 1940 'lar da Purdon tarafından “Alkali cüruf kombinasyonları” olarak başlamış olup “geopolimer” tanımı 1972 'de Davidovits tarafından açıklanmıştır. Literatürde ürün ve üretim özellikleri bakımından geopolimer tipi malzemeler için “düşük sıcaklık alümina silikat camlar”, “alkali aktive çimentolar”, “geoçimentolar”, “alkali bağlı seramikler”, “inorganik polimerler” ve “hidroseramikler” gibi çeşitli isimlendirmeler de yapılmaktadır (Komnitsas vd., 2007).

Amorf alüminosilikatlardan oluşan geopolimerler, yüksek mekanik özellik, yüksek yangın dayanımı ve düşük enerji tüketimi gibi özellikler göstermesiyle, mühendislik ve sanayi alanlarında yapılan inşaatlarda kullanılarak ilgi çekmektedir. Alüminosilikat içerikli malzemelerin (doğal zeolitler, uçucu kül, yüksek fırın cürufu vb.) alkali aktivasyonlarla karıştırılarak oda sıcaklığında veya yüksek sıcaklıklarda geopolimerler üretilmektedir. Bu malzemelerin düşük maliyetli, düşük CO₂ içerikli ve çevre dostu olması tercih edilme nedenlerindendir (Zhang vd., 2011).

1.4.1. Geopolimerlerin Kimyasal Özellikleri

Geopolimerler, kimyasal bileşim olarak zeolitlere benzeyen farklı olarak amorf mikro yapı gösteren inorganik polimer malzemelerdir. Alümina silikat esaslı geopolimerlerin temel birimi birer adet SiO_4 ve AlO_4 tetrahedrandan oluşan “sialat (S)” molekülüdür. Sialat molekülüne bir adet SiO_4 tetrahedralin eklenmesi ile “sialatsilokso (SS)”, sialatsilokso molekülüne bir adet SiO_4 tetrahedralinin eklenmesi ile “sialatdisilokso (SDS)” molekülü meydana gelmektedir. Sialat molekülüne çok sayıda SiO_4 tetrahedralin eklenmesiyle oluşan moleküller ise “sialatmultisilokso (SMS)” olarak isimlendirilmektedir. Sialat, sialatsilokso, sialatdisilokso şeklinde yukarıda tanımlanan moleküller geopolimer malzemelerin “inorganik monomerlerini” veya kristal malzemelerdeki “birim hücreler” gibi yapısal/tekrarlı birimleri meydana getirirler. Sialat molekülünü içeren geopolimerler alüminyum, silisyum, alkali atom, oksijen ve hidrojen bileşenlerinden meydana gelir ve aşağıdaki formülle ifade edilirler (Davidovits, 2008).



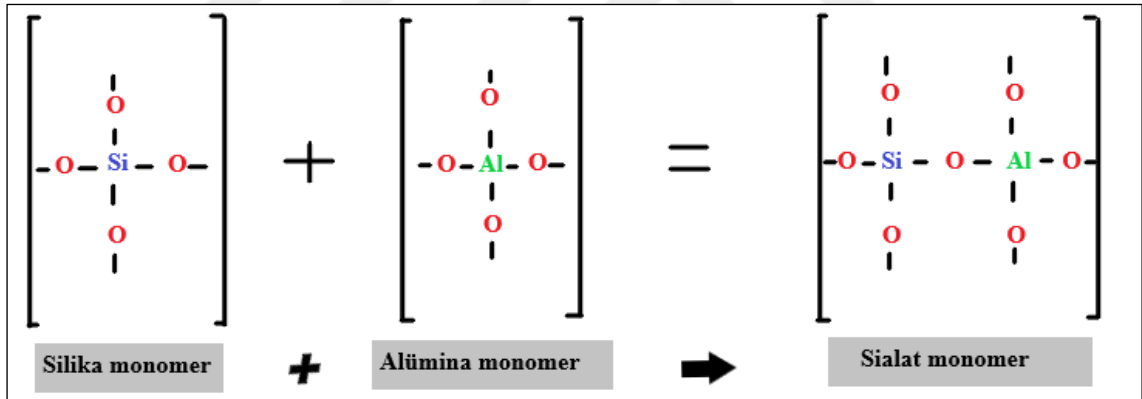
Burada;

M: Katyon (K, Na, Ca, gibi),

n: Polikondensasyon derecesi,

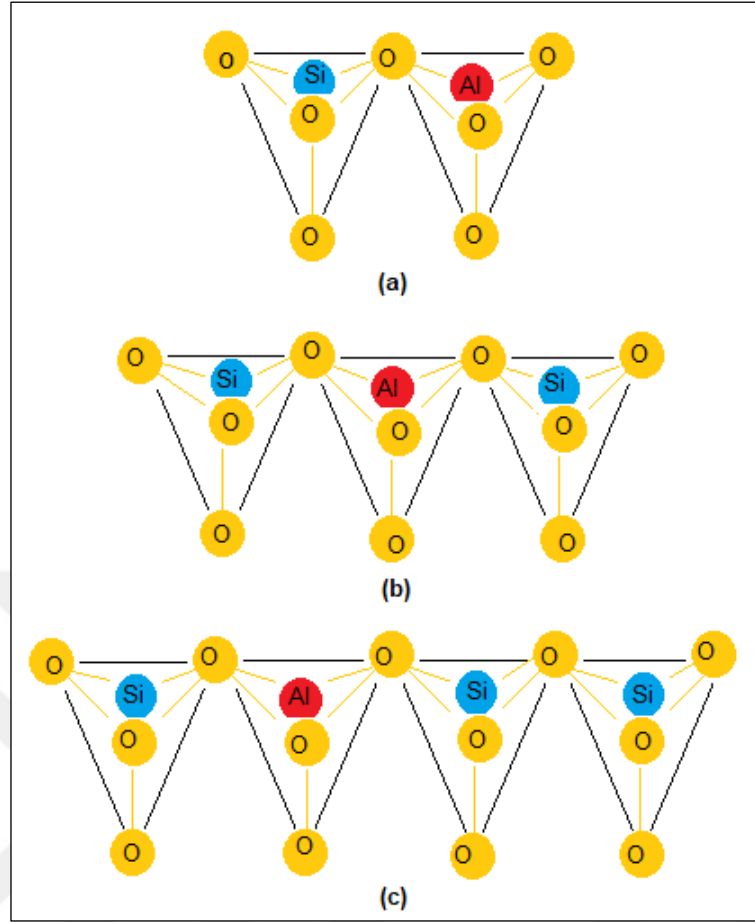
z: Si/Al oranı, üç boyutlu polikondensasyon ağ yapı tekrar sayısıdır.

Geopolimer malzemelerin X-ışını difraksiyon (XRD) analizlerinde, bir amorf faz ve çeşitli kristal fazlar görülür. Amorf faz geopolimer jel olarak adlandırılır. Geopolimer jel, oksijenle tetrahedral düzene sahip silisyum ve alüminyum monomerlerin gelişigüzel birleşmeleri sonucu oluşmuş iki veya üç boyutlu ağı yapıdır (Panias vd., 2007; MacKenzie ve Bolton, 2009). İki veya üç boyutlu ağı yapı, silika ve alümina monomer olarak adlandırılan çok sayıda monomerin (moleküler atom grupların) birleşmesiyle meydana gelir. Şekil 1’de görüldüğü gibi, silika ve alümina monomerin birleşmesiyle oluşan yeni monomere sialat (monomeri) adı verilir. Sialat monomerlerinde, oksijen atomlarından biri silisyum ve alüminyum birleştiren köprü görevi görür. Dolayısıyla, geopolimer jel çok sayıda sialat monomerin oksijen köprüleri aracılığıyla yan yana ve/veya üst üste birleşerek iki veya üç boyutlu (zincir veya ağ) yapı şeklinde büyümüş inorganik polimerdir. Sialat monomerlerin, oksijen köprüleri aracılığıyla birleşip iki veya üç boyutlu büyük moleküler yapılara dönüşme sürecine sialat polimerizasyonu veya geopolimerizasyon süreci adı verilir.



Şekil 1. Sialat molekülünü içeren geopolimer yapısı (Davidovits, 2008’den değiştirilerek).

Geopolimer malzemenin yapısında tüm Al ve Si atomları köşelerinde oksijen atomlarının bulunduğu tetrahedral geometrinin merkezinde yer alırlar. Tetrahedral Al ve Si sırasıyla AlO_4 ve SiO_4 şeklinde gösterilirler. Geopolimer malzemede tüm tetrahedral Si ve Al grupları oksijen köprüleri ile birbirine bağlanırlar (Şekil 2).



Şekil 2. Geopolimer yapısı monomerleri (a; Sialat (S) monomerin yapısal görünümü, b; Sialat silokso (SS) monomerin yapısal görünümü, c; Sialat disilokso (SDS) monomerin yapısal görünümü, Davidovits, 2008'den değiştirilerek).

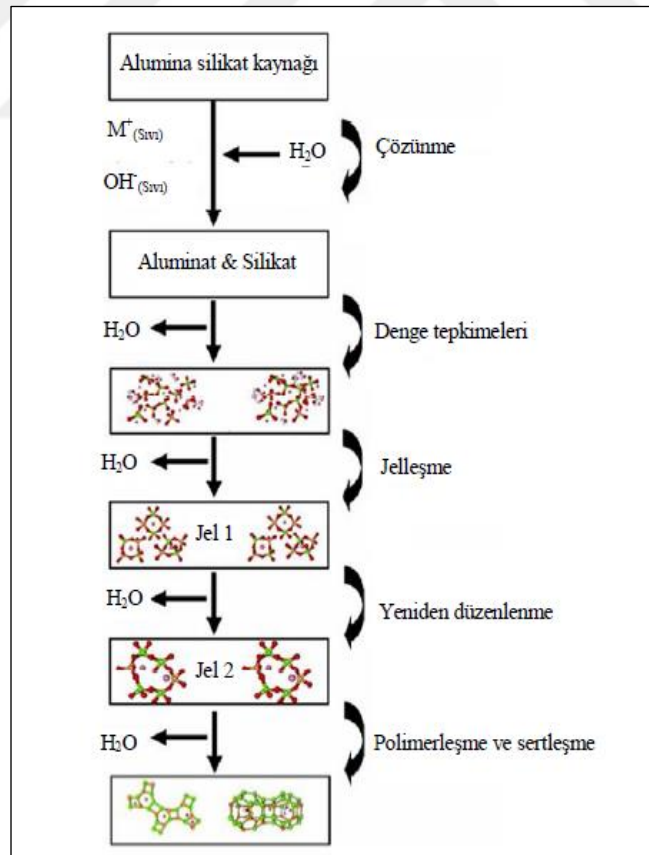
1.4.2. Geopolimer Hammaddesi

Basit bir biçimde ifade edilecek olursa, sulu alkali çözelti içinde kolaylıkla çözünebilen, yeterli miktarda reaktif alümina ve silika içeren her hangi bir hammadde geopolimer sentezinde başlangıç malzemesi olarak kullanılabilir. Bu nedenle geopolimer malzemelerin üretiminde pek çok alternatif hammadde çeşidi bulunmaktadır. Uçucu kül, öğütülmüş granül yüksek fırın cürufu, taban külü, pirinç kabuğu, kaolen, bentonit, montmorillonit gibi kil mineralleri, bazı maden atıkları, doğal puzzolanlar, perlit, zeolit içeren tüfler geopolimerizasyon süreçlerinde kullanılan malzemelere örnek olarak verilebilir. Ayrıca fırın tozu gibi malzemeler geopolimerizasyon süreçlerinde reaktif dolgu malzemeleri veya sertleşme ilaveleri olarak rol alırlar ve mekanik özelliklerin gelişmesinde katkıda bulunurlar (Duxson vd., 2005; Xu ve Van Deventer, 2000; Jaarsveld vd., 2002; Zu-hua vd., 2009).

1.4.3. Geopolimerleşme ve Etki Eden Faktörler

Geopolimer malzemelerin sentezi “geopolimerleşme” adı verilen süreçle gerçekleştirilmektedir. Süreç, “alümina kaynağı” olarak kullanılan yüksek miktarda reaktif alümina içeren hammaddenin “silika kaynağı” olarak kullanılan alkali silikat çözeltide (aktivatör sıvı çözelti) çözünmesiyle başlar (Duxson vd., 2007).

Geopolimer üretimine uygun nitelik ve niceliğe sahip (alüminosilikat) katı toz malzemeye belirli ve sabit bir hızda aktivasyon çözeltisi dökülür. Alüminosilikat katı toz aktivasyon çözeltisiyle (çözücüyle) karıştırıldığı andan itibaren çözünme önceliğine sahip (amorf/camsı) bileşenler çözünmeye başlar. Karıştırma sırasında alüminosilikat katı toz ile aktivasyon çözeltisi arasında sol – jel süreçlerine benzer ardıl reaksiyon ve ürünler meydana gelir. Meydana gelen ürünlerden biri amorf, diğeri/diğerleri genellikle kristal fazlardır. Geopolimerizasyon şeması Şekil 3’te gösterildiği gibidir.



Şekil 3. Geopolimerizasyon şeması (Duxson vd., 2007).

1.4.3.1. Alkali Aktivatörler

Silika ve alümina minerallerince zengin hammaddenin geopolimerik reaksiyonunun aktifleştirilmesi için alkali aktivatörlere ihtiyaç duyulmaktadır (Davidovits, 2008; Provis vd., 2008). Geopolimerleşme sürecinde kaynak malzemenin türü, tane boyut dağılımı, mineral içeriği kadar alkali aktivatör türleri ve konsantrasyonları da önemli bir rol oynamaktadır (Komnitsas vd., 2007). Kaynak malzemeyi aktif hale getirmek için alkali aktivatörlerin çeşitli türleri bulunmaktadır. En yaygın olarak kullanılan alkali aktivatörler sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH), sodyum silikat (Na_2SiO_3) ve potasyum silikattır (K_2SiO_3) (Davidovits, 1999; Xu ve Van Deventer, 2000; Swanepoel ve Strydom, 2002). Bu aktivatör türlerine ek olarak, sodyum sülfat (Na_2SO_4), sodyum karbonat (Na_2CO_3), potasyum karbonat (K_2CO_3) ve potasyum sülfat (K_2SO_4) da aktivatör türü olarak kullanılmaktadır.

Geopolimerizasyon işleminde aktivatörler genellikle alkali hidroksit çözeltisi ile silikat çözeltisi karıştırılarak hazırlanmaktadır. Dolayısıyla, aktivatörler bünyesinde H_2O , SiO_2 ve Na^+ , K^+ , Li^+ gibi alkali oksitler (M_2O) içerir ve bu bileşenlerin miktarları, geopolimerleşme sentezinde önemlidir (Khale ve Chaudhary, 2007; Swanepoel ve Strydom, 2002; Duxson vd., 2007). Geopolimerleşme için kullanılan en yaygın çözelti NaOH ve Na_2SiO_3 karışımıdır. NaOH çözeltisine Na_2SiO_3 eklenmesiyle geopolimerleşme daha hızlı gerçekleşmektedir. NaOH eklenmesinin avantajı ise yüksek ekzotermik reaksiyon kapasitesi sayesinde kaynak malzemenin çözünmesini ve polikondenzasyonunu arttırmasıdır (Davidovits, 1991).

1.4.3.2. Aktivatör Konsantrasyonu

Kullanılan aktivatörlerin öncelikli görevi kaynak malzemeyi çözmek sonrasında geopolimer jel bileşimini meydana getirmektir. Kaynak malzemedan çözeltiye geçecek alümina (ve silika) miktarı bazen kontrol edilemez. Bu yüzden, geopolimer jelin kompozisyonu, aktivasyon çözeltilerindeki H_2O/M_2O ve/veya SiO_2/M_2O oranlarıyla kontrol edilmeye çalışılır. Çözünme sürecinde en önemli faktör alkali konsantrasyonudur (Komnitsas vd., 2007).

Yüksek dozda NaOH daha iyi bir işlenebilirlik sunar. Böylece daha yüksek dayanım elde edilebilir. Ancak fazla miktarda NaOH olumsuz etkiler meydana getirebilir. En uygun NaOH içeriği diğer karışım bileşenlerine bağlıdır. Molarite (mol / l) cinsinden ölçülen sodyum hidroksit (NaOH) sıvısının konsantrasyonu genellikle 8M-16M aralığında uygun olmaktadır. Yapılan çalışmalara göre OH iyonunun Na katyonuna göre geopolimerleşmeyi daha çok etkilediği saptanmıştır (Hardjito vd., 2004).

1.4.3.3. Kür Sıcaklığı ve Kür Süresi

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

Yukarıda belirtildiği üzere sertleşme için kürlenme sıcaklığı ve zamanı önemli bir faktördür. Geopolimer malzemenin oda sıcaklığında yeterli mukavemete ulaşması için uzun sürelerde kürlenmesi gerektiğinden geopolimerizasyon için tercih edilen bir sıcaklık değildir. 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kürlendiğinde ise geopolimerizasyon süreci hızlanır ve sıcaklık arttıkça kür süresinde azalmalar meydana gelmektedir. Ancak yüksek sıcaklıklarda uzun süre kürlenme işlemi de nem kaybı dolayısıyla kırık ve çatlaklara neden olabilir. Dolayısıyla mukavemette tekrar bir düşüş meydana gelebilmektedir (Khale ve Chaudhary, 2007). Yapılan araştırmalarda en uygun kür

sıcaklığının ortalama 40°C-70°C’de olduğu belirtilmiştir (Al Bakri vd., 2011). Kısaca geopolimer malzemesinin mekanik özelliklerini iyileştirmede kür sıcaklığı önemli bir faktördür.

Mekanik özellikleri için kür sıcaklığı kadar kür zamanı da önemli bir faktördür. Uzun kürleme zamanları geopolimerizasyon süreçlerini ve buna bağlı olarak dayanımı artırır. Fakat hem yüksek kürleme sıcaklığı hem uzun kürleme zamanı bazı sorunlara neden olur. Yüksek sıcaklıklarda uzun kürleme sürelerinde geopolimerin kristal parçalarında her hangi bir sorun olmazken, geopolimer karışımın granül yapısı kırılır, jelde aşırı su kaybı ve küçülme meydana gelir (Khale ve Chaudhary, 2007).

1.4.3.4. Si/Al Oranı

Geopolimer molekül yapısında belirleyici olan kullanılan malzeme ve aktifleştirici alkali silikatların toplam silika ve alümina molar oranıdır. Davidovits (2008)’e göre Si/Al= z, oranının 1 olduğu durumlarda zeolit kristaline benzeyen seramik tuğla ve yangından koruyucu ürünler elde edilebilir. Bu oran 2 olduğu durumlarda ise kristal amorf arası yapıda geopolimer beton ve çimento oluşabildiği gibi radioaktif atıkların istiflenmesi için gerekli yapılar elde edilebilir. Oranının 3 olduğu durumlarda akışkan polimerik karakter daha artmakta fırın kaplamaları, cam elyaf yangından koruyucu kaplamalar ve 1000°C dayanabilen malzemeler üretilebilmektedir. Oran 3’ün üzerine çıktığında ise dolgu malzemesi köpükler üretilebilir. Bu oranın 15 <Si/Al olduğunda ise 2 boyutlu moleküler ağ yapısında geopolimer pastası oluşmakta ve bu yapı nano kompozit yangın ve ısı dayanımı yüksek malzemelerin üretiminde kullanılabilmektedir (Şekil 4).

Z= Si/Al	Geopolimer Monomeri	Tetrahedral Ortaklık	Polimer Adı
z = 1	$ \begin{array}{c} O \quad O \\ \quad \\ -O-Si-O-Al-O- \\ \quad \\ O \quad O \end{array} $		Polisilat (PS)
z = 2	$ \begin{array}{c} O \quad O \quad O \\ \quad \quad \\ -O-Si-O-Al-O-Si-O- \\ \quad \quad \\ O \quad O \quad O \end{array} $		Polisilat-silikosa (PSS)
z = 3	$ \begin{array}{c} O \quad O \quad O \quad O \\ \quad \quad \quad \\ -O-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O- \\ \quad \quad \quad \\ O \quad O \quad O \quad O \end{array} $		Polisilat-disilikosa (PSDS)

Şekil 4. Temel geopolimer birimleri (Davidovits, 2008'den değiştirilerek).

1.4.4. Geopolimerlerin Kullanım Alanları

Geopolimerin göstermiş olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleriyle çimento ve beton, yangına dayanıklı ahşap paneller, izolasyonlu panel ve duvarlar, dekoratif taş eserler, ısı yalıtım amaçlı köpük, geopolimer paneller, düşük teknoloji inşaat malzemeleri, refrakter ürünler, altyapı onarım, yangına ve ateşe dayanıklı kompozit, yüksek teknoloji uygulamaları, uçak içi ve otomobil gibi alanlarda yanmaz kompozit malzemeler, prekast yapı endüstrisi, taşıyıcı ve taşıyıcı olmayan yapı malzemeleri, heykeltçilik ve süsleme sanatları, beton esaslı yol kaplamaları, zemin iyileştirme, nükleer atıkların depolanması, refrakter seramik malzeme üretimi, ağır iklim şartlarına ve yangına dayanıklı duvar kaplaması üretimi, tarihsel yapıların taşıyıcı sistemlerinin restorasyonu, uçak endüstrisi ve nükleer santrallerde kullanılabilmektedir (Davidovits, 2008).

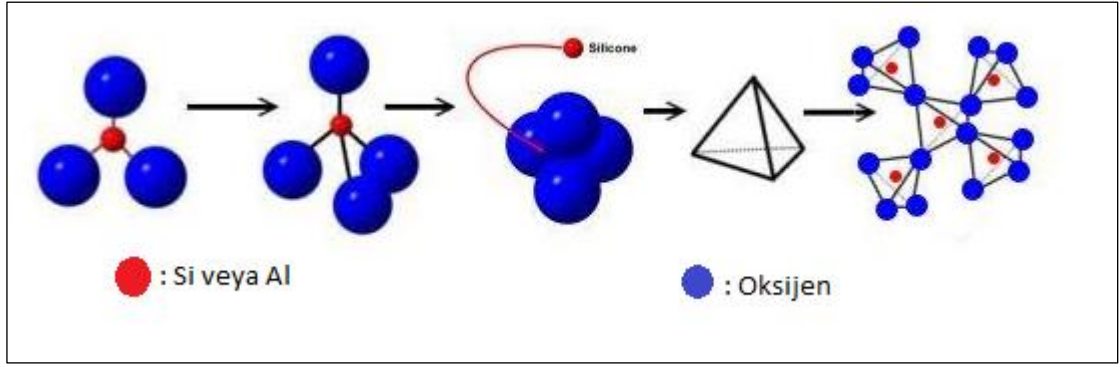
1.5. Doğal Zeolitler

İsveçli mineralog Fredrick Cronstedt tarafından 1756 yılında bulunan zeolitler, mineralojik yapısında SiO_2 ve/veya Al_2O_3 bileşiklerini bulunduran, karmaşık yapı ve eşsiz kristal davranışı sergileyen, alkali ve toprak alkali elementlerin sulu alüminyum silikatları olan yapılardır. Sıcaklığın etkisiyle patlayarak dağılması ve yapılarında bulunan suyun ısıtıldıklarında köpürmesinden dolayı “Kaynayan Taş” olarak da isimlendirilen zeolitler, Latince “zeo” ve “lithos” kelimelerinden türetilmiştir. Mineralojik yapısının en önemli özellikleri büyük oranda boşluk ve kanal içermesi, bu boşluk ve kanallarda bulunan suyu yüksek sıcaklıklarda bile yapıda değişiklikler meydana getirmeden kaybedebilmesinin yanı sıra iyon değiştirebilir özellikte bulunan katyonlara sahip olmasıdır (Taylor, 1930).

1.5.1. Zeolitlerin Kristal Yapıları ve Kimyasal/Mineralojik Özellikleri

Zeolitler alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. İskelet yapılarındaki Si/Al oranlarındaki ve içerdikleri katyon cinsi ve miktarlarındaki bazı farklılıklara rağmen (M^+ , M^{+2}) ($\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) genel formülü ile ifade edilebilirler. Burada M^+ bir alkali katyon olup genellikle Na^+ veya K^+ , nadiren de Li^+ olur. M^{+2} ise bir toprak alkali katyondur ve genellikle Mg^{+2} , Ca^{+2} , Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2} , Sr^{+2} olur (Breck, 1975).

Herhangi bir zeolit kristalinin en küçük yapı birimi SiO_4 veya AlO_4 tetrahedronlarıdır (Şekil 5). Si ve Al tetrahedronlarının oluşturduğu birincil yapı ünitelerinin birleşmesi ile tek ve çift halkalı ikincil yapı üniteleri ve yüksek simettrili parametreler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklılığı veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin oluşmasına neden olmaktadır (Breck, 1974).



Şekil 5. Zeolitlerin birincil yapı üniteleri (Breck, 1974' ten değiştirilerek).

Poliederler ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu boşluk sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Zeolitlerin en önemli yapısal özelliği, bu boşlukların birleşmesi ile oluşan kanallardır. Dolayısıyla zeolit yapıları bal peteği veya kafese benzeyen, değişebilir katyonlar ve su ihtiva eden, 2-12 Å boyutlarında milyonlarca kanal ve boşluklardan ibarettir. Katyonlar zayıf bağla bağlı oldukları için zeolitler iyonlarını kolaylıkla değiştirebilirler. Zeolitler, ısıtıldıklarında 100-350°C'de su moleküllerini yapıda değişiklik yapmadan, belli sıcaklıklarda kesikli olarak değil de, sürekli şekilde yapıdan ayırırlar. Yapılarında hiçbir bozunma gözlenmez. Zeolit tamamen kurutulduktan sonra boşluklarına tekrar su, amonyak, civa buharı veya başka malzeme alabilir. Boşluklara girecek malzemenin molekül boyutları ile zeolitin molekül yapısının uygun olması gerekir. Boşluk miktarı toplam hacmin %20'si ile %50'si arasındadır. Zeolit minerallerinin en önemli özelliği; bu boşluklar ve bu boşluklara kolayca girebilen ve yer değiştirebilen sıvı ve gaz molekülleri ile toprak alkali iyonlardan ileri gelen "moleküler elek" olmasıdır (Gottardi ve Galli, 1985).

Doğada 40'dan fazla farklı zeolit mineralleri bulunmaktadır. Genel olarak zeolitler; Analsim Grubu; (Analsim, Polusit, Warakit, Belbergit, Bikitatit, Bogsit, Brevsterit), Harmotom Grubu; (Harmotom, Filipsit, Vlsit), Gismondin Grubu; (Amisit, Garonit, Gismondin, Gobinsit, Gimelinit, Gonardit, Gosekrekit), Şabazit Grubu; (Şabazit, Wilhendersonit, Kowlesit, Dakarit, Edingtonit, Epistilbit, Eriyonit, Fajasit, Ferrierit), Hölandit Grubu; (Klioptilolit, Hölandit, Lamontit, Levin, Mazzit, Merlinoit, Montesomait, Mordenit), Stilbit Grubu; (Barrerit, Stilbit, Stelerit, Tomsonit, Tişhernikit, Yugavaralit), Natrolit Grubu; (Mesolit, Natrolit, Skolesit, Ofretit, Paranatrolit, Palingit, Perlialit) olmak üzere yedi grup altında sınıflandırılır (Jacobs ve Förstner, 1999; Mumpton ve Sand, 1978; Coombs, 1997).

1.5.2. Zeolitlerin Kullanım Alanları

Zeolitler, yüksek hidrasyon enerjisi, hidrate oldukları zaman sahip oldukları düşük yoğunluk ve boşluk hacmi, katyon değişim özellikleri, dehidrate olmuş kristaller içerisindeki düzgün moleküler boyutlu kanal sistemi, elektriksel iletkenlik, gaz ve su buharı adsorpsiyonu, katalik davranışları şeklinde fiziksel özelliklere sahiptir (Kurama, 1994). Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan iyon değişikliği ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği ve küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel hammadde olarak kullanılmalarına neden olmuştur (Gennaro vd., 2003).

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabildiği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarında bulunduğu bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizel ve gölsel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir. Doğal zeolitlerin sedimanter yataklar içindeki büyük potansiyel yataklarının bulunmalarından sonra artan kullanımlarına ek olarak, son yıllarda termal ve kimyasal reaksiyonlarla modifiye edilmiş doğal zeolitlerin özel amaçlı kullanımları ile endüstriyel süreçler için zeolit talebi artarak gelişimini sürdürmektedir. Günümüzde 40'a yakın doğal zeolit minerali, 150'nin üzerinde sentetik zeolit bulunmakla birlikte bilinen doğal zeolitlerin %10'u, sentetik zeolitlerin ise %10'dan fazlası başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Kurama, 1994).

Doğal zeolitlerin kullanım alanları çok geniş bir spektruma yayılmıştır. Bunlar çimento üretimi, kâğıt dolgu maddesi, yapıtaşı üretimi, hafif ağırlıklı malzeme, gübre, toprak düzenleyici, hayvan yemi katkı maddesi, antimikrobiyal malzeme, diş macunu katkı maddesi, seramik katkı maddesi, havadan oksijen ve azot ayırımı, kömürün gazlaştırılması, baca gazı temizlenmesi (NO_x , SO_2 , CO_2 tutulması), kurutma ve saflaştırma işlemleri (doğal gazın saflaştırılması), petrol ürünleri üretimi, kötü kokuların giderilmesi, şeker rafinasyonu, nem çekici madde, güneş enerjisinin depolanması, doğal gaz taşıyıcı malzeme, petrol sızıntılarının temizlenmesi, iyon değişimi uygulamaları, radyoaktif atıkların ayrılması, atık suların ve kullanma sularının temizlenmesi, su kültürü uygulamaları gibi çok farklı endüstri sahalarında başarıyla uygulanmaktadırlar. (Ammæ, 2011).

Zeolitlerin inşaat sektöründe kullanım alanları ise puzolan çimento üretimi, hafif agrega üretimi, boyutlandırılmış taş üretimi ve geopolimer bağlayıcı malzeme üretimi olmak üzere dört ana grup altında toplanabilir.

1.5.3. Dünya Zeolit Rezervi

Dünya zeolit rezervlerini belirlenmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Rezervler 1950'lerden sonra belirlenmeye başlanmış ve neredeyse bütün kıtalarda yaygın olarak görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, eriyonit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır (Şen, 2006). Zeolit konusunda rezerv miktarlarından ziyade, tespit edilen oluşumlarından mineralojik-kimyasal-fiziksel detay araştırmalarının yapıp yapılmadığından bahsetmek daha yerinde olacaktır. Çünkü özellikle volkanik sedimanter bölgelerde tespit edilen zeolit oluşumları, en kaba tahminler ile ve tüm sınır değerleri en düşük seviyelerde tutulsa bile milyar tonlarla ifade edilebilen yayılmalara sahiptir. Bu tip jeolojik bölgelere sahip ülkelerin birçoğu yüksek zeolit rezervlerine sahiptir (Sarıkaya, 2006).

Bu durumda teknolojik parametreler açısından araştırmalarını tamamlamış ülkeler sanki dünya ülkeleri arasında en büyük rezervlere sahip gibi görünmektedir. Bu değerlendirmeler çerçevesinde önemli zeolit üreticisi olan Küba, Eski Rusya, A.B.D, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan'ın nemlin rezervlere de sahip olduğu söylenbilir (Sarıkaya, 2006).

1.5.4. Doğal Zeolitın Türkiye'deki Yeri

Ülkemiz doğal zeolitler açısından uygun jeolojik ortamlara sahip olmasına rağmen, ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkanik tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanmıştır. Ülkemizde kesin doğal zeolit rezerv tespit çalışması bulunmamaktadır. Bunun başlıca nedeni, henüz bilinen zeolit oluşumlarının birçoğunda volkanikler içerisindeki zeolitik zonların sınırlarının belirlenmemiş olmasıdır. Ancak, Gördes, Bigadiç, Emet, Kırka ve Karamürsel gibi bazı bölgeler için gerek zeolitli zonlar gerekse kayaç içerisindeki zeolit oranları ile ilgili yapılan ayrıntılı çalışmalar milyarlarca ton zeolitli tf rezervini ortaya koymuştur. Özellikle Gördes ve Bigadiç' de kayaç içerisindeki zeolit oranı ortalama %80 civarındadır (şen, 2006). Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki MTA ruhsatlı sahadır. Dünyada zeolit üretimi yaklaşık 40 seneden beri yapılmaktadır. Türkiye' deki yatakların büyüklüğü ve kalitesine rağmen kullanım alanları üzerindeki bilgilerin azlığı, zeolit kaynaklarının değerlendirilmesine engel olmaktadır (Sarıkaya, 2006). Dünyada doğal zeolitlerin kullanımı ve üretimi hızla gelişmektedir. Türkiye, her ne kadar özellikle Batı Anadolu Bölgesi'nde zengin zeolit yataklarına sahip ise de zeolitın endüstriyel kullanımı henüz tam olarak gerçekleşmemiştir.

1.6. Literatür Özeti

Literatürde zeolit grubu minerallerin geopolimer malzeme olarak kullanımlarıyla ilgili araştırmalar son derece kısıtlıdır. Bunlardan bazıları puzolan adı altında yapılmış çalışmalardır. Ancak bu puzolanların zeolit grubu mineral içerip içermediğiyle ilgili bilgiler eksik olabilmektedir. Örneğin (Allahverdi vd., 2008) puzolanların, sodyum silikat (Na_2SiO_3) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile aktive edilerek geopolimer çimento üretilbileceğini göstermişlerdir. Ancak çalışmalarında kullandıkları doğal puzolan sadece pumis olarak adlandırılmış, içeriğinde zeolit grubu mineralin olup olmadığıyla ilgili bir açıklamada yapılmamıştır.

Bondar vd. (2011) doğal puzolanların kalsine edilmesinin ardından (700°C , 800°C , 900°C) geopolimer çimento üretimi için alkali bir ortamda sodyum silikat ile aktive edilerek düşük çevresel etkili inşaat malzemesi elde etmişlerdir. Aktive ettikleri beş adet doğal puzolandan (Taftan andezit, Rafsanjan dasit, Sirjan dasit, Sahand dasit ve Shahindej dasit) sadece Shahindej dasit klinoptilolit içermektedir. Çalışmalarında puzolanların içerdiği mineralleri XRD yöntemi ile belirlenmiştir.

Klinoptilolitlerin alkali ve silikatlarla aktive edilerek geopolimer çimento olarak sentezlenebildiğini ve dolayısıyla bağlayıcı malzeme olarak Portland çimento yerine kullanımıyla ilgili diğer bir çalışma (Villa vd., 2010) tarafından yapılmıştır. Aktivasyon oranı ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH} = 0,4, 1,5, 5, 10, 15$), kür sıcaklığı ($25, 40, 60$ ve 80°C) ve kür sürelerinin ($1, 7, 14, 28$ ve 90 gün) klinoptilolit ihtiva eden geopolimer çimentonun mekanik özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi sonucunda aktivasyon oranındaki artışın genel itibarıyla geopolimer çimentonun basınç dayanımını arttırdığı belirlenmiştir. Ayrıca yüksek sıcaklıklardaki uzun kür sürelerinin geopolimer çimentonun mekanik özellikleri üzerinde olumsuz etkileri de saptanmıştır.

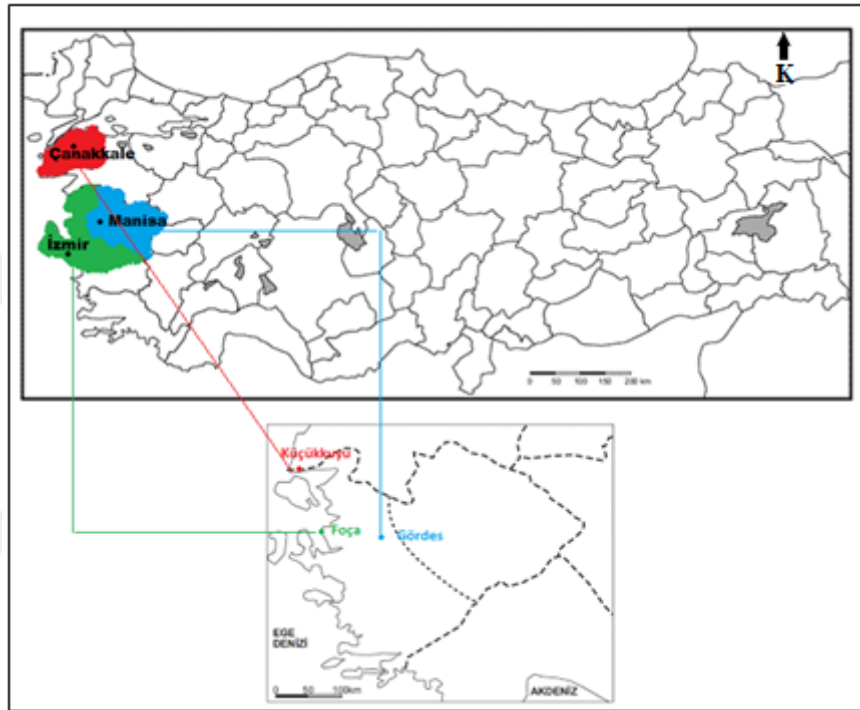
Auqui vd. (2017) geopolimerlerin mekanik özellikleri üzerinde korozyon inhibitör etkisini değerlendirmişlerdir. Geopolimer örnekleri mordenit içeren tütün 8M sodyum hidroksit (NaOH) ve kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ile aktive edilmesiyle elde edilmiştir. 7 günlük kürlenmiş örnekler için basınç dayanımı değerleri 3–5,5 MPa olarak saptanmıştır.

Mordenit içeren tüflerin aktive edilmesiyle elde edilen geopolimerler ile ilgili diğer bir çalışma (Baykara vd., 2017) tarafından yapılmıştır. Mordenit bazlı geopolimer sentezi için NaOH, $\text{Na}_4\text{Si}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanılmıştır. 10 MPa'lık basınç dayanım değerini elde etmek için saptanan en iyi karışım dizaynı 10M NaOH, $\text{Na}_4\text{Si}_5\text{O}_{12}$ /NaOH oranı 0,5, $\text{Ca}(\text{OH})_2$: %3 (w/w) ve 60°C olarak belirlenmiştir.

Literatür çalışmalarından da görüldüğü üzere zeolit grubu mineraller ile elde edilen geopolimer çimentolar son derece kısıtlıdır. Çalışmalarda zeolit türlerinden klinoptilolit ve mordenit kullanılmıştır. Literatürde analsim ile aktive edilen geopolimer malzemeler ile ilgili herhangi bir çalışma mevcut değildir. Ayrıca literatürde farklı zeolit türleri ile aktive edilmiş geopolimer malzemelerin davranışlarını birbirleri ile karşılaştıran herhangi bir çalışmada bulunmamaktadır.

1.7. Çalışma Alanının Jeolojisi

Çalışma alanı olarak Batı Anadolu’da bulunan üç farklı zeolit içeren tuf birimi seçilmiştir. Bunlardan klinoptilolit içeren tuf Gördes (Manisa) Bölgesi’nden, mordenit içeren tuf Foça (İzmir) Bölgesi’nden, analsim içeren tuf ise Küçükkuşu (Çanakkale) Bölgesi’nden temin edilmiştir. Yer bulduru haritası Şekil 6’da gösterildiği gibidir.



Şekil 6. Çalışma alanının yer bulduru haritası.

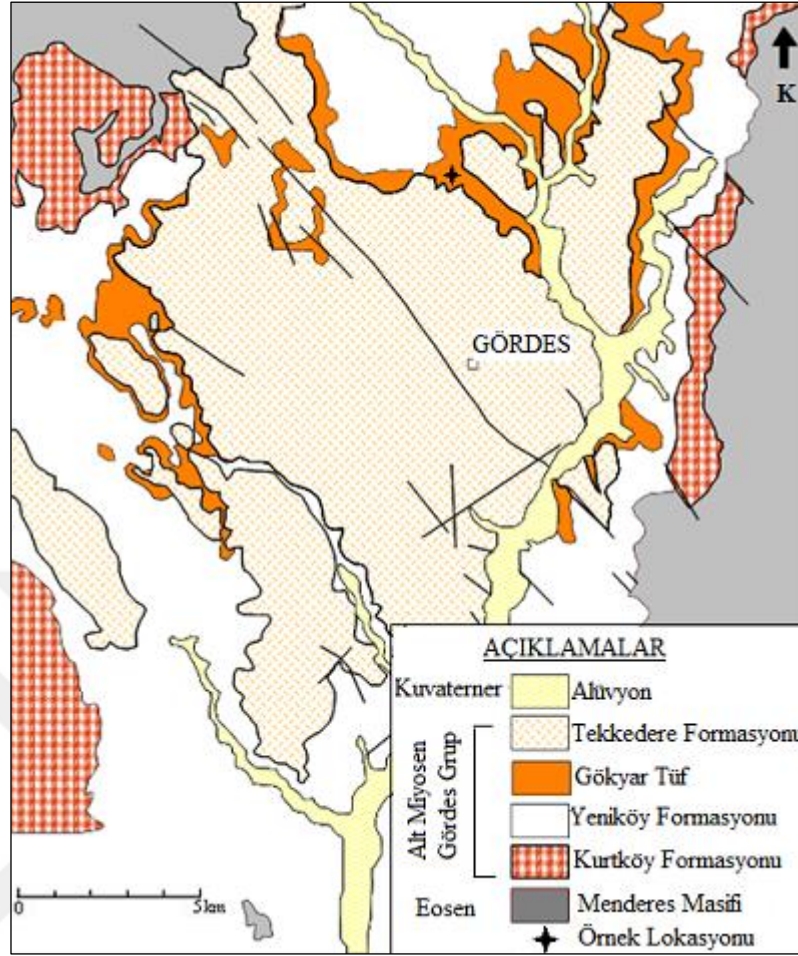
1.7.1. Gördes Bölgesinin Jeolojisi

Gördes zeolitleri olarak anılan volkano-sedimanter oluşumlar Gördes’in kuzeyinde yer alan Kobaklar volkanizmasından kaynaklanan riyolitik, riyodasitik püskürüklerin o dönemdeki sedimantasyon havzası olan Gördes gölüne akıp depolanmasıyla oluşmuştur (Göktaş, 1996).

Çalışma alanı jeolojik açıdan değerlendirildiğinde; en altta Menderes masifine ait gnays, migmatit, mikaşist ve kuvarsitlerden oluşan metamorfik kayalar yer almaktadır. Metamorfik kayalar üzerine çoğunluğu iri çakıltası, çakıltası ve kumtaşlarından meydana gelen Kürtköy Formasyonu uyumsuz olarak gelmektedir (Göktaş, 1996). Kürtköy Formasyonu, çakıltası, kumtaşı, linyit ara seviyeleri de içeren algi kireçtaşı, kumtaşı ve linyitten oluşan Yeniköy Formasyonu tarafından üzerlenir (Göktaş, 1996). Daha üste doğru sırası ile riolitlik karakterdeki Gökyar Tüfü gelmektedir (Ercan, 1983). Gökyar tüfünün üzerine ise üst kesimleri daha çok kireçtaşları ile temsil edilen ve karbonatlı şeyllerden oluşan Tekkedere Formasyonu gelir. Dere içlerinde ise alüvyonlara yaygın olarak rastlanmaktadır. Kürtköyü Formasyonu, alüvyon yelpazesi ortamında depolanmış masif bloktaşı, bloklu iri çakıltası ve az oranda kaba kumtaşı topluluğunun simgelediği egemen kütle akması çökellerinden oluşur. Yeniköy Formasyonu, örgülü akarsu ortamında çökeliyi yansıtan, çapraz katmanlı ya da masif çakıltası-kumtaşı ardışık istifiliyle simgelenir (Ünay ve Göktaş, 2000).

Tek evrede oluşmuş riolit bileşimli tüf ile simgelenen Gökyar Tüfü piroklastik akma birimidir. "Kobaklar" riolitlik volkanizmasının patlama evresinin ürünü olan Gökyar Tüfü, genellikle beyazdır ve ara sıra açık gri renklidir ve çalışma alanında yaygın olarak dağılmıştır. Zeolitli tüflerin renkleri beyaz, kirli beyaz, grimsi beyaz, krem ve açık yeşil olarak değişmektedir. Genel olarak vitrik tüf olarak sınıflandırılır, ancak kristal tüf ve litik kristal tüf de belirlenir. Diyajenetik değişim sonucu Gökyar tüfünde geniş zeolitleşme meydana gelmiştir (Göktaş, 1996; Esenli ve Özpeker, 1994; Albayrak, 2008; Albayrak, 2010).

Tekkedere Formasyonu, Yersel olarak karbonatlı silttaşı, kiltası düzeyleri içerir. Birim genel olarak akarsu çökel ortamını yansıtır. Kumtaşları yeşil, yeşilimsi gri, sarımsı gri renkli, masif orta kalın katmanlı az pekleştir (Göktaş, 1996).



Şekil 7. Gördes bölgesinin basitleştirilmiş jeolojik haritası (Göktaş, 1996'dan değiştirilerek).

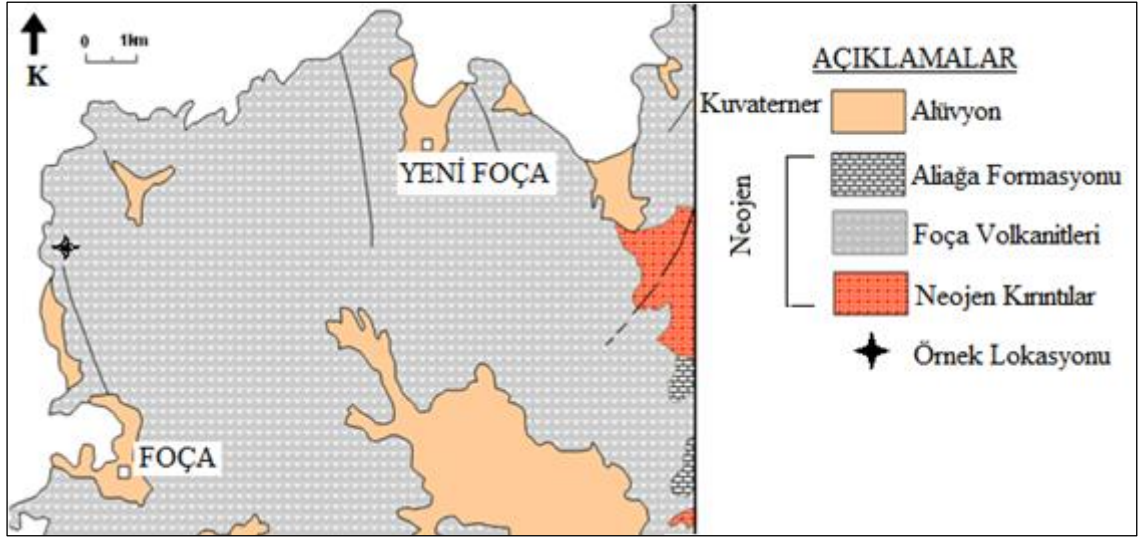
1.7.2. Foça Bölgesinin Jeolojisi

Çalışma alanı, Batı Anadolu'da bulunan ve jeolojik olarak yaşları, tektonik özellikleri ve kayaçları bakımından farklı olan üç ayrı kuşak üzerinde bulunmaktadır. İzmir İlinin temel kayaçlarını bulunduran bu kuşaklar, daha sonra Neojen yaşlı tortul ve magmatik kayalarla örtülmüş ve en son olarak Kuvaterner yaşlı alüvyon birim tüm birimleri yüzeylenmiştir (Kun, 2013).

Neojen öncesi temel birimler çalışma alanında bulunmamaktadır ve örtü konumundaki Neojen yaşlı birimler Foça tüfü, Aliğa Formasyonu, güncel çökeller ve litoderm birimleri olarak dört gruba ayrılmıştır (Tekin, ve Sagular, 2016).

İnceleme alanında yer alan birimler volkanik ve çökel kayalar ile temsil edilmektedir. Volkanik kayalar alt orta Miyosen yaşlı andezit, latit, bazaltik andezit, riyolit türü lav ve bunlarla ilişkili piroklastik kayalardan oluşurken, çökel kayalar stratigrafik ve litolojik özellikleri bakımından alt ve üst çökeller olarak gruplandırılmıştır (Altunkaynak ve Yılmaz, 2000).

Çalışma alanında stratigrafik olarak en altta erken-orta Miyosen yaşlı Foça Tüfü, üzerine uyumlu ve geçişli olarak orta miyosen yaşlı Aliğa Formasyonu gelmektedir. Stratigrafik olarak en altta yer olan birim (Kaya, 1979) tarafından Foça Tüfü olarak adlandırılmıştır. Kayaç türü çoğunlukla tuf-tüfit olup genel olarak beyaz sarı, krem, bej, kırmızımsı pembe, kahve boz renkli, düzgün tabakalanmalı, yer yer ince seviyeler halinde kilaşı-marn-çamurtaşı içeren piroklastik kayaç istifidir (Dönmez vd., 1998). Foça Tüfü üzerine uyumlu-geçişli olarak gölsey Aliğa Formasyonunun kireçtaşları ve kırıntılı üyesi gelmektedir. (Kaya, 1979) tarafından Aliğa Formasyonu olarak tanımlanan birim kireçtaşı ile temsil edilir ve genel olarak beyazımsı, gri, krem, bej ve sarı renkte, çoğunlukla düzgün ve yer yer düzensiz tabakalanmalıdır (Akay, 2000).



Şekil 8. Foça bölgesinin basitleştirilmiş jeolojik haritası (Lengeranlı vd., 1998'den değiştirilerek).

1.7.3. Küçükkuyu Bölgesinin Jeolojisi

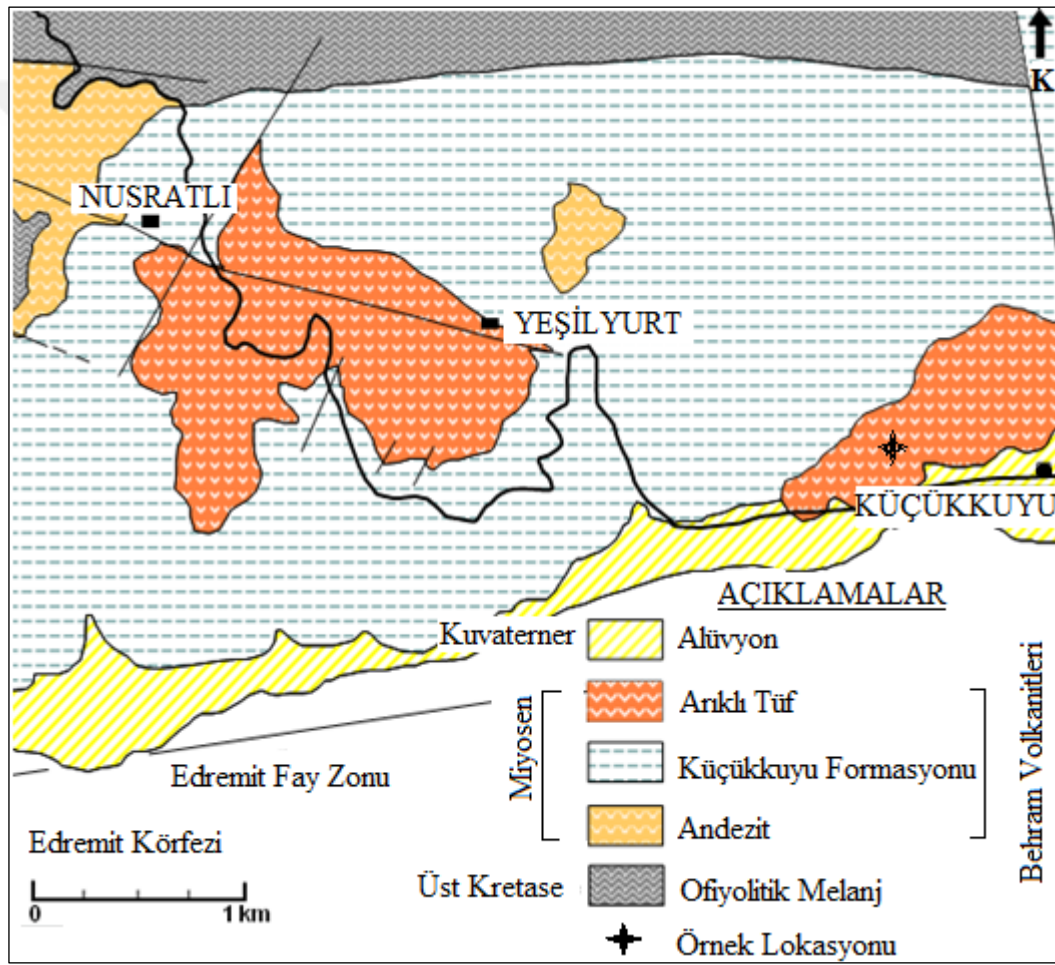
İnceleme alanının en yaşlı temel birimi Çetmi Ofiyolitik Melanj olmak üzere, Behram volkanikleri, gölsel sedimanlar ve alüvyon çalışma alanının dört ana kaya birimidir (Göncüoğlu vd., 1997).

Çetmi Ofiyolitik Melanj başlıca ofiyolitik kayalar, kumtaşı, kilaşı, kireçtaşı, radyolarit, muskovit, şist, eklojit vb. oluşan karmaşık bir kayaç topluluğudur. Çetmi ofiyolit melanjı ismi verile bu birim Geç Kretase/Paleosen yaşındadır (Duru vd., 2007).

Bir taban konglomerası ile başlayan Küçükkuyu Formasyonu, kumtaşı, kilaşı, çamurtaşı, marn ve şeylerden oluşmaktadır ve bu kayalar gölsel bir havzada çökelmiştir. Miyosen yaşlı birim (Saka,1979) tarafından Küçükkuyu Formasyonu olarak tanımlanmıştır. Küçükkuyu Formasyon ile birlikte yoğun bir andezitik, bazaltik ve dasitik-riyolitik lav piroklastikler ve ignimbritler bu gölsel havzaları doldurmuştur (Dönmez vd., 2005).

Andezit-dasit lav ve tüflerden oluşan birim Arıklı İgnimbiriti olarak adlandırılmıştır (Dönmez vd., 2005). Arıklı ignimbiritlerini oluşturan tüfler kendi içerisinde vitrik tuf, kristal tuf ve litik tuf olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Alterasyon rengi, kirli beyaz yer yer yeşilimsi ya da yeşilimsi gri renklidir. Birim Orta Miyosen yaşındadır (Atabey vd., 2004).

Kuvaterner yaşlı alüvyon, sıkışmamış kum, çakıl ve kil malzemesinden oluşmaktadır.



Şekil 9. Küçükkuşu bölgesinin basitleştirilmiş jeolojik haritası (Çelik vd., 1999'dan değiştirilerek).

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Yüksek lisans tez çalışması üç ana aşamada gerçekleştirilmiştir. İlk aşama, zeolitik tüflerin bütünsel karakterizasyonundan oluşmaktadır. Araştırmanın ikinci bölümünde, zeolitlerin geopolimerik reaksiyonları basınç dayanım analizi ile değerlendirilmiştir. Sertleşmiş geopolimer malzemenin içinde hâlihazırda bulunan fazlar ve reaksiyon neticesinde oluşan yeni fazların saptanması ise çalışmanın üçüncü aşamasını oluşturmaktadır.

2.2. Kullanılan Malzemeler

Bu bölüm yeni nesil geopolimer malzemesini üretmek için kullanılan malzemeler hakkında bilgi sağlamaktadır. Bu çalışmada geopolimer malzeme üretmek için alümino-silika kaynağı (zeolit içeren tuf), alkali aktivatör ve damıtılmış kullanılmıştır.

2.2.1. Aktivatör

Bu çalışmada geopolimer hammaddesi olarak seçilmiş zeolitli tüflerin aktive edilmesi için kullanılan aktivatörler sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum silikattır (Na_2SiO_3). %98 saflıktaki sodyum hidroksit, beyaz renkte ve nem çekici bir maddedir. Suda ısı yayarak çözünür ve sabun hissi veren kaygan bir çözelti oluşturur. Sodyum silikat cam suyu olarak bilinen maddedir. Genel olarak renksiz ve berrak yapılı bir bileşendir. Çalışmamızda sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{O} = \%7,5-8,5$, $\text{SiO}_2 = \%25,5-28,5$ ve su $=\%63-67$) sıvı halde, sodyum hidroksit katı küçük pelletler halinde temin edilmiştir. Tüm aktivatörler için 12 Molarlık sodyum hidroksit çözeltisi hazırlanmıştır.

2.2.2. Su

Alkali aktivatör çözeltisi oluşturmak için damıtılmış su kullanılmıştır.

2.3. Zeolit İçeren Tüfler

Yapılan deneysel çalışmalarda geopolimer hammaddesi olarak Batı Anadolu’da önemli miktarda rezerv veren klinoptilolit, mordenit ve analsim olmak üzere üç farklı zeolit kullanılmıştır. CLI olarak isimlendirilen klinoptilolit içeren tüfler Gördes (Manisa) Bölgesi’nden, MOR olarak isimlendirilen mordenit içeren tüfler Foça (İzmir) Bölgesi’nden, ANA olarak isimlendirilen analsim içeren tüfler ise Küçükkuyu (Çanakkale) Bölgesi’nden temin edilmiştir.

2.3.1. Zeolit İçeren Tüflerin Kimyasal Karakterizasyonu

Zeolit içeren tüflerin kimyasal bileşimleri X-ışını floresans (XRF) yöntemi ile Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında yaptırılmıştır. Toz haline getirilmiş 4 gr kadar numuneler pellet haline getirilerek analiz edilmiştir.

4.3.2. Zeolit İçeren Tüflerin Petrografik/Mineralojik Karakterizasyonu

Zeolit içeren tüflerin ince kesitleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Laboratuvarı’nda hazırlanmıştır. Zeolitik tüflerin mineralojik içeriğini ve dokusal yapılarını tayin etmek için her bir örnekten üçer adet olmak üzere toplamda dokuz adet ince kesit Nikon polarizasyon mikroskobu altında incelenmiştir. İnce kesitlerin mikroskop altında incelenmesinden sonra fotoğrafları çekilmiştir.

Petrografik olarak mineral faz içerikleri saptanan zeolitik tüflerin sayısal olarak mineralojik içerikleri Rietveld kantitatif faz analizi yöntemi ile A.B.D’de bulunan Pittsburg Mineral and Environmental Technology Inc (PMET Inc.) laboratuvarında yaptırılmıştır. Rietveld yöntemi çok fazlı bileşenlerde kristal ve amorf fazların sayısal miktarını ölçmek için güçlü bir yöntemdir. Rietveld yöntemi için gereken temel veriler kantitatif olarak saptanacak olan mineralin yapısal modeli ile bu mineralin X-ışını kırınım desenidir. Rietveld yöntemi ile sadece kristal fazlar saptanabildiği için amorf fazların miktarını hesaplamak için miktarı bilinen bir standardın numunenin çerisine eklenmesi gerekmektedir. Aynı zamanda öğütme esnasında mineral tanelerinin etrafında amorf bir tabakanın oluşmaması için ıslak ıslak öğütme tavsiye edilmektedir (Bish ve Howard, 1988; O'Connor ve Raven, 1988).

Yukarıda verilen bilgilerin ışığı altında, kantitatif mineralojik karakterizasyon TOPAS 4.2 yazılımı (BRUKER AXS Company) ile iç standartlı Rietveld metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümler yapılmadan önce ağırlıkça %20 miktarında a-Al₂O₃ iç standardı olan numuneler, <10µm tane büyüklüğüne sahip tozları elde etmek için ıslak öğütülmüştür. Ardından kantitatif x-ışını difraksiyon (QXRD) modelleri CuKα radyasyonu, 40 kV, 30 mA ve 2θ 3 ile 80° arasında değişen Philips PW1730 / 3710 difraktometresi ile ölçülmüştür. Mineral fazlarının belirlenmesi ise Philips APD 3,6 yazılımı ile yapılmıştır.

2.3.3. Zeolit İçeren Tüflerin Fiziksel Karakterizasyonu

Fiziksel karakterizasyon analizleri için Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Endüstriyel Yapı Malzemeleri Laboratuvarında çekiç ile belli bir boyuta getirilen zeolit içeren tüfler çeneli kırıcı ile yaklaşık 1cm boyuna indirgenmiştir. Ardından bilyalı değirmen ile toz haline getirilmiştir. Malzemelerin tane boyu dağılımları Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı’nda Malvern Mastersizer 2000 lazer partikül analizatörü kullanılarak yaptırılmıştır. Yüzey alanı BET metodu (Brunauer vd., 1938) ile malzemelerin 5 dakika süreyle 150°C’de vakum altında aktivasyonunun ardından Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı’nda yaptırılmıştır. Blaine yüzey alanı ise Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Endüstriyel Yapı Malzemeleri Laboratuvarında ASTM C 204 standart yöntemine göre belirlenmiştir.

2.4. Deneysel Yöntemler

2.4.1. Basınç Dayanım Analizi

Zeolit içeren tüflerin geopolimerik reaksiyon derecesi mekanik bir yöntem olan basınç dayanım analizi ile ölçülmüştür. Basınç dayanım analizi geopolimer ürünün kalitesi belirleme konusunda olmazsa olmaz bir yöntemdir.

2.4.2. Geopolimer Numunelerinin Hazırlanması

Geopolimer numuneleri öğütülmüş tüf, NaOH çözeltisi ve Na_2SiO_3 çözeltisi karıştırılarak elde edilmiştir. Bu nedenle geopolimer sentezi aşamasında ilk olarak aktivatör çözeltisi hazırlanmıştır. 12 Molarlık sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi, sodyum hidroksit pelletinin damıtılmış su içinde çözülmesiyle elde edilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10. Sodyum hidroksit pelletleriyle hazırlanmış NaOH (12 M) çözeltisi.

Sodyum silikat (Na_2SiO_3) ise zaten sıvı şeklinde temin edildiğinden herhangi bir işleme tabi tutulmamıştır (Şekil 11).



Şekil 11. Sodyum silikat (Na_2SiO_3).

Çözeltilerin hazırlanmasının ardından ilk olarak ölçülen miktarda zeolit içeren tuf Hobart mikser kabına konulmuştur. Mikser çalışmaya başlayınca ilk olarak sodyum hidroksit ölçülen miktarda zeolitik tufün üzerine eklenip 2-3 dakika karıştırılmıştır. Ardından ölçülen miktarda sodyum silikat karışımın üzerine eklenip 3-5 dakika daha karıştırılarak geopolimer malzeme elde edilmiştir (Şekil 12).



Şekil 12. Geopolimer malzemenin Hobart mikser ile hazırlanma aşaması.

Elde edilen geopolimer malzeme 50X50X50 mm kalıplara dökülmüş ve 24 saat boyunca laboratuvarında oda sıcaklığında bekletilmiştir (Şekil 13). Numuneler 24 saat sonunda kalıplardan çıkarılmış ve test gününe kadar fırın içerisinde 50°C'de kuru kürlendirilmiştir.



Şekil 13. Hazırlanan geopolimer malzemenin kalıplara dökülmesi.



Şekil 14. Geopolimer numune örnekleri.

7, 28 ve 56 günlük kırım zamanı geldiğinde numunelerin basınç dayanımı 10 kN kapasiteli Utest çekme-basma cihazında ölçülmüştür. (Şekil 15).



Şekil 15. 10 kN kapasiteli Utest çekme-basma cihazı.

2.4.3. Sertleşmiş Geopolimer Malzeme Testi

Sertleşmiş geopolimer numunelerinin basınç dayanım mukavemetleri, 7, 28 ve 56 günlerde test makinesi kullanılarak ASTM C 109'a göre belirlenmiştir. Basınç dayanımı değerleri, her bir test dönemi için ortalama üç küpten hesaplanmıştır.

2.5. Geopolimer Malzemenin Mikro Yapısal Özellikleri

2.5.1. Geopolimer Malzemenin XRD Analizi

Geopolimerik reaksiyon esnasında, önceden mevcut fazları ve yeni oluşan kristal reaksiyon ürünlerinin oluşumunu araştırmak için, XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. 28 günlük basınç dayanım analizinin ardından en yüksek dayanım değerini veren ortalama 10 mm çapındaki küçük taneler öncelikle geopolimerik reaksiyonun durdurulması için 10 saat boyunca 60°C'de vakumlu fırında bekletilmiştir. Ardından XRD analizi için agat havanda öğütülmüş ve 45 mikron elekten geçirilmiştir.

2.5.2. Geopolimer Malzemenin SEM Analizi

Geopolimerik reaksiyon sonucunda oluşan fazların morfolojik tespiti SEM analizi ile bu fazların yarı kantitatif kimyasal kompozisyonları ise EDX analizi ile yapılmıştır. 28 günlük sertleşmiş geopolimer numuneleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında incelenmiştir.

28 günlük basınç dayanım analizinin ardından en yüksek dayanım değerini veren ortalama 5mm çapındaki küçük taneler öncelikle geopolimerik reaksiyonun durdurulması için 10 saat boyunca 60°C'de vakumlu fırında bekletilmiştir. Ardından numuneler SEM/EDX analizinden önce altın ile kaplanmıştır.

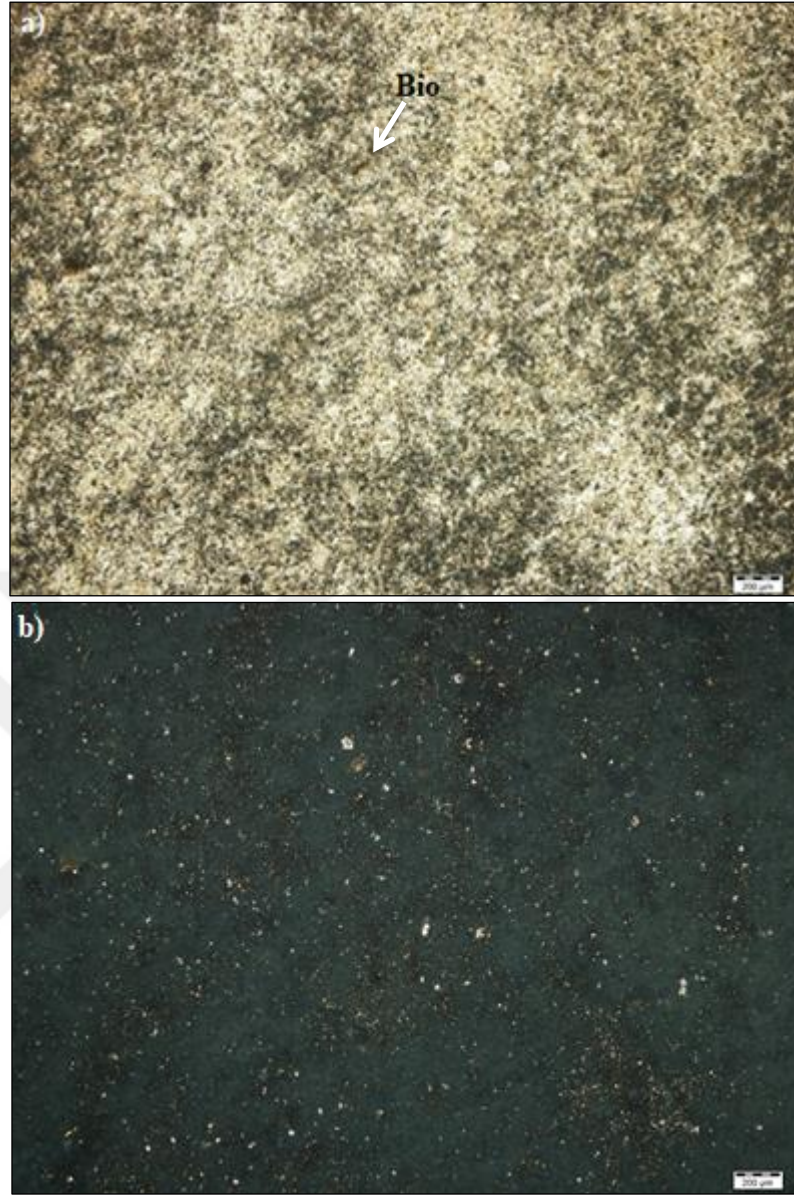
3. BULGULAR

3.1. Zeolit İçeren Tüflerin Karakterizasyonu

3.1.1. Zeolit İçeren Tüflerin Petrografik/Mineralojik Karakterizasyonu

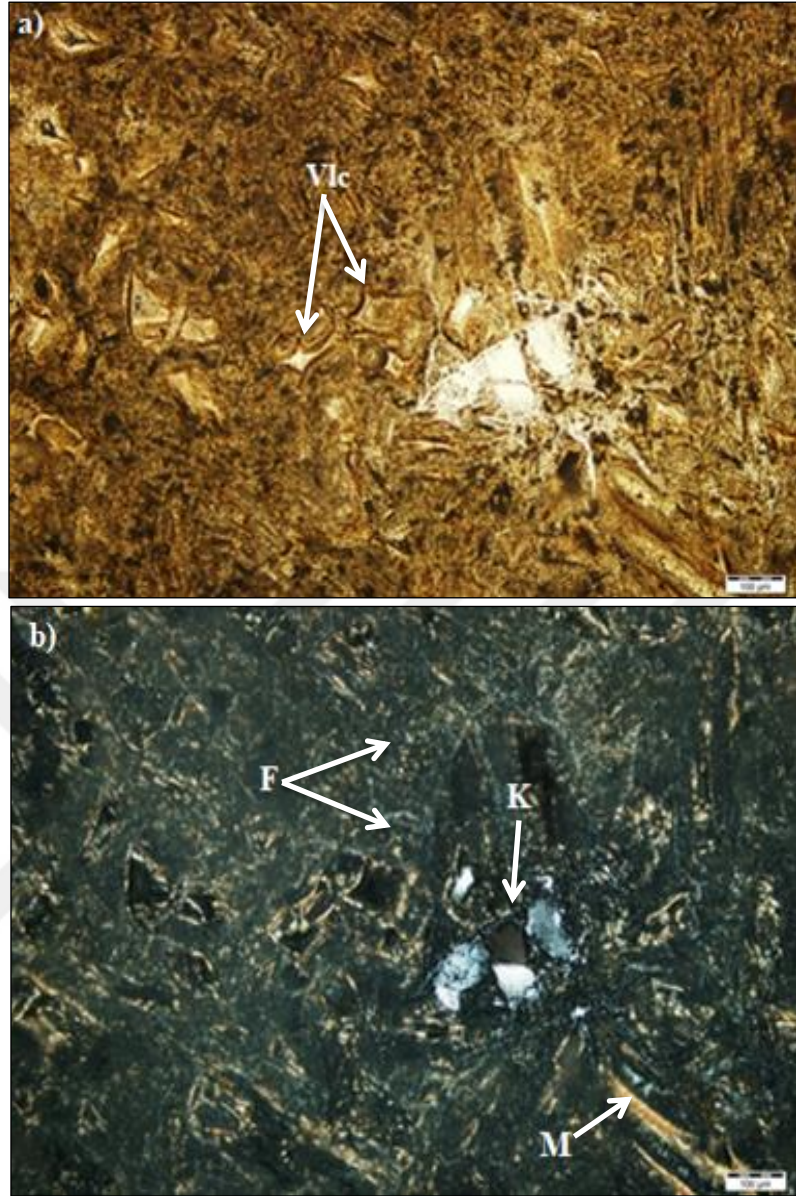
Petrografik alışma amacıyla her bir örnekten üçer adet olmak üzere toplamda dokuz adet ince kesit incelenmiştir. Tüm zeolitik tüf örnekleri tane boyutuna göre ince tüf olarak sınıflandırılmıştır (Fisher and Schmincke, 1984).

İnce kesit çalışmalarında CLI örneğinin mineral içeriklerini, örneğın tane boyunun çok ince olmasından kaynaklı, optik mikroskop ile ayırt etmek oldukça zor olmuştur. İnce kesitlerde eser oranda kuvars ve biyotit görölmüştür. Kuvars minerali renksiz ve düşük rölyef özellikleri ile tanımlanmıştır. Biyotit minerali ise kahverengi pleokroizma rengi ile saptanmıştır. CLI örneğinin içerisinde bulunan klinoptilolitlerin ise mikroskop ile tayin edilmeleri mümkün olmamıştır. Tüm ince kesitler homojen bir görüntüye sahiptir (Şekil 16). CLI örneğinin ince kesitlerinde yaprağımsı smektit minerali de saptanmıştır.



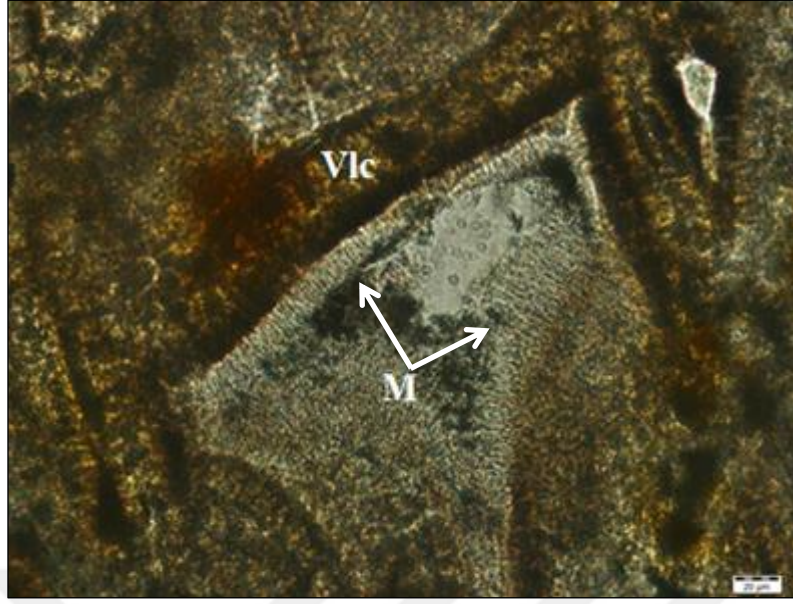
Şekil 16. CLI örneğinin ince kesit görüntüsü (a; Tek Nikol, b; Çift Nikol).

CLI örneğinin aksine MOR örneğinin içerdiği mineraller optik mikroskop ile ayırt edilebilmiştir. Buna göre MOR örneği esas olarak mordenit, kuvars ve feldispat minerallerinden oluşmaktadır. Önemli miktarda volkan camı da saptanmıştır. Mordenitler volkan camının kenarlarından uzayan lifli/iğnemsî kristaller şeklinde görülmektedir. Matrikste küçük taneler şeklinde yayılmış olan ötijenik feldispatlar düşük girişim rengi (gri) ile ayırt edilmiştir. Renksiz kuvars mineralleri ise temiz yüzeyli ile kolayca ayırt edilmiştir (Şekil 17).



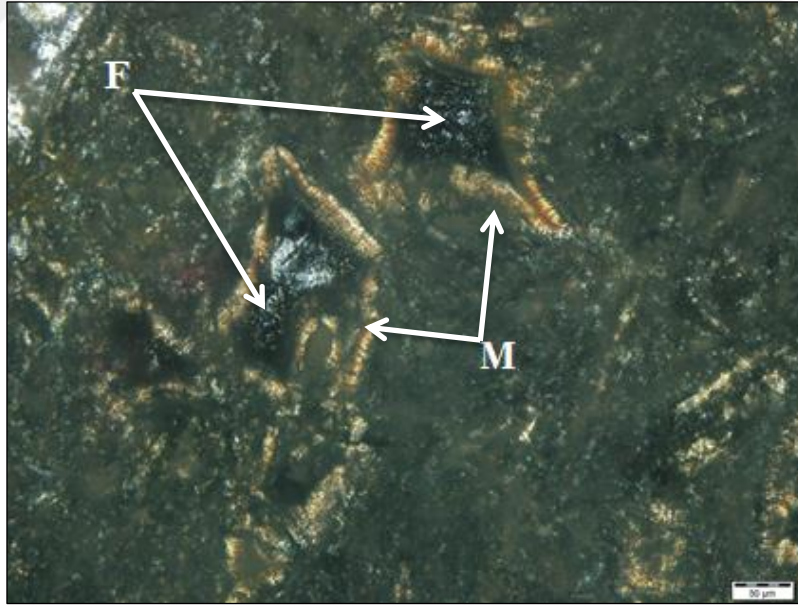
Şekil 17. Mor örneğinin ince kesit görüntüsü (a; Tek Nikol, b; Çift Nikol, K: Kuvars, M: Mordenit, F: Feldispat, Vlc: Volkan camı).

Şekil 18’de volkan camının kenarından içerideki boşluklara doğru uzanan diyajenetik mordenit lifleri kolaylıkla seçilebilmektedir.



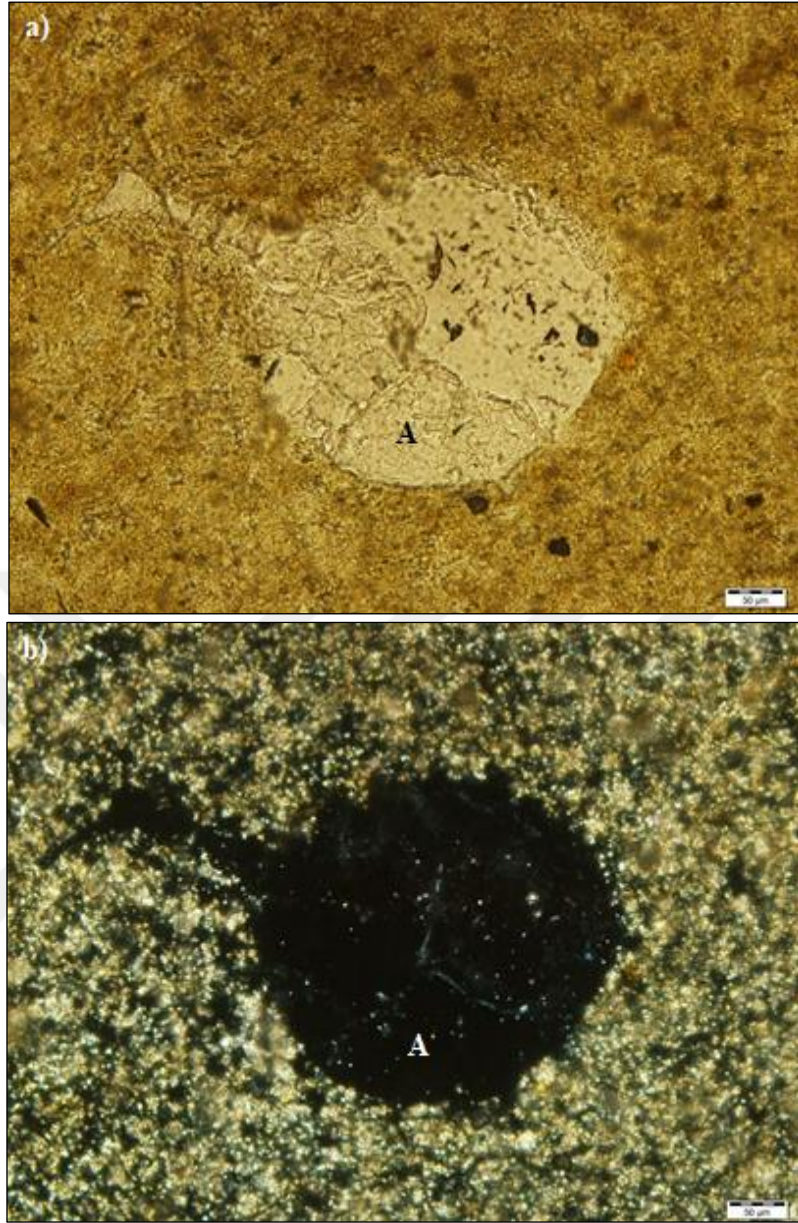
Şekil 18. Volkan camının kenarından uzayan diyajenetik iğnemsli mordenitler(M: Mordenit, Vlc: Volkan camı).

Şekli 19’da volkan camının kenarında alterasyon sonucu oluşan mordenit ve düşük girişim renkli ötiyenik feldispat minerali görülmektedir.



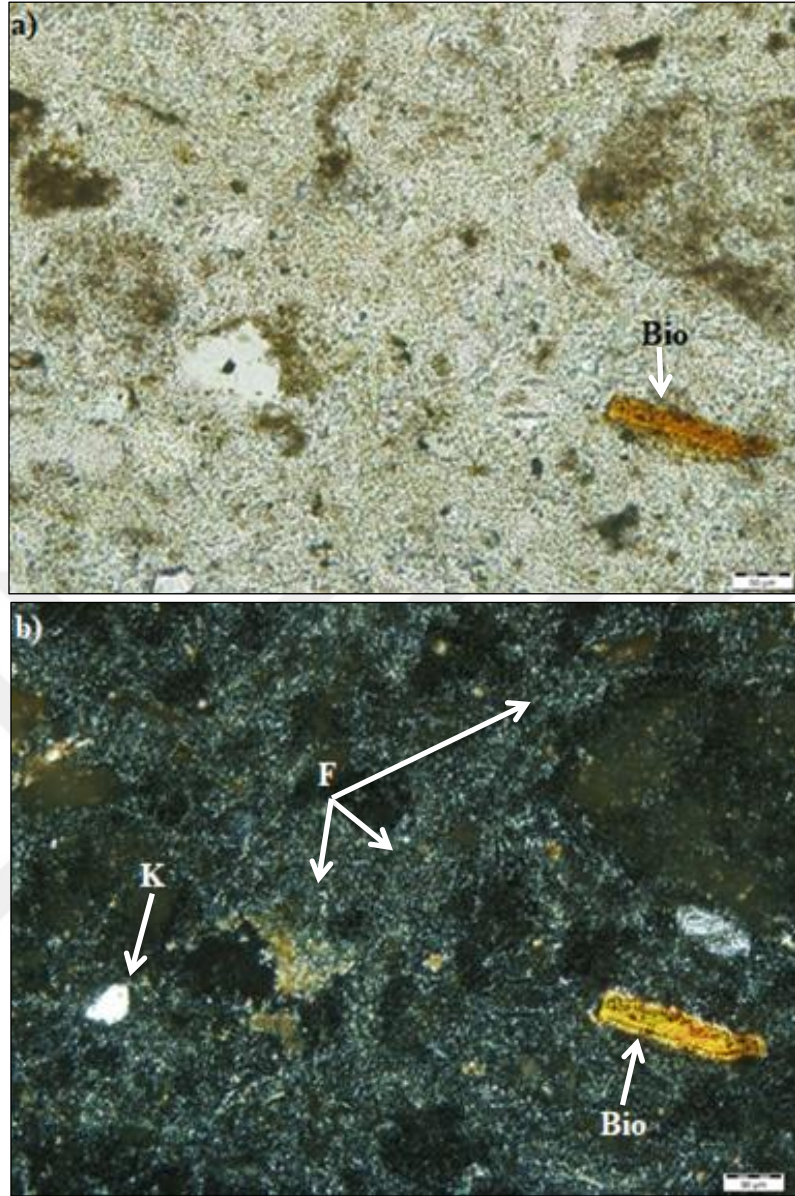
Şekil 19. Mordenit iğneleri ve ikincil feldispat taneleri (M: Mordenit, F: Feldispat).

Petrografik çalışma neticesinde ANA örneğinin mineral içerikleri olarak biyotit, analsim, feldispat ve kuvars saptanmıştır. Şekil 20’de düşük rölyefli, renksiz, izotropik analsim minerali görülmektedir.



Şekil 20. ANA örneğinin büyütmeli ince kesit görüntüsü (a; Tek Nikol, b; Çift Nikol, A: Analsim).

Şekil 21’de ise kahverengi pleokroizma rengine sahip biyotit, düşük girişim renkli feldispat ve yaprağımsı smektit (fillosilikat) mineralleri saptanmıştır.



Şekil 21. ANA örneğinin ince kesit görüntüsü (a; Tek Nikol, b; Çift Nikol, K: Kuvars, Bio: Biyotit, F: Feldspat,).

3.1.2. Zeolit İçeren Tüflerin Kimyasal/Fiziksel Karakterizasyonu

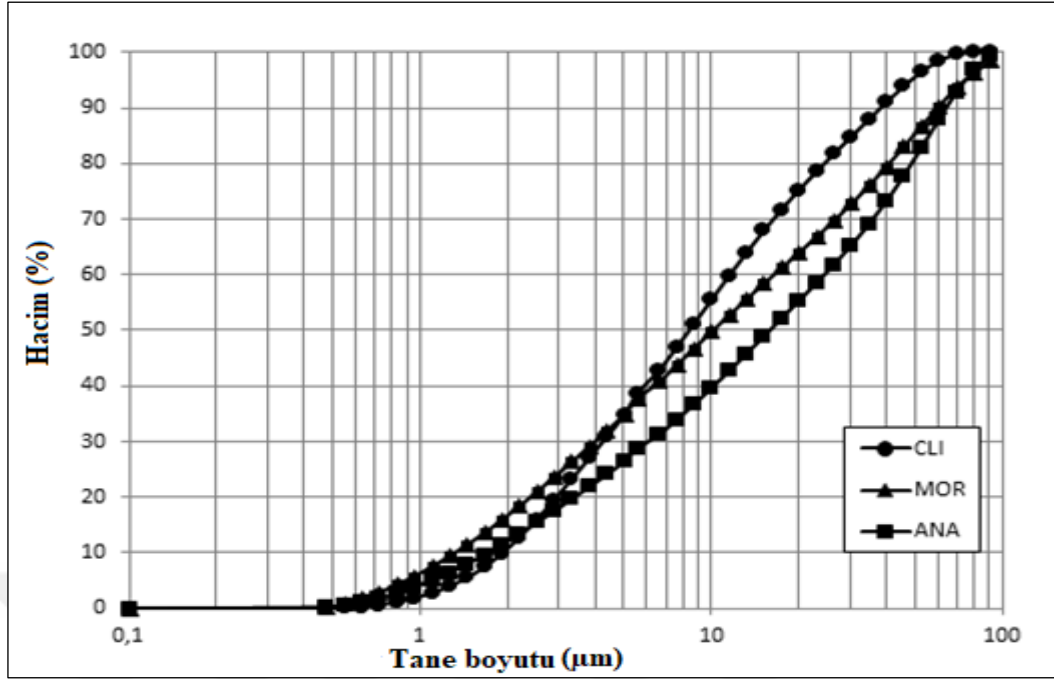
Çalışmada kullanılan zeolit içeren tüflerin kimyasal kompozisyonları Tablo 1’de verilmiştir. Geopolimerik reaksiyon için gerekli ana bileşenlerden olan SiO_2 ve Al_2O_3 bileşenlerinin toplamı %78.33-82.01 değerleri arasında bulunmaktadır. Bu değerler (Davidovits, 1994) tarafından belirtilen geopolimerik reaksiyon için yeterli olan değer aralığındadır. Tablodan CLI ve MOR örneklerinin kalsiyum (%3,55; %2,29) ve potasyumca (%1,93; %2,13), ANA örneğinin ise sodyumca (%10,37) zengin olduğu görülmektedir.

Özgül ağırlık değeri en yüksek örnek ANA (2,27), en düşük olanı ise CLI (2,11) örneğidir. CLI, MOR ve ANA örnekleri için 45 µm elekten geçen tane boyut miktarı sırasıyla %94, %83 ve %78'dir. İçerisinde %91,4 oranında zeolit minerali (klinoptilolit) içermesi dolayısıyla en yüksek BET yüzey alanına (40,13 m²/g) sahip örnek CLI örneğidir. Bu değeri sırasıyla MOR (12,13 m²/g) ve ANA (9,51 m²/g) örnekleri takip etmektedir. CLI örneğinin Blaine özgül ağırlık değeri 7966 m²/kg'dır. MOR ve ANA örneklerinin ise sırasıyla 6732 m²/kg ve 5704 m²/kg'dır.

Tablo 1. Zeolit içeren tüflerin kimyasal kompozisyonları.

Mineral	CLI	MOR	ANA
Kimyasal Kompozisyon (%)			
SiO ₂	67,87	70,82	60,81
Al ₂ O ₃	10,46	11,19	19,47
Fe ₂ O ₃	1,01	0,29	0,27
CaO	3,55	2,29	0,46
MgO	0,95	0,29	0,21
Na ₂ O	0,24	1,48	10,37
K ₂ O	1,93	2,13	0,28
MnO	0,05	0,03	0,02
L.O.I.	13,94	11,48	8,11
Total	100,00	100,00	100,00
Fiziksel Özellik			
Özgül ağırlık	2,11	2,12	2,27
Blaine inceliği, (m ² /kg)	7966	6732	5204
BET yüzey alanı, (m ² /g)	40,13	12,13	9,51
İncelik			
Elek altı 45 µm (%)	94	83	78

Örneklerin tane boyu dağılımları Şekil 22'de verilmektedir. Tane boyut dağılımları küçükten büyüğe doğru sırasıyla CLI, MOR ve ANA şeklindedir. Buna göre en ince taneli örnek CLI ve en kalın taneli örnek ise ANA örneğidir.



Şekil 22. CLI, MOR ve ANA örneklerinin tane boyut dağılımları.

Zeolit içeren tüflerin mineralojik içerikleri aynı zamanda kantitatif olarak belirlenmiştir (Tablo 2). Tablodan görüldüğü üzere CLI örneği neredeyse tamamen klinoptilolit mineralinden (%91,4) oluşmaktadır ki bu değer kayacın oldukça saf olduğunu göstermektedir. Buna rağmen mordenit ve analsim içerikleri ise daha düşük miktarlarda bulunmaktadır. MOR örneğinin mordenit miktarı %30,1 ve ANA örneğinin analsim miktarı %22,3 değerindedir. Ek olarak MOR (%37) ve ANA (%18,8) örneğinin yüksek miktarlarda amorf fazı içermesine rağmen CLI örneğinde amorf faz oldukça düşüktür. ANA örneğinde önemli miktarda feldspat minerali (%40,3) bulunmaktadır.

Tablo 2. Zeolit içeren tüflerin mineralojik kompozisyonları.

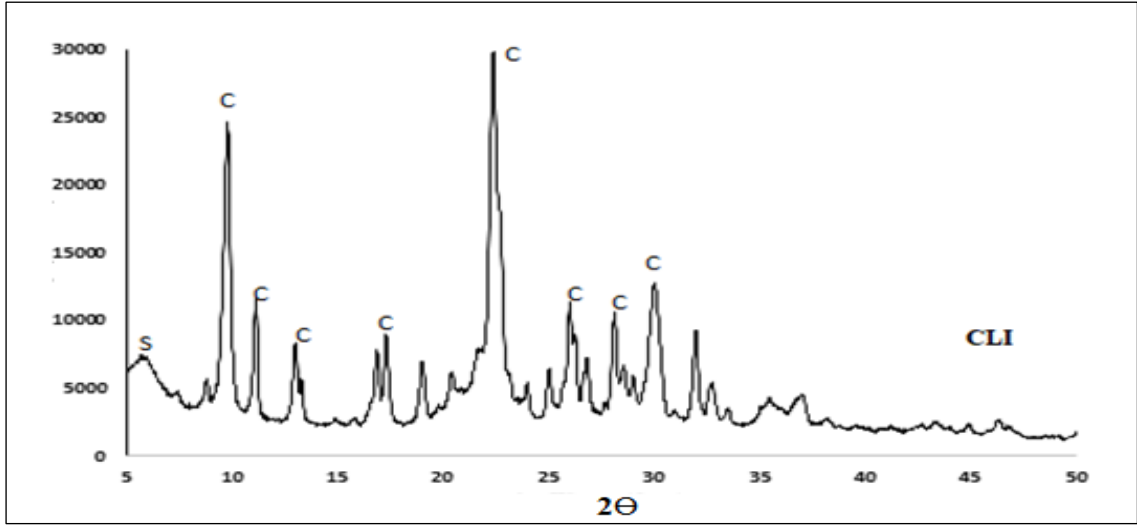
Mineral	CLI	MOR	ANA
Klinoptilolit	91,4		
Mordenit		30,1	
Analsim			22,3
Kuvars	2,1	15,2	17,6
Feldspat	1,9	17,7	40,3
Biyotit	1,2		1
Amorf*	3,4	37	18,8
Toplam	100	100	100
* Volkan cam ve Smektit			

3.1.3 Zeolit İçeren Tüflerin Mikro Yapısal Özellikleri

3.1.3.1. Zeolit İçeren Tüflerin XRD Analizi

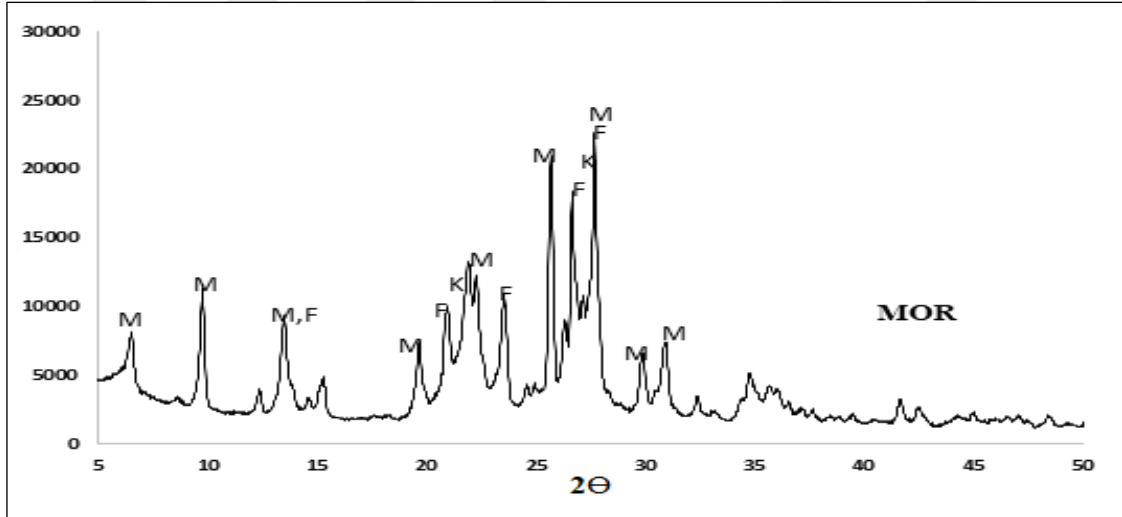
Zeolit içeren tüflerin petrografik olarak incelenmesinin ardından içerdikleri mineraller X-ray Difraksiyon (XRD) yöntemi ile de saptanmıştır. Bu yöntem ile tüfün içerisinde bulunan fazların neler olduğu belirlenmiştir. Yöntemin petrografik çalışmaya göre avantajı, mikroskop ile ayırt edilemeyen minerallerin belirlenebilmesidir.

Şekil 23'te CLI örneğinin içerdiği fazlar verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere baskın mineral olarak klinoptilolit (2θ 11.16, 17.26, 22.39 ve d-spacing 7.92, 5.13, 3.96) görülmektedir. Klinoptilolit dışında ayrıca kil minerali (smektit) (2θ 5.91 ve d-spacing 14.94) görülmektedir. Kil minerali ayrıca petrografik çalışma ile de saptanmıştır.



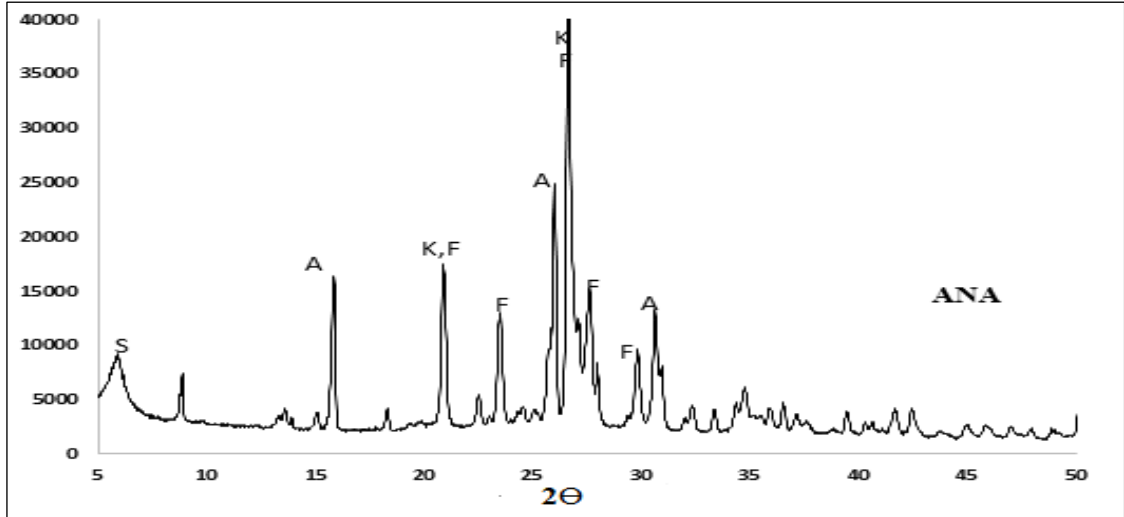
Şekil 23. CLI örneğinin X-ray difraksiyon (XRD) difraktogramı (C: Klinoptilolit, S: Simektit).

Şekil 24’de MOR örneğinin XRD incelemeleri görülmektedir. Buna göre MOR örneği mordenit (2θ 9.76, 19.67, 25.66 ve d-spacing 9.05, 4.51, 3.46), feldspat (2θ 23.59 ve d-spacing 3.76) ve kuvars (2θ 26.58 ve d-spacing 3.34) minerallerinden oluşmaktadır.



Şekil 24. MOR örneğinin X-ray difraksiyon (XRD) difraktogramı (M: Mordenit, F: Feldspat, K: Kuvars).

XRD çalışmaları sonucunda ANA örneğinin analsim, feldspat (2θ 23.59 ve d-spacing 3.76), kuvars (2θ 26.58 ve d-spacing 3.34) ve kil mineralinden (smektit) (2θ 5.83 ve d-spacing 15.15) oluştuğu saptanmıştır.

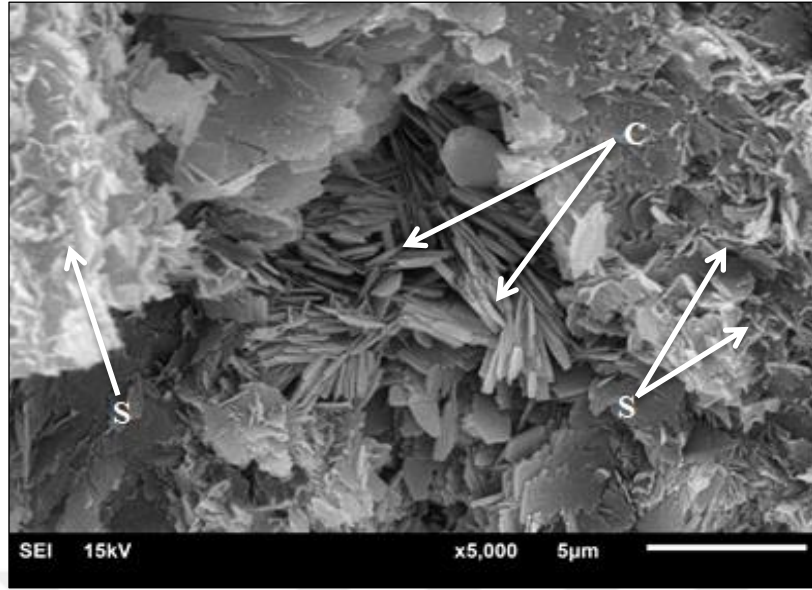


Şekil 25. ANA örneğinin X-ray difraksiyon (XRD) difraktogramı (A: Analsim, F: Feldspat, K: Kuvars, S: Simektit).

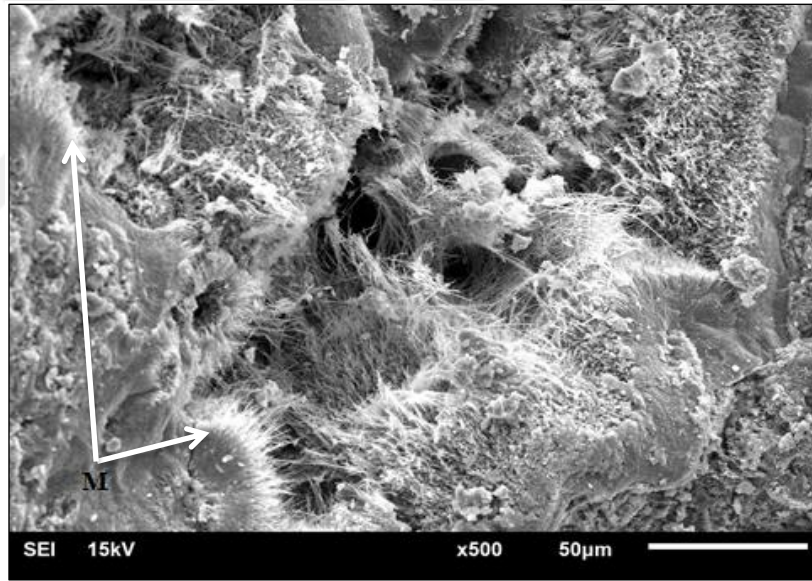
3.1.3.2. Zeolit İçeren Tüflerin SEM Analizi

Genel itibariyle tane boylarının küçüklüğünden dolayı zeolitleri petrografik olarak saptamak kolay olmamaktadır. Yapılan tez çalışmasında bu durum klinoptilolit minerali için geçerli olmuştur. Mordenit ve analsim mineralinin aksine, klinoptilolit ince kesit çalışması ile saptanamamıştır. Bu nedenle hem mineral tayinlerinin yapılabildiği hem de tayin edilen bu minerallerin üç boyutlu morfolojileri hakkında da bilgiler edinilebilen taramalı elektron mikroskop (SEM) yöntemi karakterizasyon çalışması için seçilmiştir.

Şekil 26'da Gördes klinoptilolit taramalı elektron mikroskop görüntüsü verilmektedir. Şekilde görüldüğü üzere iyi gelişmiş tabular klinoptilolit kristalleri bulunmaktadır. Şekil 27'de volkan camının kenarından alterasyon sonucu büyüyen mordenit lifleri görülmektedir.

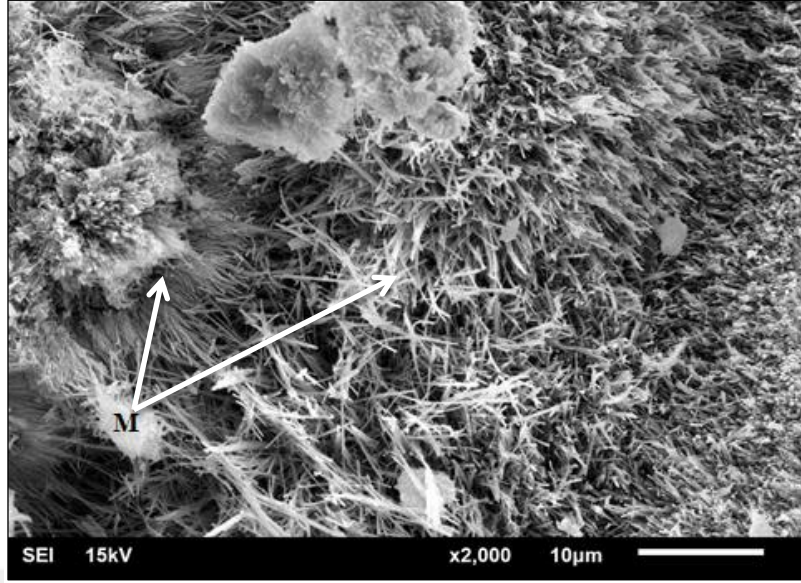


Şekil 26. Klinoptilolit kristalinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü (C: Klinoptilolit, S: Simektit).



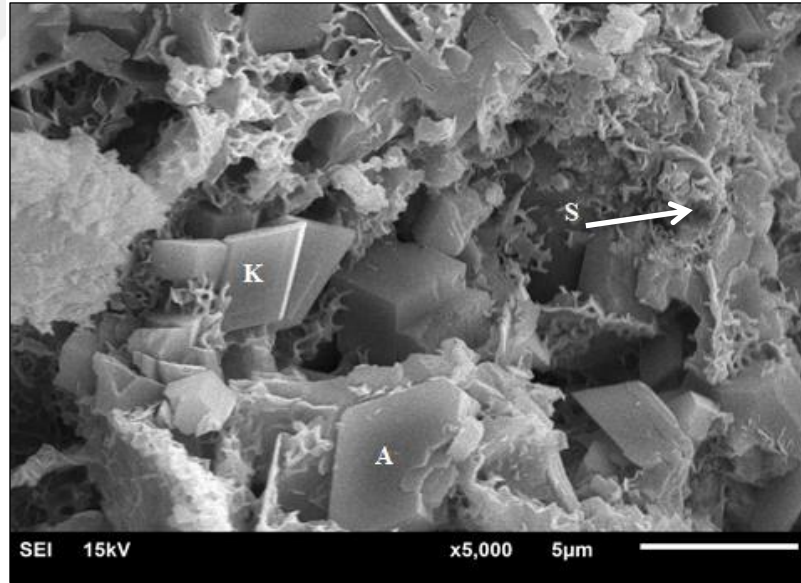
Şekil 27. Mordenit kristalinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü (M: Mordenit).

Şekil 28’de ise daha yüksek büyütmede iyi gelişmiş mordenit lifleri gösterilmektedir.



Şekil 28. Mordenit kristalinin büyütmeli taramalı elektron mikroskop görüntüsü (M: Mordenit).

Şekil 29’da trapezohedral analsim görülmektedir. Aynı zamanda kuvars ve smektit mineralleri de ayırt edilmiştir.



Şekil 29. Analsim kristalinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü (A: Analsim, S: Simektit, K: Kuvars).

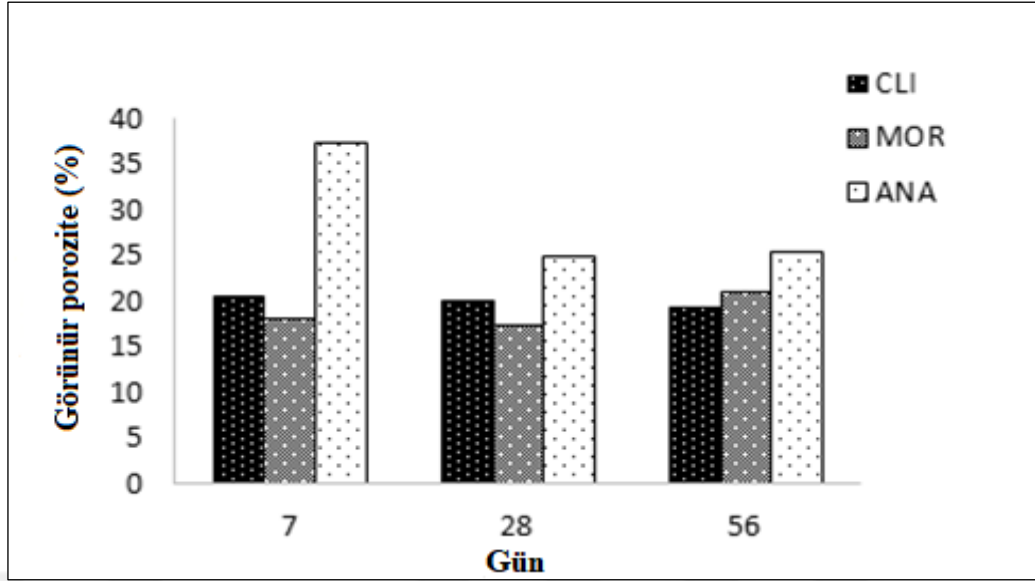
3.2. Geopolimerik Reaksiyonun Tespiti

Geopolimer ürünlerin reaksiyon tespiti için en önemli role sahip olan kalite göstergeleri, sahip oldukları mukavemettir. Bunun yanı sıra eğme dayanımı, asite dayanım, ısıya dayanım, donma-çözünme dayanımları gibi testlere de sıklıkla başvurulmaktadır. Fiziksel özellikleri olarak da porozite, su emme ve yığinsal yoğunluk değerleri tercih edilmektedir. Bu çalışmada elde edilen geopolimer ürünlerin fiziksel özelliği olan görünür porozitesi, su emme, birim hacim ağırlık, görünür yoğunluk ve mekanik özelliği olan basma dayanımı incelenmiştir.

3.2.1 Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin Fiziksel Özellikleri

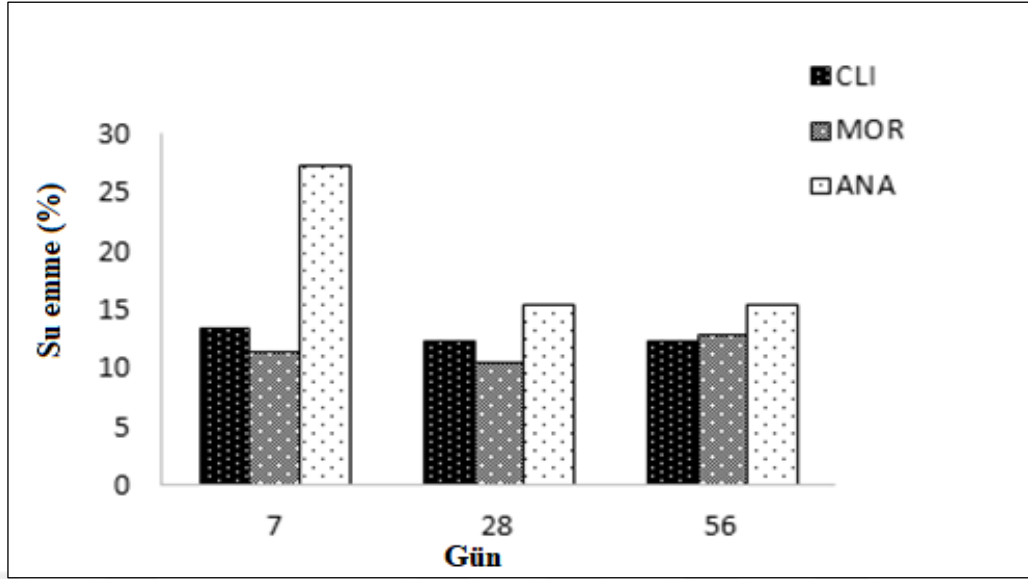
Klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin fiziksel özellikleri (görünen porozite, su emme, birim hacim ağırlık, görünür yoğunluk) aşağıda verildiği gibidir.

Genel itibariyle klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin kür sürelerindeki artış ile görünen porozitelerinde azalma olduğu tespit edilmiştir (Şekil 30). Bu azalma miktarı en çok 7 gün süre ile kür edilen analsim esaslı geopolimer (%37,1) ile 28 gün süre ile kür edilen analsim esaslı geopolimer (%24,7) arasında tespit edilmiştir. Bunun dışında 28 gün süreyle kür edilen geopolimer ile 56 gün süre ile kür edilen geopolimer arasında görünen porozite oranlarında belirgin bir fark görülmemiştir. Örneğin 28 gün süre ile kür edilen klinoptilolit esaslı geopolimerin görünen porozite oranı %19,9, 56 gün süre ile kür edilen klinoptilolit esaslı geopolimerin görünen porozite oranı ise %19,1'dir (Şekil 30).



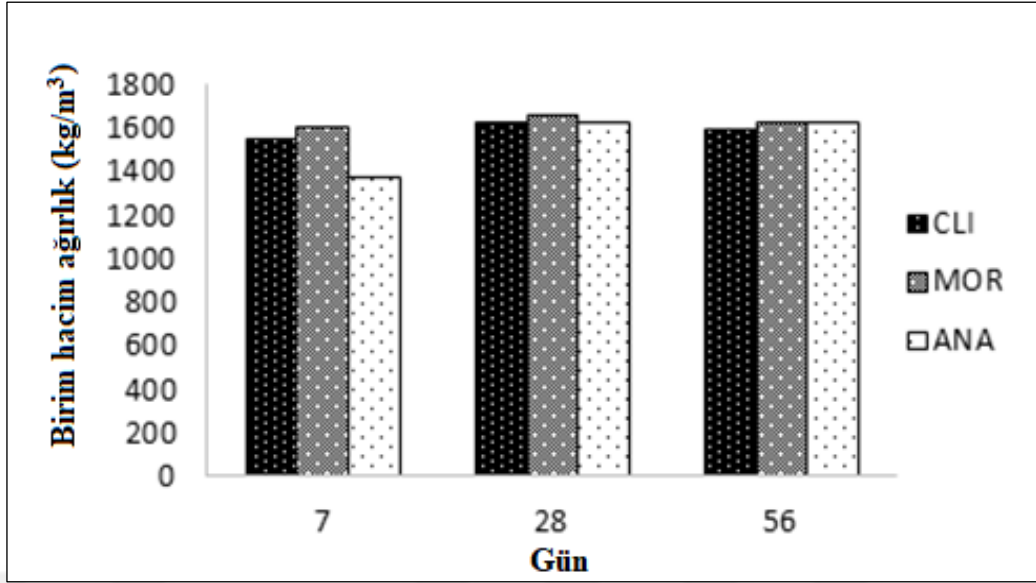
Şekil 30. Sertleşmiş geopolimerlerin görünen porozite oranları.

Yapı malzemelerinin görünen porozite ve su emme oranlarının benzer davranışlar gösterme eğilimi zeolit esaslı geopolimerler için de tespit edilmiştir. Şekil 31’den de görüldüğü üzere kür sürelerindeki artış ile geopolimerlerin ağırlıkça su emme oranlarında azalma olmaktadır. . Bu azalma miktarı en çok analsim esaslı geopolimer için belirlenmiştir. Şöyle ki 7 gün süre ile kür edilen analsim esaslı geopolimerin su emme oranı %27,1 iken 28 gün süre ile kür edilen geopolimerin su emme oranı %15,3’e düşmüştür. 56 gün süre ile kür edilen analsim esaslı geopolimerin su emme oranında ise belirgin bir fark olmamıştır (%15,2).



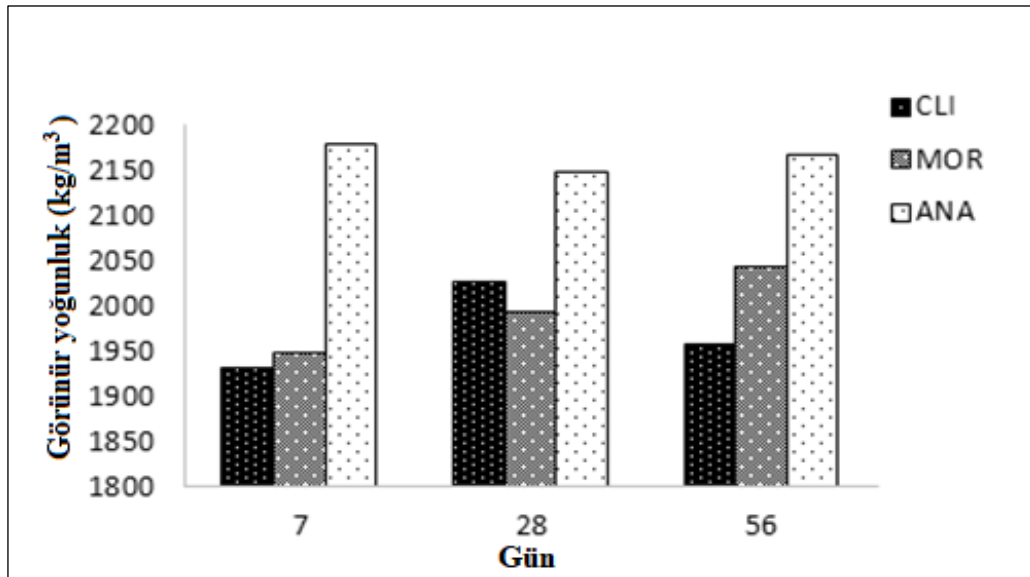
Şekil 31. Sertleşmiş geopolimerlerin ağırlıkça su emme oranları.

Klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin birim hacim ağırlıkları Şekil 32’de verilmiştir. Genel itibariyle 7 gün süre ile kür edilen örnekler ile 28 gün süre ile kür edilen örnekler kıyaslandığında birim hacim ağırlıklarında artış, 28 gün süre ile kür edilen örnekleri ile 56 gün süre ile kür edilen örnekler kıyaslandığında ise birim hacim ağırlık oranlarında tekrar azalma tespit edilmiştir. Örneğin 7 gün süre ile kür edilen klinoptilolit esaslı geopolimerin birim hacim ağırlık oranı $1538,1 \text{ kg/m}^3$ iken, 28 gün süre ile kür edilen klinoptilolit esaslı geopolimerin birim hacim ağırlık oranı $1622,1 \text{ kg/m}^3$, 56 gün süre ile kür edilen klinoptilolit esaslı geopolimerin birim hacim ağırlık oranı ise $1582,8 \text{ kg/m}^3$ ’dir.



Şekil 32. Sertleşmiş geopolimerlerin birim hacim ağırlık oranları.

Klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin görünür yoğunluk oranları, örneklerin görünen porozite, su emme ve birim hacim ağırlık oranlarına göre daha düzensiz bir gelişim göstermiştir (Şekil 33). Klinoptilolit esaslı geopolimerin görünür yoğunluğunda önce artış ardından azalma, mordenit esaslı geopolimerin görünür yoğunluğunda sürekli artış, analsim esaslı geopolimerin görünür yoğunluğunda ise önce azalma ardından artış belirlenmiştir.



Şekil 33. Sertleşmiş geopolimerlerin görünür yoğunlukları.

3.2.2. Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin Mekanik Özellikleri

Tez çalışması için hazırlanan geopolimerlerin basınç dayanım değerleri (7, 28 ve 56 gün) Tablo 3'te verilmektedir. Her bir örnek için toplamda on dört adet farklı tuf/aktivatör ve $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ oranı seçilmiştir. CLI örneği için en yüksek basınç dayanım değerlerini veren oran tuf/aktivatör oranı için 1 ve $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ oranı için ise 10'dur. MOR örneği için tuf/aktivatör oranı 2 ve $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ oranı 3 olan geopolimer en yüksek dayanım değerlerini vermiştir. ANA örneği için ise bu değerler sırasıyla tuf/aktivatör oranı 2 ve $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ oranı 10'dur.

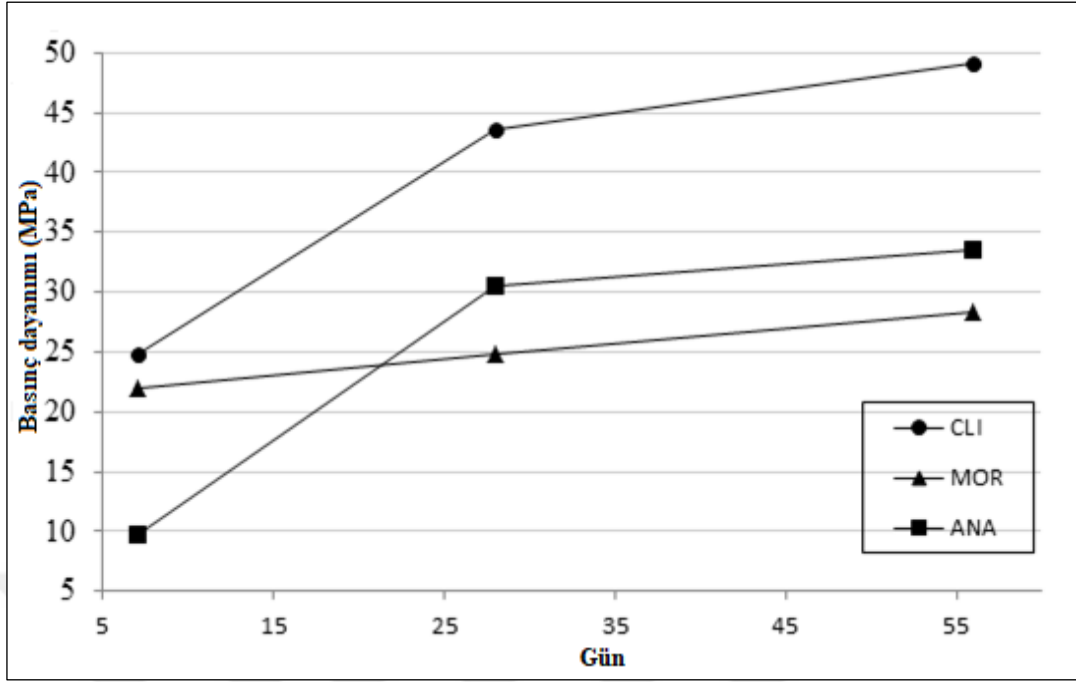
Tablo incelendiğinde CLI örneği için aktif olunan oran aralığının MOR ve ANA örneklerine göre daha dar olduğu anlaşılmaktadır. Buna rağmen basınç dayanım değerleri MOR ve ANA örneklerine göre bariz şekilde daha yüksektir. Ayrıca MOR ve ANA örnekleri için en yüksek dayanım değerlerini veren oranlar birbirine yakın olsa da CLI örneği için en yüksek dayanım veren oran farklıdır. Tablo incelendiğinde dikkat çeken diğer bir nokta ise dayanım değerlerinin belli bir orana kadar artış göstermesi, en yüksek dayanım değerine ulaştıktan sonra dayanım değerlerinde tekrar bir azalma göstermeleridir.

Tablo 3. Sertleşmiş geopolimerlerin basınç dayanım değerleri (MPa).

	Ağırlıkça oran Tüf/Akt	Ağırlıkça oran Na ₂ SiO ₃ /NaOH	Basınç Dayanım (MPa)		
			7 gün	28 gün	56 gün
CLI	1	2	0	0	0
CLI	1	5	15,1	22	23,9
CLI	1	7	18,3	24,4	26,3
CLI	1	10	24,8	43,5	49,1
CLI	1,75	1	19,1	22,3	24,5
CLI	1,75	3	0	0	0
CLI	1,75	7	0	0	0
CLI	2	1	0	0	0
CLI	2	3	0	0	0
CLI	2	7	0	0	0
CLI	2	10	0	0	0
CLI	2	15	0	0	0
CLI	3	1	0	0	0
CLI	3	10	0	0	0
MOR	1	2	0	0	0
MOR	1	5	0	0	0
MOR	1	7	0	0	0
MOR	1	10	0	0	0
MOR	1,75	1	0	0	0
MOR	1,75	3	3,6	4,2	5,4
MOR	1,75	7	19,9	20,1	24,4
MOR	2	1	20,8	21,9	25,1
MOR	2	3	22	24,8	28,4
MOR	2	7	16,6	19,8	22
MOR	2	10	12,6	16,7	20,3
MOR	2	15	12,2	18,1	20,2
MOR	3	1	6,5	9,3	9,8
MOR	3	10	0	0	0
ANA	1	2	0	0	0
ANA	1	5	0	0	0
ANA	1	7	0	0	0
ANA	1	10	0	0	0
ANA	1,75	1	0	0	0
ANA	1,75	3	2,3	15,4	21,2
ANA	1,75	7	3,5	20,9	25,6
ANA	2	1	1,2	22,4	28,7
ANA	2	3	4,7	25,8	25,8
ANA	2	7	8	26,1	26,6
ANA	2	10	9,8	30,5	33,6
ANA	2	15	6,5	29,5	31,1
ANA	3	1	0	0	0
ANA	3	10	0	0	0

Şekil 34’de klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin en yüksek dayanım değerlerini veren oranlar birbirleri ile kıyaslanmaktadır. Şekle göre tüm kür süreleri için en yüksek dayanım değerlerini veren örnek klinoptilolit esaslı geopolimerdir (CLI). 56 gün süre ile kür edilen klinoptilolit esaslı geopolimerin basınç dayanım değeri 49,1 MPa’la kadar çıkmıştır. Mordenit esaslı geopolimerin (MOR) 7 günlük basınç dayanım değeri analsim esaslı geopolimerden (ANA) fazla olmasına rağmen, 28 ve 56 günlük analsim esaslı geopolimerin mekanik gelişimi mordenit esaslı geopolimerden daha fazla olmuştur. Mordenit esaslı geopolimerin en yüksek basınç dayanım değeri 28,4 MPa iken, analsim esaslı geopolimerin en yüksek basınç dayanım değeri 33,6 MPa’la kadar yükselmiştir. Ek olarak belirtmek gerekirse tüm örnekleri için kür süreleri arttıkça basınç dayanım değerlerinde de artış görülmektedir.

Klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin basınç dayanımları kendi aralarında kıyaslandığında klinoptilolit esaslı geopolimerin yüksek dayanım değerine ulaşmasının nedeni yine yüksek miktarda aktif faz (klinoptilolit) içeriğine sahip olması olabilir. Klinoptilolit esaslı geopolimerin içerisinde reaksiyona katılacak olan klinoptilolit mineralinin miktarı %91,4’tür. Bu değer oldukça yüksek bir oranı vermektedir. Yüksek miktarda klinoptilolit içeriği, malzemenin yine yüksek oranlarda Blaine inceliğine (7966 m²/kg) ve BET yüzey alanına (40,13 m²/g) sahip olmasına neden olmuştur. Yüksek oranlarda Blaine inceliği ve BET yüzey alanı ise reaksiyonun daha hızlı gelişmesine sebep olmaktadır. Ancak mordenit esaslı örneğe göre daha düşük Blaine inceliğine ve BET yüzey alanına sahip olan analsim esaslı örneğin geç dayanım değerlerinin MOR örneğinden daha yüksek çıkmasının nedeni içerisinde zeolit dışında başka aktif bir fazın daha olması gibi görülmektedir. Erken dayanım süresi içerisinde (7 günlük) mordenit esaslı geopolimerin yüksek BET yüzey alanı ve Blaine inceliği yüksek dayanım değerine sebep olsa da, analsim esaslı geopolimerin içerisinde zeolitten farklı olarak bulunan bir diğer aktif faz olan feldispat minerali (%40,3) geç dayanım zamanlarında malzemenin daha yüksek dayanım değerlerine ulaşmasını sağlamıştır.



Şekil 34. Geopolimer numunelerin (7, 28, 56 günlük) basınç dayanımları.

Tez çalışması için hazırlanan CLI, MOR ve ANA esaslı geopolimerlerin reaksiyon ürünleri ve mikro yapısal özellikleri yukarıda belirtilen en yüksek dayanım değerlerini veren oranlar için incelenmiştir.

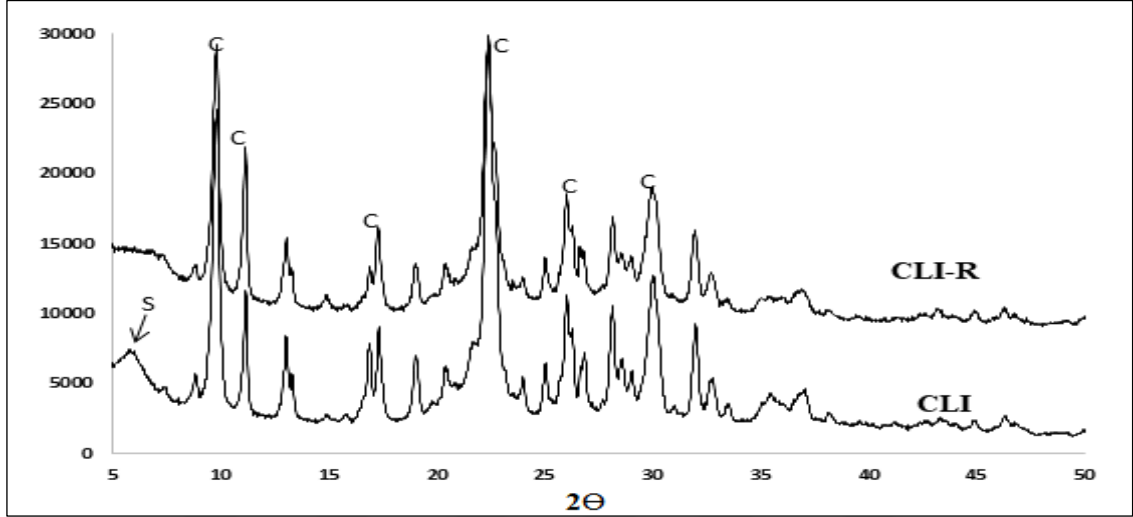
3.3. Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin Mikro Yapısal Özellikleri

3.3.1 Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin XRD Analizi

Sertleşmiş zeolit bazlı geopolimerlerin içerdiği reaksiyon ürünleri ve kısmen reaksiyona katılmış mineral içerikleri X-ray difraksiyon (XRD) yöntemi ile incelenmiştir.

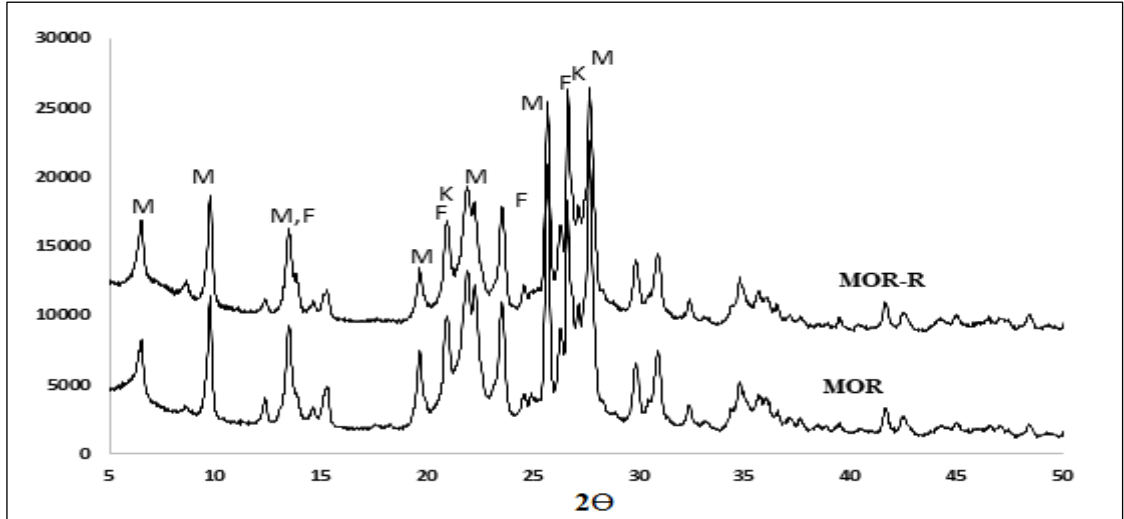
Şekil 35’de orijinal klinoptilolit içeren tuf (CLI) ve sertleşmiş klinoptilolit (CLI-R) esaslı geopolimerin XRD difraktogramları karşılaştırılmaktadır. Şekilde görüldüğü üzere orijinal klinoptilolit içeren tuf örneğinde bulunan smektit piki, geopolimerik reaksiyona maruz kalmış örnekte görülmemektedir. Buna göre smektitin de geopolimerik reaksiyona katılan aktif bir faz olduğunu söyleyebiliriz. Geopolimerik reaksiyona uğramış klinoptilolit esaslı geopolimer örneğinde bulunan klinoptilolit piklerinde orijinal tuf örneğinde bulunan klinoptilolit piklerine göre azalma tespit

edilmiştir. Bu azalma klinoptilolit mineralinin de geopolimerik reaksiyona katıldığına işaret etmektedir (Şekil 35). CLI-R örneğinde 2θ açısının $20-35^\circ$ olduğu bölgede görülen kambur eğri camsı (amorf) faza işaret etmektedir. Geopolimerik reaksiyon sonucu oluşan ve elde edilen geopolimerik malzemeye dayanım kazandıran bu fazın geopolimerik jel olması beklenmektedir.



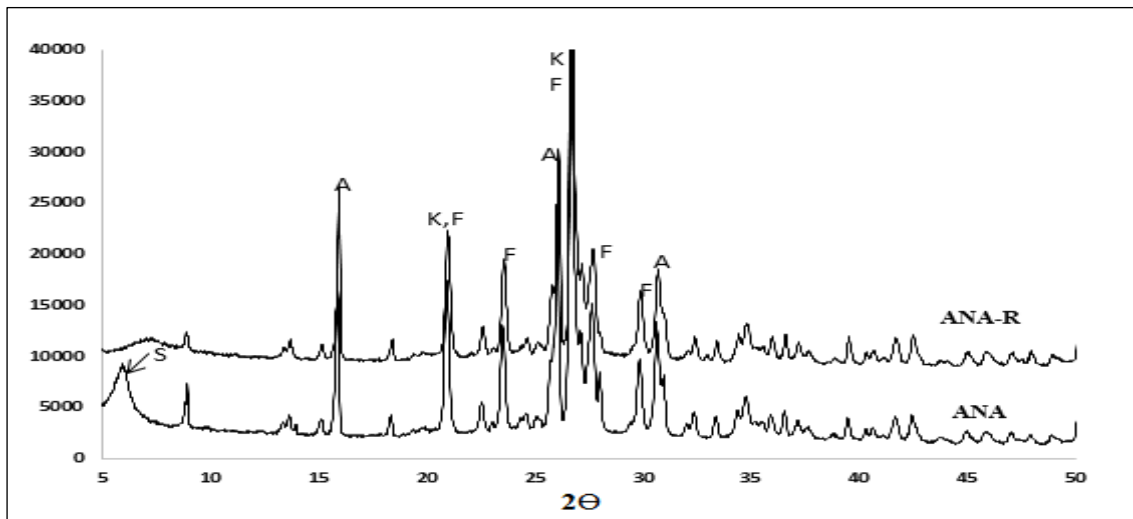
Şekil 35. Sertleşmiş CLI esaslı geopolimerin (XRD) difraktogramı.

Orijinal mordenit içeren tuf (MOR) ve 28 günlük sertleşmiş mordenit (MOR-R) esaslı geopolimerin XRD difraktogramları Şekil 36’de verilmiştir. Bu örnekte CLI-R örneğine nazaran smektit pikine rastlanmamıştır. Nedeni smektit pikinin mordenit pikinin altında kalması olabilir. MOR-R örneğinde bulunan mordenit piklerinde ise orijinal MOR örneğinde bulunan mordenit piklerine göre hafif bir azalma görülmektedir.



Şekil 36. Sertleşmiş MOR esaslı geopolimerin (XRD) difraktogramı.

ANA örneğinde yine CLI örneğinde olduğu gibi smektit pikine rastlanmaktadır. Smektit piki analsim esaslı geopolimer örneğinde de kaybolmaktadır. Böylece smektit mineralinin reaksiyona katılarak kaybolduğu sonucuna varabiliriz (Şekil 37). ANA-R örneğinde bulunan analsim piklerindeki azalma CLI-R örneğinde olduğu gibi fazla olmamaktadır. Buradan klinoptilolit mineralinin mordenit ve analsim mineraline göre daha aktif bir faz olduğunu ve geopolimerik reaksiyona daha fazla katıldığını söyleyebiliriz. Bu durum basınç dayanım analizleri ile de doğrulanmaktadır. Zira klinoptilolit esaslı geopolimerin dayanım sonuçları mordenit ve analsim esaslı geopolimerden daha fazla olmuştur.

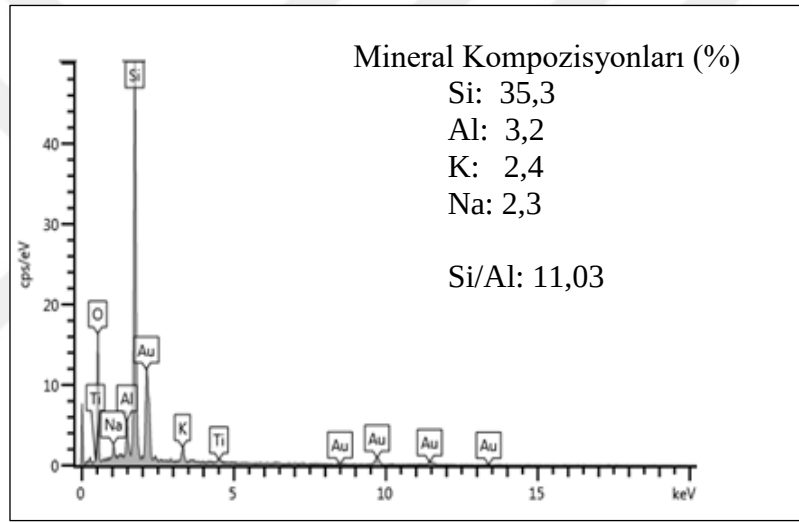
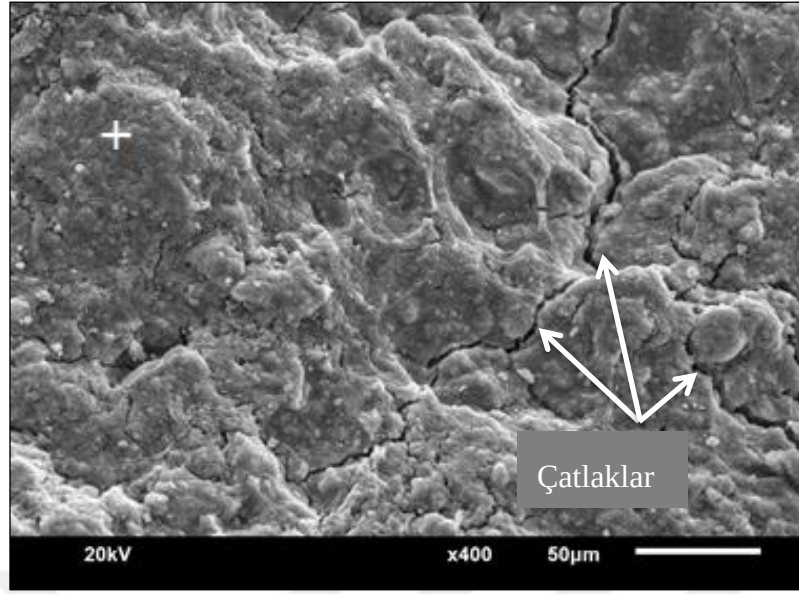


Şekil 37. Sertleşmiş ANA esaslı geopolimerin (XRD) difraktogramı.

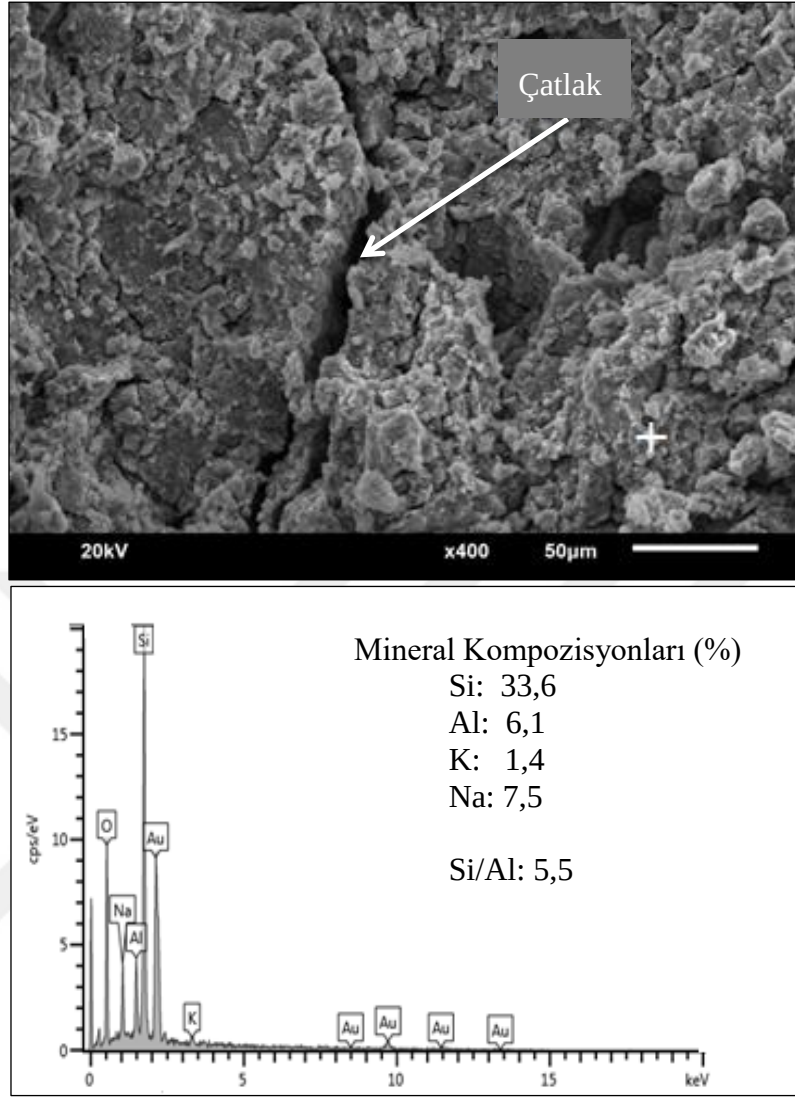
3.3.2. Sertleşmiş Geopolimer Malzemelerin SEM ve EDX Analizi

Sertleşmiş zeolit esaslı geopolimerlerden elde edilen SEM görüntüleri şekil 38, 39 ve 40'da verilmektedir. Aynı büyütme oranlarından (X400) elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde CLI-R örneğinin MOR-R ve ANA-R örneğine göre çok daha sertleşmiş ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu görülmektedir. MOR-R örneğinde ise CLI-R örneğine göre daha derin çatlak ve kırıklar görülmektedir. ANA-R örneğinde ise kırıklar son derece azdır (Şekil 40). Bunun dışında ANA-R örneğinin matriksi CLI-R örneğine göre daha yoğun olmasa da, MOR-R örneğine göre daha sert ve yoğun olarak görülmektedir. SEM görüntülerinden elde edilen bu sonuçlar basınç dayanım analiz sonuçları ile de örtüşmektedir. Zira 28 günlük kür sıcaklığına maruz kalan CLI-R örneği en yüksek dayanım değeri verirken onu sırasıyla ANA-R ve MOR-R örnekleri takip etmektedir. CLI-R, MOR-R ve ANA-R örneklerinin tümünde geopolimerik jel tespit edilmiştir. Ancak bu camsı malzeme yoğun olarak CLI-R örneğinde saptanmıştır. Şekil 38'den de görüldüğü üzere matriks bütünüyle camsı bir görünüme sahiptir. Bu camsı faz ANA-R örneğinde ise yer yer ayırt edilebilmiştir (Şekil 40). MOR-R örneğinde de CLI-R ve ANA-R örneğine oranla daha az miktarlarda olsa da yine de geopolimerik jel saptanmıştır.

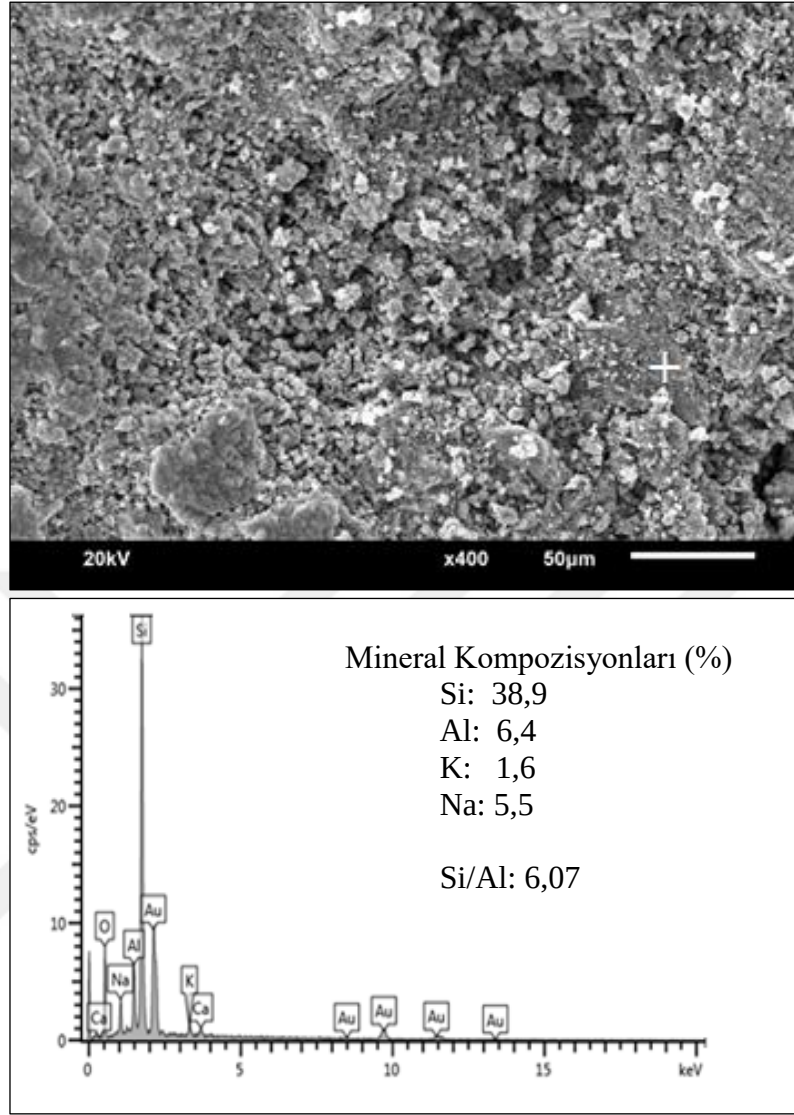
Klinoptilolit, mordenit ve analim esaslı geopolimerlerin yarı kantitatif kimyasal kompozisyonları taramalı elektron mikroskopunda (SEM) bulunan EDX yöntemi ile karşılaştırılmış ve sonuçlar şekil 38, 39, 40'da verilmiştir. Si/Al oranları incelendiğinde CLI-R örneğinin en yüksek Si/Al oranına (11,03), MOR-R örneğinin ise en düşük Si/Al oranına (5,50) sahip olduğu görülmektedir. ANA-R örneğinin Si/Al oranı ise bu iki değer arasındadır (6,07). Si/Al oranındaki artış geopolimerik reaksiyon derecesindeki artışı gösterdiğinden bu oranın en yüksek olduğu CLI-R örneğinin en yüksek geopolimerik reaksiyona maruz kaldığını, MOR-R örneğinin en düşük derecede reaksiyona uğradığını ve ANA-R örneğinin ise orta derecede geopolimerik reaksiyona maruz kaldığını söyleyebiliriz. Bu durum basınç dayanım analiz sonuçları ile de uyumludur. Şöyle ki CLI-R örneği en yüksek dayanım değeri (43,5 MPa), MOR-R örneği en düşük dayanım değeri (24,8 MPa) ve ANA-R örneği bu iki değer arasında bir dayanım değeri (30,5 MPa) vermektedir.



Şekil 38. Sertleşmiş klinoptilolit esaslı geopolimerin (SEM) görüntüsü ve yarı kantitatif kimyasal kompozisyonu (EDX).



Şekil 39. Sertleşmiş mordenit esaslı geopolimerin (SEM) görüntüsü ve yarı kantitatif kimyasal kompozisyonu (EDX).



Şekil 40. Sertleşmiş analsim esaslı geopolimerin (SEM) görüntüsü ve yarı kantitatif kimyasal kompozisyonu (EDX).

4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

Bu çalışmada klinoptilolit, mordenit ve analsim içeren tüflerle üretilen geopolimerlerin mekanik özellikleri birbirleri ile karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu inceleme öncesinde malzemelerin bütünsel karakterizasyonları yapılmıştır. Ayrıca sertleşmiş klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin mikro yapısal özellikleri ortaya konulmuş ve oluşan fazlar saptanmaya çalışılmıştır. Buna göre çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıda verildiği gibidir:

Petrografik çalışmadan elde edilen bulgulara göre zeolit içeren tüfler ince tüf olarak sınıflandırılmıştır. Klinoptilolit içeren tüf örneğinin tane boyutunun çok ince olmasından kaynaklı ince kesitte sadece kuvars ve biyotit ayırt edilmiştir. Petrografik mikroskop altında klinoptilolitler saptanamamıştır. Buna rağmen MOR ve ANA örneğinde zeolitler ayırt edilebilmiştir. Mordenit minerali lifli görünümü ile analsim minerali ise tek nikolde renksiz ve düşük rölyef, çift nikolde izotrop özellikleri dolayısıyla tanımlanmıştır. Volkan camı MOR örneğinde yaygın olarak saptanmıştır. CLI, MOR ve ANA örneğinde yaprağımsı smektit (kil grubu mineral) tayin edilmiştir.

Petrografik çalışmaya ek olarak yapılan XRD analizine göre CLI örneğinin içerdiği fazlar klinoptilolit ve kil minerali olarak belirlenmiştir. MOR örneğinde mordenit, feldispat ve kuvars bulunurken, ANA örneğinde ise analsim, feldispat, kuvars ve kil grubu mineral tespit edilmiştir.

Kantitatif XRD analizinden elde edilen verilere göre CLI örneği yüksek miktarda klinoptilolit minerali (%91,4) içermektedir. MOR örneğinin mordenit miktarı %30,1 ve ANA örneğinin analsim miktarı ise %22,3'dür. Aynı zamanda MOR yüksek miktarda volkan camı (%37) ve ANA yüksek miktarda feldispat (%40,3) içermektedir.

Fiziksel karakterizasyon sonuçlarına göre en yüksek BET yüzey alanına (40,13 m²/g) sahip örnek CLI örneğidir. Bu değeri sırasıyla MOR (12,13 m²/g) ve ANA (9,51 m²/g) örnekleri takip etmektedir. Blaine özgül ağırlık değerinin en yüksek olduğu örnek CLI (7966 m²/kg)'dur. Bunu sırasıyla MOR (6732 m²/kg) ve ANA (5704 m²/kg)

örnekleri takip etmektedir. Tane boyut dağılımları küçükten büyüğe doğru sırasıyla CLI, MOR ve ANA şeklindedir.

Zeolit içeren tüflerin SEM görüntülerinin incelenmesinin ardından tablet şeklinde iyi gelişmiş klinoptilolit kristalleri, lifli bir yapıya sahip mordenit iğneleri ve trapezohedral yapıya sahip analsim kristalleri saptanmıştır.

Sertleşmiş geopolimerlerin fiziksel özelliklerinin incelenmesinin ardından klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin kür sürelerindeki artış ile görünen porozitelerinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Kür sürelerindeki artış ile zeolit esaslı geopolimerlerin ağırlıkça su emme oranlarında azalma olmaktadır. 7, 28 ve 56 gün süre ile kür edilen örnekler kıyaslandığında önce birim hacim ağırlıklarında artış daha sonra azalma görülmüştür. Klinoptilolit, mordenit ve analsim esaslı geopolimerlerin görünür yoğunluk oranları ise düzensiz bir gelişim göstermektedir.

Geopolimerik reaksiyon deneyinden elde edilen verilere göre en yüksek dayanım değerlerini veren oranlar CLI örneği için tüf/aktivatör oranı 1 ve $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ oranı 10, MOR örneği için tüf/aktivatör oranı 2 ve $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ oranı 3, ANA örneği için ise tüf/aktivatör oranı 2 ve $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ oranı 10 şeklindedir. Tüm kür süreleri için en yüksek dayanım değerlerini veren örnek klinoptilolit esaslı geopolimerdir (CLI). Mordenit esaslı geopolimerin (MOR) 7 günlük basınç dayanım değeri analsim esaslı geopolimerden fazla olmasına rağmen, 28 ve 56 günlük analsim esaslı geopolimerin (ANA) mekanik gelişimi mordenit esaslı geopolimerden daha fazla olmuştur.

Sertleşmiş zeolit bazlı geopolimerlerin içerdiği reaksiyon ürünleri ve kısmen reaksiyona katılmış faz içerikleri X-ray difraksiyon (XRD) yöntemi ile incelenmiştir. Buna göre geopolimerik reaksiyona katılan smektit piki tamamen kaybolmuş, klinoptilolit, mordenit ve analsim piklerinde ise reaksiyon sonucu azalmalar tespit edilmiştir. 28 günlük sertleşmiş CLI örneğinde 2θ 'nın 20-35 arasında olduğu alanda geopolimerik jelin varlığı saptanmıştır.

Sertleşmiş zeolit esaslı geopolimerlerin SEM görüntüleri incelendiğinde CLI-R örneğinin sert ve kompakt bir mikro yapıya sahip olduğu bunu ANA-R ve MOR-R

örneklerinin takip ettiği anlaşılmıştır. MOR-R örneğinde basınç dayanım sonuçlarını olumsuz yönde etkilediği düşünülen derin çatlaklar saptanmıştır. Basınç dayanım analizleri ile doğru orantıda sonuç veren EDX analizine göre, CLI-R örneğinin en yüksek Si/Al oranına (11,03), MOR-R örneğinin ise en düşük Si/Al oranına (5,50) sahip olduğu görülmektedir. ANA-R örneğinin Si/Al oranı ise bu iki değer arasındadır (6,07) olduğu tespit edilmiştir. CLI-R, MOR-R ve ANA-R örneklerinin SEM analizleri neticesinde geopolimerik jelin varlığı tespit edilmiştir.



5. ÖNERİLER

Portland çimentosuna alternatif bağlayıcı malzemelerin araştırılması konusunda klinoptilolit ve mordenit esaslı çalışmalara literatürde değinilmiştir. Ancak literatürde analsim esaslı geopolimer malzemelerle ilgili yapılmış her hangi bir bilimsel çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle analsim esaslı geopolimerler ile ilgili ileriki araştırmalar önerilmektedir. Aynı zamanda CLI, MOR ve ANA esaslı geopolimerlerin geniş kür sürelerinde (yıllık), yüksek sıcaklık derecelerinde (95°C) ve farklı nem oranlarında sergiledikleri mekanik gelişimlerinin araştırılması önerilmektedir. Son olarak farklı zeolit türlerinin karışımı ile oluşturulan hammaddelerin dayanım gelişimlerinin incelenmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- Akay, E., 2000.** Magmatic and Tectonic Evolution of The Yuntdağ Volcanic Complex Western Anatolia. Doktora Tezi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, Türkiye, 128 s., 64.
- Akman, M.S., 2003.** Yapı Malzemelerinin Tarihsel Gelişimi. Türkiye Mühendislik Haberleri, 426, 30-36.
- Al Bakri, M., Kamarudin, H., BinHussain, M., Nizar, I., Zarina, Y. and Rafiza, A.R., 2011.** The effect of curing temperature on physical and chemical properties of geopolymers. Physics Procedia, 22, 286-291.
- Albayrak, M., 2008.** Batı Anadolu, Trakya, Kapadokya Yöresi Zeolitleri Mineralojik Veri Kitabı, Maden Tetkik Arama Dergisi, Rapor No: 11053, Ankara, Türkiye, 204 s.
- Albayrak, M., 2010.** Manisa (Gördes) bölgesi zeolitlerinin mineralojik, kimyasal ve teknolojik incelenmesi. Kil Bilimi ve Teknolojisi Dergisi, 1(4), 273-285.
- Allahverdi, A., Mehrpour, K. and Najafi, E., 2008.** Taftan pozzolan-based geopolymer cement. International Journal of Engineering Science, 19, 1-5.
- Altunkaynak, Ş. ve Yılmaz, Y., 2000.** Foça yöresinin jeolojisi ve aktif tektoniği, Batı Anadolu. Batı Anadolu'nun Depremselliği Sempozyumu, İzmir, 24-27 Mayıs, 160-165.
- Ammæ, H.D., 2011.** Zeolit ve Trombositten Zengin Plazma Uygulamasının Deneysel Kemik Defekteri Üzerindeki Etkilerinin Karşılaştırmalı Olarak İncelenmesi. Doktora Tezi. İstanbul Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye, 88 s., 36.
- ASTM C125, 2000.** Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates. Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Vol 4.
- ASTM C204, 1992.** Standard test method for fineness of hydraulic cement by air permeability apparatus. Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Vol 2.
- ASTM C109, 1992.** Standard test method for compressive strength of hydraulic cement. Annual Book of ASTM Standards. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Vol 2.
- Atabey, E., Ilgar, A. and Sakıtaş, A., 2004.** Çanakkale Havzasının Orta Üst Miyosen Stratigrafisi, Çanakkale, KB Türkiye. Maden Tetkik Arama Dergisi, 128, 79-97.

- Auqui, N.U., Baykara, H., Rigail, A., Cornejo, M.H. and Villalba, J.L., 2017.** An investigation of the effect of migratory type corrosion inhibitor on mechanical properties of zeolite-based novel geopolymers. *Journal of Molecular Structure*, p 1146, 814-820.
- Barfoot, R.J., 1975.** The Aspden Triangle. *Journal of the American Concrete Institute*, 12-15 June, 257-261.
- Baykara, H., Cornejo, M.H., Murillo, R., Gavilanes, A., Paredes, C. and Elsen, J., 2017.** Preparation characterization and reaction kinetics of green cement: Ecuadorian natural mordenite-based geopolymers. *Materials and Structures*, 50, ISSN: 1359-5997, p 188.
- Bish, D.L., Howard, S.A., 1988.** Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*, 21,86-91.
- Bondar, D., Lynsdale, C.J., Milestone, N.B., Hassani, N. and Ramezaniapour, A.A., 2011.** Engineering properties of alkali-activated natural pozzolan concrete. *Aci Materials Journal*, 108(1), 64-72.
- Breck, D.W., 1974.** Zeolites molecular sieves, structure, chemistry and use. *Journal of Chromatographic Science*, 4(1), 771-780.
- Breck, D.W., 1975.** Zeolite chemistry and reactions. *Materials Science Research*, 10, 211-212. DOI: 10.1007/978-1-4684-0934-5-14
- Brunauer, S., Emmett, P.H. and Teller, E., 1938.** Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319.
- Coombs, D.S., 1997.** Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *The Canadian Mineralogist*, 35, 1571-1606.
- Çelik, E., Ayok, F. and Demir, N., 1999.** Phosphate mineralization in Ayvacık-Küçükkuyu (Çanakkale Province). General Directorate of Mineral Research and Exploration, Report No: 10228.
- Davidovits, J., 1988.** Geopolymer chemistry and properties, proceedings. *Geopolymer* 88, 25-48.
- Davidovits, J., 1991.** Geopolymers: inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 37, 1633-1656.
- Davidovits, J., 1999.** Chemistry and geopolymeric systems terminology, proceedings. *Geopolymer* 99, 9-40.
- Davidovits, J., 2008.** Geopolymer chemistry and applications. Geopolymer Institute, ISBN: 2-951-48201-9, p 585, 255-275.

- Dönmez, M., Türkecan, A., Akçay, A.E., Hakyemez, Y. ve Sevin, D., 1998.** İzmir ve Kuzeyinin jeolojisi, Tersiyer Volkanizmasının petrografik ve kimyasal özellikleri. Maden Tetkik Arama Dergisi, Rapor No:10181, 120 s.
- Dönmez, M., Akçay, A.E., Genç, Ş.C. ve Acar, Ş., 2005.** Biga Yarımadasında Orta-Üst Eosen Volkanizması ve Denizel İgnimbiritler. Maden Tetkik Arama Dergisi, 131, 49-61.
- Duru, M., Ilgar, A., Dönmez, M., Ekber, A. ve Pehlivan, Ş., 2007.** 1/100 000 Ölçekli Türkiye Jeoloji haritaları Ayvalık İ17 paftası. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Yayın No: 98, Ankara, Türkiye.
- Duxson, P., Provis, J.L., Lukey, G.C., Mallicoat, S.W., Kriven, W.M. and Van Deventer, J.S.J., 2005.** Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. Collaids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects, 269, 47-58.
- Duxson, P., Lukey, G.C. and Van Deventer, J.S.J., 2007.** Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000°C. Journal of Materials Science, 42, 3044-3054.
- Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M. and Van Deventer, J.S.S., 2007.** The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects, 292, 8-20.
- Elliot, C.D., 1992.** Technics and Architecture. The Massachusetts Institute of Technology, ISBN: 0-262-55024-5, p 690, 68-71.
- Esenli, F., Özpeker, I., 1994.** Gördes çevresindeki Neojen havzasının zeolitik diyajenezi ve höylandit-klinoptilolitlerin mineralojisi. 46. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Bildiri Özleri, 63, Ankara.
- Ercan, T., 1983.** Batı Anadolu'daki Senozoyik yaşlı volkanik kayalar ve plaka tektoniği açısından kökensel yorumları. Maden Tetkik Arama Dergisi, Rapor No: 7294, 226 s.
- Finch, J.K., 1954.** The story of engineering. Anchor Publishing, ISBN: 6-101-53400-3, p 528.
- Fisher, R.V., Schmincke, H.U., 1984.** Pyroclastic Rocks. Springer-Verlag, ISBN: 3-540-12756-9, p 472.
- Garfinkel, Y., Malinowski, R., 1991.** Prehistory of Concrete. Concrete International, March 6-10, 13, 62-68.
- Gennaro, R., Cappelletti, P., Cerri, G., Gennaro, M., Dondi, M., Guarini, G., Langella, A. and Naimo, D., 2003.** Influence of zeolites on the sintering and

technological properties of porcelain stoneware tiles. Journal of the European Ceramic Society, 23, 2237-2245.

Gottardi, G., Galli, E., 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag, ISBN: 978-3-642-46518-5, p 412.

Göktaş, F., 1996. Gördes Neojen Havzasının Jeolojisi. Maden Tetkik Arama Derleme, Rapor No: 9931, Ankara.

Göncüoğlu, M.C., Dirik, K. and Kozlu, H., 1997. General characteristics of pre-Alpine and Alpine Terranes in Turkey: Explanatory notes to the terrane map of Turkey. Annales Geologiques des Pays Helleniques, 37, 515-536.

Hardjito, D., Wallah, S.E., Sumajouw, D.M.J. and Rangan, B.V., 2004. On the development of fly ash-based geopolymer concrete. American Concrete Institute Materials Journal, 101-M52, 467-472.

Idorn, M.G., 1997. Concrete progress from Antiquity to the third millennium. Telford, ISBN: 0-7277-2631-5, p 330.

Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J. and Lukey, G.C., 2002. The effect of composition and temperature on the properties of fly ash and kaolenite-based geopolymers. Chemical Engineering Journal, 89, 63-73.

Jacobs, P.H., Forstner, U., 1999. Concept of sub-aqueous capping of contaminated sediments with active barrier systems using natural and modified zeolites. Water Research, 33(9), 2083-2087.

Kaya, O., 1979. Ortadoğu Ege Çöküntüsünün (Neojen) Stratigrafisi ve Tektoniği. Türkiye Jeoloji Kurultayı Bülteni 1, 22, 35-58.

Khale, D., Chaudhary, R., 2007. Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: A Review. Journal of the Material Science, 42, 729-746.

Kocataşkın, F., 1965. Çimento özellikleri hakkında ne biliyoruz?, İstanbul Teknik Üniversitesi yayınları, No: 627.

Komnitsas, K., Zaharaki, D. and Perdikatsis, V., 2007. Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. Journal of the Material Science, 42, 3073-3082.

Kun, N., 2013. İzmir ve çevresinin endüstriyel hammaddeleri. Türk Mühendis ve Mimar Odalar Birliği 2. İzmir Kent Sempozyumu, İzmir, 28-30 Kasım, 753-758.

Kurama, H., 1994. Doğal Zeolit (Klinoptilolit) ile Atık Sulardan Ağır Metal İyonlarının Uzaklaştırılması. Doktora Tezi. Osman Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye, 131 s., 27-29.

- Lengeranlı, Y., Baykal, A., Sun, A., Işın, R., Metli, F., Avşar, M., Türkbileği, H., Tan, T. ve Kurt, H.İ., 1998.** İzmir İlinin çevre jeolojisi ve doğal kaynakları. Maden Tetkik Arama Dergisi, Rapor No: 10137,139 s, 61-74.
- Malhotra, V.M., Mehta, K.P., 1996.** Pozzolanitic and cementitious materials. Gordon and Breach Science Publishers, ISBN: 2-884-49235-6, p 191.
- MacKenzie, K.J.D., Bolton, M.J., 2009.** Electrical and mechanical properties of aluminosilicate inorganic polymer composites with carbon nanotubes. Journal of the Material Science, 44, 2851-2857.
- Mumpton, F.A., Sand, L.B., 1978.** Natural zeolites: a new industrial mineral commodity. Pergamon Press, ISBN: 5-577-31491, p 546, 3-27.
- O'Connor, B.H., Raven, M.D., 1988.** Application of the Rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures. Powder Diffraction 3, 2-6.
- Panias, D., Giannopoulou, I.P. and Perraki, T., 2007.** Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. Colloids and Surfaces A: Physicochem Engineering Aspects, p 301, 246-254.
- Provis, J.L., Walls, P.A. and Van Deventer, J.S.J., 2008.** Geopolymerisation kinetics 3. effects of Cs and Sr salts. Chemical Engineering Science, 63, 4480-4489.
- Saka, K., 1979.** Edremit Körfezi ve civarı Neojeni 'nin jeolojisi ve hidrokarbon olanakları. Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Arama Grubu Rapor No: 1341, 17 s.
- Sarıkaya, H., 2006.** Zeolit Katkılı Betonların Fiziksel ve Mekanik Özelliklerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, Türkiye, 59 s., 21.
- Swanepoel, J.C., Strydom, C.A., 2002.** Utilisation of fly ash in a geopolymeric material. Applied Geochemistry, 17, 1143-1148.
- Şen, B., 2006.** Çimento Süspansiyonlarında Cr⁺ Bileşiklerinin Zeolit Adsorbsiyonunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, Türkiye, 82 s., 11.
- Taylor, W.H., 1930.** The crystal structure of analcite NaAlSi₂O₆.H₂O. Zeitschrift für Kristallographie, 74, 1-19.
- Tekin, B.M., Sagular, E.K., 2016.** Jeolojik çözümlemelerde uydu görüntüleri destekli coğrafi bilgi sistemi (CBS) yöntemleri; Yeni Foça (İzmir) yöresi örneği. Türkiye Jeoloji Bülteni, 59, 27-54.
- Torgal, F.P., Gomes, J.C. and Jalali, S., 2008.** Alkali-activated binders: A Review Part 2; About maaterials and binders manufacture. Construction and Building Materials, 22, 1315-1322.

- Ünay, E., Göktaş, F., 2000.** Small mammal biochronology of the Early-Miocene lignitiferous sediments around Kınık (Göğdes): preliminary results. Geological Bulletin of Turkey, 43, 1-5.
- Villa, C., Pecina, E.T., Torres, R. and Gómez, L., 2010.** Geopolymer synthesis using alkaline activation of natural zeolite. Construction and Building Materials, 24(11), 2084-2090.
- Yeğınobalı, A., 2001.** 21. Yüzyılın çimentoları. Çimento ve Beton Dünyası, 30, 36-39.
- Zhang, Z., Xiao, Y., Hua-jun, Z., Su-dong, H. and Yue, C., 2009.** Effects of modulus of sodium silicate solution on mechanical properties and microstructure of geopolymer. Journal of Nanjing University of Technology, 2011(01), ISBN: 1671-7627, p 52-56.
- Zu-hua, Z., Xiao, Y., Hua-jun, Z., Su-dong, H. and Yue, C., 2009.** Preparation and mechanical properties of polypropylene fiber reinforced calcined kaolin-fly ash based geopolymer. Journal of Central South University Technology, 16, 49-52.
- Xu, H., Van Deventer, J.S.J., 2000.** The geopolymerisation of aluminosilicate minerals. International Journal Mineral Processing, 59, 247-266.

ÖZGEÇMİŞ

Didem GÜNGÖR, 04/08/1990 tarihinde Rize'nin Çayeli ilçesinde doğdu. İlk ve ortaokulu 2003 yılında Rize/Çayeli ilçesinde 9 Mart İlköğretim Okulu'nda ve Ortaöğretimini 2007 yılında Çayeli Vakıfbank Lisesi'nde tamamladı. 2008 tarihinde başladığı lisans eğitimini Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde 2015 yılında tamamladı. 2015 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı'nda başladığı yüksek lisans öğrenimi ve 2016 yılında Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü'nde başladığı lisans öğrenimi halen devam etmektedir. Orta seviyede İngilizce bilen Didem Güngör, bekârdır.