

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLEMANİT ZENGİNLEŞTİRME
ATIKLARININ ALKALİ AKTİVASYON
POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI



Cavit Çağatay KIZILTEPE

Temmuz, 2018
İZMİR

KOLEMANİT ZENGİNLEŞTİRME ATIKLARININ ALKALİ AKTİVASYON POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

İnşaat Mühendisliği Anabilim Dalı, Yapı Malzemesi Programı

Cavit Çağatay KIZILTEPE

Temmuz, 2018

İZMİR

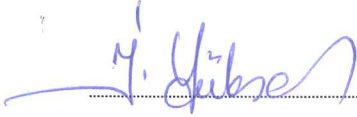
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

CAVİT ÇAĞATAY KIZILTEPE, tarafından DOÇ. DR. SERDAR AYDIN yönetiminde hazırlanan “KOLEMANİT ZENGİNLEŞTİRME ATIKLARININ ALKALİ AKTİVASYON POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.



Doç. Dr. Serdar AYDIN

Yönetici



Prof. Dr. İsa YÜKSEL

Jüri Üyesi



Doç. Dr. Erkan GÜLER

Jüri Üyesi



Prof. Dr. Latif SALUM

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca Yapı Malzemesi bilimi alanındaki akademik bilgi birikimi ve tecrübesiyle beni destekleyen, akademik çalışmalarda yer almam için beni cesaretlendiren ve Yapı Malzemesi alanındaki ufuk açıcı yönlendirmelerinden dolayı kendimi akademik olarak geliştirmemi sağlayan değerli hocam ve danışmanım Sayın Doç. Dr. Serdar AYDIN' a,

Ders ve tez süreci boyunca bilgi ve birikimlerini aktararak desteklerini esirgemeyen değerli bölüm hocalarıma,

Tez sürecinde içyapı analizlerinin yorumlanmasında bilgi ve birikimlerini aktaran değerli hocalarım Sayın Doç. Dr. Hatice Yılmaz'a ve Doç. Dr. Erkan Güler'e,

Tez süreci boyunca hiçbir konuda yardımlarını eksik etmeyen Dokuz Eylül Üniversitesi Yapı Malzemesi Laboratuvarı çalışanlarına,

Malzeme desteklerinden ötürü Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü' ne bağlı Emet Bor İşletme Müdürlüğü' ne,

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, hayatım boyunca desteklerini hep yanımda hissettiğim ve akademik camiada yer almamdaki özverili katkılarından dolayı aileme sonsuz şükranlarımı sunarım.

Cavit Çağatay KIZILTEPE

KOLEMANİT ZENGİNLEŞTİRME ATIKLARININ ALKALİ AKTİVASYON POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZ

Bu tez kapsamında, kolemanit zenginleştirme atıklarının (KA) alkalilerle aktivasyon potansiyeli incelenmiştir. Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada; farklı sıcaklıklarda 2 saat süreyle kalsine edilen KA'nın alkalilerle aktivasyonu buhar kürü altında incelenmiştir. İkinci aşamada; aktivatör tipi, dozajı ve farklı kür koşullarının (nem ve buhar kürü) alkalilerle aktive edilen harçların; basınç ve eğilme dayanımı, su emme karakteristikleri ve kuruma büzülmesi davranışları gibi bazı mühendislik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ayrıca sertleşmiş hamur karışımları üzerinde XRD, ATR-FTIR, TGA/DTA ve SEM/EDS analizleri yapılmıştır. Üçüncü aşamada; KA'nın belirli oranlarda yüksek fırın cürufu yerine ikamesi ile üretilen ve nem/buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş harçların basınç dayanımları ve kuruma büzülmesi değerleri belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalar sonucunda KA'nın alkalilerle aktivasyonu için kalsinasyon sıcaklığının en az 700 derece olması gerektiği görülmüştür. En yüksek basınç dayanımı ise 800 derece sıcaklıkta kalsine edilmiş KA'nın aktivasyonu sonucu üretilen harç numunelerinden elde edilmiştir. Kalsine KA'nın alkalilerle aktive edilebilmesi için her iki kür tipinde (nem ve buhar) aktivatör çözeltisinin minimum Na_2O oranı, KA'nın yüzde 6'sı kadar ve silikat modülü ($M_s=\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) 1,2 olmalıdır. Kabul edilebilir su emme karakteristiklerine ve kuruma büzülmesi değerlerine sahip, 800 derecede kalsine edilen KA'nın alkalilerle aktivasyonu sonucu üretilen buhar ve nem kürü uygulanmış harç karışımlarından sırasıyla 37,6 MPa ve 39,5 MPa basınç dayanımı değerleri elde edilmiştir. Buhar kürü uygulanmış alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri, Portland çimentolu harç karışımına kıyasla daha düşük bulunmuştur. Diğer yandan, nem kürü uygulanmış alkalilerle aktive edilen harç karışımları, Portland çimentolu harç karışımından daha yüksek kuruma büzülmesi davranışı göstermiştir. Yüksek fırın cürufunun buhar kürü

uygulanmış harç karışımları içerisinde, KA ile yüzde 20'den ve nem kürü uygulanmış karışımlarda ise yüzde 10'dan daha fazla oranlarda yer değiştirmesi basınç dayanımlarında önemli derecede düşüslere sebep olmuştur. Diğer yandan alkalilerle aktive edilen cüruflu bağlayıcıların kuruma büzülmesi değeri, karışım içerisindeki KA oranının artmasıyla azalmıştır. Buhar ve nem kürü uygulanmış yüzde 40 KA oranına sahip harç karışımlarının kuruma büzülmesi değeri 56. günde alkalilerle aktive edilmiş cüruflu bağlayıcılara kıyasla yüzde 50 oranında azalmıştır.

Anahtar Kelimeler: Kolemanit, atık kil, kalsinasyon, alkalilerle aktive edilen bağlayıcı, yüksek fırın cüruflu, mikro yapı

AN INVESTIGATION ON THE ALKALI ACTIVATION POTENTIAL OF COLEMANITE CONCENTRATOR WASTES

ABSTRACT

The alkali activation potential of colemanite concentrator waste (CW) was investigated in the scope of this thesis. Experimental studies were performed at three stages. In the first stage, alkali activation of CW calcined at different temperatures for two hours has been investigated under steam curing condition. In the second stage, the effects of activator type, dosage and curing conditions (moisture and steam curing) on the some engineering properties of alkali activated mortars, such as compressive and flexural strength, water absorption characteristics and drying shrinkage behaviours were investigated. Furthermore, XRD, ATR-FTIR, TGA/DTA and SEM/EDS analyses were carried out on the hardened paste mixtures. In the third stage, the compressive strength and drying shrinkage of alkali activated mortars produced with the replacement of ground granulated blast furnace slag with CW at different ratios were determined under steam and moisture curing conditions.

Test results showed that a calcination temperature of at least 700 degrees is necessary to initiate the alkali activation of WCB, while the maximum compressive strength value was obtained at 800 degrees. The minimum activator concentration for alkali activation of calcined CW was found as 6 percent Na_2O by weight of CW with a minimum silicate modulus ($M_s = \text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) of 1.2 for both curing methods. Compressive strength values up to 37.6 MPa and 39.5 MPa along with acceptable water absorption characteristics and drying shrinkage values can be obtained from alkali activation of calcined CW at 800 degrees under steam and moisture curing conditions, respectively. The drying shrinkage values of steam-cured alkali activated mortar mixtures were lower compared to Portland cement mortar mixture. On the other hand, in case of moisture curing alkali activated mortar mixtures showed higher drying shrinkage than Portland cement mortar. Replacing the ground granulated blast furnace slag with CW in amount higher than 20 percent for steam curing and 10 percent for moisture curing caused significant decrease in compressive strength. On

the other hand, the drying shrinkage of alkali activated slag cement mortar mixtures decreased with the increase of CW content. The drying shrinkage values of steam and moisture cured 40 percent CW incorporated mortar mixtures decreased about 50 percent at 56-day compared to alkali activated slag mortar.

Keywords: Colemanite, waste clay, calcination, alkali-activated cement, blast furnace slag, microstructure



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xiv
 BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	 1
 BÖLÜM İKİ - BOR MİNERALİ VE BOR ZENGİNLEŞTİRME ATIĞI KİLLER	 5
2.1 Bor.....	5
2.2 Bor Zenginleştirme Atığı Killer	6
 BÖLÜM ÜÇ - ALKALİLERLE AKTİVASYON SİSTEMLERİ	 11
3.1 Tarihçe.....	11
3.2 Alkalilerle Aktive Edilen Bağlayıcıların Kullanım Alanları.....	15
3.3 Aktivatör Çözeltileri.....	15
3.3.1 Alkali Hidroksitler	16
3.3.2 Alkali Silikatlar.....	17
3.4 Alkalilerle Aktivasyon Sistemlerinin Gruplandırılması.....	17
3.4.1 Yüksek Kalsiyum İçeriğine Sahip Sistemlerin Alkali Aktivasyonu.....	19
3.4.1.1 Reaksiyon Mekanizması	20
3.4.1.2 Hidratasyon Ürünleri	21
3.4.2 Düşük Kalsiyum İçeriğine Sahip Sistemlerin Alkali Aktivasyonu	22
3.4.2.1 Reaksiyon Mekanizması	23
3.4.2.2 Hidratasyon Ürünleri	25

3.4.3 Orta Kalsiyum İçeriğine Sahip Sistemlerin Alkali Aktivasyonu.....	26
3.5 Kil İçeren Malzemelerin Alkalilerle Aktivasyonu	27
BÖLÜM DÖRT - DENEYSEL YÖNTEM	38
4.1 Kullanılan Malzemeler	38
4.1.1 Kolemanit Zenginleştirme Atığı Kil Malzeme	38
4.1.2 Portland Çimentosu	40
4.1.3 Yüksek Fırın Cürufu	40
4.1.4 Alkali Aktivatör	40
4.1.5 Agregası	40
4.2 Yöntem	41
4.3 Karışımların Hazırlanması	42
4.4 Karışımların Kür İşlemi.....	43
4.5 Yapılan Deneyler.....	43
4.5.1 Priz Sürelerinin Belirlenmesi.....	44
4.5.2 Eğilme ve Basınç Deneyi.....	44
4.5.3 Kapiler Su Emme Deneyi	44
4.5.4 Toplam Su Emme Deneyi.....	45
4.5.5 Boyutsal Stabilitate Deneyi	45
4.5.6 Termogravimetrik, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi ve X-Işını Difraksiyonu ve Taramalı Elektron Mikroskopu Analizleri	46
BÖLÜM BEŞ - DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	47
5.1 Kalsinasyon Sıcaklığının KA'nın Yapısal Özelliklerine Etkisi	47
5.1.1 XRD Analizi	47
5.1.2 TGA/DTA Analizi	51
5.1.3 ATR-FTIR Analizi.....	53
5.2 KA'nın Kalsinasyon Sıcaklığının Basınç Dayanımına Etkisi	55
5.3 Aktivatör Tipi ve Dozajının Alkalilerle Aktive Edilen Harç Karışımlarının Mühendislik Özelliklerine Etkisi	58

5.3.1 Priz Süresi.....	59
5.3.2 Basınç Dayanımı.....	60
5.3.3 Eğilme Dayanımı	63
5.3.4 Mikro Yapı İncelemeleri.....	67
5.3.4.1 XRD Analizi	67
5.3.4.2 ATR-FTIR Analizi.....	69
5.3.4.3 SEM Analizi.....	72
5.3.5 Kapiler Su Emme ve Toplam Su Emme Değerleri.....	75
5.3.6 Boyutsal Stabilité.....	79
5.4 Alkalilerle Aktive Edilen YFC/KA Harç Karışımlarının Özellikleri.....	82
5.4.1 Yayılma Değerleri	83
5.4.2 Basınç Dayanımı.....	83
5.4.3 Kuruma Büzülmesi	87
BÖLÜM ALTI - SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	90
KAYNAKLAR	94

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1 Alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde kullanılan bileşenler	18
Şekil 3.2 Yüksek fırın cürufunun alkali aktivasyonu ile ilgili önerilen başka bir model	20
Şekil 3.3 N-A-S-H jelinin 3 boyutlu görünümü	25
Şekil 4.1 Emet Bor Tesisinde bulunan KA atık barajı	39
Şekil 4.2 KA'nın SEM (SE) görüntüsü	39
Şekil 4.3 Buhar küründe uygulanan ısıtma işlem çevrimleri	43
Şekil 5.1 Farklı ortam koşullarında tutulan yönlü KA örneklerinin XRD analizi (a:Oda sıcaklığında kurutulmuş yönlü örnek; b:etilen glikol buharında tutulmuş yönlü örnek; c:400 °C'de ısıtma işlem uygulanmış yönlü örnek) ...	49
Şekil 5.2 Oda sıcaklığında kurutulmuş yönlü KA'nın XRD analizi (H:Hidroborasit; C:Kolemanit; K:Kalsit; M:Montmorillonit; Q:Kuars; I:İllit)	50
Şekil 5.3 Ham ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen rasgele yönlendirilmiş KA toz numunelerinin XRD analizleri (H: Hidroborasit; C: Kolemanit; K: Kalsit; M: Montmorillonit; Q: Kuvars; CB: Kalsiyum Borat, I: İllit; MB: Magnezyum Borat)	51
Şekil 5.4 Ham KA'nın TGA/DTA eğrisi	53
Şekil 5.5 Ham ve 600 °C, 700 °C ve 800 °C 'de kalsine edilen KA'nın ATR-FTIR spektrumları	55
Şekil 5.6 KA'nın kalsinasyon sıcaklığı ile basınç dayanımı arasındaki ilişki	57
Şekil 5.7 Buhar kürü uygulanan harç karışımlarının aktivator tipi ve dozajına bağlı basınç dayanım değerleri	60
Şekil 5.8 Buhar kürü uygulanan harç karışımlarının aktivator tipi ve dozajına bağlı basınç dayanım değerleri	61
Şekil 5.9 Nem kürü uygulanan harç karışımlarının kür süresi, aktivator tipi ve dozajına bağlı basınç dayanım değerleri	62
Şekil 5.10 Nem kürü uygulanan harç karışımlarının kür süresi, aktivator tipi ve dozajına bağlı basınç dayanım değerleri	63

Şekil 5.11 Buhar kürü uygulanan harç karışımlarının aktivatör tipi ve dozajına bağlı eğilme dayanımı değerleri	64
Şekil 5.12 Buhar kürü uygulanan harç karışımlarının aktivatör tipi ve dozajına bağlı bağıl eğilme dayanımı değerler	65
Şekil 5.13 Nem kürü uygulanan harç karışımlarının kür süresi, aktivatör tipi ve dozajına bağlı eğilme dayanımı değerleri	66
Şekil 5.14 Nem kürü uygulanan harç karışımlarının aktivatör tipi ve dozajına bağlı bağıl eğilme dayanımı değerleri	67
Şekil 5.15 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamurlarının ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın XRD analizleri (CB:Kalsiyum Borat; Q:Kuvars, MB:Magnezyum Borat).....	68
Şekil 5.16 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamuru ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın XRD analizleri (CB: Kalsiyum Borat; Q: Kuvars; MB: Magnezyum Borat).....	69
Şekil 5.17 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamurlarının ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın ATR-FTIR analizleri	71
Şekil 5.18 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamuru ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın ATR-FTIR analizleri	72
Şekil 5.19 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamurlarının parlak (sol taraf) ve kırık yüzeyler üzerindeki (sağ taraf) SEM görüntüleri (a:%6 Na ₂ O Ms=0,6; b:%6 Na ₂ O Ms=1,2; c:%14 Na ₂ O Ms=0)	73
Şekil 5.20 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamurunun kırık yüzey üzerindeki SEM görüntüsü.....	75
Şekil 5.21 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının toplam su emme değerleri.....	76
Şekil 5.22 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının toplam su emme değerleri.....	77
Şekil 5.23 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının kapiler su emme değerleri.....	78
Şekil 5.24 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının kapiler su emme değerleri.....	79

Şekil 5.25 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri.....	81
Şekil 5.26 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri.....	82
Şekil 5.27 Alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının yayılma değerleri.....	85
Şekil 5.28 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri	84
Şekil 5.29 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının bağıl basınç dayanımı değerleri	85
Şekil 5.30 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri	86
Şekil 5.31 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının bağıl basınç dayanımı değerleri	87
Şekil 5.32 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri.....	88
Şekil 5.33 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri.....	89

TABLÖLAR LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2.1 Başlıca bor mineralleri ve özellikleri.....	5
Tablo 3.1 Alkalilerle aktive edilen bağlayıcıların tarihsel gelişimi	13
Tablo 3.2 Alkali aktivatör çözeltilerinin gruplandırılması.....	16
Tablo 3.3 Portland çimentosu ve alkalilerle aktive edilen hammaddelerin hidrasyon ürünleri	22
Tablo 3.4 Alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde bağlayıcı malzeme olarak kullanılan F tipi uçucu külün sahip olması gereken özellikleri.....	23
Tablo 4.1 Kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemenin (KA) kimyasal kompozisyonu.....	38
Tablo 4.2 Çimentonun (PÇ) kimyasal kompozisyonu	40
Tablo 4.3 Yüksek fırın cürufunun (YFC) kimyasal kompozisyonu	40
Tablo 5.1 Birinci aşamada hazırlanan harçların karışım dizaynı.....	56
Tablo 5.2 800 °C’de kalsine edilen KA’nın XRD analizi.....	57
Tablo 5.3 Harç karışımlarının karışım dizaynları	58
Tablo 5.4 Mühendislik özellikleri incelenen harçların karışım dizaynı ve yayılma çapları	59
Tablo 5.5 Priz süreleri belirlenen alkalilerle aktive edilmiş hamur karışımlarının karışım dizaynları, priz başlangıç ve priz sonu değerleri	59
Tablo 5.6 Harç karışımlarının buhar kürü sırasındaki genleşme davranışları	80
Tablo 5.7 Hazırlanan harç karışımlarının dizaynları.....	82

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %74'ü ülkemizde bulunmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri, Rusya ve Güney Afrika bölgelerinde de bor rezervleri mevcuttur. 2015 yılı verilerine göre, dünya bor pazarındaki talebin yaklaşık %50'si ülkemiz tarafından karşılanmıştır. Ülkemizde bor rezervleri; Kütahya-Emet, Bigadiç-Balıkesir, Kestelek-Bursa ve Kırka-Eskişehir bölgelerinde yer almaktadır. Doğada yaklaşık 230 adet bor minerali bulunmaktadır. Bu mineraller içerisinde en önemlileri (ülkemizde bulunması ve ticari değerinin olması bakımından); tinkal, kolemanit ve üleksit mineralleridir. Emet'te kolemanit ve üleksit, Kırka'da tinkal, Bigadiç'te kolemanit ve üleksit, Kestelek'te ise kolemanit yatakları mevcuttur (Bentli, Özdemir, Çelik ve Ediz, 2002).

Bor, birçok farklı endüstriyel sektörde yaygın bir şekilde kullanılan çok önemli bir madendir. Bor rezervleri genellikle kil yatakları içerisinde bulunmakta olup, borun zenginleştirilmesi esnasında içerisinde bir miktar bor ihtiva eden atık kil malzeme ortaya çıkmaktadır. Bor zenginleştirme tesislerinin en önemli problemi, oluşan atık kil malzemeler için depolama alanlarına gereksinim duyulması ve ilave depolama maliyetlerinin ortaya çıkmasıdır. Günümüzde bor zenginleştirme prosesi sonucunda açığa çıkan atık kil malzemeler işletmeler tarafından atık barajlarında depolanmakta ve herhangi bir sektörde değerlendirilememektedir. Ayrıca bu malzemelerin atmosfere açık ortamlarda depolanması çevre kirliliği oluşturmaktadır. Atıkların içerisinde bulunan bor bileşiklerinin yağmur suları tarafından çözünmesi hava, su ve toprak kirliliğine yol açmakta olup, bu durum canlılar açısından risk oluşturmaktadır. Depolama maliyetlerinin ve çevreye verilen zararların azaltılması, bünyesinde bulundurduğu bor minerallerinin yavaş ve orta nötron tutma kapasiteleri sayesinde üstün özelliklere sahip yeni ürünlerin geliştirilmesi amacı ile bor zenginleştirme prosesi esnasında açığa çıkan atık killerin farklı sektörlerde değerlendirilmesi oldukça önemlidir (Creutz ve Downes, 1949; Lee, Daugherty ve Broton, 2013).

Günümüzde beton, harç, blok eleman vb. yapı malzemelerinin üretiminde bağlayıcı madde olarak Portland çimentosu yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak Portland çimentosu üretiminde kullanılan ham maddelerin temini doğal çevrenin tahribatına yol açmaktadır. Portland çimentosu üretimi esnasında atmosfere salınan gazlar (CO_2 , SO_2 , NO_x vb.) hava kirliliğine neden olmaktadır. Çimento içerisindeki kalsiyum silikat ve kalsiyum alüminat karma oksitlerinin oluşum sıcaklığı yaklaşık 1300-1400 °C seviyelerindedir. Bu nedenle enerji sarfiyatı çok yüksek seviyelere çıkmaktadır. Portland çimentosu üretiminde ortaya çıkan çevresel ve ekonomik dezavantajların yanı sıra bu tip çimento ile üretilen bağlayıcıların servis ömrü boyunca bazı agresif ortamlarda üstün kalıcılık özelliği gösteremedikleri bilinmektedir. Portland çimentosunun olumsuz yönlerinin tamamen ortadan kaldırılması veya azaltılması amacıyla araştırmacılar uzun yıllardır çok sayıda çalışma yapmıştır. Bu çalışmalar üç ana başlık altında toplanabilir.

1. Klinker yerine belirli oranlarda mineral katkı maddeleri (uçucu kül, yüksek fırın cürufu ve doğal puzolanlar vb.) kullanılarak Katkılı-Portland çimentolarının üretimi,
2. Farklı çimento tiplerinin (Kalsiyum alüminat çimentosu, süper sülfat çimentosu, magnezyum fosfat çimentosu vb.) geliştirilmesi,
3. Alkalilerle aktive edilen bağlayıcıların üretimi.

Alüminosilikat malzemelerin alkalilerle aktivasyonu sonucu oluşan alkalilerle aktive edilen bağlayıcılar son yıllarda en çok rağbet gören araştırma konularının başında gelmektedir. Teorik olarak yapısında yeterli miktarda amorf alümina ve silika içeren tüm malzemeler alkalilerle aktive edilebilmektedir. Alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde hammadde olarak; yüksek fırın cürufu, uçucu kül, kırmızı çamur, metakaolin, kaolin ve pirinç kabuğu külü gibi malzemeler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Endüstriyel atıkların alkali aktivasyon sistemleri içerisinde değerlendirilmesi bu atıkların oluşturduğu çevresel etkileri ve depolama sorunlarını azaltmanın yanı sıra, Portland çimentosu üretiminden kaynaklı çevresel etkileri ve

enerji giderlerini azaltmak bakımından oldukça önemlidir. Ayrıca, alkalilerle aktive edilerek üretilen bağlayıcıların Portland çimentosu esaslı bağlayıcılara göre yüksek mekanik dayanım, bazı agresif ortamlara karşı üstün kalıcılık özelliği, daha düşük hidrasyon ısı, yüksek sıcaklıklara ve donma-çözülme çevrimlerine dayanıklılık ve düşük permeabilite özellikleri gibi üstün tarafları bulunmaktadır. Yüksek kuruma büzülmesi, ani priz ve çiçeklenme gibi özellikler ise bir kısım hammadenin kullanımı durumunda dezavantajları olarak ortaya çıkabilmektedir. Günümüzde bu dezavantajların ortadan kaldırılması ve alkalilerle aktive edilen harçların mühendislik özelliklerinin geliştirilmesi ile ilgili birçok araştırma yapılmaktadır.

Bu tez kapsamında hammadde olarak Emet-Kütahya bölgesinde yer alan kolemanit zenginleştirme tesisinde ortaya çıkan atık kil malzemenin alkalilerle aktivasyon potansiyeli araştırılmıştır. Deneysel çalışma üç aşamadan oluşmaktadır.

1. Aşama: Ön deneyler kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemenin alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde hammadde olarak kullanılabilmesi için kalsinasyon işleminin gerekli olduğunu göstermiştir. Bu sebeple, ilk aşamada farklı kalsinasyon sıcaklıklarının, kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemenin bağlayıcılık özelliği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kolemanit zenginleştirme atığı kil malzeme 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900 °C sıcaklıkta 2 saat süreyle kalsine edilmiş, kalsine edilen toz malzemeler alkali aktivatör çözeltisi ile aktive edilerek harç karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan harç karışımlarının basınç dayanımları tespit edilmiş ve sonraki aşamalarda en yüksek basınç dayanımının elde edildiği kalsinasyon sıcaklığı kullanılmıştır.
2. Aşama: Aktivatör tipi ve dozajının yanı sıra farklı kür koşullarının (atmosferik buhar ve nem kürü) harç karışımlarının taze hal, mekanik, boyutsal stabilite ve su emme özelliklerine etkisi incelenmiştir. Ayrıca, seçilen karışımlar üzerinde çeşitli içyapı analizleri yapılmıştır.

3. Aşama: Yüksek fırın cürufunun alkalilerle aktivasyonu ile elde edilen bağlayıcıların en önemli sorunlarından biri kuruma büzülmesinin yüksek olmasıdır. Bu nedenle, tez çalışmasının son aşamasında yüksek fırın cürufu yerine belirli oranlarda (%10, %20 ve %40) kalsine edilmiş kolemanit zenginleştirme atığı kil malzeme ikame edilerek üretilen alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının farklı kür koşulları (nem ve buhar kürü) altında basınç dayanımı ve kuruma büzülmesi özellikleri araştırılmıştır.



BÖLÜM İKİ

BOR MİNERALİ VE BOR ZENGİNLEŞTİRME ATIĞI KİLLER

2.1 Bor

Bor periyodik tabloda IIIA grubunda bulunan ve metal olmayan tek elementtir. Kütle numaraları 8, 10, 11, 12 ve 13 olan 5 adet izotopu bulunmaktadır. Bunlar arasında en kararlıları ^{10}B ve ^{11}B izotoplardır. Özellikle ^{10}B izotopu üstün nötron absorblama kapasitesine sahip olması nedeniyle, genellikle nükleer sanayinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Bor doğada bileşik halinde bulunmaktadır. Bor elementinin metal ve ametallerle bileşik oluşturma eğilimleri oldukça yüksektir. Borun, oksijen ile oluşturduğu bileşikler borat olarak adlandırılır. Doğada yaklaşık olarak 230 adet bor minerali bulunmaktadır. Ülkemizde bulunması ve ticari değerinin yüksek olması bakımından en önemlileri; tinkal, kolemanit ve üleksit mineralleridir. Yapısında kalsiyum (Ca) içeren boratlara kolemanit, sodyum (Na) içerenlere tinkal, hem sodyum (Na) hem de kalsiyum (Ca) içerenlere üleksit adı verilmektedir. Emet'te kolemanit ve üleksit, Kırka'da tinkal, Bigadiç'te kolemanit ve üleksit, Kestelek'te ise kolemanit yatakları mevcuttur (Bentli ve diğer., 2002). Bor mineralleri yapılarında farklı oranlarda bor oksit (B_2O_3) içermektedir. Bor minerallerinin B_2O_3 içeriği arttıkça ekonomik değerleri artmaktadır. Tablo 2.1'de üç farklı bor mineralinin kimyasal formülleri ve B_2O_3 içerikleri gösterilmiştir (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2016).

Tablo 2.1 Başlıca bor mineralleri ve özellikleri (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2016)

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	B_2O_3 İçeriği (ağırlıkça %)
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	50,8
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	43,0
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	36,5

Kolemanit, tinkal ve üleksit gibi bor mineralleri; farklı madencilik yöntemleri ile elde edilmesinin ardından fiziksel işlemlere maruz bırakılarak borik asit, boraks

dekahidrat, boraks pentahidrat, öğütölmüş kolemanit ve öleksit gibi çeşitli konsantre bor ürünleri elde edilmektedir. Konsantre bor ürünlerinin, ileri teknoloji gerektiren kimyasal süreçlere maruz bırakılması ile elde edilen ürönlere rafine bor ürünleri denir. Sodyum perborat, susuz boraks, disodyum okta borat, bor oksit rafine bor ürünlerine örnektir (Kıpçak ve Özdemir, 2012; Mutuk ve Mesci, 2014; Özdemir ve Öztürk, 2003; Sevim, 2011).

Bor minerallerinden elde edilen konsantre ve rafine bor ürünleri ilaç, metalürji, otomotiv, seramik, deterjan, cam, enerji, elektronik ve iletişim sektörü, nükleer uygulamalar, askeri araç, yakıt ve inşaat sektörleri başta olmak üzere birçok endüstride yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Esneklik, hafiflik ve kolay üretilebilir olmasından dolayı bor takviyeli lifler ile üretilen plastiklerin kullanımı günümüzde oldukça rağbet görmekte olup, hava araçlarının çerçeve kılıflarının üretiminde bu plastikler kullanılmaktadır. Ahşap koruyucular, alaşımlar, metaller, yangın geciktiriciler, böcek ilaçları ve tarımsal amaçlı kullanılan gübre üretimlerinde de bor mineralleri kullanılmaktadır (Garrett, 1998; Helvacı ve Palmer, 2017).

2.2 Bor Zenginleştirme Atığı Killer

Bor mineralleri, bulundukları bölgelerde genellikle kil tabakaları arasında yer almaktadır. Kil tabakaları arasında bulunan bor cevherinin zenginleştirilmesi, belirli madencilik yöntemleri kullanılarak yapılmaktadır. Cevher zenginleştirme sürecinde, kil tabakaları içerisinde bulunan bor mineralleri %100 verim ile alınamamakta ve bu nedenle cevher zenginleştirme süreci sonunda içerisinde %15-20 oranında B₂O₃ ihtiva eden atık kil malzeme ortaya çıkmaktadır (Uslu ve Arol, 2004).

Bor zenginleştirme prosesi esnasında açığa çıkan bu atıkların depolanması için çok büyük alanlara ihtiyaç duyulmakta ve depolama maliyetleri de önemli ölçüde yüksek olmaktadır. Yaklaşık olarak 1000 ton bor zenginleştirme prosesi sonucunda ortaya çıkan atık kil malzeme miktarı yaklaşık 600 tondur. Emet Kolemanit Tesisinde bir yılda ortaya çıkan atık kil malzeme miktarının 150 bin ton olduğu bilinmektedir. Ayrıca Emet-Kütahya bölgesinde yer alan kolemanit zenginleştirme

tesisinden çıkan ve hâlihazırda atık barajlarında depo edilmiş atık kil malzeme miktarının 2,5 milyon m³ olduğu tahmin edilmektedir. Bu miktarın gün geçtikçe artması; çevresel, ekonomik ve teknik açıdan büyük bir sorun haline gelmesini kaçınılmaz kılmaktadır.

Bor zenginleştirme prosesi sonucunda oluşan atık malzeme, kil minerallerinden oluşması sebebi ile birçok sektörde hammadde olarak kullanılabilme potansiyeline sahiptir. Literatürde bor zenginleştirme atığı kil malzemelerin çimento ve tuğla üretiminde mineral katkı maddesi veya hammadde olarak değerlendirilmesi ile ilgili yapılmış çalışmalar mevcuttur. Yapılan çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Sevim (2011), Emet kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemeyi kütlece belirli oranlarda (%3, %5, %10 ve %15) Portland çimentosu yerine ikame ederek, kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemenin betonun basınç dayanımı ve kuruma büzülmesi üzerindeki etkilerini incelemiştir. Kolemanit zenginleştirme atığı kil malzeme oranı arttıkça erken yaşlardaki dayanımın azaldığı, %3 ve %5 kolemanit zenginleştirme atığı kil malzeme içeren beton numunelerin 28 günlük basınç dayanımının referans beton numunesine göre bir miktar daha fazla olduğu rapor edilmiştir. Daha yüksek ikame oranlarında basınç dayanımları düşmüştür. Beton karışımları içerisindeki kolemanit zenginleştirme atığı kil malzeme oranı arttıkça kuruma büzülmesi kontrol karışımına göre %7 ile %37 arasında azalmıştır.

Uslu ve Arol (2004), bor zenginleştirme atığı kil malzemeyi belirli oranlarda (%0, %10, %20, %30, %40 ve %100) tuğla üretiminde kullanılan kil yerine kullanmıştır. Tuğla numuneleri 700 °C, 800 °C ve 900 °C sıcaklıklarda 4,5 saat süreyle pişirilmiştir. Pişme sıcaklığının artması ile tüm ikame oranlarında (%100 hariç) tuğla numunelerinin basınç dayanımları artmıştır. Tamamıyla bor zenginleştirme atığı kil kullanılarak üretilen tuğla numunelerinin 700 °C ve 800 °C pişme sıcaklıklarında yüzeylerinde çatlaklar oluşmuş, 900°C’de ise tamamen erimiştir. Bor zenginleştirme atığı kil malzemenin %30 oranına kadar ikamesinin tuğla numunelerinin basınç dayanımı, su emme kapasitesi ve yoğunluk gibi özelliklerini olumlu etkilediği ve tuğla pişme sıcaklığını düşürdüğü bildirilmiştir.

Koumpouri ve Angelepoulos (2016), düşük enerjili belit çimentosu üretiminde, bor atığını (%1 ve %6,5) ve borik asidi (%1,5) farin karışımına ilave ederek 3 farklı klinker üretmiştir. Optimum klinkerleşme sıcaklığının belirlenebilmesi için farin karışımları 1280-1360 °C arasındaki sıcaklıklarda 20 °C artış adımları ile ayrı ayrı 40 dakika süreyle pişirilmiştir. Elde edilen klinkerlerin 4000-4100 cm²/g inceliğe kadar öğütülmesinin ardından %5 oranında alçıtaşı ile karıştırılarak çimento elde edilmiştir. Bor oksit ilavesinin klinkerleşme sıcaklığını düşürdüğü ve %6,5 bor atığı ilavesi ile klinkerleşme sıcaklığının 1310° C'ye kadar düştüğü rapor edilmiştir. Klinker içerisindeki bor oksit miktarının artışı ile α' - belit stabilizasyonu daha düşük sıcaklıklarda oluşmuştur. Üretilen klinkerlerin XRD analizleri sonucunda; C₃S, C₂S, C₅BS, C₃A ve C₄AF gibi kristal fazlar tespit edilmiştir. %1 bor atığı ve %1,5 borik asit içeren çimento ile üretilen harç numunelerinin 28 günlük basınç dayanımları sırası ile 60 MPa ve 52,7 MPa iken %6,5 bor atığı içeren çimento ile üretilen numunelerin basınç dayanımları yaklaşık 5 MPa olarak rapor edilmiştir. Ayrıca pişirme işlemi sırasında eriyik fazın artması ile klinker içerisindeki C₅BS kristal faz miktarının arttığı ve buna bağlı olarak üretilen çimentonun hidrolik bağlayıcılık özelliğinin azaldığı bildirilmiştir. Sonuç olarak saf bor veya bor içeren atık ürünlerin belit çimentosu üretiminde kullanılmasının mümkün olduğu rapor edilmiştir.

Özdemir ve Öztürk (2003), iki farklı bor içeren atık kil malzemenin (CW1 ve CW2) çimento üretiminde mineral katkı maddesi olarak kullanımını araştırmıştır. İki farklı atık kil malzeme belirli oranlarda (%1, %2,5, %5 ve %10) ayrı ayrı klinker ve alçıtaşı karışımına eklenmiştir. Çalışmada farklı oranlarda bor atığı içeren 8 farklı harç karışımı hazırlanmış ve standart kür uygulanmıştır. %1 CW1 atığı içeren harç karışımlarının basınç dayanımının, kontrol karışımına kıyasla bir miktar daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Karışım içerisindeki atık kil içeriğinin artması ile basınç dayanımları düşmüştür. CW1 ve CW2 bor içeren atık kil malzemelerin sırasıyla %5 ve %10'a kadar çimento üretiminde mineral katkı maddesi olarak kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Mutuk ve Mesci (2014), Portland çimentosu esaslı harç karışımlarına belirli oranlarda bor atığını (%1, %3 ve %5) ve pirinç kabuğu külünü (%5, %10 ve %15)

ayrı ayrı ve bu oranların kombinasyonları şeklinde ilave ederek 16 farklı harç karışımı hazırlamıştır. Bor atığı içeren harç karışımlarının basınç dayanımı, kontrol karışımından daha düşük olmasına rağmen elde edilen basınç dayanımlarının Türk Standartlarının öngördüğü değerler arasında olduğu rapor edilmiştir.

Kavas (2006), iki farklı bor atığını (CW ve FW) tuğla üretiminde ayrı ayrı ve belirli oranlarda (%5, %10 ve %15) kırmızı çamur yerine ikame ederek tuğla numuneleri üretmiştir. Üç farklı sıcaklıkta (700 °C, 800 °C ve 900 °C) pişirilen tuğla numunelerinin mekanik özellikleri, kuruma ve pişme sırasındaki büzülme miktarları, su emme kapasiteleri, donma-çözülme etkilerine dayanıklılığı, zararlı magnezyum oksit ve kireç miktarları belirlenmiştir. Her iki bor atığının %15 oranında kırmızı çamur yerine ikamesi ile tuğla numunelerinin pişme sıcaklıkları önemli oranda azalmıştır. 900 °C sıcaklıkta pişirilen numunelerin basınç ve eğilme dayanımlarının diğer iki sıcaklıkta pişirilen numunelere kıyasla oldukça yüksek olduğu rapor edilmiştir. 900 °C’de pişirilen %15 CW ve FW içeren numunelerin kuruma büzülmesi, pişme esnasındaki büzülme miktarı ve su emme değerleri sırasıyla %4,55-%4,46, %1,25-1,10 ve %9,59-8,38 olarak rapor edilmiştir. Ayrıca numunelerin donma-çözülme çevrimlerine karşı üstün bir performans gösterdiği, zararlı magnezyum oksit ve kireç içermediği bildirilmiştir.

Abalı, Yurdusev, Zeybek ve Kumanlıoğlu (2007), bor zenginleştirme atığı kil malzeme ve fosfat kayaçlarından gübre üretimi sırasında yan ürün olarak ortaya çıkan fosfat alçıtaşının hafif tuğla üretiminde kullanımını incelemiştir. Bor atığı ve iki tip (yıkanmış ve yıkanmamış) fosfat alçıtaşı belirli oranlarda (%1, %3, %5, %10 ve %20) tuğla üretiminde kullanılan kil ile yer değiştirilerek tuğla numuneleri üretilmiştir. Tuğla numuneleri içerisindeki bor atığı miktarının artması ile pişme esnasında numunelerde yoğun çatlakların oluştuğu ve bu sebeple bor atığının hafif tuğla üretiminde kullanılmasının uygun olmadığı rapor edilmiştir.

Kaman, Köroğlu, Ayaş ve Güney (2017), 600°C’de 1 saat süreyle kalsine edilen bor atığını belirli oranlarda (%5, %10 ve %25) çimento ile yer değiştirerek harç karışımları hazırlamıştır. Harç karışımlarının 7 ve 28 günlük basınç dayanımları,

karışım içerisindeki bor atığı miktarının artması ile azalmıştır. Kontrol karışımının ardından en yüksek basınç dayanımı 7. ve 28. günde %5 bor atığı içeren karışımlardan elde edilmiştir. Kontrol karışımı ve %5 bor atığı içeren harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri 90. günde 50 MPa olarak bulunmuştur. Daha yüksek ikame oranlarında ise 90 günlük basınç dayanımları azalmıştır. Fakat elde edilen dayanım değerlerinin Türk standartlarında kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu rapor edilmiştir.

Olgun, Kavas, Erdoğan ve Once (2007), iki aşamalı olarak gerçekleştirdikleri çalışmada bor atığının doğal alçı taşı yerine kullanılabilme potansiyelini ve melamin sülfona formaldehit, naftalin sülfona formaldehit, sodyum sülfat ve kalsiyum klorür gibi kimyasal aktivatörlerin ilavesinin basınç dayanımı ve mikro yapı üzerine etkisini incelemiştir. Bor atığının alçıtaşı yerine ilavesi ile erken yaşlardaki basınç dayanımı gelişim hızının düştüğü ve priz süresinin kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğu rapor edilmiştir. Kimyasal aktivatörlerin belirli oranlarda ikamesi ile erken yaşlardaki basınç dayanımı değerleri artmıştır. Kalsiyum klorürün dayanım gelişim hızında en etkili kimyasal aktivatör olduğu rapor edilmiştir.

Yukarıda özetlenen çalışmalar, bor atıklarının Portland çimentosu ve tuğla üretiminde çok düşük miktarlarda kullanılabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte bor atıklarının alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde bağlayıcı malzeme olarak değerlendirilmesine yönelik bir araştırmaya literatürde rastlanılmamıştır.

BÖLÜM ÜÇ

ALKALİLERLE AKTİVASYON SİSTEMLERİ

3.1 Tarihçe

Alkalilerle aktivasyon teknolojisi ilk olarak Batı Avrupa ülkelerinde ortaya çıkmıştır. Alümina ve silika içeren malzemelerin bir alkali kaynağı ile reaksiyonu sonucunda oluşan ve Portland çimentosu esaslı bağlayıcılara alternatif olarak üretilen yeni nesil bağlayıcılar ile ilgili ilk çalışmalar, 1908 yılında Alman çimento kimyacı ve mühendis Kühl tarafından yapılmıştır. Cürufun alkali sülfat ve karbonat ile karıştırılması sonucunda üretilen bağlayıcının Portland çimentosu ile benzer performansa sahip olduğu rapor edilmiştir (Kühl, 1908).

Purdon'un 1940 yılında yapmış olduğu çalışma, bu tip bağlayıcılarla ilgili o tarihe kadar yapılan en kapsamlı çalışma olma özelliğine sahiptir. Purdon 30 farklı yüksek fırın cürufunu, kalsiyum hidroksit+farklı sodyum tuzları karışımı ve sodyum hidroksit çözeltileri ile aktive etmiştir. Bu tip bağlayıcıların dayanım gelişim oranlarının ve nihai basınç dayanımlarının Portland çimentosu esaslı bağlayıcılar ile kıyaslanabilir olduğu görülmüştür. Ayrıca cüruf-alkali bağlayıcıların çekme ve eğilme dayanımlarının; basınç dayanımlarına benzer şekilde geliştiği, hidrasyon ürünlerinin çözünürlüklerinin ve hidrasyon ısısının düşük olduğu rapor edilmiştir (Purdon, 1940).

Sonraki yıllarda Eski Sovyetler Birliği ve Çin'in Portland çimentosu kıtlığı çekmesi ile ortaya çıkan alternatif bağlayıcı malzeme ihtiyacı, doğu ülkelerinde alkalilerle aktivasyon teknolojisi ile ilgili çalışmaların başlamasına sebep olmuştur. Bu ülkelerde yapılan çalışmalar ile alkalilerle aktivasyon teknolojisinde önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Eski Sovyetler Birliği'nde alkalilerle aktivasyon teknolojisi ile ilgili yapılan çalışmalar Glukhovsky ile başlamıştır. Glukhovsky metalürjik cürufların, alkali karbonatlar ile aktivasyonu konusunda araştırmalar yapmıştır (Glukhovsky, 1959).

1981 yılında Fransız bilim insanı Davidovits'in yapmış olduğu çalışmalar ile alkalilerle aktivasyon sistemlerinin gelişimi hız kazanmıştır. Davidovits kaolinit-kireçtaşı-dolomit karışımını kalsine ettikten sonra alkalilerle aktive ederek bağlayıcı malzeme üretimi gerçekleştirmiştir. Üretilen bu tip bağlayıcılar polimerik yapıya sahip olmasından dolayı “Geopolimer” olarak adlandırılmış ve “Pyrament”, “Geopoycem” ve “Geopoymite” gibi ticari isimler altında patent alınmıştır (Davidovits, 1994). Ayrıca İskandinav ülkelerinde geliştirilen ürünlere de “Trief Cements” ve “F-Cements” isimleri altında patent alınmıştır (Forss, 1983a, 1983b).

1985 yılında Amerika Birleşik Devletleri Ordusu tarafından alkalilerle aktive edilen bağlayıcıları ticari olarak üreten şirketlerle birlikte alkalilerle aktivasyon teknolojisi ile üretilen bağlayıcıların, beton pistlerinde tamir malzemesi olarak kullanılması konusunda bir rapor yayınlanmıştır (Provis ve van Deventer, 2014).

Krivenko (1994a), kil mineralleri ve doğal/yapay puzolanlar içerisinde bulunan SiO_2 ve Al_2O_3 fazlarının alkali sulu çözeltiler içerisinde çözüldüğünü ve buna bağlı olarak bağlayıcılık özelliğine sahip hidrasyon ürünlerinin oluştuğunu rapor etmiştir. Bunun yanı sıra yapısında kalsiyum içeren malzemelerin alkali aktivasyonu sonucunda oluşan hidrasyon ürünlerinin, sulu ortamlarda kararlı bir yapıya sahip olduğu bildirilmiştir.

Alkalilerle aktivasyon sistemlerinin 1908-2009 yılları arasındaki tarihsel gelişimi Tablo 3.1’de gösterilmiştir (Pacheco-Torgal, Labrincha, Leonelli, Palomo ve Chindaprasirt, 2015) .

Tablo 3.1 Alkalilerle aktive edilen bağlayıcıların tarihsel gelişimi (Pacheco-Torgal ve diğer., 2015)

Yazar	Yıl	Önem
Kühl	1908	Alkalilerle aktivasyon sistemleri ile ilgili ilk çalışma
Feret	1939	Çimentoda cüruf kullanımı
Purdon	1940	Alkali-cüruf kombinasyonları
Glukhovsky	1959	Alkalın çimentoların teorik esasları ve gelişimi
Glukhovsky	1965	“Alkalın çimento” adının ilk kullanımı
Davidovits	1979	“Geopolimer” terimi
Malinowski	1979	Antik kemer formundaki suyollarının karakterizasyonu
Forss	1983	F-çimentosu (Cüruf-alkali-süperakışkanlaştırıcı)
Langton ve Roy	1984	Antik yapı malzemelerinin karakterizasyonu
Davidovits ve Sawyer	1985	“Pyrament” patent
Krivenko	1986	$R_2O-RO-SiO_2-H_2O$
Malolepsy ve Petri	1986	Sentetik melit cüruflarının aktivasyonu
Malek ve diğer.	1986	Cüruf çimentoları- düşük seviyede radyoaktif atık oluşturur.
Davidovits	1987	Antik ve modern betonların kıyaslanması
Deja ve Malolepsy	1989	Klorürlere direnç görülmüştür
Kaushal ve diğer.	1989	Alkalın karışımlardan adiabatic ortamda kür edilmiş nükleer atık oluşumları
Roy ve Langton	1989	Antik beton ile benzerlikleri
Majundar ve diğer.	1989	$C_{12}A_7$ –cüruf aktivasyonu
Talling ve Brandstetr	1989	Alkalilerle aktive edilmiş cüruf
Wu ve diğer.	1990	Cürufllu çimentoların aktivasyonu

Tablo 3.1 devamı

Yazar	Yıl	Önem
Roy ve diğer.	1991	Hızlı priz alan alkalilerle aktive edilen çimentolar
Roy ve Silsbee	1992	Alkalilerle aktive edilmiş çimentolar: Genel Bakış
Palomo ve Glasser	1992	Metakaolin içeren CBC
Roy ve Malek	1992	Cüruf çimentosu
Glukhovsky	1994	Antik, modern ve gelecek betonları
Krivenko	1994	Alkalın Çimentolar
Wang ve Scrivener	1995	Cüruf ve alkalilerle aktive edilmiş cürufun mikro yapısı
Shi	1996	Alkalilerle aktive edilmiş cürufun dayanımı, boşluk yapısı ve geçirimsizliği
Fernandez-Jimenez Puertas	1997	Alkalilerle aktive edilmiş cüruf çimentolarının kinetiği
Katz	1998	Alkalilerle aktive edilmiş uçucu külün mikro yapısı
Davidovits	1999	Geopolimerik sistemlerin kimyası ve teknolojisi
Roy	1999	Alkalilerle aktive edilmiş çimentoların avantajları ve dezavantajları
Palomo	1999	Alkalilerle aktive edilmiş uçucu kül-Gelecek için çimento
Gong ve Yang	2000	Alkalilerle aktive edilmiş kırmızı çamur-cüruf çimentosu
Puertas	2000	Alkalilerle aktive edilmiş uçucu kül/cüruf çimentosu
Bakharev	2001- 2002	Alkalilerle aktive edilmiş cüruf betonları
Palomo ve Palacios	2003	Tehlikeli atıkların değerlendirilmesi
Grutzeck	2004	Zeolit oluşumu
Sun	2006	Sialit Teknolojisi
Duxson	2007	Geopolimer teknolojisi: son teknoloji
Hajimohammadi, Provis ve Deventer	2008	Tek komponentli geopolimer
Provis van Deventer	2009	Geopolimerler: yapısı, üretimi, özellikleri ve endüstriyel uygulamaları

3.2 Alkalilerle Aktive Edilen Bağlayıcıların Kullanım Alanları

Alkalilerle aktive edilen bağlayıcılar başta Eski Sovyetler Birliği ve Çin olmak üzere birçok ülkede çeşitli inşaat projelerinde farklı amaçlarla kullanılmıştır. Alkalilerle aktive edilen bağlayıcıların bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir.

- ✓ Yapısal betonlar
- ✓ Blok elemanların üretimi
- ✓ Beton yol kaplamaları
- ✓ Telefon ve elektrik direkleri
- ✓ Beton boru üretimi
- ✓ Gazbeton üretimi
- ✓ Refrakter Beton üretimi
- ✓ Petrol kuyusu çimentosu üretimi
- ✓ Zararlı ve radyoaktif atıkların stabilizasyonu ve katılaştırılması

Ayrıca Eski Sovyetler Birliğinde alkalilerle aktive edilmiş cüruflu bağlayıcı ve betonlar ile ilgili altmışın üzerinde standart yayınlanmıştır. Bu standartlar alkalilerle aktive edilen cüruflu bağlayıcı ve betonların üretimi ve kullanılan ham maddeler ile ilgili bilgiler içermektedir (Shi, Krivenko ve Roy, 2006).

3.3 Aktivatör Çözeltileri

Alkali aktivasyon sistemlerinde kullanılan alkali aktivatör çözeltileri, kimyasal kompozisyonlarına göre Tablo 3.2’de görülen altı gruba ayrılmaktadır (Glukhovsky, 1994). M simgesi Na, K veya Li elementlerini temsil etmektedir. Ayrıca alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde en çok kullanılan alkali aktivatörler (alkali hidroksit ve silikatlar) ile ilgili bilgiler Bölüm 3.3.1 ve Bölüm 3.3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Alkali aktivatör çözeltilerinin gruplandırılması (Glukhovsky, 1994)

Alkali Aktivatör	Formül
Kostik Çözeltiler (Alkali hidroksit)	MOH
Kuvvetsiz asit, silis içermeyen tuzlar	M_2CO_3 , M_2SO_3 , M_3PO_4 , MF
Silikatlar	$M_2O.nSiO_2$
Alüminatlar	$M_2O.nAl_2O_3$
Alüminosilikatlar	$M_2O.Al_2O_3.SiO_2$
Kuvvetli asit, silis içermeyen tuzlar	M_2SO_4

3.3.1 Alkali Hidroksitler

Alkali aktivatör olarak en çok kullanılan alkali hidroksitler; sodyum ve potasyum hidroksittir. Ayrıca, lityum ve rubidyum hidroksit çözeltileri de kullanılabilir. Fakat bu hidroksitlerin üretim maliyetlerinin fazla olması ve tedariklerinin daha zor olması kullanım olanaklarını sınırlamaktadır. Ayrıca lityum hidroksitin 25 °C su içerisindeki çözünürlüğü yaklaşık 5,4 mol/kg iken sodyum ve potasyum hidroksit 25 °C su içerisinde 20 mol/kg'ı aşan konsantrasyonlara kadar çözünebilmektedirler (Monnin ve Dubois, 2005).

Ticari olarak sıvı, toz ve granüller formda üretilen sodyum hidroksit, sodyum klorür çözeltisinin elektrolizi ile üretilmektedir. Üretimi aşamasında sera gazlarının emilimi çevre üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır. Potasyum hidroksitin üretimi sodyum hidroksit üretimi ile benzerlik göstermekte olup, potasyum klorürün elektrolizi ile üretilmektedir. Alkali hidroksitler alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde ortamın pH değerini artırarak bağlayıcı malzemelerde bulunan Si ve Al elementlerinin çözünmesini ve reaksiyona girerek hidratasyon ürünlerinin oluşumunu sağlamaktadır. Bununla birlikte, çok yüksek hidroksit konsantrasyonuna sahip alkali aktivatörler ile aktive edilen bağlayıcılarda çiçeklenme olayına sıklıkla rastlanılmaktadır. Sodyum hidroksit çözeltisi kullanılarak üretilen bağlayıcılarda potasyum hidroksit çözeltisi kullanılanlara kıyasla çiçeklenme daha belirgindir (Provis ve van Deventer, 2014).

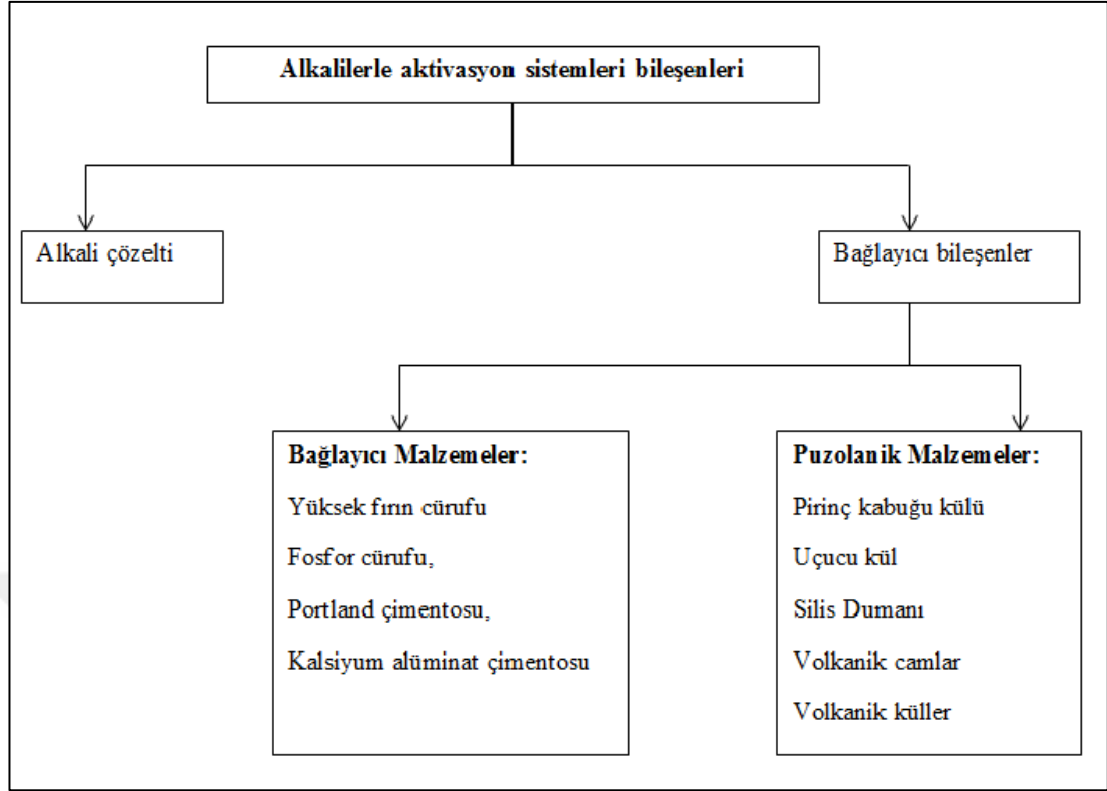
3.3.2 Alkali Silikatlar

Alkali silikatlar genellikle karbonat tuzları ve silikanın su içerisinde belirli oranlarda çözündürülüp kalsine edilmesi ile elde edilmektedir. Alkali silikat olarak sodyum ve potasyum silikat kullanılmaktadır. Alkali silikatların üretimi sırasında yüksek enerji sarfıyatı ve CO₂ emisyonu meydana gelmektedir. Buna rağmen 1 ton bağlayıcı malzemenin alkali aktivasyonu için gerekli olan alkali silikatın üretiminde atmosfere salınan CO₂ miktarı, 1 ton Portland çimentosu üretimi esnasında açığa çıkandan çok daha düşük düzeydedir.

Alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde en çok kullanılan alkali silikat çözeltisi sodyum silikattır. Sodyum silikatın genel formülü Na₂O.nSiO₂ olup, “n” değeri ticari olarak üretilen sıvı sodyum silikatlarda genellikle 1,60-3,85 arasındadır. Sodyum silikat esaslı aktivatörler, sodyum hidroksite kıyasla daha etkilidir. Çözünebilir sodyum silikatlar çok hızlı bir şekilde ham madde içerisindeki Al₂O₃ ve SiO₂ ile reaksiyona girerek daha fazla jelin çökmesini sağlamaktadır. Bu nedenle aktivatör çözeltisi içerisindeki çözünebilir silikat miktarının artması ile daha yoğun ve güçlü bağlayıcılar elde edilebilmektedir.

3.4 Alkalilerle Aktivasyon Sistemlerinin Gruplandırılması

Alkalilerle aktive edilen bağlayıcılar, alüminosilikat malzemelerin (yüksek fırın cürufu, uçucu kül, kırmızı çamur, pirinç kabuğu külü vb.) bir alkali çözelti ile aktive edilmesi sonucu üretilen yeni nesil çevre dostu yapı malzemesidir. Alkalilerle aktivasyon sistemlerinin en önemli avantajlarından biri, doğal puzolanların ve endüstriyel tesislerin atık ve/veya yan ürünlerinin ana ham madde olarak kullanılmasıdır. Alüminosilikat toz malzemeler alkali aktivatör çözeltileri ile karıştırıldığında belli bir süre sonra priz almakta, sertleşmekte ve dayanım kazanmaktadır. Şekil 3.1’de alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde yer alan bileşenler gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde kullanılan bileşenler

Literatürde farklı ham maddeler kullanılarak üretilen alkalilerle aktive edilen bağlayıcıların mühendislik özelliklerini inceleyen çok sayıda araştırma makalesi bulunmaktadır. Alkalilerle aktivasyon sistemleri ham maddelerin kimyasal kompozisyonuna bağlı olarak üç gruba ayrılmaktadır:

- **Grup 1 (Yüksek kalsiyum içeriğine sahip sistemler):** Bu grupta bulunan ham maddeler kalsiyum ve silis bakımından ($\text{SiO}_2 + \text{CaO} \geq \%70$) zengindir. Yüksek fırın cürufunun alkalilerle aktivasyonu bu gruba girmektedir.
- **Grup 2 (Düşük kalsiyum içeriğine sahip sistemler):** Metakaolin ve F tipi uçucu küller gibi, alüminyum ve silis bakımından zengin hammaddelerin aktivasyonu bu grupta yer almaktadır. CaO miktarı düşük olan bu ham maddelerin aktivasyonu için, Grup 1'e göre daha yüksek alkali ortam ve yüksek kür sıcaklığı (60-200 °C) gerekmektedir.

- **Grup 3 (Orta kalsiyum içeriğine sahip sistemler):** CaO , SiO_2 ve Al_2O_3 içeriği %20'den fazla olan ham maddelerin alkali aktivasyonu ile üretilen bağlayıcılar bu grup içerisine girmektedir. İki veya üç mineral katkı maddesinin karışımının ve Portland çimentosu-mineral katkı maddeleri karışımlarının alkali aktivasyonu bu gruba örnektir.

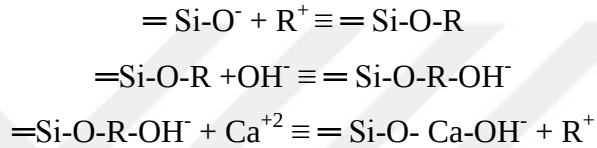
3.4.1 Yüksek Kalsiyum İçeriğine Sahip Sistemlerin Alkali Aktivasyonu

Alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde ham madde olarak yaygın bir şekilde kullanılan yüksek fırın cürufunun aktivasyonu bu grupta yer almaktadır. Yüksek fırın cürufu demir-çelik üretiminde demir cevherinin ve ergitici malzeme olarak kullanılan kireçtaşı veya dolomitin 1600 °C'de yüksek fırınlarda kok kömürü ile eritilmesi sonucu oluşan bir yan üründür. Yüksek fırınların altında toplanan eriyik haldeki yüksek fırın cürufu ani soğutma ile amorf bir yapı kazanmaktadır. Amorf yapıya sahip cüruflar; alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde hammadde olarak, beton ve çimento üretiminde ise mineral katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, eriyik haldeki cürufun yavaş soğutulması ile atomlarının belirli bir düzende dizildiği kristal yapı ortaya çıkmaktadır. Kristal yapıya sahip yüksek fırın cürufları ise beton/harç karışımları içerisinde ince ve iri agrega olarak kullanılmaktadır.

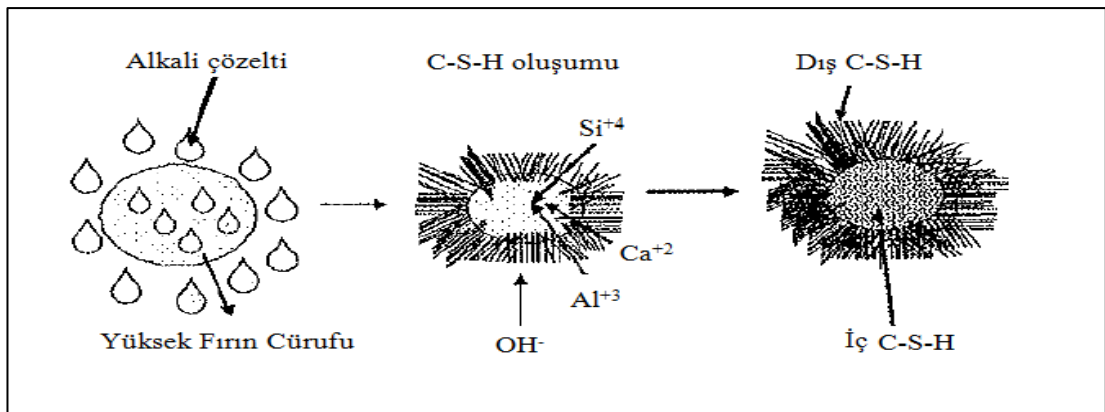
Yüksek fırın cürufunun kimyasal kompozisyonunda yer alan majör bileşenler CaO (%35-40), SiO_2 (%25-35), MgO (%5-10) ve Al_2O_3 (%5-15) iken S, Fe_2O_3 , MnO ve K_2O çok düşük miktarlarda bulunmaktadır (Pacheco-Torgal ve diğer., 2015). Alkali aktivasyon sistemleri içerisinde kullanılacak cürufun reaktivitesi yapısındaki camsı faz miktarı ile direkt olarak ilişkilidir. Li, Xu, Luo, Pan ve Lin (2002), Mostafa, El- Hemaly, Al Wakeel, El-Korashy ve Brown (2001) ve Swamy ve Bouikni (1990) alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde bağlayıcı olarak kullanılacak yüksek fırın cürufunun içerisindeki camsı faz miktarının %90'ın üzerinde olması gerektiğini bildirmiştir. Bununla birlikte Pal, Mukherjee ve Pathak (2003), düşük camsı faz içeriğine sahip (%30-65) cürufların alkali aktivasyonu sonucunda da yeterli özelliklere sahip bağlayıcı malzemelerin üretilebileceğini göstermiştir.

3.4.1.1 Reaksiyon Mekanizması

Glukhovsky (1967) ve Krivenko (1994b) yüksek fırın cürufu gibi kalsiyum ve silisyum bakımından zengin malzemelerin alkali aktivasyonunu açıklayan bir model önermiştir. Bu modelde hidratasyon reaksiyonlarının başlangıcında Ca^{+2} iyonlarının kation değiştirebilme kapasitelerinin yüksek olmasından dolayı alkali kation (R^+) sadece katalizör görevi görmektedir. Reaksiyon devam ettikçe alkali kationlar, oluşan hidratasyon ürünlerinin yapısına girmektedir. Modelin reaksiyon serileri aşağıda özetlenmiştir.



Fernandez-Jimenez (2000) ve Fernandez-Jimenez, Puertas, Sobrados ve Sanz (2003) çözelti içerisindeki anyon yapısının, aktivasyonun başlangıç reaksiyonları ve priz süresi üzerinde etkili olduğunu rapor etmiştir. Glasser (1990) tarafından önerilen başka bir model ise Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Bu modele göre ilk olarak yüksek fırın cürufu tanecikleri, yüksek pH değerine sahip alkali aktivatör çözeltisi tarafından kimyasal etkiye maruz kalmaktadır. Alkali aktivatör ve yüksek fırın cürufu tanecikleri arasında devam eden reaksiyonlar sonucunda oluşan C-S-H jelleri, yüksek fırın cürufu taneciklerinin yüzeyini kaplayarak hidratasyon reaksiyonlarının daha fazla ilerlemesini engellemektedir (Glasser, 1990).



Şekil 3.2 Yüksek fırın cürufunun alkali aktivasyonu ile ilgili önerilen başka bir model (Glasser, 1990)

3.4.1.2 Hidratasyon Ürünleri

Portland çimentosunun hidratasyonu sonucu oluşan ve çimentonun dayanımında önemli rol oynayan ana hidratasyon ürünü C-S-H jelidir. C-S-H jelinin yanı sıra portlandit, etrenjit ve kalsiyum sülfat gibi ikincil hidratasyon ürünleri de oluşmaktadır (Taylor, 1990). Yüksek fırın cürufunun alkali aktivasyonu sonucu oluşan bağlayıcıların ana hidratasyon ürünü, Portland çimentosu ana hidratasyon ürünü olan C-S-H jeline benzer bir yapıdır. Aktivasyon sonucu oluşan C-S-H jelinin Ca/Si oranı (0,9-1,2), Portland çimentosu hidratasyonu sonucu oluşana kıyasla daha düşüktür. Ayrıca aktivasyon sonucu sistem içerisinde var olan alüminyum, C-S-H jelinin yapısına girerek C-A-S-H yapısını oluşturmaktadır. Yüksek fırın cürufunun alkali aktivasyonu sonucu oluşan ikincil hidratasyon ürünleri; kullanılan bağlayıcının kimyasal kompozisyonuna, alkali aktivatörün tipi ve konsantrasyonuna, kür koşullarına ve pH değerine bağlı olarak değişmektedir (Duxson ve diğer., 2007; Duxson ve Provis, 2008; Provis ve van Deventer, 2009).

Fernandez-Jimenez (2000) ve Ben Haha, Lothenback, Le Saout ve Winnefeld (2011, 2012), yüksek fırın cürufunun sodyum hidroksit ile aktive edilmesi sonucu hidrotalsit fazının, LaRosa, Kwan ve Grutzeck (1992) ise C_4AH_{13} fazının oluştuğunu rapor etmiştir. Qing-Hua, Tagnit-Hamou ve Sarkar (1991), yüksek fırın cürufunun sodyum hidroksit ve kalsiyum hidroksit ile aktive edilmesi sonucunda $C_4A\bar{C}H_{11}$ ve $C_8A\bar{C}_2H_{24}$ gibi karbonat fazlarının oluştuğunu bildirmiştir. Yüksek ve düşük kalsiyum içeriğine sahip hammaddelerin alkali aktivasyonu sonucunda oluşan hidratasyon ürünleri, Portland çimentosunun su ile reaksiyonu sonucunda oluşan hidratasyon ürünleri ile birlikte Tablo 3.3'te verilmiştir (Pacheco-Torgal et al., 2015).

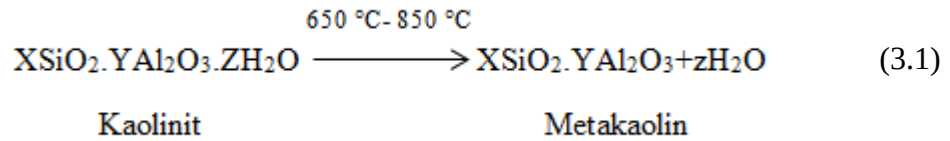
Tablo 3.3 Portland çimentosu ve alkalilerle aktive edilen hammaddelerin hidratasyon ürünleri (Pacheco-Torgal et al., 2015)

Bağlayıcı tipi		Portland çimentosu	Yüksek Kalsiyum İçeriğine Sahip Hammaddelerin Hidratasyon Ürünleri	Düşük Kalsiyum İçeriğine Sahip Hammaddelerin Hidratasyon Ürünleri
Reaksiyon ürünleri	Ana	C-S-H	C-A-S-H	N-A-S-H
	İkincil	Ca(OH) ₂ AFm Aft	Hidrotalsit C ₄ AH ₁₃ CASH ₈ C ₄ AcH ₁₁ C ₈ Ac ₂ H ₂₄	Zeolitler: Hidroksisodalit, Zeolit P, Na-kabazit, Zeolit Y, Fojasit

3.4.2 Düşük Kalsiyum İçeriğine Sahip Sistemlerin Alkali Aktivasyonu

Metakaolin ve F tipi uçucu kül gibi düşük kalsiyum içeriğine sahip malzemeler hakkında genel bilgi, bu malzemelerin alkali aktivasyonuna ait reaksiyon mekanizmaları ve hidratasyon ürünleri aşağıda açıklanmıştır.

Kaolinit tipi killerin (saflığına ve içerdiği kristal faz miktarına bağlı olarak) 650-850 °C arasındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilen puzolanik malzemeye metakaolin adı verilmektedir. Denklem 3.1’de metakaolinin oluşum denklemi görülmektedir.



Metakaolinin alkali aktivasyonu sonucu oluşan yapı malzemelerinin mühendislik özellikleri; kaolinitin tane boyutu, saflığı ve kristal yapısı ile doğrudan ilişkilidir. Li, Sun ve Li (2010), alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde bağlayıcı olarak kullanılan metakaolinin tane boyutunun 5 µm’un altında olması gerektiğini rapor etmiştir.

Uçucu kül, toz haline getirilmiş kömürün yakılması sonucunda oluşan külün elektrik enerjisi üreten termik santrallerin bacalarında elektrostatik veya mekanik yöntemlerle tutulması ile elde edilen endüstriyel bir yan üründür. Morfolojik olarak küresel yapıya sahip olan uçucu küller yapılarında; camsı fazların yanı sıra çok az miktarda kuvars, manyetit ve mullit gibi kristal fazları da bulundurmaktadır. Termik santrallerde enerji kaynağı olarak kullanılan kömürün tipine bağlı olarak uçucu külün kimyasal kompozisyonu farklılık göstermektedir. Fernandez-Jimenez ve Palomo (2003) F tipi uçucu küllerin ($\text{CaO} \leq \%10$) Tablo 3.4'te verilen koşulların sağlanması halinde alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde bağlayıcı malzeme olarak kullanımının uygun olduğunu rapor etmiştir (Fernandez-Jimenez ve Palomo, 2003; Fernandez-Jimenez, Palomo, Sobrados ve Sanz, 2006).

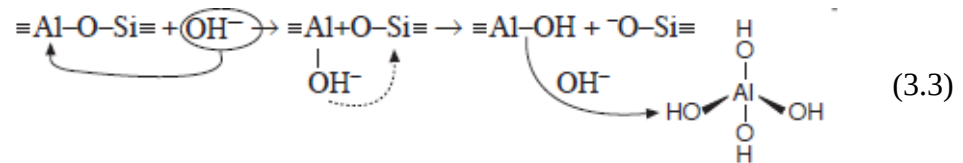
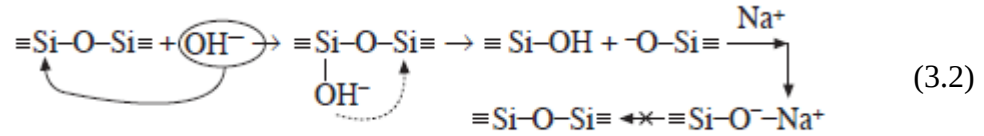
Tablo 3.4 Alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde bağlayıcı malzeme olarak kullanılan F tipi uçucu külün sahip olması gereken özellikleri (Fernandez-Jimenez et al., 2006)

Yanmamış Malzeme	<%5
Fe_2O_3	$\leq \%10$
CaO	$\leq \%10$
Reaktif SiO_2	>%40
Tane Boyutu	<45 μm
Camsı Faz	>%50
Reaktif SiO_2/ reaktif Al_2O_3 oranı	>1,5

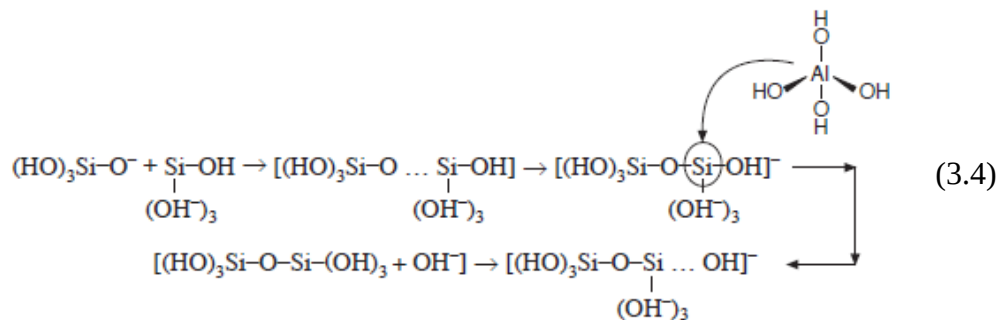
3.4.2.1 Reaksiyon Mekanizması

Glukhovsky (1994) silis ve alüminyum bakımından zengin malzemelerin alkalilerle aktivasyon reaksiyonlarını üç aşama olarak modellemiştir. İlk aşamada (Denklem 3.2 ve 3.3), alkali aktivatör içerisinde bulunan OH^- iyonları ham madde içerisinde bulunan Al-O-Si ve Si-O-Si bağlarını kırmaktadır. Si-O-Si bağlarının kırılması sonucu silanol (-Si-OH) ve sialat (-Si-O-) molekülleri oluşmaktadır. Alkali kationlar sistem içerisindeki negatif yükleri dengelemektedir. Na^+ ile sialat molekülleri arasında oluşan bağ siloksan (Si-O-Si) oluşumunu engellemektedir. OH^-

iyonları Al-O-Si bağlarına da aynı şekilde etki etmekte olup, çözünen Al atomları $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ bağlarını oluşturmaktadır.



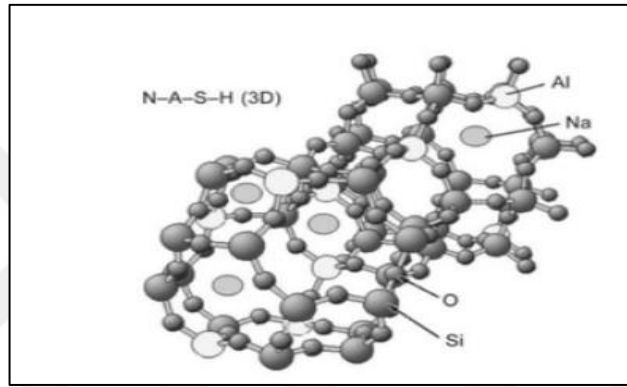
İkinci aşamada (Denklem 3.4), silis monomerleri kendi aralarında reaksiyona girerek polimer yapısını oluşturmaktadır. Bu aşamada OH⁻ iyonları katalizör olarak görev almaktadır. Polimerizasyon reaksiyonları sonucu oluşan ürünler zamanla her doğrultuda büyümektedirler. Alüminyum atomları dört yüzlü silikon ile yer değiştirerek polimerizasyon reaksiyonları içerisine girmektedir. İlk aşamada alkali metaller katalizör görevi görürken, ikinci aşamada yapısal bileşen olarak etki etmektedir.



Geopolimerizasyon reaksiyonları mekanizmasının üçüncü aşamasında, reaksiyonların devam etmesi ile birlikte hidrasyon ürünleri artmaktadır. Bu aşamada oluşan ürünlerin özellikleri ham maddelerin mineralojik özelliklerine, kimyasal kompozisyonlarına, aktivatör çözeltisine ve kür ortamına bağlı olarak değişmektedir (Tuyan, 2017).

3.4.2.2 Hidratasyon Ürünleri

Düşük kalsiyum içeriğine sahip malzemelerin alkali aktivasyonu sonucu oluşan ana hidratasyon ürünü amorf inorganik alkali alüminosilika hidrattır (N-A-S-H). Dört yüzlü silisyum ve alüminyum atomları rastgele dağılarak N-A-S-H jelinin 3 boyutlu iskeletini oluştururlar (Şekil 3.3). Bu tip alkali aktivasyon sistemlerinde ikincil hidratasyon ürünü olarak, hidroksisodalit, zeolit P, Na-kabazit, zeolit Y ve fojasit gibi zeolit çeşitleri oluşmaktadır.



Şekil 3.3 N-A-S-H jelinin 3 boyutlu görünümü (Pacheco-Torgal ve diğer., 2015)

Portland çimentosunun hidratasyonu ve düşük kalsiyum içeriğine sahip malzemelerin (F tipi uçucu kül ve metakaolin) alkali aktivasyonu sonucunda oluşan hidratasyon ürünleri Tablo 3.3'te verilmiştir.

Çeşitli araştırmacılar kür sıcaklığının ve aktivatör tipinin reaksiyon mekanizmasını etkilediğini ve özellikle kür sıcaklığının artması ile reaksiyonların hızlandığını rapor etmiştir (Bakharev 2005; Criado, Palomo ve Fernandez-Jimenez, 2005; Palomo, Fernandez-Jimenez, Kovalchuck, 2005). Düşük kalsiyum içeriğine sahip malzemelerin alkali aktivasyonu sonucu oluşan hidratasyon ürünlerinin kimyasal yapıları; kür süresi ve kür sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir. Kür süresinin artması ile silis bakımından zengin hidratasyon ürünleri oluşmakta ve mekanik özellikler olumlu yönde etkilenmektedir. Ana hidratasyon ürünü olarak oluşan N-A-S-H jelinin yapısındaki silisin varlığı, yalnız bağlayıcı malzemenin yapısında bulunan silis atomlarından kaynaklanmamaktadır. Alkali aktivatör olarak

kullanılan sodyum silikatın yapısındaki silisler; çok yüksek derecede çözünübilirliğe sahip olmalarından dolayı hızlı bir şekilde N-A-S-H jeli yapısı içerisine girebilmektedir. Sodyum silikat çözeltisinin polimerizasyon derecesi, alkali aktivatör çözeltisinin silikat modülü ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) oranı ile direkt olarak ilişkilidir. Criado, Fernandez-Jimenez, de La Torre, Aranda ve Palomo (2007), uçucu külü farklı Ms değerine ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ 0,17-0,60-1,90) sahip aktivatör karışımları ile aktive etmiştir. Ms değerinin başlangıçta oluşan jelin kompozisyonu ve yapısında oluşan değişikliklerde önemli bir rol oynadığı rapor edilmiştir.

3.4.3 Orta Kalsiyum İçeriğine Sahip Sistemlerin Alkali Aktivasyonu

Son yıllarda araştırmacılar tarafından 3.3.1 ve 3.3.2 bölümünde açıklanan alkalilerle aktivasyon sistemleri dışında hibrit alkali bağlayıcılar olarak adlandırılan yeni bir bağlayıcı türü tanımlanmıştır. Bu bağlayıcılar da kendi içerisinde iki gruba ayrılmaktadır. Birinci grupta bulunan bağlayıcılar, düşük miktarda Portland çimentosu ($\leq 20\%$) ve yüksek miktarda mineral katkı malzemeleri ($\geq 80\%$) içermektedir. Portland çimentosu+cüruf, Portland çimentosu+C sınıfı uçucu kül ve Portland çimentosu+C sınıfı uçucu kül+cüruf karışımları bu grup içerisinde yer almaktadır. İkinci gruptaki bağlayıcılar ise Portland çimentosu içermeyip, yalnızca mineral katkı malzemelerinin ikili veya üçlü karışımlarının alkali aktivasyonu ile üretilmektedir. Cüruf+uçucu kül, cüruf+metakaolin ve cüruf+metakaolin+uçucu kül karışımları bu gruba örnek olarak verilebilir. Bu grupta yer alan karışımların alkali aktivasyonu sonucunda hidrasyon ürünü olarak C-S-H jeli ve N-A-S-H jeli birlikte oluşmaktadır.

Her iki jel tipinin, laboratuvar ortamında saf olarak üretilerek incelendiği çok sayıda çalışma mevcuttur (Garcia-Lodeiro, Fernandez-Jimenez, Blanco ve Palomo, 2008; Garcia-Lodeiro, Macphee, Palomo ve Fernandez-Jimenez, 2009; Garcia-Lodeiro, Fernandez-Jimenez, Palomo ve Macphee, 2010; Garcia-Lodeiro, Palomo, Fernandez-Jimenez ve Macphee, 2011). Bu araştırmalar sonucunda; C-S-H ve N-A-S-H jellerinin kararlılıklarının, ortamın pH değerinden oldukça etkilendiği rapor edilmiştir. pH değerinin 11'den büyük olması durumunda, silis bakımından zengin

ve normal Portland çimentosu reaksiyon ürünü C-S-H jelinden daha fazla polimerizasyon derecesine sahip C-S-H jelinin oluştuğu rapor edilmiştir. pH değerinin 12,5'ten büyük olması durumunda ise hidratasyon reaksiyonları sonucu oluşan laboratuvar ortamında sentezlenen N-A-S-H jelinin mikro yapı özelliklerinin alkalilerle aktive edilen bağlayıcılarda oluşan N-A-S-H jeline benzer olduğu rapor edilmiştir (Garcia-Lodeiro ve diğer., 2008). Ayrıca ortamda alüminyumun bulunmadığı durumlarda yüksek Ca/Si oranına sahip jellerin oluşumu ikincil hidratasyon ürünü olarak portlanditin oluşmasına neden olmaktadır (Garcia-Lodeiro ve diğer., 2009). Sentetik olarak üretilen C-S-H jelinin alkalilerle modifikasyonu sonucu Ca içeren N-S-H jeli oluşmaktadır. Bernal, Mejia de Gutierrez, Rose ve Provis (2010) ve Bernal, Provis, Rose ve Mejia de Gutierrez (2013), yüksek fırın cürufu/metakaolin karışımını alkali silikatlarla, Ben Haha, Le Saout, Winnefeld ve Lothenbach (2011) ise yüksek fırın cürufunu sodyum hidroksit ve sodyum silikat karışımı çözelti ile aktive etmiştir. Yazarlar tarafından hidratasyon ürünü olarak Ca içeren N-S-H jelinin oluştuğu bildirilmiştir.

3.5 Kil İçeren Malzemelerin Alkalilerle Aktivasyonu

Bu tez kapsamında, kullanılan kolemanit zenginleştirme atığı (KA) bor minerallerinin yanı sıra kil mineralleri de içermektedir. Bu bölümde kil minerallerinin aktivasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar özetlenmiştir.

Kaolinitin alkalilerle aktivasyonu, Fransız bilim adamı Davidovits'in 1980'li yılların başlarında yapmış olduğu çalışmaların ardından birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Fakat diğer kil minerallerinin (montmorillonit ve illit) alkali aktivasyonu ile ilgili literatür bilgileri oldukça sınırlıdır. Bu tez kapsamında kullanılan kolemanit zenginleştirme atığı; montmorillonit ve illit minerallerini içermektedir. Ayrıca, kolemanit zenginleştirme atığının alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde bağlayıcı malzeme olarak kullanımı ile ilgili yapılmış bir çalışma bulunmamaktadır. Alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde sodyum boraksın alkali aktivatör olarak kullanıldığı sınırlı sayıda çalışma mevcuttur. Killerin

alkalilerle aktivasyonu ve sodyum boraksın alkali aktivatör olarak kullanıldığı bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Sedmale, Randers, Rundans ve Seglins (2017), saf illit ve illit içeren killeri farklı yöntemler uygulayarak (kimyasal, termal ve hidrotermal) düşük sıcaklıklarda seramik üretiminde ham madde olarak kullanmıştır. İllitin farklı işlemlere maruz kalması ile kısmi olarak mikro yapısında değişikliklerin olduğu rapor edilmiştir. 550-580 °C sıcaklıkta uygulanan termal işlem ile illitin yapısında bulunan suyun tamamen kaybolduğu bildirilmiştir. 8 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ile kimyasal işleme maruz bırakılan numunelerde zeolit grubu içerisinde bulunan sodyum alüminyum silikatın ($\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) varlığı tespit edilmiştir. İllitin hidrotermal işleme maruz kalması ile muskovit oluşumunun yanı sıra numunelerde hacim artışı gözlemlenmiştir. Saf illitin reaktifliği; termal işlemin ardından maksimum değerine ulaşırken, illitik kil içerisinde barındırdığı safsızlıklardan dolayı en fazla reaktifliği kimyasal işlem sonucunda göstermiştir. Sonuç olarak, NaOH çözeltisi ile aktive edilen seramik numunelerinin sinterleşme sıcaklığının 1050 °C'den 650 °C'ye düştüğü rapor edilmiştir.

Hu, Bernsmeier, Grathoff ve Warr (2017), kür sıcaklığının (25 °C, 50 °C ve 75 °C), aktivatör tipinin (NaOH ve KOH) ve gipsit ilavesinin kalsine illitik-smektit kilinin geopolimerizasyonu ile üretilen numuneler üzerindeki etkilerini incelemiştir. İllitik-smektit kilin kalsinasyonu sonucu reaktif ve kısmen amorf yapıda olan ve bünyesinde bulunan kristal suyunu kaybetmiş kil malzeme elde edilmiştir. Kalsinasyon sırasında malzemenin topaklanması/sinterleşmesinden dolayı alkali aktivasyon öncesi öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsine illitik-smektit kilin 6 M NaOH veya KOH aktivatör çözeltisi kullanılarak aktive edilmesi ile yüksek dayanıma sahip geopolimer bağlayıcılar üretilmiştir. Alkali aktivasyon reaksiyonlarının, aktivatör çözeltisinin tipi ve kür sıcaklığından etkilendiği belirtilmiştir. Ayrıca, KOH çözeltisinin aktivasyon reaksiyonları üzerinde NaOH çözeltisine kıyasla daha etkili olduğu görülmüştür. KOH çözeltisi ile aktive edilen ve 50 °C'de kür edilen numunelerin basınç dayanımı 38 MPa olarak belirlenmiştir. KOH çözeltisi ile aktive edilen karışımlara %10 gipsit ilavesi ile boşluk

çözeltisindeki çözünen Al miktarının artması ile karışımların geopolimerizasyon dereceleri ve buna bağlı olarak basınç dayanımları (45 MPa) artmıştır. Gibsit ilavesi ile amorf alüminosilikat jel oluşumunun artması nedeni ile az miktarda kapiler boşluk içeren yoğun bir mikro yapıya sahip geopolimer numuneler üretilmiştir. NaOH çözeltisi ile aktive edilen ve 75 °C’de kür edilen numunelerde filipsit türü zeolit kristallerine rastlanılmıştır. Bu şartlar altında üretilen geopolimer numunelerinin basınç dayanımı 30 MPa olarak rapor edilmiştir. NaOH çözeltisi ile aktive edilen illitik-smektit killere gibsit ilavesinin etkisi olmamıştır. Bu durum NaOH çözeltisi içerisinde, Al elementinin yeterince çözünmemesine bağlanmıştır. Ayrıca NaOH çözeltisi ile aktive edilen geopolimer numunelerin kapiler boşluk miktarının, KOH çözeltisi ile aktive edilenlere kıyasla daha fazla olduğu bildirilmiştir.

Kim, Yi ve Kang (2015), kaolinit ve halloysit tipi kil minerallerini içeren atık kili alkalilerle aktive etmiş ve mikrodalga kürü uygulamıştır. Dört saat boyunca mikrodalga kürüne maruz bırakılan numunelerden 16-21 MPa arasında basınç dayanımı elde edilmiştir. Aktivatör çözeltisinin Na_2O /atık kil oranının $<0,12$ veya cam suyu/atık kil oranının $<0,15$ olması önerilmiştir. 60 °C sıcaklıkta 72 saat boyunca geleneksel yüksek sıcaklık kürü uygulanan numunelerin basınç dayanımları, 4 saat boyunca 60 W enerji altında mikrodalga kürü uygulanan numunelerin basınç dayanımlarına göre daha düşük çıkmıştır. Mikrodalga kürü uygulanmış numunelerin, geleneksel yüksek sıcaklık kürü uygulanmış numunelere kıyasla daha büyük ortalama boşluk boyutuna ve daha fazla toplam boşluk hacmine sahip olduğu rapor edilmiştir. XRD (X-Işını Difraksiyonu) ve NMR (Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi) analizleri, kür tipine bağlı olarak hidrasyon ürünlerinin farklılaştığını göstermiştir. Mikrodalga kürü uygulanan numunelerde kristal yapıya sahip hidroksisodalit fazı, geleneksel yüksek sıcaklık kürü uygulanan numunelerde ise Na-fojasit fazı oluşmuştur.

Wan, Rao ve Song (2017), kaolinit kilini 550 ile 900 °C arasındaki sıcaklıklarda kalsine ederek elde ettiği metakaolini kullanarak geopolimer numuneleri üretmiştir. Metakaolinin kalsinasyon derecesi, geopolimerizasyon reaksiyonlarını ve mekanik

özellikleri önemli ölçüde etkilemiştir. Kaolinitin kalsinasyonu sırasında 550-800 °C ve 850-950 °C sıcaklıkları arasında sırasıyla dehidraksiyasyon (OH^- iyonlarının yapıdan uzaklaşması) ve yeniden kristalizasyon reaksiyonları meydana gelmiştir. Metakaolin içerisindeki Al^{VI} bağlarının dehidraksiyasyon reaksiyonları sırasında azaldığı ve yeniden kristalizasyon reaksiyonlarında ise arttığı rapor edilmiştir. Yeniden kristalizasyon reaksiyonları amorf alümin ve silikatların çözünabilirlikleri üzerinde zararlı bir etki yaratmaktadır. Bu nedenle 600 °C sıcaklıkta kalsine edilerek üretilen metakaolinin geopolimerizasyon reaksiyonlarının başlangıcındaki polimerizasyon derecesinin, 800 °C’de kalsine edilene göre daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Kaolinitin 650-850 °C arasındaki sıcaklıklarda kalsine edilmesi ile elde edilen metakaolinin alkali aktivasyonu sonucu üretilen harç karışımlarının basınç dayanımları diğer karışımlara göre daha yüksek bulunmuştur.

Rahier, Wullaert ve Van Mele (2000), kaolinitin dehidraksiyasyon derecesinin, alkalilerle aktive edilen alüminosilikat camların özellikleri üzerindeki etkisini incelemiştir. Isıl işlem uygulanan kaolinitin içerisindeki reaktif malzeme miktarı DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre) analizi ile belirlenmiştir. Kaolinitin dehidraksiyasyon derecesinin sentezlenen alüminosilikat camların yapısı üzerindeki etkisi FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) analizi ile belirlenmiştir. Metakaolinin reaktivitesinin, 450 °C ve 550 °C sıcaklıkları arasında önemli derecede arttığı, 900 °C’ye kadar reaktif malzeme miktarında herhangi bir artış gözlenmediği, daha yüksek sıcaklıklarda ise metakaolinin reaktivitesinin spinel fazın oluşumundan (yeniden kristalizasyon reaksiyonları) dolayı oldukça azaldığı bildirilmiştir.

Duan, Yan, Zhou, Luo ve Shen (2015), uçucu kül/metakaolin karışımını sodyum silikat ve sodyum hidroksit karışımı aktivatör çözeltisi ile aktive ederek geopolimer numuneler üretmiş ve mikrodalga ile kür işlemi uygulamıştır. Isıl işleme ve asit etkisine maruz bırakılan geopolimer numuneler üzerinde basınç dayanımı ve bazı durabilite özellikleri incelenmiştir. 400 °C’ye kadar ısıl işleme maruz kalan geopolimer numunelerin daha yoğun mikro yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir. Mikro yapıdaki bu değişiklik, artan sıcaklık ile birlikte uçucu kül ve metakaolin karışımının geopolimerizasyon derecesinin artmasına bağlanmıştır. 28 gün boyunca

asit çözeltisi içerisinde kalan geopolimer numunelerinin yüzeylerinde çok küçük değişiklikler ve %0,7 kütle kaybı oluşurken, Portland çimentosu esaslı numunelerin yüzeylerinde %3,3 kütle kaybına yol açan ciddi değişiklikler ortaya çıkmıştır. Geopolimer numunelerinin su emme değerleri, toplam porozite ve boşluk miktarı Portland çimentosu esaslı numunelerden daha düşük düzeyde kalmıştır. Hidratasyon ürünlerinin matris içerisindeki düzenli dağılımı ile ileri ki yaşlarda oluşan hidratasyon ürünlerinin artması ve buna bağlı olarak matris içerisindeki boşlukların dolması sonucu geopolimer numunelerinin daha güçlü matris fazına sahip olduğu belirtilmiştir. Sonuç olarak geopolimer numunelerinin; permeabilite, ısı ve asit dayanıklılıkları açısından Portland çimentosu esaslı harç karışımlarına kıyasla daha üstün özellikler gösterdiği rapor edilmiştir.

Selmani, Sdiri, Bouaziz, Joussein ve Rossignol (2017), geopolimer numuneleri üretmek için bağlayıcı malzeme olarak üç farklı kalsine kil ve mineral katkı maddesi olarak kimyasal kompozisyonları birbirinden farklı iki çeşit metakaolin kullanmıştır. Karışımlara metakaolin ilavesi ile geopolimer numunelerinin mühendislik özelliklerinin geliştiği rapor edilmiştir.

Okoye, Durgaprasad ve Singh (2015), sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve sodyum silikat karışımı aktivatör çözeltisi kullanarak uçucu kül-kaolinit esaslı geopolimer beton numuneleri üretmiştir. Kür sıcaklığının (40 °C, 60 °C, 80 °C 100 °C ve 120 °C), farklı tipteki süper akışkanlaştırıcıların (naftalin sülfonat, melamin formaldehit ve polikarboksilat eter), sodyum ve potasyum hidroksit çözeltilerinin basınç dayanımı üzerindeki etkileri incelenmiştir. En yüksek basınç dayanım değeri 28. günde (55 MPa), %50 oranında kaolinit içeren karışımlardan elde edilmiştir. 32 MPa ile 28 gün sonunda elde edilen en düşük basınç dayanımı, %10 kaolinit içeren karışımlardan elde edilmiştir. 100 °C'ye kadar artan kür sıcaklıklarında basınç dayanımları artarken, 120 °C'de kür edilen karışımların basınç dayanımlarında azalma meydana gelmiştir. Aktivatör olarak sodyum hidroksit yerine potasyum hidroksit kullanılarak hazırlanan karışımların basınç dayanımlarının daha düşük olduğu rapor edilmiştir. Naftalin sülfonat esaslı süper akışkanlaştırıcı kimyasal katkının kullanıldığı karışımların basınç dayanımlarının, melamin formaldehit ve

polikarboksilik eter esaslı süper akışkanlaştırıcılardan daha yüksek olduğu rapor edilmiştir.

Slaty, Khoury, Wastiels ve Rahier (2013), kaolini sodyum hidroksit ile aktive ederek geopolimer harç numuneleri üretmiştir. Karışımlar 80 °C’de 24 saat süre ile kür edilmiştir. XRD analizleri hammaddenin kaolin ve kuvars ana kristal fazlarının yanı sıra muskovit/illit, hematit ve alünit içerdiğini göstermiştir. Sodyum hidroksit konsantrasyonu arttıkça, basınç dayanımları artmıştır. Bu durum, alkali konsantrasyonu arttıkça bağlayıcı malzeme içerisindeki alümina silikat bileşenlerin daha iyi çözünmesine bağlanmıştır. Yapılan analizler sonucunda kaolin kilinin tamamının alkali aktivasyon reaksiyonlarına girmediğini göstermiştir. Ayrıca alkalilerle aktive edilmiş harç karışımı üzerinde yapılan XRD analizleri, sodyum alümina silikat fazlarının (fillipsit, natrolit ve hidroksisodalit) oluştuğunu göstermiştir.

Bernal (2015), ana bağlayıcısı yüksek fırın cürufu olan karışımlara belirli oranlarda (%10 ve %20) metakaolin ikame ederek hazırladığı numunelerde; karbonatlaşma direnci ve basınç dayanımı özelliklerinin aktivatör dozajına bağlı olarak değişimini incelemiştir. Yüksek fırın cürufu/metakaolin karışımı, sodyum hidroksit+sodyum silikat içeren aktivatör çözeltisi ile aktive edilmiştir. Yüksek fırın cürufu yerine metakaolin ikamesi ile priz başlangıç süresi uzamıştır. Bu durum kullanılan yüksek alkali dozajının, yüksek fırın cürufu içerisindeki Ca^{+} iyonlarının çözünme hızını etkilemesine bağlanmıştır. Kalorimetrik ölçümler ile saptanan ısı çıkışının, belirlenen priz süreleri ile uyumlu olduğu rapor edilmiştir. Yalnızca yüksek fırın cürufu içeren ve SiO_2/Al_2O_3 oranı 3,6 olan hamur karışımlarının basınç dayanımlarının erken yaşlarda düşük olduğu fakat ilerleyen yaşlarda SiO_2/Al_2O_3 oranı 4,0 olan hamur karışımlarıyla aynı seviyeye çıktığı rapor edilmiştir. İlerleyen yaşlarda en yüksek basınç dayanımı SiO_2/Al_2O_3 oranı 4,4 olan karışımlardan elde edilmiştir. Metakaolin ikamesi ile tüm aktivatör oranlarında erken yaşlardaki basınç dayanımı artmıştır. Karbonatlaşma derinliği, metakaolin ilavesi ve pH değerinin artması ile azalmıştır. Buna rağmen Burciaga-Diaz, Escalante-Garcia, Arellano-Aguilar ve Gorokhovsky (2010), tarafından yapılan çalışmada metakaolin ilavesi ve

pH değerinin artması ile karbonatlaşma derinliğinin arttığı rapor edilmiştir. Bu iki çalışmadan elde edilen farklı sonuç, kullanılan yüksek fırın cürufalarının kimyasal kompozisyonlarının farklılığına bağlanmıştır. Karbonatlaşmış numunelerin basınç dayanımları karbonatlaşmamışlarla benzer iken, kapilerite katsayısının karbonatlaşmamış numunelere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum karbonatlaşma sonucu oluşan ürünlerin boşluk yapısını geliştirmesi ve bunun sonucunda dış ortamdan su girişinin azalmasına bağlanmıştır.

Mobili, Belli, Giosue, Bellezze ve Tittarelli (2016), 3 farklı dayanım sınıfında ($R1 > 10$ MPa, $R2 > 15$ MPa, $R3 > 25$ MPa) alkalilerle aktive edilmiş harç karışımları hazırlamıştır. Bağlayıcısı uçucu kül olan karışımlara belirli oranlarda metakaolin, su kireci ve kalsiyum alüminat çimentosu ilave edilmiştir. Numunelerde oluşan çiçeklenme, NaOH esaslı aktivatör çözeltisi kullanıldığında artmıştır. KOH çözeltisi ve kalsiyum alüminat çimentosu içeren karışımlarda ise çiçeklenme azalmıştır. KOH çözeltisi ile aktive edilen karışımların dayanım gelişim hızı, NaOH çözeltisi içerenlere kıyasla daha yüksek olmuştur. Bu durum K^+ iyonlarının jel içerisine Na^+ iyonlarına göre daha hızlı ve güçlü bir şekilde girmesine bağlanmıştır. Aynı şekilde metakaolin içeren karışımlarda, metakaolinin hızlı polimerizasyon özelliğinden dolayı dayanım kazanma hızı diğer karışımlara göre daha hızlı olmuştur. Alkalilerle aktive edilen harçların, Portland çimentosu esaslı harçlara göre dinamik elastisite modülü ve kısıtlanmış büzülme değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür. Alkalilerle aktive edilen harç karışımlarına gömülen yalın ve galvanizli donatıların korozyon miktarının Portland çimentosu esaslı karışımlarla aynı seviyede olduğu görülmüştür. Alkalilerle aktive edilen harç karışımlarında mezo boşluk hacmi Portland çimentosu esaslı karışımlara göre daha fazla olduğundan dolayı daha yüksek oranda kuruma büzülmesi göstermiştir. Alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının su buharı geçirgenliği Portland çimentosu esaslı karışımlara kıyasla daha yüksek olmuştur. Metakaolin içeren uçucu küllü karışımların mikro yapısı boşluklu bir yapıya sahip olup, su emme değerleri metakaolin içermeyen karışımlara göre daha yüksektir. KOH çözeltisi ve bir miktar kalsiyum alüminat çimentosu ilave edilerek hazırlanan uçucu küllü karışımlar sülfat ataklarına karşı iyi performans sergilemiştir.

Borges, Banthia, Alcamand, Vasconcelos ve Nunes (2016), metakaolin yerine %40 yüksek fırın cürufu ikamesi ve farklı silikat oranları ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) kullanılarak hazırlanan 5 farklı karışımın, mekanik özelliklerinin ve durabilite özelliklerinin değişimini incelemiştir. Silikat modülünün azalması ile basınç dayanımları azalmıştır. Silikat modülünün 1'in altına düşmesi ile karışımların durabilite özellikleri, N-A-S-H ve C-A-S-H jellerini içeren daha yoğun bir matrisin oluşması sonucunda gelişme göstermiştir. %40 yüksek fırın cürufu ilavesi ile karışımların geçirimli boşluk oranı ve kapiler su emme gibi durabilite özellikleri gelişmiştir.

Rashad, Hassan ve Zeedan (2016), metakaolini sodyum silikat çözeltisi ile aktive ederek 7 farklı karışım hazırlamıştır. Metakaolin yerine belirli oranlarda (%0, %5, %10, %15, %20, %25, %30) kuvars ilavesinin işlenebilirlik ve yüksek sıcaklıklarda ($400\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ ve $1000\text{ }^\circ\text{C}$) basınç dayanımına etkisini incelemiştir. Kuvars oranı arttıkça yayılma değerleri ve basınç dayanımı artmıştır. Yüksek sıcaklıklara maruz kalma sıcaklığındaki artışla ağırlık kayıpları ve basınç dayanımı artmıştır. XRD analizleri, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye maruz kalan numunelerde nefelin (NaAl.SiO_4) fazının oluştuğunu göstermiştir. Nefelin fazı yüksek sıcaklıklarda stabilitesini koruyarak basınç dayanımlarının artmasına neden olmuştur. SEM analizleri ile metakaolinin hidratasyonu sonucu oluşan N-A-S-H yapısının sıcaklık değerlerinin artması ile daha yoğun bir yapı haline geldiği görülmüştür.

Cheng, Lin, Cui, Hwang, Chang ve Cheng (2015), $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının ve metakaolin yerine atık katalizör (%10, %20, %30, %40) kullanımının geopolimer numunelerin basınç dayanımı ve içyapı özelliklerine etkisini incelemiştir. Kür süresi ve $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ oranının artması ile basınç dayanımları artmıştır. Geopolimerizasyon derecesi arttıkça hidratasyon ürünlerinin hacimleri artmış ve böylece porozite azalmış, basınç dayanımları artmıştır. Atık katalizör kullanımı basınç dayanımının azalmasına yol açmıştır. ^{29}Si NMR analizleri, alkali aktivasyon sonucu oluşan geopolimerin, 3 boyutlu yapıya sahip $\text{Q}^4(3\text{ Al})$ tipi amorf hidrate alüminosilakat içerdiğini göstermiştir.

Essaïdi, Samet, Baklouti ve Rossignol (2014), kaolinit ve illit-kaolinit minerallerini içeren iki farklı malzemenin alkalilerle aktivasyon potansiyelini incelemiştir. Kil malzemeler 5 saat süreyle farklı sıcaklıklarda (700 °C, 800 °C, 850 °C ve 900 °C) kalsine edilmiştir. Kil malzemeler üzerinde XRD, FTIR, ²⁹Si ve ²⁷Al NMR analizleri yapılarak kalsinasyon sıcaklığının, kil malzemelerin içyapısı üzerindeki etkisi yorumlanmıştır. Kalsine ve ham killerin potasyum silikat+potasyum hidroksit karışımı alkali aktivatör çözeltisi ile aktivasyonu sonucu üretilen geopolimer numuneler 48 saat süreyle 70 °C ve sonrasında 21 gün süreyle laboratuvar ortamında kür edilmiştir. İllit-kaolinit tipi kil minerallerini içeren kil malzemenin aktivasyonu ile üretilen geopolimer hamur numunelerinin mekanik özelliklerinin, kaolinit içereceğine kıyasla daha iyi olduğu bildirilmiştir.

Elimbi, Tchakoute ve Njopwouo (2011), kaolinit minerali içeren üç farklı kil malzeme 450-800 °C sıcaklıkları arasında 50 °C'lik artış adımlarıyla 10 saat süreyle kalsine edilerek geopolimer üretiminde hammadde olarak kullanımı incelenmiştir. Kalsinasyon işleminin öncesinde tüm kil malzemelere kuvars gibi safsızlıklar içermelerinden dolayı zenginleştirme işlemi uygulanmıştır. Zenginleştirme işlemi kaolinit ve kuvars minerallerinin yoğunluk farkından yararlanılarak yapılmıştır. Kalsine malzemeler sodyum hidroksit+sodyum silikat çözeltisi karışımı aktivatör çözeltisi ile aktive edilerek geopolimer hamur karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar test gününe kadar laboratuvar koşullarında bekletilmiştir. Hazırlanan hamur karışımlarının priz süresi, kuruma büzülmesi ve basınç dayanımı gibi mühendislik özellikleri belirlenmiştir. 500-700 °C sıcaklıkları arasında kalsine edilen malzeme ile üretilen geopolimer hamur karışımlarının priz süreleri azalırken, 700 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hamur karışımlarının priz süresinin arttığı rapor edilmiştir. En düşük kuruma büzülmesi değerlerinin 700 °C kalsinasyon sıcaklığında elde edildiği ve bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda kuruma büzülmesi değerlerinde artış olduğu bildirilmiştir. 500-700 °C sıcaklıkları arasında kalsine edilen kil malzeme ile hazırlanan geopolimer numunelerinin basınç dayanımları, sıcaklık değerlerinin artmasıyla artmıştır. Kil malzemenin daha yüksek sıcaklıklarda kalsine edilerek kullanılması durumunda geopolimer hamur numunelerinin basınç dayanımlarının azaldığı bildirilmiştir.

Buchwald, Hohmann, Posern ve Brendler (2009) tarafından, ana bileşen olarak illit minerali içeren kil malzemenin farklı sıcaklıklarda (550 °C, 650 °C, 750 °C, 850 °C, 950 °C) kalsine edilmesi sonucu oluşan malzemenin alkali aktivasyon potansiyeli araştırılmıştır. Bağlayıcı malzemenin dehidratasyon derecesi ve reaktivitesi; XRD (X-Işını Difraksiyonu), NMR (Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi), çözünme teknikleri ve kalorimetrik analizlerle belirlenmiştir. Aktivatör olarak 6M NaOH kullanılmış ve istenen işlenebilirliğin sağlanabilmesi için çözelti/bağlayıcı oranı 0,41 olarak belirlenmiştir. Hazırlanan numuneler 7 gün 60 °C ve %100 bağıl nemli ortamda kür edilmiş, ardından 3 saat 80 °C ve %100 bağıl nemde bekletilmiş, son olarak da 40 °C’de 24 saat boyunca etüv içerisinde kurutulmuş ve basınç dayanımları belirlenmiştir. Kalsine edilmeyen kil malzeme, kaolin, illit, muskovit ve smektit minerallerini içerirken, 750 °C’de kalsine edilen kil malzemede kaolin ve smektit minerallerine rastlanılmamış fakat illit ve muskovit mineralleri tespit edilmiştir. Daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında ise spinel ($MgAl_2O_4$) fazı oluşmuştur. Amorf faz miktarı 850 °C’de kalsine edilen malzemede 750 °C’de kalsine edilene göre daha fazla iken, 950 °C’de kalsine edilen kil malzemenin yapısındaki amorf faz miktarı yeniden kristalizasyon reaksiyonlarının meydana gelmesi ile azalmıştır. 60 °C’de yapılan çözünürlük deneyleri, 550 ve 650 °C’de kalsine edilen kil minerali içerisindeki silikat iyonlarının alkalın test çözeltisine salınımının düşük olduğunu ve silikat konsantrasyonunun 168 saat sonra dengeye geldiğini göstermiştir. 750 °C ve 850 °C’de kalsine edilen kil malzemelerde ise çözünme hızının daha fazla olduğu ve buna bağlı olarak maksimum silikat konsantrasyonu içeriğine 72 saatte ulaşıldığı rapor edilmiştir. 950 °C’de kalsine edilen kil malzeme üzerinde yapılan deneyde çözünme süresi artmıştır. Alüminyum iyonlarının çözünme miktarı, 750 °C’de en yüksek, 950 °C’de en düşük seviyede olmuştur. Si/Al oranının, 750 °C’nin üzerindeki kalsinasyon sıcaklıklarında alüminat fazının spinel fazın içerisine girmesi nedeni ile arttığı bildirilmiştir. 550 °C ve 650 °C’de kalsine edilen kil malzeme ile hazırlanan numunelerin basınç dayanımları çok düşük seviyelerde (yaklaşık 3 MPa) iken, 750 °C, 850 °C, 950 °C’de kalsine edilen kil malzeme ile hazırlanan numunelerin basınç dayanımları 10-12 MPa seviyelerinde bulunmuştur.

Bagheri, Nazari, Sanjayan ve Rajeev (2017), uçucu kül ve yüksek fırın cürufu karışımını sodyum boraks+sodyum silikat karışımı aktivatör çözeltisi ile aktive ederek geopolimer numuneler hazırlamıştır. Geopolimer numunelerin basınç dayanımı gelişimi ve mikro yapıları üzerinde bor iyonlarının etkisi incelenmiştir. Uçucu kül esaslı geopolimerlerin ve alkalilerle aktive edilmiş cürufun basınç dayanımları, aktivatör çözeltisi içerisindeki sodyum silikat konsantrasyonunun azalması ile düşmüştür. Aktivatör çözeltisine sodyum boraksın eklenmesi ile matris içerisinde oluşan B-O bağları basınç dayanımlarındaki kaybı önemli derecede azaltmıştır. Basınç dayanımlarındaki değişiklikler, bor iyonlarının ilavesi ile kristal ve amorf fazlarda meydana gelen değişikliklere bağlanmıştır.

Al Saadi, Badanoiu, Nicoara ve Stoleriu (2017), atık cam tozunu sodyum hidroksit ve anhidrit boraks karışımı aktivatör çözeltisi ile aktive ederek alkalilerle aktive edilen borosilikat inorganik polimer (AABSIP) üretmiştir. AABSIP numunelerine 24 saat boyunca 60 °C’de kür işlemi uygulanmıştır. Daha sonra kalıptan alınan AABSIP numuneleri 7 gün boyunca 20 °C sıcaklığa sahip ortamda muhafaza edilmiştir. AABSIP kür işleminin ardından 550-850 °C arasında 1 saat boyunca ısıtılma maruz bırakılmıştır. Isıl işlem sırasında AABSIP numunelerinin, hacimlerinin ve görünür porozitelerinin artması ile hacim artışı gösterdikleri rapor edilmiştir. Karışımlara %10 uçucu kül ilavesi ile AABSIP numunelerinin yüksek sıcaklıklardaki davranışlarında çok fazla değişiklik olmazken, nemli ortamlardaki stabilitesinin geliştiği görülmüştür. 60 °C’de kür edilen AABSIP numuneleri üzerinde yapılan mikro yapı incelemeleri, NaOH ile bor iyonları arasındaki reaksiyonların ince uzun forma sahip sodyum meta borat hidrat kristalleri oluşturduğunu göstermiştir. Ayrıca sodyum (kalsiyum) silikat (alüminat) fazlarının da reaksiyon ürünü olarak oluştuğu rapor edilmiştir.

BÖLÜM DÖRT

DENEYSEL YÖNTEM

4.1 Kullanılan Malzemeler

Deneysel çalışma kapsamında hazırlanan harç karışımlarında; kolemanit zenginleştirme atığı kil malzeme (KA), Portland çimentosu (PÇ), yüksek fırın cürufu (YFC), alkali aktivatör (sodyum hidroksit ve sodyum silikat) ve agrega kullanılmıştır.

4.1.1 Kolemanit Zenginleştirme Atığı Kil Malzeme

Tez çalışması kapsamında kullanılan bulamaç formundaki kolemanit zenginleştirme atığı kil malzeme (KA) Kütahya-Emet Bor Tesisinden temin edilmiştir. Tablo 4.1’de 105 °C’de 24 saat boyunca kurutulan kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemenin XRF (X-Işınları Floresans Spektrometresi) analizi ile elde edilen kimyasal kompozisyonu verilmiştir.

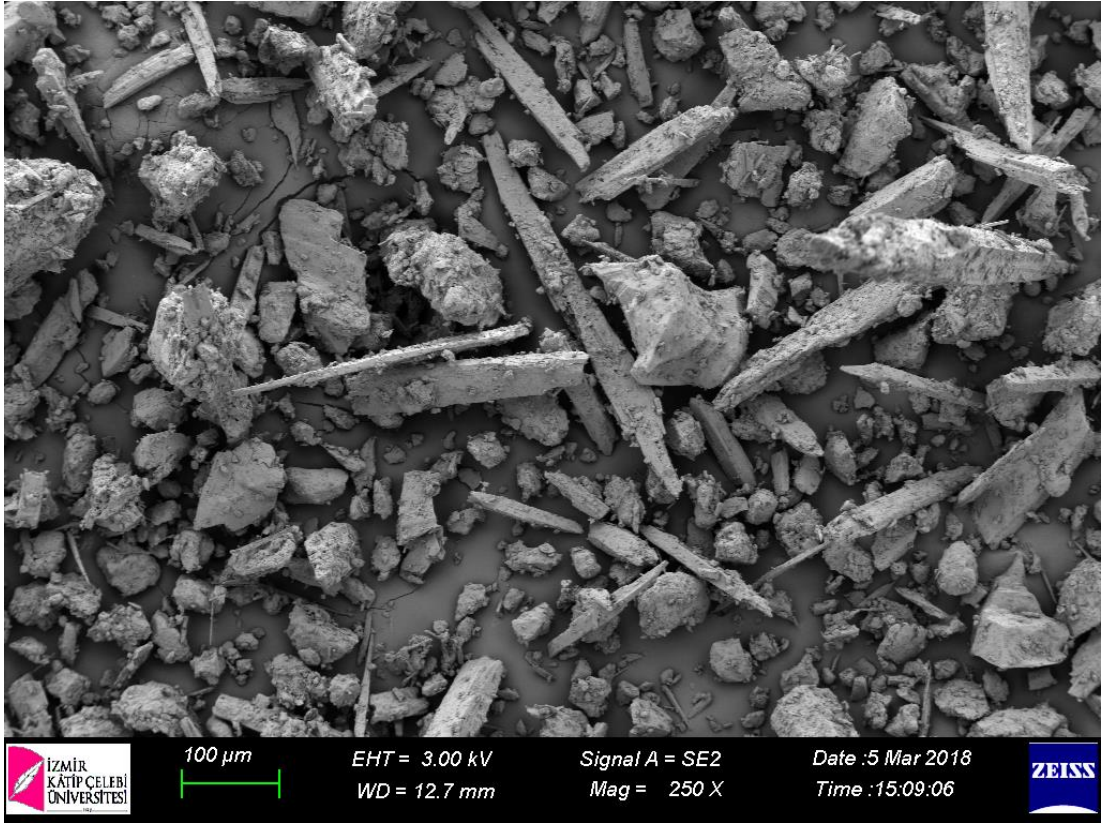
Tablo 4.1 Kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemenin (KA) kimyasal kompozisyonu

Bileşen	B ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	K.Kayıpı
Ağırlıkça, %	27,04	19,57	14,36	6,17	4,26	2,85	2,31	0,18	21,06

Şekil 4.1’de Emet Bor Tesisinde bulunan KA atık barajı ve Şekil 4.2’de KA’nın SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.1 Emet Bor Tesisinde bulunan KA atık barajı (Kişisel arşiv, 2017)



Şekil 4.2 KA'nın SEM (SE) görüntüsü (Kişisel arşiv, 2018)

4.1.2 Portland Çimentosu

Deneysel çalışmada Batı Çimento Fabrikası'ndan temin edilen Blaine inceliği 3690 cm²/gr olan CEM I 42,5 R sınıfında Portland çimentosu (PÇ) kullanılmıştır. Kullanılan çimentonun kimyasal kompozisyonu Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2 Çimentonun (PÇ) kimyasal kompozisyonu

Bileşen	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	K.Kayı
Ağırlıkça, %	20,12	62,38	5,88	1,87	2,4	0,93	0,38	3,28	1,82

4.1.3 Yüksek Fırın Cürufu

Ereğli demir-çelik fabrikasından açığa çıkan yüksek fırın cürufu (YFC) KARÇİMSA firmasından temin edilmiştir. Yüksek fırın cürufunun kimyasal kompozisyonu Tablo 4.3'te verilmiştir. Kullanılan cürufun hidrolik modülü $[(CaO+MgO+Al_2O_3)/SiO_2]$ 1,33 ve baziklik indeksi $[K_b = (CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3)]$ ise 0,81'dir.

Tablo 4.3 Yüksek fırın cürufunun (YFC) kimyasal kompozisyonu

Bileşen	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S	K.Kayı
Ağırlıkça, %	40,20	35,90	11,66	5,88	1,68	1,47	0,30	0,90	0,88

4.1.4 Alkali Aktivatör

Aktivatör olarak MERCK firması tarafından üretilen %97 saflığa sahip granüller formdaki sodyum hidroksit (NaOH) ve %8 Na₂O, %27 SiO₂ ve %65 H₂O kimyasal kompozisyonuna sahip sıvı sodyum silikat (cam suyu) kullanılmıştır. Malzemelerin kimyasal kompozisyonu üretici firmadan temin edilmiştir.

4.1.5 Agrega

Deneysel çalışmalar boyunca maksimum tane çapı 4 mm olan kırma kireçtaşı agregası kullanılmıştır.

4.2 Yöntem

Tez çalışmasının ilk aşamasında, kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemenin (KA) kalsinasyon sıcaklığının alkalilerle aktive edilen KA harçlarının basınç dayanımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kuru formdaki KA programlanabilir laboratuvar tipi fırın içerisinde ve 5 °C/dakika sıcaklık artış adımı ile 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C ve 900 °C’de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işleminin ardından KA numuneleri oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. 900 °C’de kalsine edilen KA numunesinin tamamen eridiği ve çelik tepsiye yapıştığı gözlemlenmiştir. Bu sebeple, tez çalışmasının ilk aşamasında, 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıkta kalsine edilen KA numuneleri alkalilerle aktive edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonucunda 800 °C’de kalsine edilen KA numunesinde topaklanma oluşmuştur. Bu sebeple, farklı sıcaklıklarda kalsine edilen KA numuneleri benzer incelik değerlerine sahip olması için bilyeli değirmen ile farklı devir sayılarında öğütülmüştür. Öğütme işleminin ardından 45 µm elek üzerinde kalan malzeme miktarları yaş elek analizi ile belirlenmiştir. 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda kalsine edilen KA numunelerinin elek üzerinde kalan miktarları sırasıyla %14,2, %14,8, %13,2 ve %17,0’dır. Kalsine KA numuneleri %6 Na₂O ve Ms değeri 1,2 olan sodyum silikat esaslı alkali aktivatör çözeltisi ile aktive edilmiştir. Bu aşamada kullanılan aktivatör dozajı ön deneyler ve önceki çalışmalar dikkate alınarak belirlenmiştir. Hazırlanan harç karışımlarının işlenebilirlikleri yayılma tablası kullanılarak ASTM C230 standardına göre belirlenmiştir.

İkinci aşamada, deneysel çalışmanın birinci aşamasında belirlenen optimum kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen KA numuneleri alkalilerle aktive edilerek harç karışımları hazırlanmıştır. Farklı Na₂O ve Ms değerlerine sahip 14 harç karışımı hazırlanmıştır. Harç karışımlarının 9 tanesi KA’nın kütlece %2, %4 ve %6’sı kadar Na₂O içeren ve Ms değerleri 0,6, 1,2 ve 1,8 olan sodyum silikat esaslı aktivatör çözeltileri ile aktive edilmiştir. Diğer harç karışımları ise KA’nın kütlece %2, %4, %6, %10 ve %14’ü kadar Na₂O içeren sodyum hidroksit esaslı aktivatör çözeltisi ile aktive edilmiştir. Alkalilerle aktive edilen KA harç karışımlarının özelliklerinin karşılaştırılabilmesi için hazırlanan ve 0,42 su/çimento oranına sahip referans PÇ

esaslı harç karışımının yayılma değeri 135 mm'dir. Bu sebeple birinci ve ikinci aşamada hazırlanan harç karışımları yayılma çapları 135 ± 10 mm olacak şekilde farklı su/KA oranlarında hazırlanmıştır. Harç karışımlarının farklı mühendislik özelliklerinin yorumlanabilmesi amacı ile seçilen hamur karışımları üzerinde içyapı analizleri yapılmıştır.

Tez çalışmasının üçüncü ve son aşamasında optimum kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen KA belirli oranlarda (%0, %10, %20 ve %40) yüksek fırın cürufu yerine ikame edilerek alkalilerle aktive edilen harç karışımları hazırlanmıştır. Bu aşamada hazırlanan tüm karışımların su/bağlayıcı oranı 0,40 olup, hazırlanan harç karışımlarının yayılma çapı, basınç dayanımı ve kuruma büzülmesi değerleri kıyaslanmıştır. Bu aşamada birinci aşamada kullanılan aktivatör çözeltisi kullanılmıştır. Karışımlara buhar ve nem kürü uygulanmıştır.

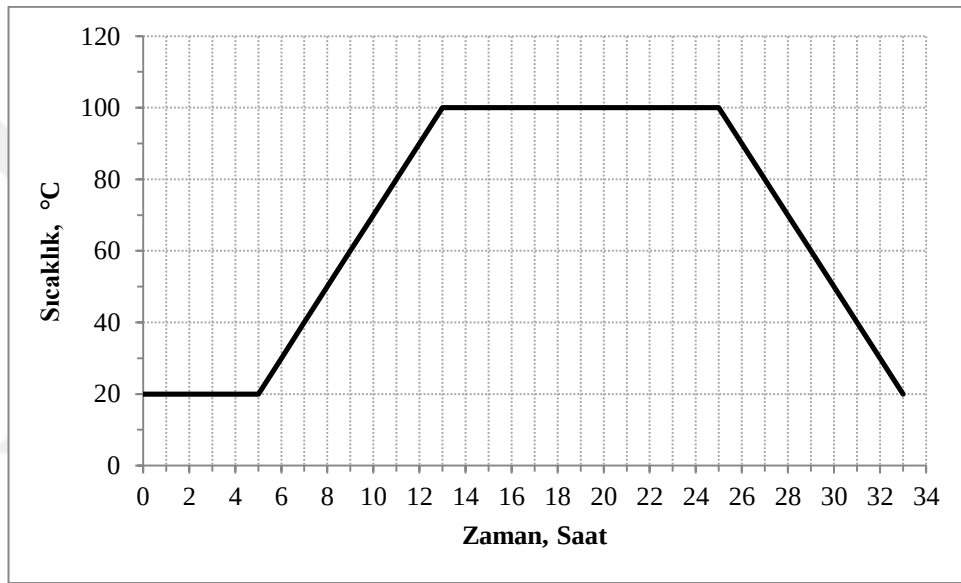
4.3 Karışımların Hazırlanması

Alkali aktivatör çözeltileri hazırlanırken öncelikle granüller formdaki NaOH ve su belirli oranlarda karıştırılmıştır. Daha sonra istenilen Ms değerlerini ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) elde edebilmek için gerekli miktardaki sıvı sodyum silikat, NaOH çözeltisine eklenmiştir. Deneysel çalışmalar süresince kullanılan tüm alkali aktivatörler döküm gününden bir gün önce hazırlanmıştır.

Harç karışımları laboratuvar tipi Hobart mikser kullanılarak üretilmiştir. Tüm harç karışımlarında agrega/bağlayıcı oranı sabit tutulmuş olup, bu değer 2,75'tir. Homojen bir karışımın elde edilebilmesi için bağlayıcı malzemeler ve kırma kireçtaşı agregası karışımı 1 dakika düşük devirde karıştırılmıştır. Karıştırma işlemi devam ederken alkali aktivatör çözeltisi kuru karışımın üzerine yavaş yavaş ilave edilmiştir. Yaklaşık 3 dakikalık karıştırma işleminin ardından (2 dakika yavaş devir ve 1 dakika hızlı devir) taze haldeki harç karışımları çelik kalıplara iki tabaka halinde, her tabaka 1 dakika sarsma tablasında sarsılarak ve aynı zamanda 25 tokmak darbesi ile sıkıştırılarak yerleştirilmiştir.

4.4 Karışımların Kür İşlemi

Birinci aşamada hazırlanan karışımlara buhar kürü, ikinci ve üçüncü aşamada hazırlanan karışımlara ise buhar kürünün yanı sıra 20 °C sıcaklıkta ve %95 bağıl nemli ortamda nem kürü uygulanmıştır. Buhar kürü durumunda, harç karışımları buhar küründen önce 5 saat boyunca 20 °C sıcaklığa ve %95 bağıl neme sahip kabin içerisinde bekletilmiştir. Ardından harç karışımları 100 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle kür edilmiştir. Şekil 4.3'te buhar küründe uygulanan ısı işlem çevrimi verilmiştir.



Şekil 4.3 Buhar küründe uygulanan ısı işlem çevrimleri

4.5 Yapılan Deneyler

Tez çalışmasının ilk aşamasında hazırlanan taze harç karışımları 50x50x50 mm boyutundaki küp kalıplara yerleştirilmiş ve buhar kürü işleminin ardından numunelerin basınç dayanımları belirlenmiştir.

İkinci aşamada alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının priz sürelerinin yanı sıra, 40x40x160 mm prizmatik numuneler üzerinde harç karışımlarının basınç ve eğilme dayanımları, kapiler su emme ve toplam su emme değerlerinin yanı sıra buhar kürü esnasındaki boyutsal stabilitesi belirlenmiştir. Harç karışımlarının kuruma

büzülmesi değerleri 25x25x285 mm boyuta sahip uçları pimli harç çubukları kullanılarak belirlenmiştir.

Üçüncü aşamada alkalilerle aktive edilen YFC/KA harçlarının 50x50x50 mm boyutundaki küp numuneler üzerinde basınç dayanımı ve 25x25x285 mm harç çubukları üzerinde kuruma büzülmesi değerleri belirlenmiştir.

4.5.1 Priz Sürelerinin Belirlenmesi

Alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının priz süresi TS EN 193-3 standardına göre belirlenmiştir. Hazırlanan hamur karışımlarının su/bağlayıcı oranları, harç karışımı içerisinde yer alan ince agrega tarafından emilen su miktarının karışım suyundan çıkarılmasıyla belirlenmiştir.

4.5.2 Eğilme ve Basınç Deneyi

Eğilme dayanımı değerleri 40x40x160 mm boyutundaki prizmatik numuneler üzerinde ASTM C348 standardına göre belirlenmiştir. Numuneler orta noktalarından yüklenmiş olup, basit mesnetler arası uzaklık 120 mm'dir. Basınç dayanımı değerleri 40x40x160 mm prizmatik numunelerde eğilme dayanımı deneyinden kalan iki parça kullanılarak veya 50x50x50 mm boyutlu numuneler kullanılarak ASTM C349 standardına göre belirlenmiştir. Eğilme dayanımı değerleri 3 numunenin ortalaması alınarak belirlenmiştir. Basınç dayanımları ise eğilme deneyi sonrası kalan parçalar üzerinde yapılan deneylerde 6, küp numuneler üzerinde yapılan deneylerde 3 numunenin ortalaması alınarak belirlenmiştir.

4.5.3 Kapiler Su Emme Deneyi

Harç karışımlarının kapiler su emme deneyi ASTM C1403 standardına göre belirlenmiştir. Numuneler kür işleminin ardından 24 saat boyunca 105 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Kurutma işleminin ardından numunelerin kuru ağırlıkları 0,001 gr hassasiyetindeki terazi kullanılarak belirlenmiştir. Kuru ağırlıklarının

belirlenmesinin ardından numuneler alt yüzünden suya temas edecek şekilde bir kaba yerleştirilmiştir. Belirli sürelerde (5, 15, 30, 60, 240 ve 1440 dakika) numunelerinde meydana gelen ağırlık artışları belirlenmiştir.

4.5.4 Toplam Su Emme Deneyi

Harç karışımlarının toplam su emme değerleri ASTM C642 standardına göre belirlenmiştir. Harç karışımlarının 24 saat süreyle 105 °C’de etüv içerisinde kurutulmasının ardından kuru ağırlıkları (A) belirlenmiştir. Kuru ağırlıkları belirlenen harç karışımları, 48 saat süreyle 23 °C sıcaklığındaki su içerisinde bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda numunelerin kuru yüzey doygun ağırlıkları (B) belirlenmiştir. Harç karışımlarının toplam su emme değerleri Denklem 4.1’de verilen bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Toplam su emme (\%)} = \frac{(B-A)}{A} \times 100 \quad (4.1)$$

4.5.5 Boyutsal Stabilite Deneyi

Harç karışımlarının kuruma büzülmesi davranışları ASTM C596 standardına göre belirlenmiştir. Harç çubuklarındaki boy değişimleri 56. güne kadar kaydedilmiştir. Ayrıca tez çalışmasının ikinci aşamasında, buhar kürü esnasındaki harç karışımlarının boyutsal stabilitesi 40x40x160 mm boyutundaki pimli prizmatik örnekler üzerinde belirlenmiştir. Harç numuneleri üretildikten 5 saat sonra kalıptan alınmış ve mekanik komparatör ile ilk boy ölçümü yapılmıştır. Buhar kürü işleminin ardından numunelerin boyları tekrar ölçülmüştür. Bu şekilde buhar kürü sırasında numunelerde meydana gelen boy değişimleri de belirlenmiştir. Boy değişiminin belirlenmesinde kullanılan komparatörün hassasiyeti 0,002 mm’dir.

4.5.6 Termogravimetrik, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi ve X-Işını Difraksiyonu ve Taramalı Elektron Mikroskobu Analizleri

Termogravimetrik Analizler (TGA/DTA) ham KA numunesi üzerinde 25-1000 °C sıcaklıkları arasında 10 °C/dakika sıcaklık artışı ile N₂ ortamında “SETERAM LABSYS” marka cihaz kullanılarak yapılmıştır.

ATR-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopi (ATR-FTIR) ve X-ışını difraksiyonu (XRD) analizleri ham ve kalsine KA numunelerinin yanı sıra, harç karışımları ile aynı su/bağlayıcı oranına sahip hamur karışımları üzerinde de yapılmıştır. Sertleşmiş hamur karışımlarının XRD analizi sonuçları 5°-70° 2 θ açısında 0,02 tarama aralığında “Rigaku Ultima-IV” marka cihaz kullanılarak elde edilmiştir. Ham KA içerisindeki kil minerallerini belirlemek amacıyla numune defalarca saf su ile yıkanarak dekante edilmiş ve böylece kolemanit ve hidroborasitin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Dekantasyon işleminin ardından üç farklı yönlü örnek hazırlanmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Daha sonra montmorillonit ve klinok fazlarının ayırt edilebilmesi için örneklerden biri 400 °C’de 1 saat süreyle kalsine edilmiş, diğer bir örnek ise kapalı bir kap içerisinde 60 °C sıcaklıkta 18 saat süreyle etilen glikol buharında tutulmuştur. Farklı ortam koşullarına maruz bırakılan yönlü örneklerin 3°-40° 2 θ açısında XRD analizleri yapılarak içerisinde bulunan kil mineralleri tespit edilmiştir.

Ham ve kalsine KA ile sertleşmiş hamur numuneleri üzerinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında “Bruker IFS 66/S” marka cihaz kullanılarak ATR-FTIR spektrumları toplanmıştır. Toz haldeki KA ve sertleşmiş hamur numunelerinin morfolojik özellikleri ikincil elektron modunda (SE) "Carl Zeiss 300VP" marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile belirlenmiştir. SEM incelemeleri hem kırık yüzey hem de parlak yüzey üzerinde yapılmıştır. Analizden önce numunelerin yüzeyleri altın ile kaplanmıştır. Reaksiyon ürünlerinin kompozisyonları ise Enerji Dispersif Spektroskopisi (EDS) analizi ile belirlenmiştir.

BÖLÜM BEŞ

DENEY SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada, KA'nın farklı kalsinasyon sıcaklıklarının, alkalilerle aktive edilen KA harç karışımlarının basınç dayanımları üzerindeki etkisi incelenmiştir. İkinci aşamada, farklı kür koşulları (buhar ve nem kürü) altında aktivatör tipi ve dozajının harç karışımlarının bazı mühendislik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Üçüncü ve son aşamada, buhar ve nem kürü koşulları altında KA'nın YFC yerine kullanımının harç karışımlarının basınç dayanımı ve kuruma büzülmesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde verilmiştir.

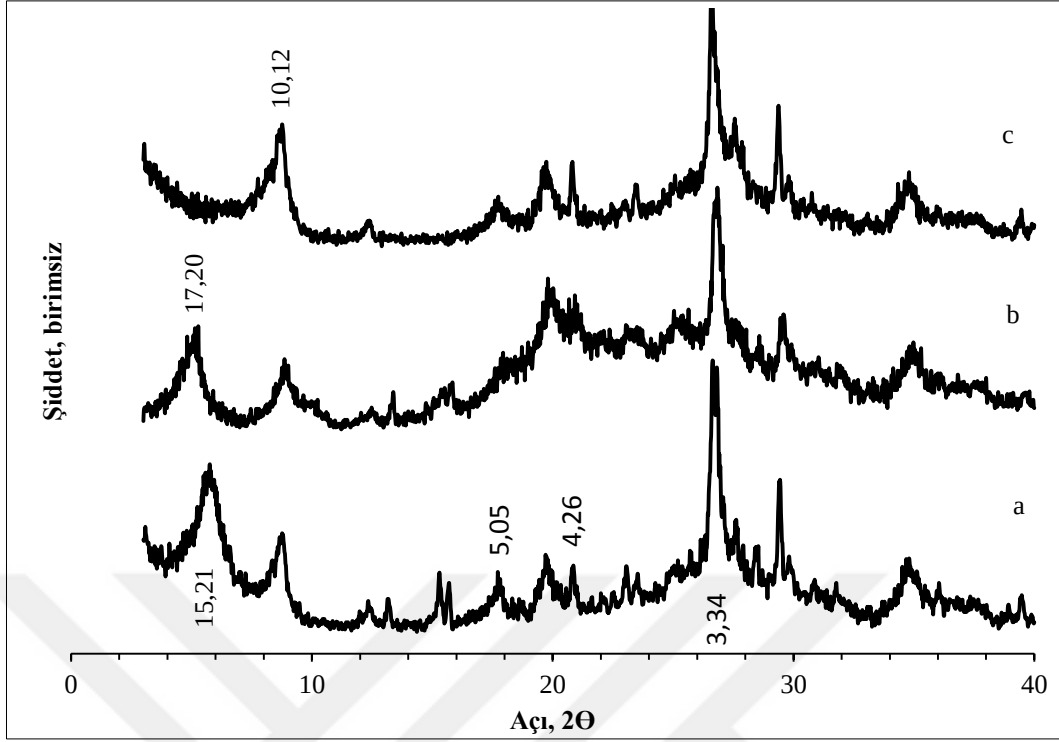
5.1 Kalsinasyon Sıcaklığının KA'nın Yapısal Özelliklerine Etkisi

Bu bölümde kolemanit zenginleştirme atığı kil malzemenin XRD, ATR-FTIR ve TGA/DTA analizleri ile karakterizasyonu yapılmıştır.

5.1.1 XRD Analizi

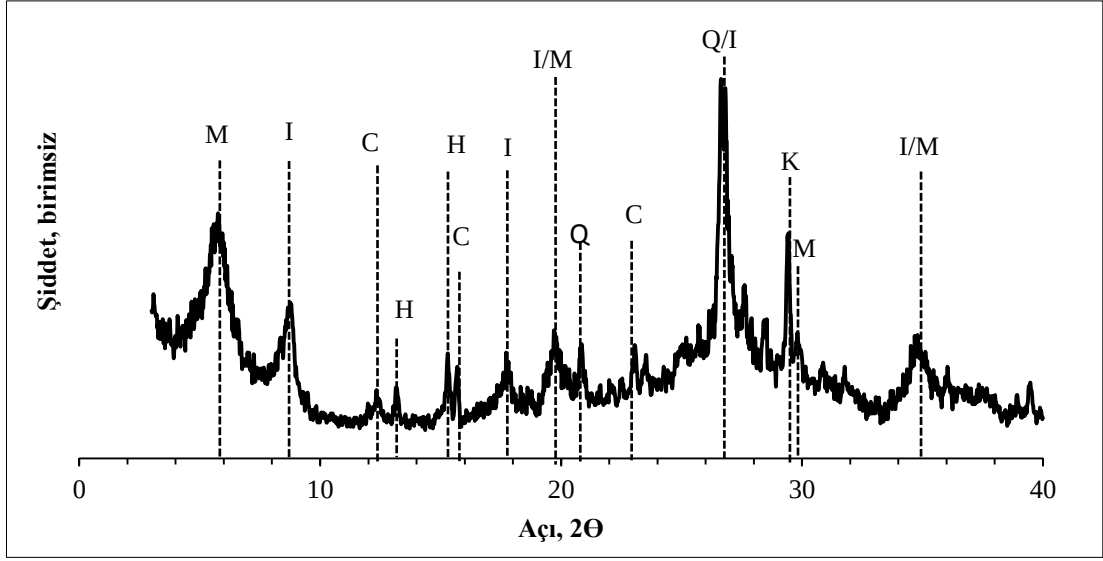
Rasgele yönelenmiş XRD analizinde kullanılan toz metodu ile malzeme içerisinde düşük yüzdelerde bulunan fazların tamamı belirlenememektedir. Bu durum bazı fazların çok zayıf, diğer fazların ise çok şiddetli pikler vermesi sonucu piklerin üst üste çakışmasından kaynaklanmaktadır. Malzemelerin içerisinde birden fazla kil mineralinin bulunması durumunda, kil minerallerinin ayrı ayrı tanımlanabilmesi için yönlü örnekler Bradley'in çalışmalarından sonra yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Bradley, 1944). Bu teknikte kil tanecikleri, bazal düzlemi ile çökelme düzlemi paralel olacak şekilde yönlendirilmektedir. Bu işlemin sonucunda bazal yansımalar daha yüksek pik şiddetlerinde kolay bir şekilde kaydedilebilmektedir. Yönlü örnek yöntemi, farklı kil minerali gruplarını birbirinden ayırmak için kullanılan en iyi yöntem olarak kabul edilmektedir (Bahl ve Paul, 1957; Hollanders, Adriaens, Skibsted, Cizer ve Elsen, 2016). Farklı ortam koşullarında tutulan yönlü KA

örneklerinin XRD analizi Şekil 5.1’de verilmiştir. Oda sıcaklığında kurutulmuş yönlü örneğin XRD grafiğinde görülen 15,21 Å’lük pik, glikol buharında bekletilen yönlü örnekte 17,20 Å’a genişlemiş ve 15,21 Å’lük pik yok olmuştur. Bu durum montmorillonit ve klinoklara ait olduğu düşünülen pikin tamamının montmorillonit mineralinden kaynaklandığını ve klinoklardan gelen herhangi bir katkının olmadığını göstermektedir. Eğer klinoklardan kaynaklanan bir katkı olmuş olsaydı 15,21 Å’lük pikin bir kısmının geride kalması gerekirdi. Yönlü örnek 400 °C’de 1 saat süreyle kalsine edildiğinde 15,21 Å’lük pikin kaybolduğu ve illite ait olan 10,12 Å’lük pikin şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu sıcaklıkta montmorillonitin bazal düzlemi çökmekte ve illitik bir yapıya dönüşmektedir. Diğer taraftan 10,12 Å, 5,05 Å, 4,26 Å ve 3,34 Å’lük pikler illite ait olan piklerdir. Bu mineraller glikolleme ve ısıtılardan etkilenmedikleri için bunlara ait pikler yerinde kalırken, montmorillonitin bozunarak illitik yapıya dönüşmesinden dolayı pik şiddetlerinde bir miktar artış gözlenmiştir. Ayrıca 4,26 Å ve 3,34 Å’lük pikler illitin yanı sıra kuvarsa ait olan piklerdir. Şekil 5.1’den görüldüğü gibi kuvars mineraline ait olan pikler glikol buharından ve ısıtılardan etkilenmemiştir. Kuvars mineralleri bu sıcaklıklarda kararlı bir yapıya sahiptir.



Şekil 5.1 Farklı ortam koşullarında tutulan yönlü KA örneklerinin XRD analizi (a: Oda sıcaklığında kurutulmuş yönlü örnek; b: etilen glikol buharında tutulmuş yönlü örnek; c: 400 °C’de ısıtılmış yönlü örnek)

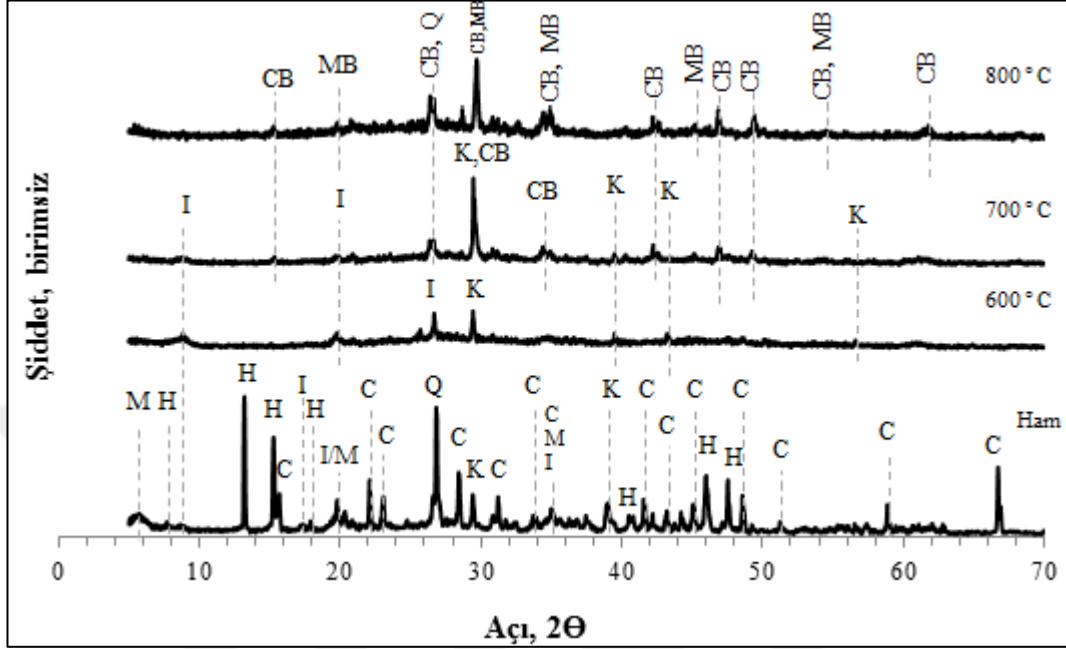
Şekil 5.2’de sadece oda sıcaklığında kurutulmuş ham KA’nın XRD analizi verilmiştir. Ham KA genel olarak montmorillonit (PDF Kart No: 00-013-0135) ve illit (PDF Kart No: 00-009-0343) kil minerallerini içermektedir. Ayrıca Şekil 5.1’de görüldüğü gibi kil minerallerine ek olarak kalsit (PDF Kart No: 01-071-3699), kuvars (PDF Kart No: 01-085-1054), kolemanit (PDF Kart No: 00-033-0267) ve hidroborasit (PDF Kart No: 00-035-0646) fazları bulunmaktadır. Hidroborasit ve kolemanit minerallerinin varlığı saf su ile yapılan dekantasyon işlemi sonucunda tamamen çözünmediklerini göstermektedir.



Şekil 5.2 Oda sıcaklığında kurutulmuş yönlü KA'nın XRD analizi (H: Hidroborasit; C: Kolemanit; K: Kalsit; M: Montmorillonit; Q: Kuvars; I: İllit)

Şekil 5.3'te ham, 600 °C, 700 °C ve 800 °C'de kalsine edilen rastgele yönlendirilmiş KA toz numunelerinin XRD analizleri verilmiştir. Şekil 5.3'ten görüldüğü gibi ham KA oldukça kristal bir yapıya sahiptir. Ham KA'nın mineralojik kompozisyonu; kolemanit, hidroborasit, montmorillonit, illit, kalsit ve kuvars minerallerinden oluşmaktadır. KA 600 °C'de kalsine edildiğinde; kolemanit, hidroborasit ve montmorillonit minerallerine ait pikler yok olmuştur. Bu sıcaklıkta montmorillonit, bazal düzleminin yıkılması sonucu illitik yapıya dönüşmüştür. Bor minerallerinin kristal yapıdan amorf yapıya dönüşümü 600 °C'de gözlemlenmiştir. Kalsine KA numunelerinde 20° ve 35° 2θ açıları arasında oluşan geniş kambur amorf faz oluşumunun kanıtıdır. Yıldız (2004), kolemanitin 600 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda amorf B₂O₃ ve CaO olarak ayrıştığını rapor etmiştir. 700 °C'de kalsine edilen KA numunesinin XRD analizinde kalsit ve illit minerallerine ait pikler tespit edilmiştir. Ayrıca bu sıcaklıkta kalsiyum borat (PDF Kart No: 01-078-1277) fazının oluştuğu görülmektedir. Kalsinasyon sıcaklığının 800 °C'ye çıkması ile kalsit ve illit minerallerine ait olan pikler kaybolmuştur. Bu sıcaklıkta kalsiyum borat piklerinin yanı sıra magnezyum borat (suanit, PDF Kart No: 01-086-0531) piklerinin de oluştuğu görülmektedir. Kalsine KA numunelerinin yapısındaki kuvars mineralinin varlığı, kil mineralleri içerisinde bulunan serbest kuvarsın 1250 °C'nin altındaki sıcaklıklarda herhangi bir şekilde reaksiyona girmemesine bağlanmıştır (Brindley ve

Udagawa, 1960). Bu nedenle tüm kalsinasyon sıcaklıklarında kuvars fazına ait piklerin hiçbir değişikliğe uğramadığı görülmüştür.

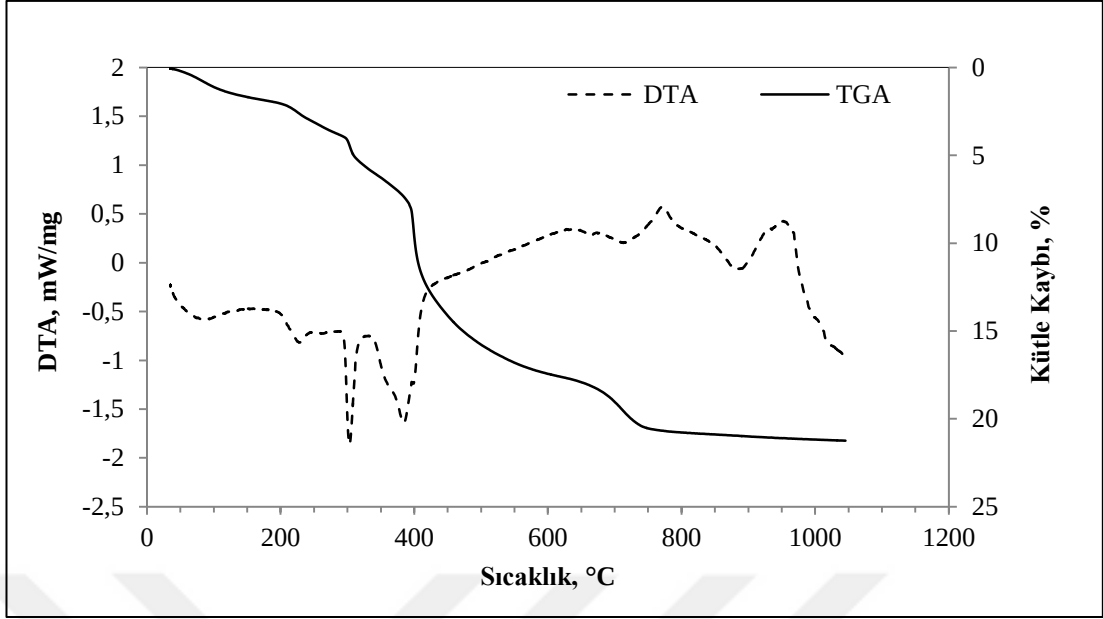


Şekil 5.3 Ham ve farklı sıcaklıklarda kalsine edilen rasgele yönlendirilmiş KA toz numunelerinin XRD analizleri (H: Hidroborasit; C: Kolemanit; K: Kalsit; M: Montmorillonit; Q: Kuvars; CB: Kalsiyum Borat, I: İllit; MB: Magnezyum Borat)

5.1.2 TGA/DTA Analizi

Şekil 5.4'te ham KA'nın TGA/DTA eğrisi verilmiştir. Ham KA'nın TGA eğrisinde görüldüğü gibi 800 °C'de KA yaklaşık %20 kütle kaybına uğramıştır. Ham KA'nın DTA eğrisi; 93 °C, 220 °C, 300 °C, 385 °C, 400 °C, 660 °C, 714 °C ve 880 °C'de olmak üzere 8 adet endotermik pik ve yaklaşık 770 °C ve 950 °C'de oluşan 2 adet ekzotermik pikten oluşmaktadır. 220 °C'nin altında meydana gelen endotermik pikler montmorillonit ve illit içerisinde bulunan tabakalar arası suyun ve adsorbe suyun serbest kalması ile ilişkilidir (Ramachandran, Paroli, Beaudoin ve Delgado, 2002). Literatürde yaklaşık 200 °C'de oluşan endotermik piklerin illit ve montmorillonitin varlığına işaret ettiği rapor edilmiştir (Ramachandran ve diğer., 2002). 290 °C ve 320 °C arasında oluşan ve %1 kütle kaybı oluşturan derin ve keskin endotermik pik hidroborasit içerisinde bulunan kimyasal olarak bağlı suyun kaybı ile ilişkilidir (Demircioğlu, 2015). 330 °C ve 440 °C sıcaklıkları arasında gözlemlenen

ve %7,8 kütle kaybı yaratan pik kolemanitin dehidraksiyon reaksiyonlarına bağlanmıştır (Akpınar, Evcin ve Özdemir, 2017; Can, Helvacı, Yazıcı, Akpınar ve Özdemir, 2016; Şener ve Özbayoğlu, 1995; Yıldız, 2004). Kil minerallerinin dehidraksiyonu 350-900 °C sıcaklıkları arasında meydana gelmektedir. 450-900 °C sıcaklıkları arasında meydana gelen kütle kaybı illit ve montmorillonitin dehidraksiyonuna (Alujas, Fernandez, Quintana, Scrivener ve Martirena, 2015; Ramachandran ve diğer., 2002) bağlanmıştır. Akpınar ve diğer. (2017), 660 °C’de oluşan küçük endotermik piki saf kolemanitin TGA/DTA analizinde gözlemlemiştir. 690-720°C arasında uzanan ve %2,1 kütle kaybı ile sonuçlanan endotermik pik, kalsitin ayrışmasının yanı sıra montmorillonit ve illitin hidroksil gruplarının serbest kalmasına bağlanmıştır (Alver, Dikmen ve Alver, 2016; Jiang, Li, Qiu, Fan ve Huang, 2008; Lin, Lee, Jian, Wong, Shieh ve Wang, 2002; Ramachandran ve diğer., 2002). 770 °C ve 950 °C’de sıcaklıklarda oluşan ekzotermik pikler yeni yüksek sıcaklık fazlarının oluşumu ile ilgili olup numunede kütle kaybına neden olmamıştır. Yaklaşık 720 °C’de oluşmaya başlayan ve 770 °C’de en yüksek değerine ulaşan ekzotermik pik magnezyum borat ve kalsiyum boratın oluşumuna kanıttır. Bu durum XRD sonuçları ile uyumludur (Şekil 5.3). Şekil 5.3’te görüldüğü gibi 700 °C’de kalsine edilen KA numunelerinde kalsiyum borat pikleri mevcuttur. Magnezyum borat oluşumu ise 800 °C’de meydana gelmiş ve bu sıcaklıkta kalsit piklerinin tamamen yok olduğu görülmüştür. Kalsiyum ve magnezyum boratın yeniden kristalizasyon sıcaklıkları birbirlerine çok yakındır. Keshavarz, Ebadzadeh ve Banijamali (2017) ve Yıldız (2004), kalsiyum ve magnezyum borat oluşum sıcaklıklarını sırasıyla 745 °C ve 791 °C olarak rapor etmiştir. 950 °C’de oluşan ekzotermik pik KA’nın tamamen erimesi ve Al-Si spinel fazlarının oluşumu ile ilişkili olabilir (Akpınar ve diğer., 2017; Ramachandran ve diğer., 2002).

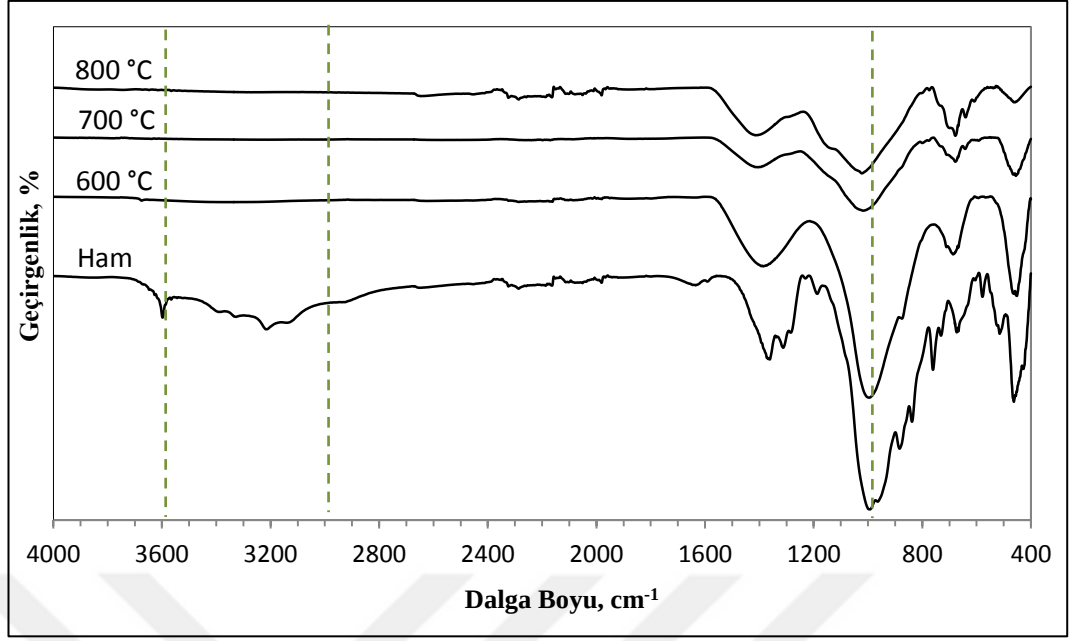


Şekil 5.4 Ham KA'nın TGA/DTA eğrisi

5.1.3 ATR-FTIR Analizi

Ham ve kalsine edilen KA toz malzemelerinin ATR-FTIR spektrumları Şekil 5.5'te verilmiştir. Kil mineralleri ve kolemanit içerisinde bulunan moleküler suyun eğilme titreşimleri ve OH⁻ moleküllerinin gerilme titreşimleri ile ilişkili olan bantlar sırasıyla 1700-1650 cm⁻¹ ve 3600-3000 cm⁻¹ bölgelerinde tespit edilmiştir (Essaidi ve diğer., 2014; Frost, Scholz, Ruan ve Lima, 2016; Panias, Giannopoulou ve Perraki, 2007; Zhang, Yu ve Wu, 2012). 3600 cm⁻¹'de oluşan bant kolemanit ve kil mineralleri için çakışmaktadır (Essaidi ve diğer., 2014; Frost ve diğer., 2016; Jiang ve diğer., 2008; Keshavarz ve diğer., 2017; Panias ve diğer., 2007; Zhang ve diğer., 2012). Bu bandın şiddeti 600 °C'de önemli oranda azalmış ve daha yüksek dalga boylarına doğru kaymıştır. XRD analizlerine göre (Şekil 5.3), 600 °C kalsinasyon sıcaklığında kolemanitin tamamen amorf bir yapıya dönüştüğü görülmüştür. Sonuç olarak pik şiddetinde meydana gelen azalma büyük oranda kolemanitin dehidraksilasyon reaksiyonları ile ilişkilidir. KA'nın 600 °C'de kalsine edilmesi ile 3500-3000 cm⁻¹ bölgelerindeki diğer bantlar yok olmuştur. Bu durum 600 °C kalsinasyon sıcaklığında kolemanitin dehidraksilasyon reaksiyonlarının tamamlandığını göstermektedir. Buna rağmen 3200-3500 cm⁻¹ arasında uzanan düşük şiddetli geniş bandın varlığı montmorillonit ve illitin dehidraksilasyon

reaksiyonlarının tamamlanmadığını göstermektedir. Bu piklerin, 700 °C ve 800 °C'de kalsine edilen KA toz malzemelerde tamamen yok olduğu görülmüştür. Ham KA'da 870 cm⁻¹ ve 714 cm⁻¹ gözlemlenen pikler kalsitin varlığına işaretler. Bu pikler 800 °C'de tamamen kaybolmuş olup, bu sonuç XRD analizi ile uyumludur (Şekil 5.3). Ham KA'da yaklaşık 1000 cm⁻¹ civarında bulunan keskin pik Si-O-Si ve Al-O-Si bantları ile ilişkilidir. Bu bantın şiddeti 700 °C ve 800 °C'de kalsine edilen KA toz malzemelerde önemli derecede azalmış ve bant genişliği ise artmıştır. Bu değişiklik malzemenin kafes yapısı içerisinde meydana gelen yapısal bozulmaların arttığını göstermektedir (Alujas ve diğer., 2015). Şekil 5.5'te 800 °C'de kalsine edilen KA toz malzemede yaklaşık 1100 cm⁻¹ civarında bir çıkıntının olduğu görülmektedir. Bu çıkıntı amorf silikaların varlığını göstermektedir (Derrick, Stulik ve Landry, 2015). Ham KA'da yaklaşık 900 cm⁻¹'de görülen pik Al-OH bağı ile ilişkili olup, bu pikin kalsinasyon işleminden sonra yok olması Al-OH bağlarının deformasyona uğradığını göstermektedir (Dembovska, Bajare, Ducman, Korat ve Bumanis, 2017; Ritz, Vaculikova ve Plevova, 2011). Ham KA'da 800 cm⁻¹ ve 1200 cm⁻¹ arasında bulunan çeşitli bantlar, 700 °C ve 800 °C'de kalsine edilen KA numunelerinde illit dönüşümüne (Q⁴ → Q¹ silikat) bağlanmıştır (Essaidi ve diğer., 2014). Ham KA'da görülen 450 cm⁻¹ ve 650 cm⁻¹ dalga sayılarında meydana gelen pikler Al-O ve Si-O eğilme titreşimlerine ait piklerdir (Li, Zeng, Luo, Liu, Jiang ve Qiu, 2014). Bu piklerin şiddetleri kalsinasyon sıcaklığının artması ile azalmıştır. Ham KA'da 730 cm⁻¹ ve 760 cm⁻¹ arasında oluşan pikler düzgün dörtyüzlü atom dizilişine sahip borların asimetrik gerilme titreşimleri ile ilişkilidir (Budak ve Gönen, 2014). Ham KA'da 1320 cm⁻¹ ve 1390 cm⁻¹ arasında oluşan pikler üçgensel atom dizilişine sahip bor asimetrik titreşimine ve BOH deformasyonuna bağlanmıştır (Budak ve Gönen, 2014; Frost ve diğer., 2016). KA'nın kalsine edilmesi ile bu bantların şiddetleri azalmış ve geniş bir banda dönüşmüştür.



Şekil 5.5 Ham ve 600 °C, 700 °C ve 800 °C 'de kalsine edilen KA'nın ATR-FTIR spektrumları

5.2 KA'nın Kalsinasyon Sıcaklığının Basınç Dayanımına Etkisi

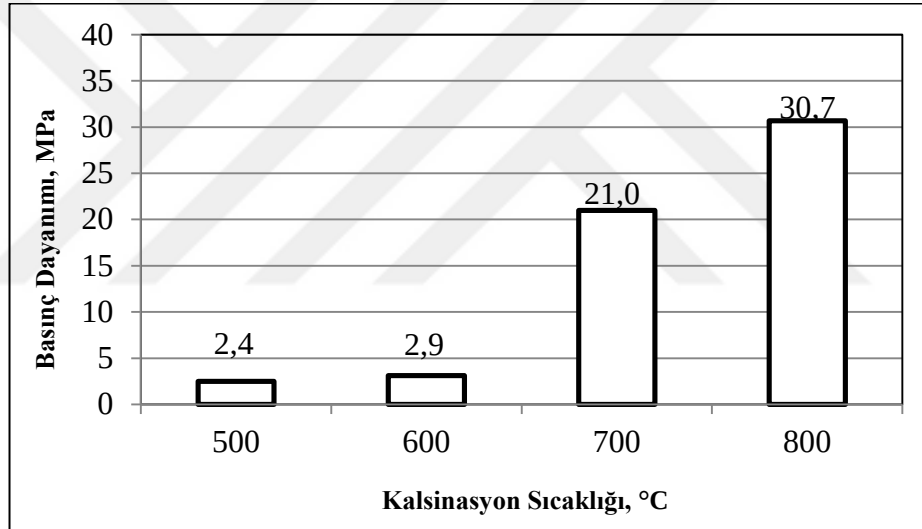
Bu bölümde 500 °C, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıkta ayrı ayrı 2 saat süreyle kalsine edilen KA numuneleri, KA ağırlığının %6'sı oranında Na₂O içeren ve çözelti Ms değeri 1,2 olan aktivatör çözeltisi ile aktive edilerek harç karışımları hazırlanmıştır (Tablo 5.1). Hazırlanan harç karışımlarına yayılma çapı 135±10 mm olacak şekilde su ilave edilmiştir. Tablo 5.1'de görüldüğü gibi, karışımların su ihtiyacı KA'nın kalsinasyon sıcaklığından önemli derecede etkilenmiş olup, kalsinasyon sıcaklığı arttıkça su/KA oranı azalmıştır. Yalnızca 800 °C'de kalsine edilen KA ile hazırlanan harç karışımları 0,40 su/KA oranında yeterli işlenebilirliği sağlamıştır. Diğer sıcaklıklarda kalsine edilen KA kullanılarak hazırlanan taze harç karışımlarının yeterli işlenebilirliği sağlaması için 500 °C, 600 °C ve 700 °C'de kalsine edilen KA için gerekli su/KA oranları Tablo 5.1'den görüldüğü gibi sırasıyla 0,65, 0,65 ve 0,51'dir.

Tablo 5.1 Birinci aşamada hazırlanan harçların karışım dizaynı

KA kalsinasyon sıcaklığı (°C)	Na₂O (ağırlıkça, %)	Ms (SiO₂/Na₂O)	Su/KA
500	6	1,2	0,65
600	6	1,2	0,65
700	6	1,2	0,51
800	6	1,2	0,40

Kalsinasyon sıcaklığının, sodyum silikat çözeltisi ile aktive edilen KA harçlarının basınç dayanımları üzerindeki etkisi Şekil 5.6’da verilmiştir. Şekil 5.6’dan görüldüğü gibi, 500 °C ve 600 °C’de kalsine edilen KA ile hazırlanan harç karışımlarının basınç dayanımları 3 MPa’dan daha düşüktür. Diğer yandan 700 °C ve 800 °C’de kalsine edilen KA ile hazırlanan harç karışımlarının basınç dayanımları sırasıyla 21,0 ve 30,7 MPa’dır. Bölüm 5.1.1’de belirtildiği gibi, 600 °C kalsinasyon sıcaklığında amorf CaO oluşmuş ve kolemanitin dehidraksilasyon reaksiyonları tamamlanmıştır. Ancak, montmorillonit ve illitin dehidraksilasyonu bu sıcaklıkta henüz tamamlanmamıştır (Şekil 5.3). 500 °C ve 600 °C’de kalsine edilen KA ile hazırlanan harç karışımlarının basınç dayanımlarının oldukça düşük olması, kalsine KA içerisindeki reaktif malzeme miktarının az olmasının yanı sıra su/KA oranlarının 700 °C ve 800 °C’de kalsine edilen KA ile hazırlanan harç karışımlarına kıyasla daha yüksek olmasına bağlanmıştır. Şekil 5.3’te görüldüğü gibi 700 °C ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın moleküler yapısı önemli ölçüde değişikliğe uğramıştır. Ham KA’da görülen ve Si-O-Si/Al-O-Si bağlarının gerilme titreşimleri ile ilişkili olan 1000 cm⁻¹ civarındaki keskin pikin şiddeti, 700 °C ve 800 °C’ de önemli ölçüde azalmış ve bant genişliği artmıştır. Amorf CaO oluşumunun yanı sıra, 700 °C ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın kafes yapısındaki yapısal bozulmaların artması C-N-A-S-H yapısının oluşumunu sağlamış olabilir. Kil minerallerinin reaktivitesi kalsinasyon sıcaklığına önemli ölçüde bağlıdır (Elimbi ve diğer., 2011). Montmorillonit ve illit sırası ile 550-850 °C ve 650-930 °C sıcaklıkları arasında amorf yapıya dönüşmektedir (Alujas ve diğer., 2015; Fernandez, Martirena ve Scrivener, 2011; Taylor-Lange, Rajabali, Holsomback, Riding ve Juenger, 2014). Puzolanik özellik kazanabilmesi için montmorillonit minerali içeren killerin 700 °C’nin ve illit içeren killerin ise 800 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda kalsine edilmesi gerekmektedir (Samet, Chakchouk,

Mnif ve Tagnit-Hamou, 2007). He, Makovicky ve Ostbaeck (1995, 1996) ve Taylor-Lange ve diğer. (2014), montmorillonit ve illitin mineral katkı maddesi olarak kullanılabilmesi için sırasıyla 830 °C ve 930 °C’de kalsine edilmeleri gerektiğini rapor etmiştir. En yüksek dayanımın 800 °C’de kalsine edilen örneklerden elde edilmesi, bu sıcaklıkta illit piklerinin tamamıyla kaybolmasına, kafes yapısında meydana gelen değişikliklere ve su/KA oranına bağlanmıştır. Şekil 5.3’te görüldüğü gibi, illit mineraline ait olan piklerin 700 °C’de azaldığı ve 800 °C’de tamamen yok olduğu görülmektedir. Şekil 5.5’te ise kalsinasyon sıcaklığının artması ile KA’nın kafes yapısı içerisindeki yapısal bozulmaların önemli derecede arttığı görülmektedir. Ayrıca 800 °C’de kalsine edilen KA ile hazırlanan harç karışımlarının su gereksinimi, diğer harç karışımlarına göre önemli ölçüde daha düşüktür.



Şekil 5.6 KA’nın kalsinasyon sıcaklığı ile basınç dayanımı arasındaki ilişki

En yüksek basınç dayanımı değeri 800 °C’de kalsine edilen KA ile hazırlanan harç karışımlarından elde edildiği için, çalışmanın ikinci ve üçüncü aşamalarında bağlayıcı olarak 800 °C’de kalsine edilmiş KA kullanılmıştır. Bu sıcaklıkta kalsine edilmiş KA’nın kimyasal kompozisyonu Tablo 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.2 800 °C’de kalsine edilen KA’nın XRF analizi

Bileşen	B ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	K.Kayı
Ağırlıkça, %	33,95	24,2	18,20	7,90	5,33	3,63	2,82	0,18	0,80

5.3 Aktivatör Tipi ve Dozajının Alkalilerle Aktive Edilen Harç Karışımlarının Mühendislik Özelliklerine Etkisi

Bu bölümde farklı kür koşullarında (buhar ve nem) aktivatör tipi ve dozajının alkalilerle aktive edilmiş KA karışımlarının mühendislik özelliklerine etkileri incelenmiştir. Hazırlanan harç karışımları ile bilgiler Tablo 5.3'te verilmiştir. 800 °C'de kalsine edilen KA kullanılarak farklı Na₂O ve Ms değerlerine sahip 14 harç karışımı hazırlanmıştır. Harç karışımlarının 9 tanesi KA'nın kütlece %2, %4 ve %6'sı kadar Na₂O içeren ve Ms değerleri 0,6, 1,2 ve 1,8 olan sodyum silikat esaslı aktivatör çözeltileri ile aktive edilmiştir. Diğer harç karışımları ise KA'nın kütlece %2, %4, %6, %10 ve %14'ü kadar Na₂O içeren sodyum hidroksit esaslı aktivatör çözeltisi ile aktive edilmiştir. Alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının özelliklerinin karşılaştırılabilmesi amacıyla hazırlanan 0,42 su/Portland çimentosu oranına sahip referans harç karışımının yayılma çapı 135 mm olarak belirlenmiştir. Bu nedenle alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının su/KA oranları yayılma çapları 135±10 mm olacak şekilde belirlenmiştir.

Tablo 5.3 Harç karışımlarının karışım dizaynları

Karışım No	Na ₂ O (ağırlıkça, %)	Ms (SiO ₂ /Na ₂ O)	Kür Şekli
1	2	0	Buhar+Nem
2	2	0,6	Buhar+ Nem
3	2	1,2	Buhar+ Nem
4	2	1,8	Buhar+ Nem
5	4	0	Buhar+ Nem
6	4	0,6	Buhar+ Nem
7	4	1,2	Buhar+ Nem
8	4	1,8	Buhar+ Nem
9	6	0	Buhar+ Nem
10	6	0,6	Buhar+ Nem
11	6	1,2	Buhar+ Nem
12	6	1,8	Buhar+ Nem
13	10	0	Buhar+ Nem
14	14	0	Buhar+ Nem

Bu aşamada, %6'dan daha düşük Na₂O içeriğine sahip sodyum silikat esaslı aktivatör çözeltileri ve %10'dan daha düşük Na₂O içeriğine sahip sodyum hidroksit esaslı aktivatör çözeltileri ile üretilen ve buhar kürü uygulanan harç karışımlarının basınç dayanımlarının 1 MPa'dan daha düşük değerlere sahip olduğu belirlenmiştir. Nem kürü uygulanan numunelerde ise makul basınç dayanımları 3 karışımdan elde edilmiştir. Bu nedenle deneysel çalışmalara Tablo 5.4'te verilen buhar ve nem kürü uygulanan harç karışımları ile devam edilmiştir.

Tablo 5.4 Mühendislik özellikleri incelenen harçların karışım dizaynı ve yayılma çapları

Karışım No	S/KA	Na ₂ O (ağırlıkça,%)	Ms (SiO ₂ /Na ₂ O)	Kür Şekli	Yayılma Çapı (mm)
10	0.405	6	0,6	Buhar	126
11	0.390	6	1,2	Buhar+Nem	136
12	0.390	6	1,8	Buhar+Nem	141
13	0.420	10	0	Buhar	133
14	0.390	14	0	Buhar+Nem	130

5.3.1 Priz Süresi

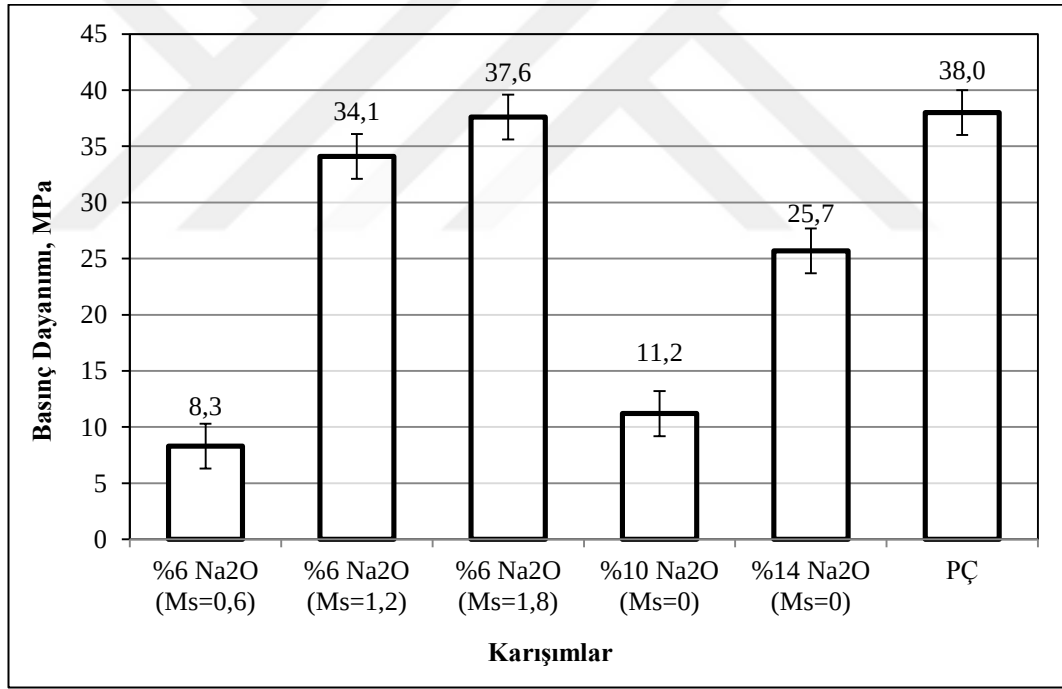
Tablo 5.5'te priz süreleri belirlenen alkalilerle aktive edilmiş hamur karışımlarının karışım dizaynları, priz başlangıç ve priz sonu değerleri verilmiştir. Tablo 5.5'ten görüldüğü gibi alkalilerle aktive edilen hamur karışımlarının priz başlangıç ve priz bitiş süreleri arasındaki farklar birbirlerine yakındır. Aynı Na₂O oranına sahip hamur karışımlarının priz süreleri birbirlerine benzerdir. Hamur karışımları içerisindeki Na₂O oranının artmasıyla priz başlangıç ve priz bitiş süreleri artmıştır.

Tablo 5.5 Priz süreleri belirlenen alkalilerle aktive edilmiş hamur karışımlarının karışım dizaynları, priz başlangıç ve priz sonu değerleri

Karışım No	S/KA	Na ₂ O (ağırlıkça,%)	Ms (SiO ₂ /Na ₂ O)	Priz Başlangıcı (dakika)	Priz Sonu (dakika)
10	0,370	6	0,6	45	70
11	0.350	6	1,2	32	60
12	0.350	6	1,8	40	65
13	0.380	10	0	72	95
14	0.350	14	0	75	108

5.3.2 Basınç Dayanımı

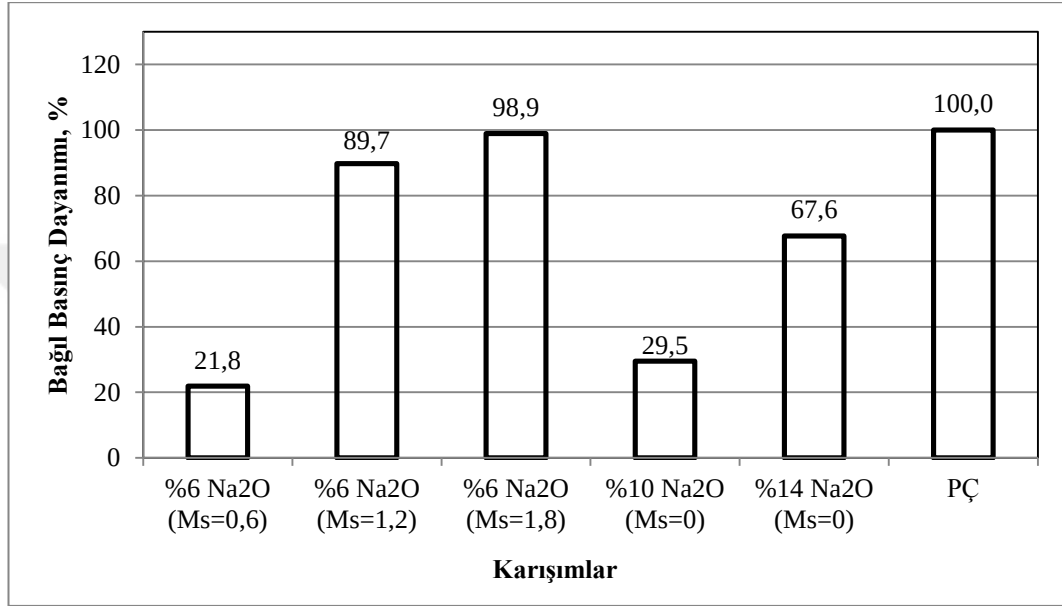
Şekil 5.7’de buhar kürü uygulanan harç karışımlarının basınç dayanımları verilmiştir. Ms değerinin artması ile harç karışımlarının basınç dayanımları artmıştır. Sodyum hidroksit çözeltisi ile hazırlanan tüm harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri Ms 1,2 ve 1,8 olan harç karışımlarının basınç dayanım değerlerine göre oldukça düşük seviyededir. Sodyum silikat çözeltisi ile aktive edilen harç karışımlarının basınç dayanımlarının daha yüksek olması, aktivatör çözeltisi içerisindeki çözünebilir silikanın hammaddeki katyonlarla reaksiyona girebilecek ilave silikatlar sağlamasına ve çözünebilir silikanın varlığında oluşan daha büyük molekül türlerinin daha yoğun ve daha güçlü yapıda olmasına bağlanmıştır (Criado et al., 2007; Provis ve Bernal 2013).



Şekil 5.7 Buhar kürü uygulanan harç karışımlarının aktivator tipi ve dozajına bağlı basınç dayanım değerleri

Şekil 5.8’de buhar kürü uygulanan karışımların referans harç karışımına kıyasla bağlı basınç dayanımları verilmiştir. Şekil 5.8’den görüldüğü gibi alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri, referans harç karışımına (PÇ) kıyasla düşüktür. Ms değeri 0,6 olan harç karışımının basınç dayanımı, referans harç

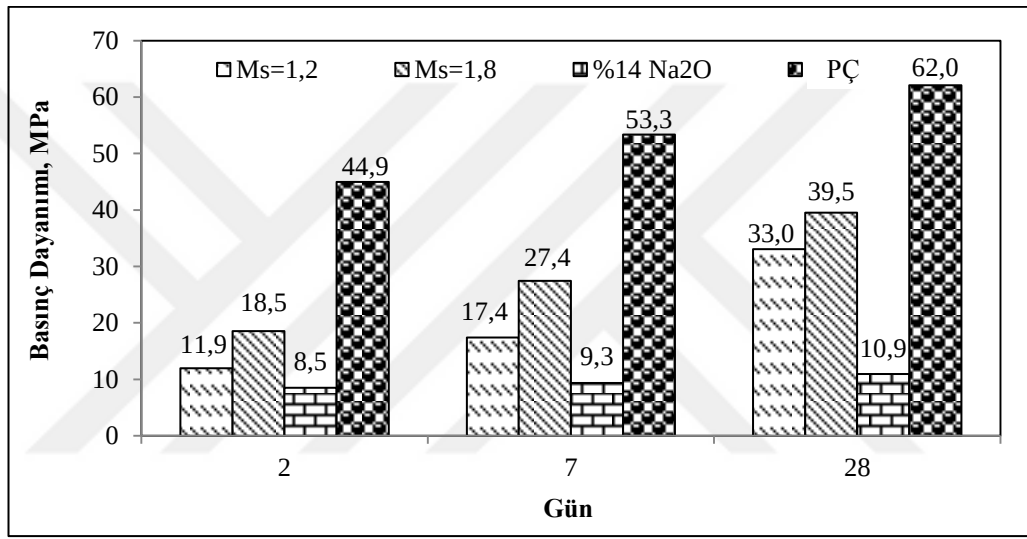
karışımı basınç dayanımının yaklaşık beşte biridir. Ms değeri 1,2 ve 1,8 olan harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri ise, referans harç karışımına kıyasla sırası ile yaklaşık %10 ve %1 daha düşüktür. Diğer yandan %10 Na₂O ve %14 Na₂O aktivatör çözeltisi ile aktive edilen harç karışımlarının basınç dayanımları sırası ile referans harç karışımı basınç dayanımına göre %70 ve %32 daha düşüktür.



Şekil 5.8 Buhar kürü uygulanan harç karışımlarının aktivator tipi ve dozajına bağlı bağıl basınç dayanım değerleri

Nem kürü uygulanan harç karışımlarının 2, 7 ve 28. gündeki basınç dayanımları Şekil 5.9’da verilmiştir. Şekil 5.9’dan görüldüğü gibi tüm yaşlarda alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının basınç dayanımları, referans harç karışımı basınç dayanımına göre daha düşüktür. KA’nın aktivasyonunda buhar küründe olduğu gibi sodyum silikat esaslı aktivatörler sodyum hidroksit esaslı aktivatörlere göre daha etkilidir. En düşük basınç dayanımı tüm yaşlarda sodyum hidroksit çözeltisi ile aktive edilen harç karışımlarından elde edilmiştir. Silikat modülü arttıkça tüm yaşlarda basınç dayanımı da artmıştır. Sodyum hidroksit ile aktive edilen harçların basınç dayanımında zamanla önemli bir değişim olmazken, sodyum silikat ile aktive edilen karışımların dayanımlarının zamanla önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Sodyum silikat ile aktive edilen harçların zamanla dayanım gelişim hızlarının referans harç karışımına kıyasla daha fazla olduğu ve ilerleyen yaşlarda aradaki

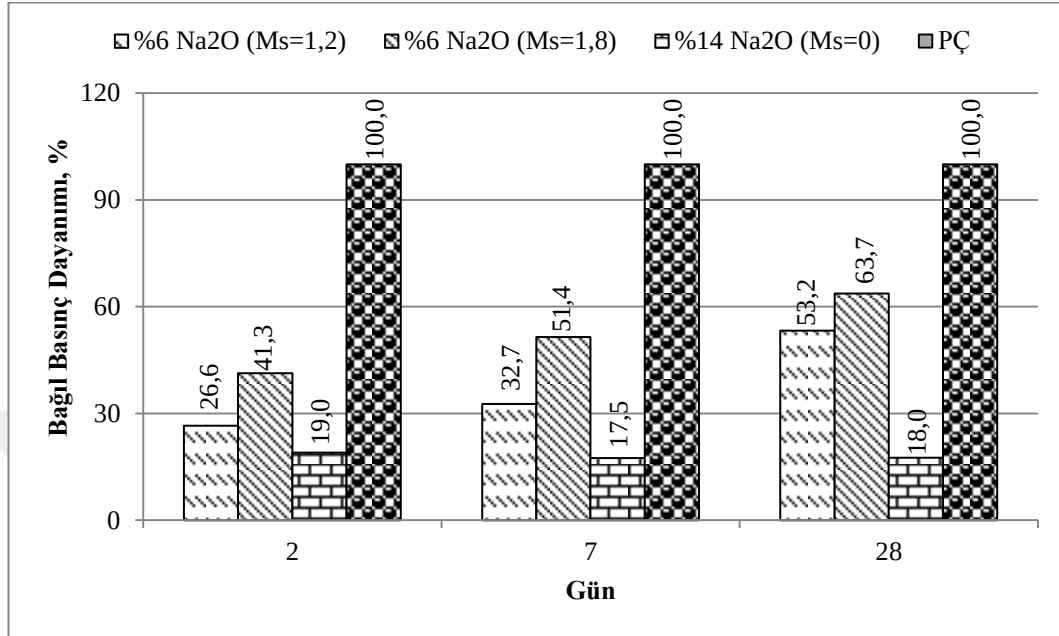
dayanım farklılıklarının önemli mertebede azaldığı görülmüştür. %6 Na₂O ve Ms değeri 1,2 ve 1,8 olan harç karışımlarının basınç dayanımları 2. günden 28. güne sırasıyla %177 ve %113 oranında artar iken %14 Na₂O içeriğine sahip aktivatör çözeltisi ile aktive edilen harçlarda bu oran %28'dir. Kontrol karışımı basınç dayanımı ise %38 oranında artmıştır. Bu sonuçlara göre nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının basınç dayanımı gelişim hızları (%14 Na₂O hariç), kontrol karışımına göre yüksektir. Bu karışımların daha ileriki yaşlarda kontrol karışımının basınç dayanımını yakalaması olasıdır.



Şekil 5.9 Nem kürü uygulanan harç karışımlarının kür süresi, aktivator tipi ve dozajına bağlı basınç dayanım değerleri

Şekil 5.10'da nem kürü uygulanan karışımların referans harç karışımına göre aynı yaştaki bağıl basınç dayanımları verilmiştir. Şekil 5.10'da görüldüğü gibi %14 Na₂O içeren sodyum hidroksit çözeltisi ile aktive edilen harç karışımlarının basınç dayanımı, kontrol karışımına göre 2, 7 ve 28. günlerde sırası ile %81, %83 ve %82 oranında daha düşüktür. Bununla birlikte, %6 Na₂O içeren Ms değeri 1,2 olan sodyum silikat ile aktive edilen harç karışımının basınç dayanımı 2, 7 ve 28. günlerde kontrol karışımına kıyasla sırasıyla yaklaşık %73, %67 ve %47 oranında daha düşüktür. Ms değeri 1,8 olan karışımın basınç dayanımı ise referans harç karışımına göre, sırasıyla %59, %49 ve %36 oranında daha düşüktür. Sodyum silikat esaslı aktivatör ile aktive edilen harçların referans harca göre dayanım gelişiminin zamanla daha fazla artması ve 28. günde bile sadece %36 oranında daha düşük dayanım

sağlaması üretilen bağlayıcının Portland çimentosuna iyi bir alternatif olabileceğine işaret etmektedir.



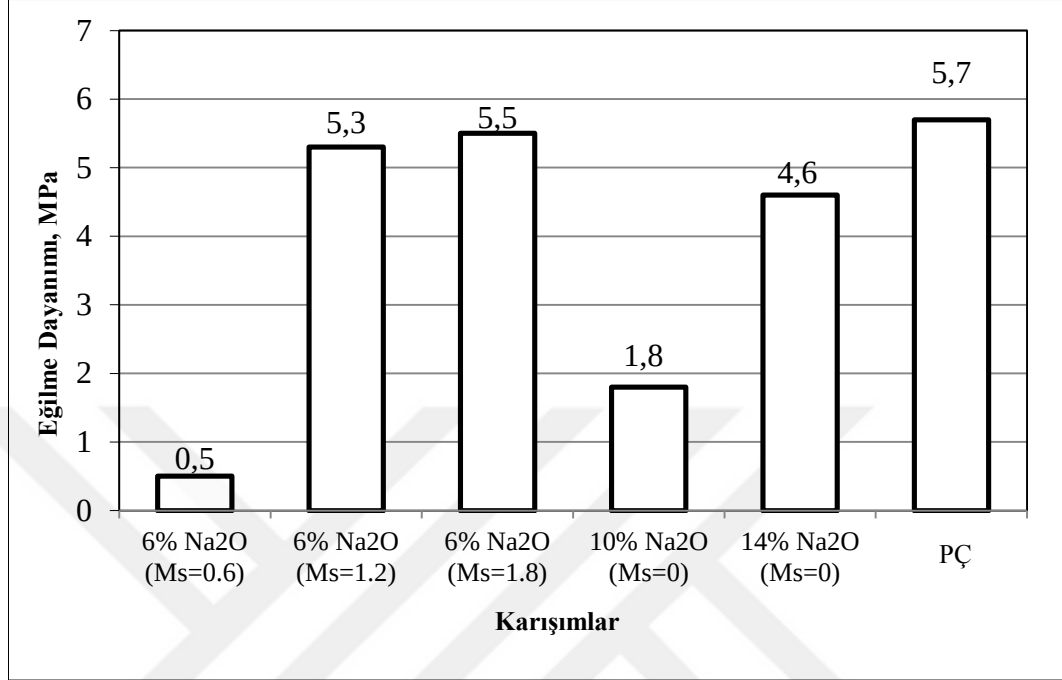
Şekil 5.10 Nem kürü uygulanan harç karışımlarının kür süresi, aktivator tipi ve dozajına bağlı bağıl basınç dayanım değerleri

Buhar kürü (12 saat 100 °C) ve 28 gün nem kürü (20 °C %95 bağıl nem) kıyaslandığında, sodyum silikat ile aktive edilen karışımların basınç dayanımlarının her iki kür durumu için oldukça benzer olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, %14 Na₂O çözeltisi ile aktive edilen karışımın nem kürü durumunda basınç dayanımı buhar küründekine kıyasla %58 oranında daha düşüktür. Bir başka deyişle, NaOH aktivatörü ile aktive edilen karışımlar için nem kürü uygun bir kür yöntemi değildir.

5.3.3 Eğilme Dayanımı

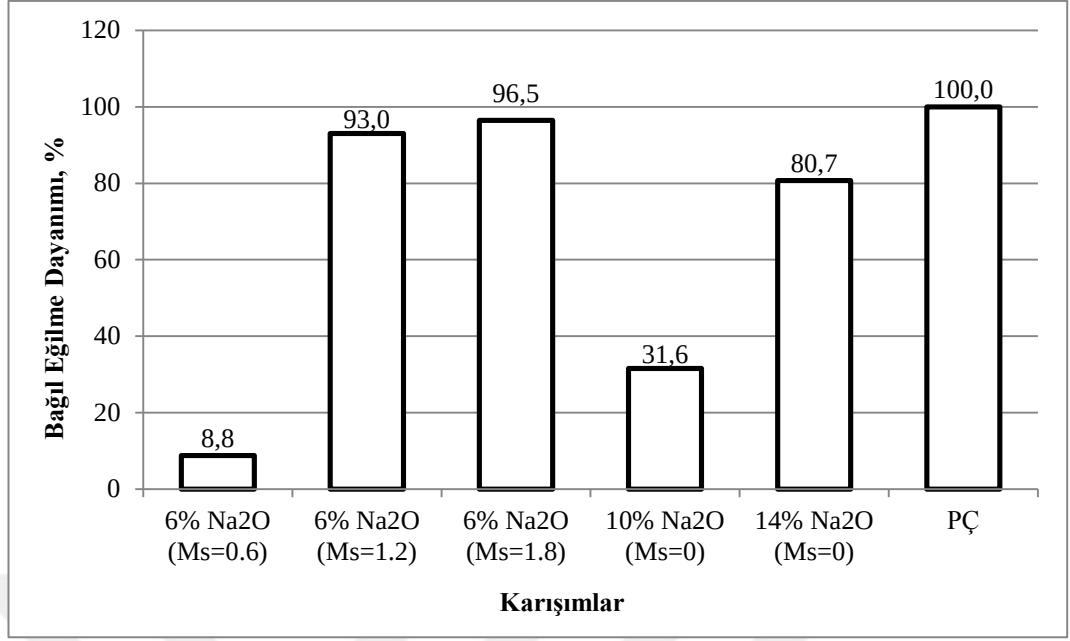
Şekil 5.11’de buhar kürü uygulanan harç karışımlarının eğilme dayanımları verilmiştir. Şekil 5.11’den görüldüğü gibi, Ms değerinin 0,6’dan 1,8’e artması ile %6 Na₂O içeren harç karışımlarının eğilme dayanımları basınç dayanımına benzer olarak artmıştır. Ms değeri 1,2 ve 1,8 olan harç karışımlarının eğilme dayanım değerleri, referans harç karışımınıninkine oldukça yakındır. Na₂O içeriğinin %10’dan %14’e yükselmesi ile harç karışımlarının eğilme dayanımı 1,8 MPa’dan 4,6 MPa’a

çıkmiştir. Ayrıca, %10 Na₂O ve %6 Na₂O (Ms=0,6) çözeltileri ile aktive edilen karışımların eğilme dayanımları referans harç karışımına kıyasla oldukça düşüktür.



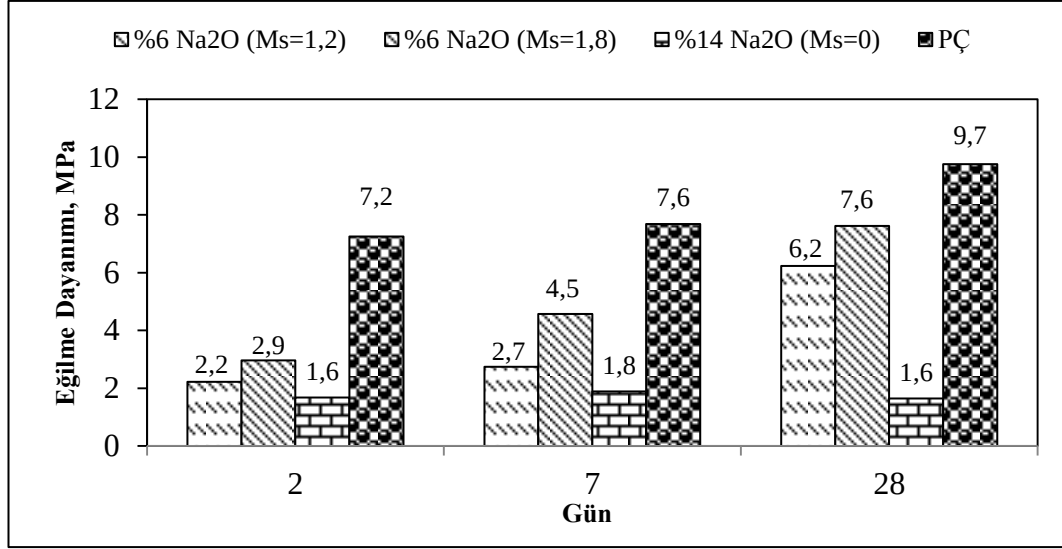
Şekil 5.11 Buhar kürü uygulanan harç karışımlarının aktivatör tipi ve dozajına bağlı eğilme dayanımı değerleri

Şekil 5.12’de buhar kürü uygulanan karışımların bağlı eğilme dayanımları verilmiştir. Şekil 5.12’de görüldüğü gibi %6 Na₂O içeren ve Ms değeri 0,6 olan harç karışımlarının eğilme dayanımı, referans harç karışımına göre %91 daha düşüktür. Ms değeri 1,2 ve 1,8 olan karışımların eğilme dayanımı ise kontrol karışımına kıyasla sadece %7 ve %3 oranında daha düşüktür. Sodyum hidroksit esaslı aktivatör kullanılarak aktive edilen harç karışımlarının eğilme dayanımı, Na₂O’nun %10’dan %14’e artmasıyla referans harç karışımının %80’i seviyesine çıkmıştır.



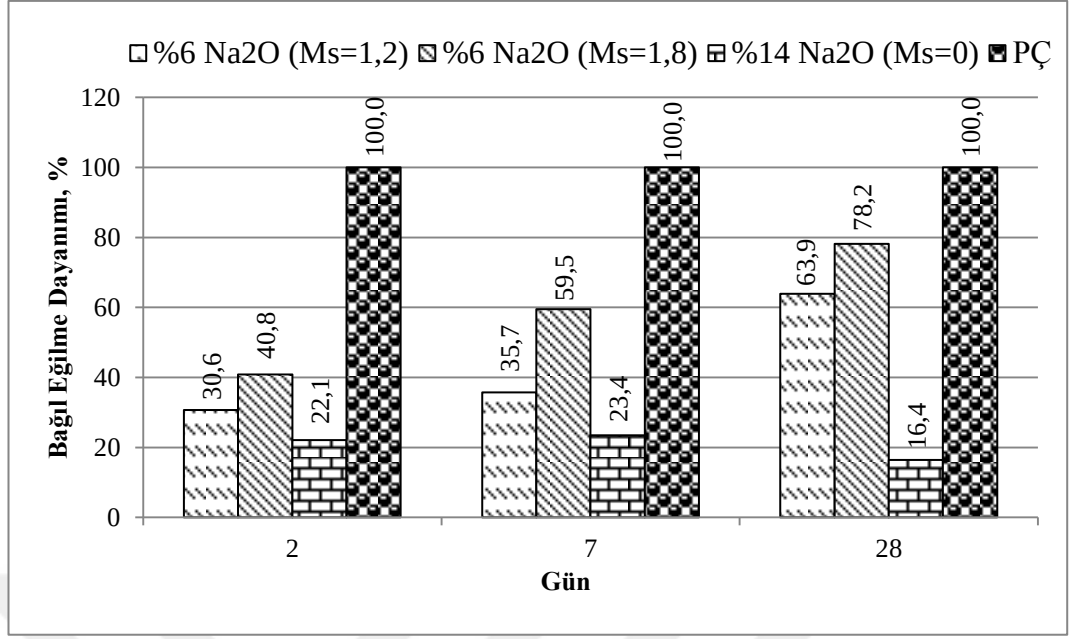
Şekil 5.12 Buhar kürü uygulanan harç karışımlarının aktivatör tipi ve dozajına bağlı bağıl eğilme dayanımı değerler

Nem kürü uygulanmış harç karışımlarının 2, 7 ve 28. gündeki eğilme dayanımları Şekil 5.13'te verilmiştir. Basınç dayanımına benzer olarak tüm yaşlarda referans harç karışımının eğilme dayanımı, alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının eğilme dayanımlarına göre daha yüksektir. Silikat modülündeki artışla eğilme dayanımları, basınç dayanımına benzer şekilde artmıştır. Alkalilerle aktive edilen harçların eğilme dayanımlarının gelişim hızı, referans harç karışımına göre daha fazladır. Basınç dayanımında olduğu gibi, %14 Na₂O oranına sahip harç karışımının eğilme dayanımında da ilerleyen yaşlarda kayda değer bir artış gözlenmemiştir.



Şekil 5.13 Nem kürü uygulanan harç karışımlarının kür süresi, aktivatör tipi ve dozajına bağlı eğilme dayanımı değerleri

Şekil 5.14'te nem kürü uygulanan karışımların kontrol harç karışımına göre aynı yaştaki bağıl eğilme dayanımları verilmiştir. Şekil 5.14'ten görüldüğü gibi %14 Na₂O içeren sodyum hidroksit çözeltisi ile aktive edilen harç karışımının eğilme dayanımı, kontrol karışımına göre 2, 7 ve 28. günlerde sırası ile %78, %76 ve %84 oranında daha düşüktür. Bununla birlikte, %6 Na₂O içeren Ms değeri 1,2 olan çözelti ile aktive edilen harç karışımının eğilme dayanımı 2, 7 ve 28. günlerde kontrol karışımına kıyasla sırasıyla yaklaşık %69, %64 ve %36 oranında daha düşüktür. Ms değeri 1,8 olan karışımın eğilme dayanımı ise referans harç karışımına göre, sırasıyla %59, %41 ve %22 oranında daha düşüktür. Ayrıca, bağıl eğilme dayanımlarının bağıl basınç dayanımlarına kıyasla daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum alkalilerle aktive edilen harçlarda agrega-matris ara yüzeyinin Portland çimentosu harçlarına kıyasla daha yüksek olmasıyla ilgili olabilir.



Şekil 5.14 Nem kürü uygulanan harç karışımlarının aktivatör tipi ve dozajına bağlı bağıl eğilme dayanımı değerleri

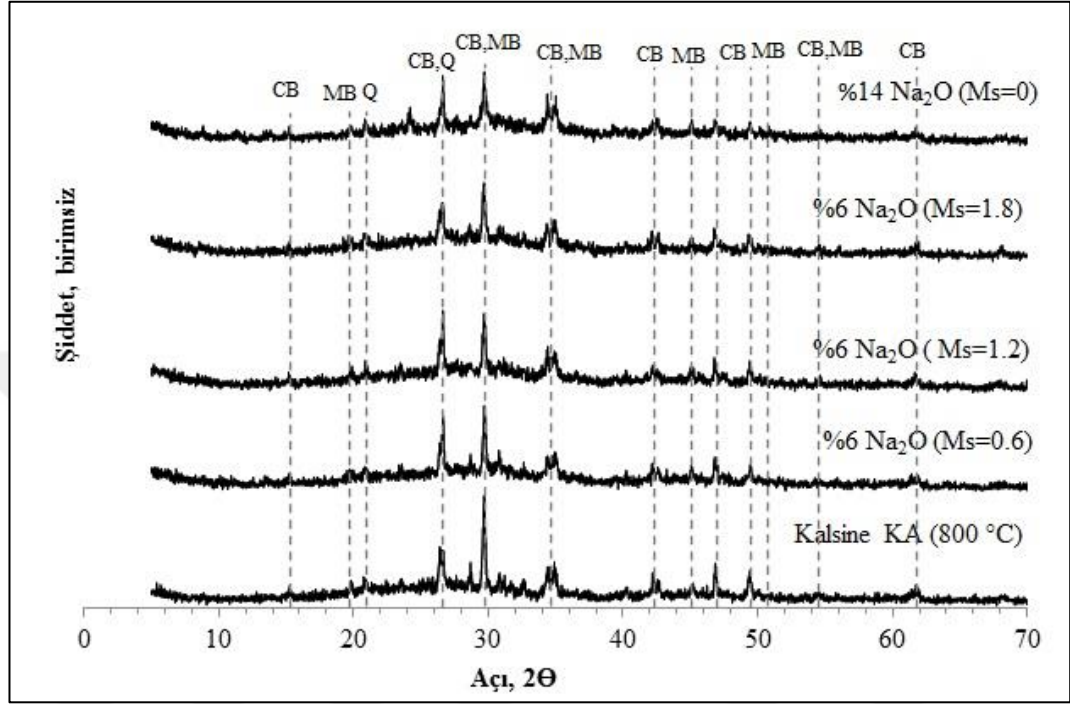
Buhar kürü (12 saat 100 °C) ve 28 gün nem kürü (20 °C %95 bağıl nem) kıyaslandığında, sodyum silikat ile aktive edilen karışımların eğilme dayanımlarının nem küründe buhar kürüne kıyasla %17-%38 oranında daha yüksek olduğu görülmektedir. Diğer taraftan %14 Na₂O çözeltisi ile aktive edilen karışımın eğilme dayanımının ise nem kürü durumunda buhar küründekine kıyasla %65 oranında daha düşük olduğu görülmektedir.

5.3.4 Mikro Yapı İncelemeleri

5.3.4.1 XRD Analizi

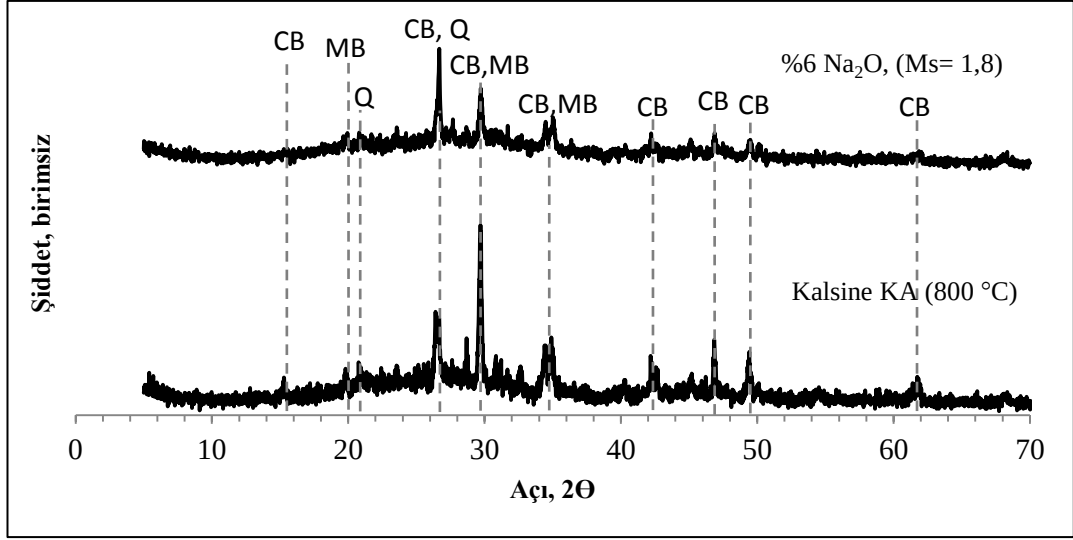
Alkalilerle aktive edilmiş ve buhar kürü uygulanan KA hamurlarının ve 800 °C'de kalsine edilen KA'nın XRD analizleri Şekil 5.15'te verilmiştir. Şekil 5.15'ten görüldüğü gibi, 800 °C'de kalsine edilen KA numunesinin XRD analizinde görülen tüm kristal fazlar alkalilerle aktive edilen sertleşmiş hamur karışımlarında da mevcuttur. Bununla birlikte, özellikle %6 Na₂O ve Ms 1,8 değerlerine sahip sertleşmiş hamur karışımında, kalsiyum ve magnezyum borata ait piklerin şiddetleri azalmıştır. Bu durum, geopolimerizasyon reaksiyonları sırasında kalsiyum ve

magnezyum borat fazlarının kısmi olarak çözünmesine bağlanmıştır. Hamur karışımlarında, 20° ve 30° 2θ açıları arasında görülen kamburun varlığı amorf alüminosilikat fazların oluşumuna işaret etmektedir.



Şekil 5.15 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamurlarının ve 800°C 'de kalsine edilen KA'nın XRD analizleri (CB: Kalsiyum Borat; Q: Kuvars, MB: Magnezyum Borat)

Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen harçlar arasında en iyi mekanik özellikler %6 Na_2O ve $\text{Ms}=1,8$ içeriğine sahip aktivatör çözeltisi ile aktive edilen harç karışımından elde edilmiştir. Bu karışımın 28 günlük sertleşmiş hamur numunesinin XRD analizi 800°C 'de kalsine edilen KA ile birlikte Şekil 5.16'da verilmiştir. Sertleşmiş hamur numunesinin yapısında XRD analizinden görüldüğü gibi kristal faz olarak kalsiyum borat, magnezyum borat ve kuvars mineralleri bulunmaktadır. Buhar küründe olduğu gibi KA'nın aktivasyonundan sonra borat kristallerinin bulunuyor olması, alkali ortam içerisinde tam olarak çözünmediklerini göstermektedir. Ancak, kalsiyum ve magnezyum borat kristallerinin pik şiddetlerinin önemli ölçüde azaldığı, bazı piklerinin ise tamamen yok olduğu görülmektedir. Hamur karışımında 20° ve 30° 2θ açıları arasında bir kambur nem kürü durumunda da gözlenmiştir.

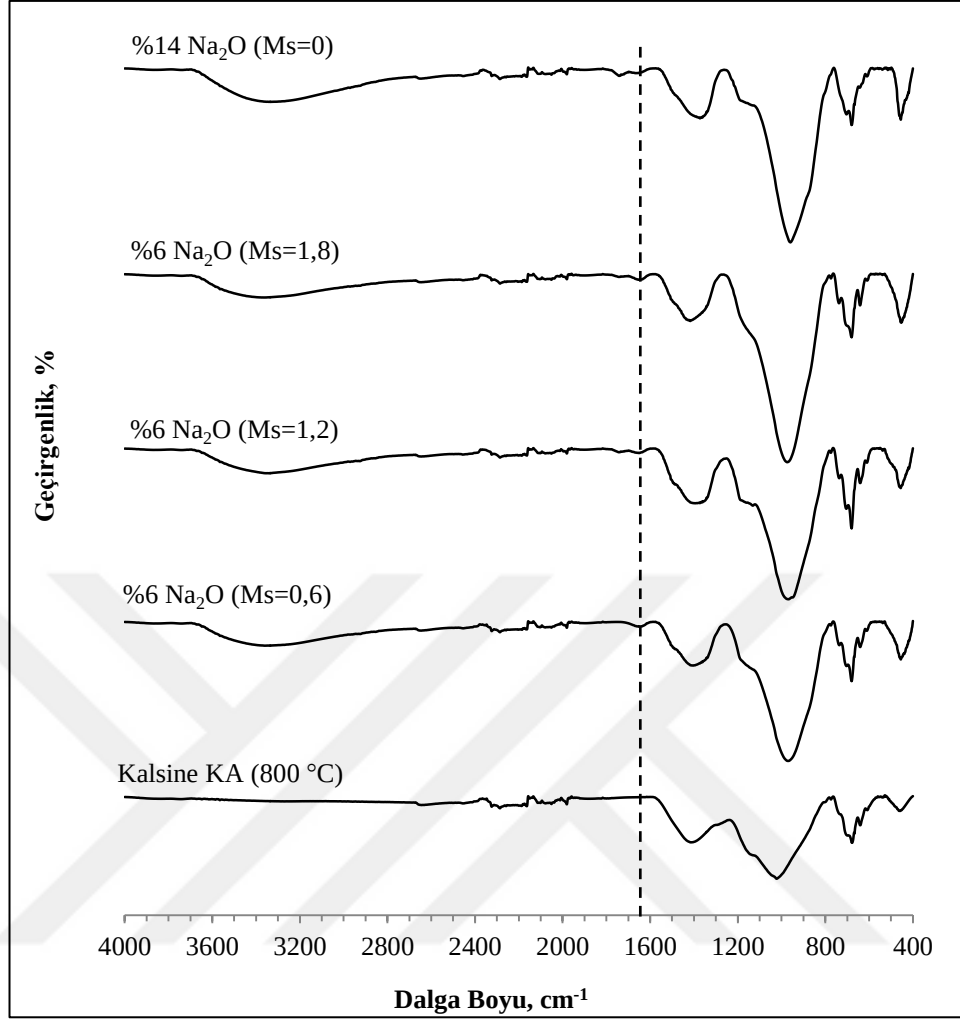


Şekil 5.16 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamuru ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın XRD analizleri (CB: Kalsiyum Borat; Q: Kuvars; MB: Magnezyum Borat)

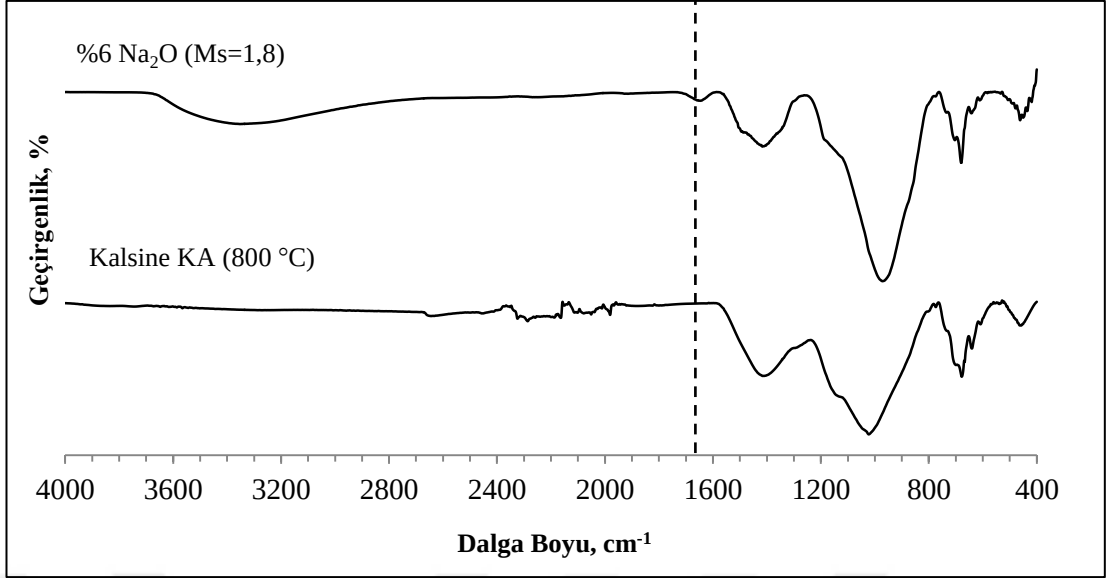
5.3.4.2 ATR-FTIR Analizi

Alkalilerle aktive edilen buhar ve nem kürü uygulanan KA hamurlarının ATR-FTIR analizleri 800 °C’de kalsine edilen KA ile birlikte sırasıyla Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de verilmiştir. Buhar kürü ve nem kürü uygulanmış hamur karışımlarının ATR-FTIR analizlerinin oldukça benzer olduğu görülmektedir. Kalsine KA’da maksimum pik şiddetinin 1030 cm^{-1} olduğu ana bant Si-O-Si ve Al-O-Si bağlarından kaynaklanmaktadır (Wan, Rao, Song, Garcia, Estrella, Patino ve Zhang, 2017). Şekil 5.17 ve Şekil 5.18’de görüldüğü gibi, bu bandın şiddeti alkalilerle aktive edilen hamur örneklerinde daha fazladır. Bu durum, yeni reaksiyon ürünlerinin oluşumuna işaret etmektedir (Dzunuzovic, Komljenovic, Nikolic ve Ivanovic, 2017). Ayrıca 1030 cm^{-1} ’deki maksimum pik alkalilerle aktive edilen hamurlarda (buhar küründe sodyum silikat esaslı aktivatör için 967 cm^{-1} ve 974 cm^{-1} dalga boyları arasında, sodyum hidroksit esaslı aktivatör için 959 cm^{-1} dalga boyunda) daha düşük dalga boyu değerlerine kaymıştır. Dalga boyundaki bu değişimler, Si-O-T (T düzgün dört yüzlü Si ve Al atomları) bağlarının yüksek köprülü oksijen içermemesi ve Al elementinin yapının içerisine girmesine bağlanmaktadır (Heikal, Nassar, El-Sayed ve Ibrahim, 2014; Hajimohammadi, Provis ve Van Deventer, 2008; Wan ve diğer., 2017). 950 cm^{-1} ve 975 cm^{-1} dalga boyları arasında yer alan pikler hem alümina silikat (N-A-S-H) hem de C-A-S-H yapısına karşıt gelmektedir (Dzunuzovic ve

diğer., 2017). Bu bandın daha yüksek dalga boylarında oluşması, C-A-S-H ve/veya N-A-S-H yapısı içerisine giren Si elementine ve N-A-S-H jelinin polimerizasyon derecesinin artmasına bağlanmaktadır (Dzunuzovic ve diğer., 2017). ATR-FTIR analizi sonuçlarının mekanik test sonuçları ile uyumlu olduğu görülmüştür. Aynı su/KA oranına sahip karışımların mekanik özellikleri buhar kürü için karşılaştırıldığında, %6 Na₂O ve Ms 1,2 ve 1,8 değerine sahip alkali aktivatör ile aktive edilen harç karışımlarının basınç ve eğilme dayanımları, %14 Na₂O içeren aktivatör çözeltisi ile aktive edilen karışımlara göre daha yüksek bulunmuştur. Ayrıca tüm alkalilerle aktive edilmiş sertleşmiş hamur numunelerinde reaksiyonlar sonucunda 3300-3500 cm⁻¹ arasında ve 1620 cm⁻¹'de yeni bantların oluştuğu görülmektedir. Bu bantlar geopolimerizasyon reaksiyonları sonucu oluşan hidratasyon ürünleri içerisinde bulunan fiziksel ve kimyasal bağlı suyun H-O-H deformasyonu ve O-H gerilme titreşimleri ile ilişkilidir (Dzunuzovic ve diğer., 2017; N. K. Lee ve H. K. Lee, 2015). Bu bantların varlığı alüminosilikat yapının oluşumuna kanıttır. 550 cm⁻¹ ve 750 cm⁻¹ arasındaki pikler Si-O-Si ve Al-O-Si simetrik gerilme titreşimleri ile ilgilidir (Panias ve diğer., 2007). Nazari, Maghsoudpour ve Sanjayan (2014) tarafından yapılan çalışmada alkali aktivatör olarak sodyum boraksın kullanılması ile 1310 cm⁻¹-1380 cm⁻¹ dalga boyları arasında oluşan piklerin B-O bağlarının oluşumuna kanıt olduğunu rapor etmiştir. Fakat bu tez kapsamında yapılan ATR-FTIR analizlerinde B-O bağlarının oluşumu tespit edilememiştir.



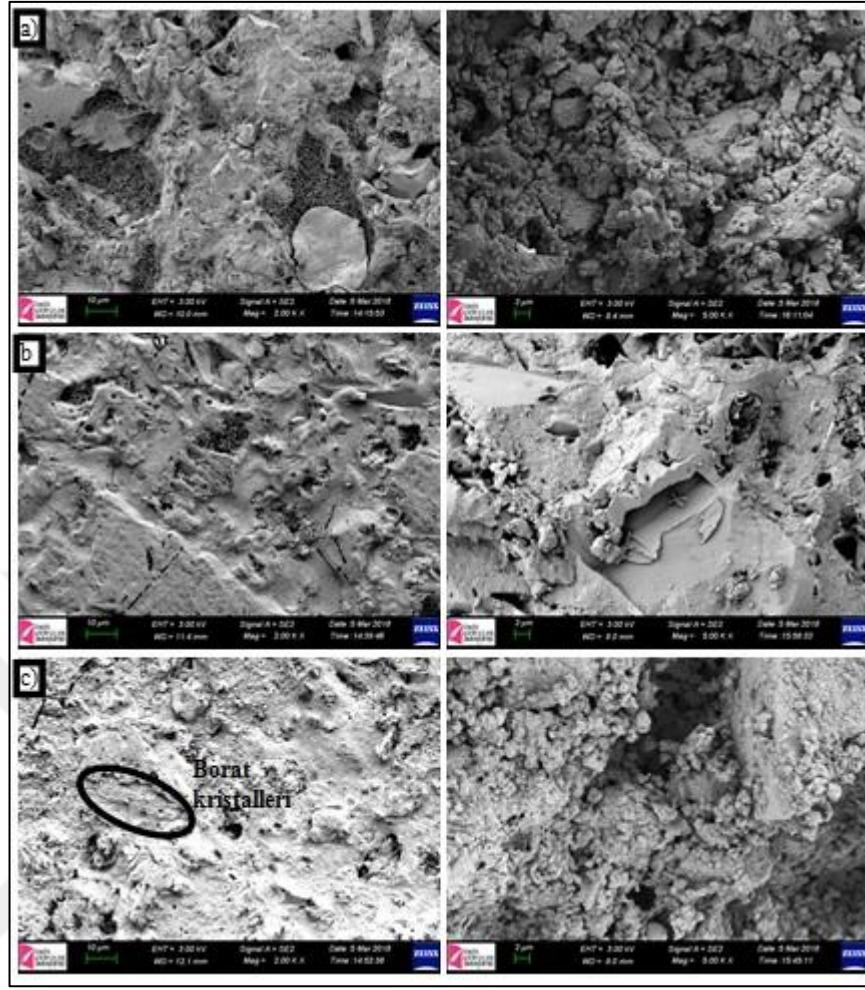
Şekil 5.17 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamurlarının ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın ATR-FTIR analizleri



Şekil 5.18 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamuru ve 800 °C’de kalsine edilen KA’nın ATR-FTIR analizleri

5.3.4.3 SEM Analizi

Buhar kürü uygulanan seçilen hamur karışımlarının (%6 Na₂O Ms=0,6 ve Ms=1,2, %14 Na₂O Ms=0) SEM (SE) görüntüleri Şekil 5.19’da verilmiştir. %6 Na₂O içeren Ms=1,2 olan aktivatör çözeltisi ile aktive edilen hamur karışımı oldukça yoğun bir mikro yapıya sahipken, %6 Na₂O içeren Ms=0,6 olan aktivatör çözeltisi ile aktive edilen hamur karışımı poroz bir mikro yapıya sahiptir. Sodyum silikat ile aktive edilen sertleşmiş hamur karışımının boşluklarında iğnemsî ince uzun kristaller gözlemlenmiştir (Şekil 5.19 a ve b). EDS analizleri, bu kristallerin kalsiyumca ve magnezyum bakımından zengin olduğunu ve yapısında bor içerdiğini göstermiştir. Bu yapıların XRD analizlerinde tespit edilen kalsiyum ve magnezyum borat kristalleri olduğu düşünülmektedir. Bu kristaller aynı zamanda Şekil 5.19c’de görüldüğü gibi, NaOH ile aktive edilen hamurlarda matris içerisine gömülü bir şekilde yer almaktadır. Bu kristallerin geometrik özelliklerinden ötürü, lif etkisi yaratarak matris fazını güçlendirdiği düşünülmektedir. Al Saadi ve diğer. (2017) ve Nazari ve diğer. (2014), bu kristallerin matris içerisindeki çatlak gelişimini sınırladığı ve malzemenin dayanım özelliklerine katkıda bulunduğunu rapor etmiştir.



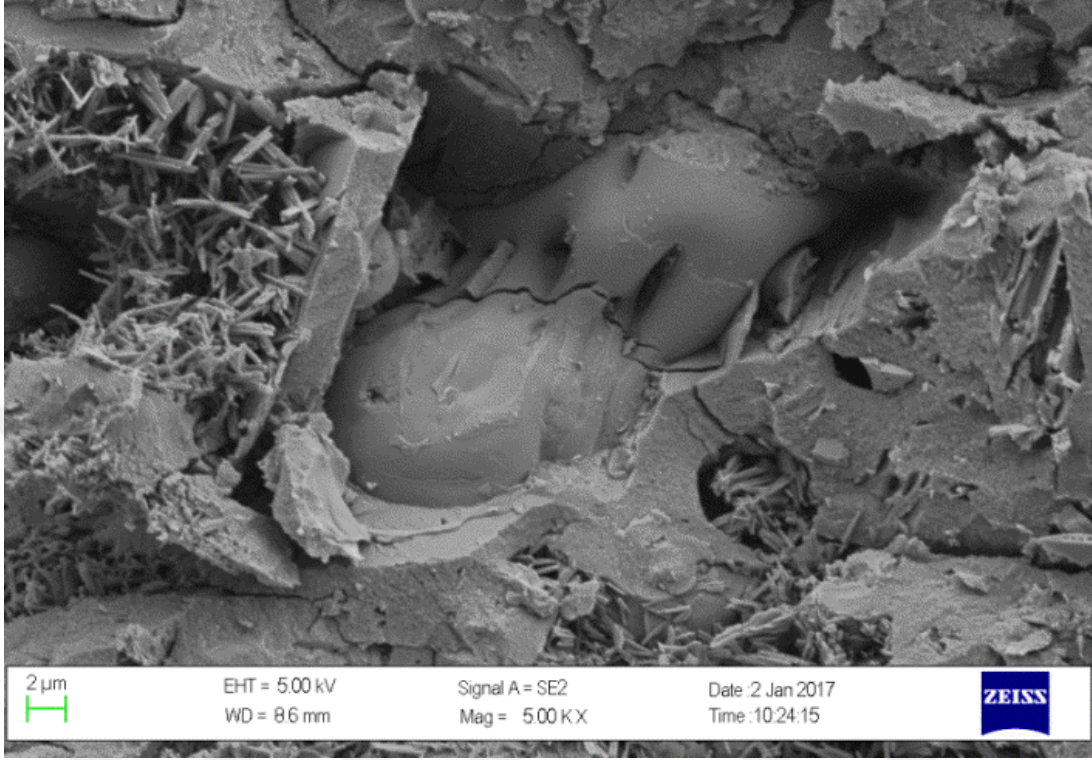
Şekil 5.19 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamurlarının parlak (sol taraf) ve kırık yüzeyler üzerindeki (sağ taraf) SEM görüntüleri (a: %6 Na₂O Ms=0,6; b: %6 Na₂O Ms=1,2; c: %14 Na₂O Ms=0; Kişisel arşiv, 2018)

Matris fazının en az 5 farklı bölgesinde yapılan EDS analizlerine göre, %6 Na₂O (Ms=0,6) aktivatör çözeltisi ile aktive edilen sertleşmiş hamur karışımının Ca/Si, Al/Si ve Na/Si oranları sırasıyla 0,3-1,2, 0,2-0,3 ve 0,1-0,3 değerleri arasındadır. %6 Na₂O (Ms=1,2) aktivatör çözeltisi ile aktive edilen sertleşmiş hamur karışımı için bu değerler sırayla 0,2-0,8, 0,2-0,4 ve 0,1-0,6 arasındadır. N. K. Lee ve H. K. Lee (2015), N-A-S-H jeli için Ca/Si ve Al/Si oranlarının sırasıyla 0-0,2 ve 0,2-0,8 değerleri arasında, C-N-A-S-H jeli için ise bu oranların sırasıyla 0,2-1,0 ve 0,1-0,5 arasında olduğunu bildirmiştir. Sonuç olarak oluşan reaksiyon ürünleri C-N-A-S-H yapısı olarak tanımlanabilir. Reaksiyon ürünlerinin yüksek Ca içeriği, kolemanitin ayrışma ürünü olan amorf CaO'nin reaksiyona katılmış olduğunu göstermektedir. Orta

düzeyde Ca içeriğine sahip hammaddelerin alkali aktivasyonu sonucunda C-A-S-H ve N-A-S-H yapılarının birlikte oluşumu Lemougna, Wang, Tang ve Cui (2017) tarafından da rapor edilmiştir. Ayrıca Yip, Lukey ve Van Deventer (2005), metakaolin/yüksek fırın cürufu karışımı düşük alkali konsantrasyonuna sahip sodyum silikat esaslı aktivatör çözeltisi ile aktive edildiğinde, geopolimerik yapının yanı sıra C-S-H jelinin de oluştuğunu rapor etmiştir. Diğer yandan, yüksek alkali konsantrasyonuna sahip aktivatör çözeltisi kullanılması durumunda kalsiyumun geopolimerik yapıların üzerini tamamen kapladığı gözlemlenmiştir. Şekil 5.19c’de görüldüğü gibi, %14 Na₂O içeren aktivatör çözeltisi ile aktive edilen karışımın mikro yapısı diğer karışımlardan önemli ölçüde farklıdır. Bu karışımın matris fazının yüzeyi Ca iyonları ile kaplanmıştır. Phair, Van Deventer ve Smith (2000) ve Yip ve diğer. (2005) kalsiyum hidroksit oluşumunu, aktivatör çözeltisinin alkali konsantrasyonundaki artış ile kalsiyumun çözünürlüğündeki azalmaya bağlamıştır. Bu karışımın XRD analizinde kalsiyum hidroksit fazı tespit edilememiştir. Bu durum Yip ve diğer. (2005) tarafından oluşan kalsiyum hidroksitin amorf yapıda olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ca çökeltilerinin reaksiyon ürünlerinin yüzeyini kaplaması, reaksiyon ürünleri üzerinde güvenilir EDS verilerinin elde edilmesine engel olmuştur. Öte yandan, kalsiyum hidroksitin çökmesi C-S-H jelinin oluşumunu engellemesinden dolayı, yüksek NaOH konsantrasyonuna sahip bir aktivatör çözeltisi kullanıldığında N-A-S-H tipi geopolimerik yapı oluşumu beklenmektedir (Provis ve Bernal, 2013). Ayrıca NaOH çözeltisi ile aktive edilen KA harçları atmosferik şartlara maruz kaldığında yüzeylerinde beyaz tuz birikintileri oluşmuştur. Bu durum kalsiyum hidroksit oluşumuna ve reaksiyona girmeyen alkalilere bağlanmıştır. Sodyum silikat ile aktive edilen karışımlarda ise bu tür lekelenmeler gözlemlenmemiştir.

Şekil 5.20’de %6 Na₂O (Ms=1,8) değerine sahip aktivatör çözeltisi ile aktive edilen ve nem kürü uygulanan hamur karışımının SEM (SE) görüntüsü verilmiştir. Şekil 5.20’den görüldüğü gibi, buhar kürü uygulanmış %6 Na₂O (Ms=1,2) karışımının mikro yapısına benzer şekilde oldukça yoğun bir yapı oluşmuştur. Buhar kürü uygulanan karışımlarda görülen iğnemi ince uzun kristaller, nem küründe de oluşmuştur. Matrisin beş farklı bölgesinde yapılan EDS analizleri, Ca/Si ve Al/Si

oranlarının sırasıyla 0,6-1,0 ve 0,15-0,35 aralığında olduğunu göstermiş olup, oluşan hidratasyon ürünü C-N-A-S-H jeli olarak tanımlanmıştır.

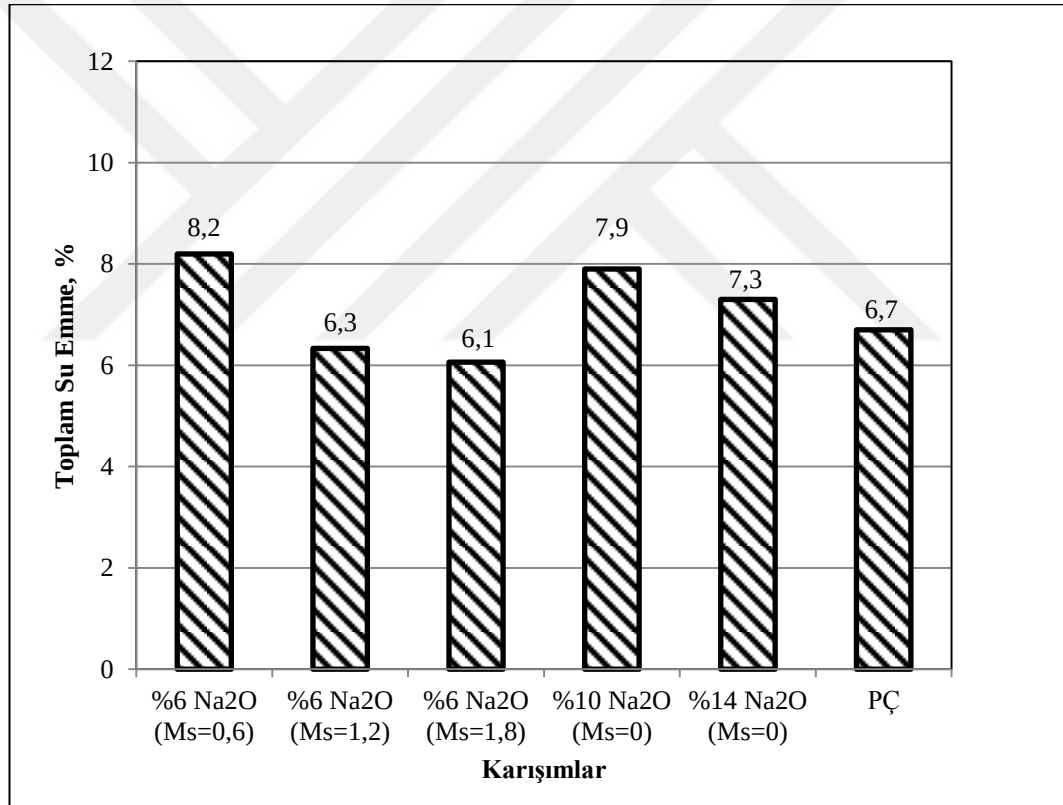


Şekil 5.20 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA hamurunun kırık yüzey üzerindeki SEM görüntüsü (Kişisel arşiv, 2017)

5.3.5 Kapiler Su Emme ve Toplam Su Emme Değerleri

Yapı malzemelerinin kalıcılık özellikleri, malzemelerin su emme karakteristiklerinden önemli derecede etkilenmektedir. Şekil 5.21’de alkalilerle aktive edilmiş buhar kürü uygulanmış KA harç karışımlarının ve referans harç karışımının toplam su emme değerleri verilmiştir. Şekil 5.21’den görüldüğü gibi alkalilerle aktive edilen KA harç karışımlarının toplam su emme değerleri, M_s değerinin artması ile azalmaktadır. %6 Na_2O ($M_s=0,6$), %10 Na_2O ve %14 Na_2O içeriğine sahip aktivatör çözeltileri ile aktive edilen harç karışımları hariç tüm alkalilerle aktive edilen KA harç karışımlarının toplam su emme değerleri, referans harç karışımına kıyasla daha düşüktür. Tablo 5.4’ten görüldüğü gibi, alkalilerle aktive edilen KA harç karışımlarının su/bağlayıcı oranları, referans harç karışımına kıyasla daha düşüktür. Ayrıca, Portland çimentosu karışımlarının özellikleri yüksek

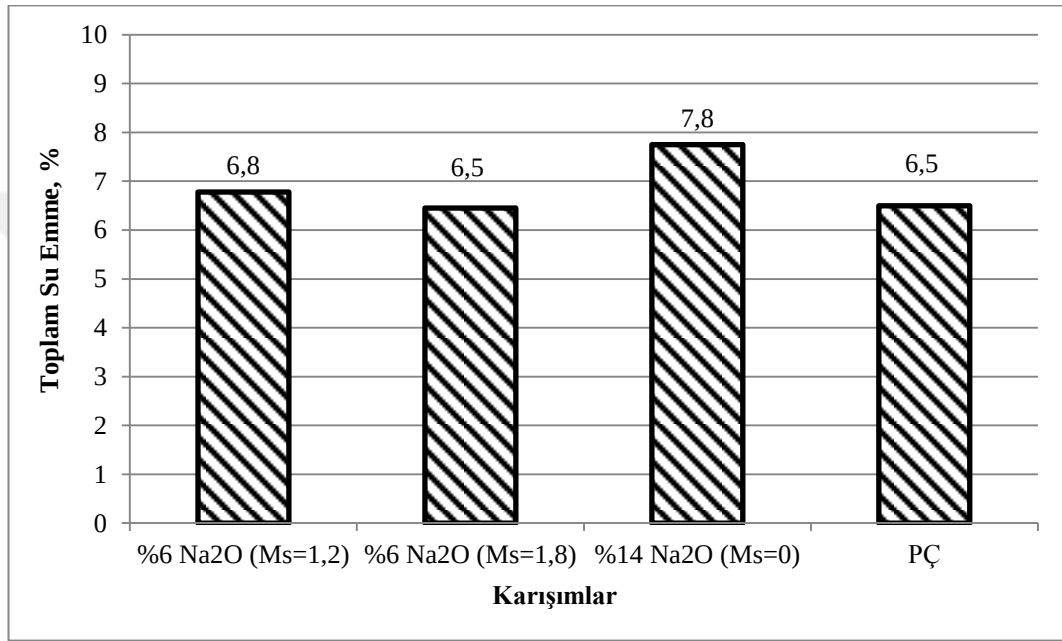
sıcaklıklarda buhar kürünün uygulanmasından olumsuz etkilenmektedir. Bu durum, matris içerisinde hidrasyon ürünlerinin üniform dağılmaması nedeniyle daha gözenekli bir matrisin elde edilmesine bağlanmaktadır (Mindess, Young ve Darwin, 2003; Neville, 1973). Diğer yandan alkalilerle aktive edilen bağlayıcılarda, kür sıcaklığının artması ile geopolimerizasyon reaksiyonları hızlanmakta ve buna bağlı olarak oluşan hidrasyon ürünlerinin artması ile daha yoğun ve güçlü bir matris yapısı ortaya çıkmaktadır (Duan ve diğer., 2015). Duan ve diğer., (2015), geopolimer hamurlarının porozite ve toplam su emme değerlerinin Portland çimentosu esaslı bağlayıcılara göre daha düşük olduğunu ve alkali aktivasyon metodunun daha iyi boşluk yapısı elde edilmesi için en uygun yöntem olduğunu rapor etmiştir.



Şekil 5.21 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının toplam su emme değerleri

Şekil 5.22’de alkalilerle aktive edilmiş ve nem kürü uygulanmış KA harç karışımlarının ve referans harç karışımının toplam su emme değerleri verilmiştir. Sodyum silikat ile aktive edilen harç karışımlarının toplam su emme değerleri kontrol karışımına göre daha düşük iken %14 Na₂O içeren sodyum hidroksit ile

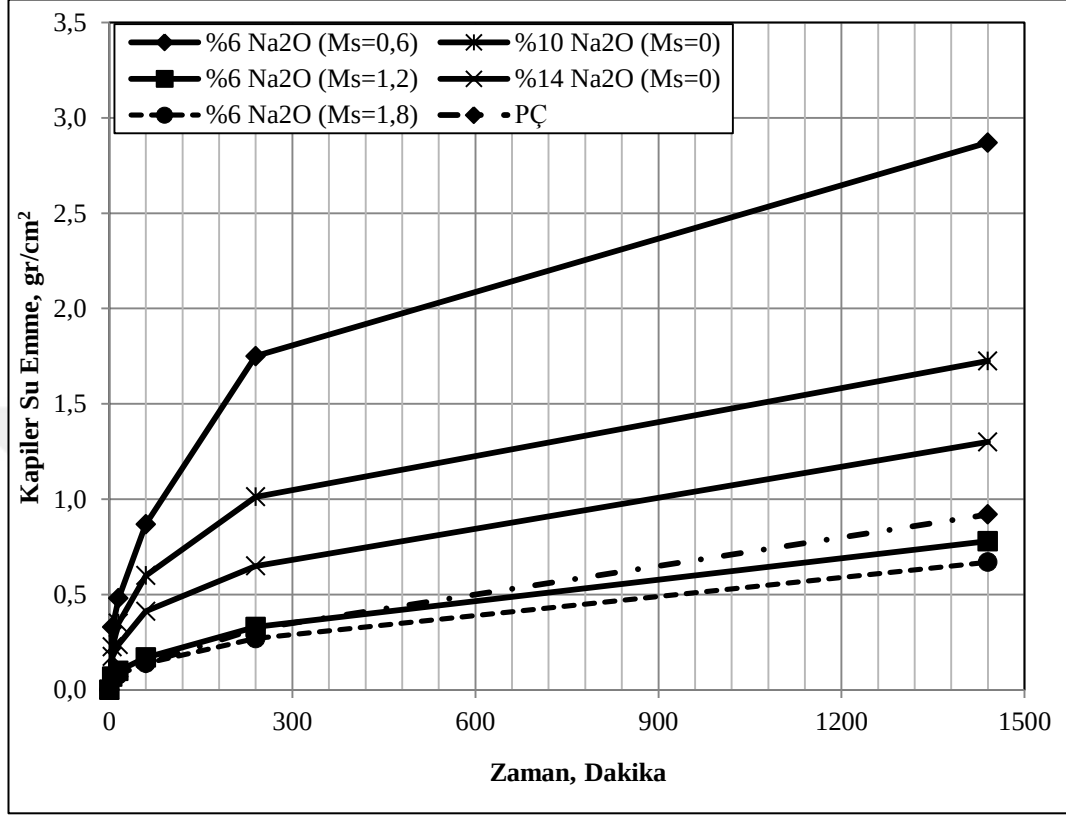
aktive edilen harç karışımının toplam su emme değeri kontrol karışımından daha yüksektir. Silikat modülünün artması ile toplam su emme değerleri azalmıştır. Nem kürü uygulanmış %14 Na₂O içeren sodyum hidroksit ile aktive edilen harç karışımının toplam su emme değeri, buhar kürü uygulanmış harç karışımından daha fazladır. Sodyum silikat esaslı çözelti ile aktive edilen karışımlarda ise kür tipinin değişmesi ile toplam su emme değerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.



Şekil 5.22 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının toplam su emme değerleri

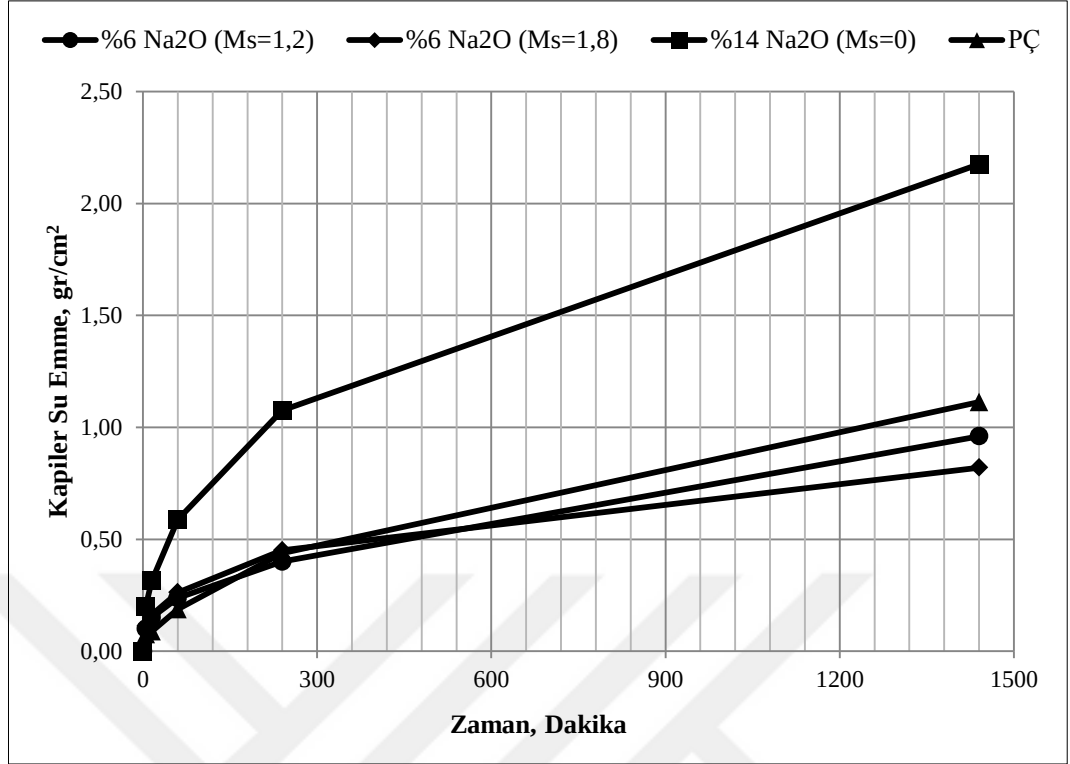
Şekil 5.23'te alkalilerle aktive edilmiş buhar kürü uygulanmış KA harç karışımlarının ve referans harç karışımının kapiler su emme değerleri verilmiştir. %6 Na₂O (Ms 1,2 ve 1,8) aktivatör çözeltileri ile aktive edilen harç karışımlarının ve referans harç karışımının kapiler su emme davranışları benzerlik göstermektedir. Bununla birlikte, bu karışımların toplam su emme değerleri referans harç karışımına göre daha düşüktür. Bu durum, kapiler su emme davranışını etkileyen diğer faktörlere (kapiler boşluk boyutu, boşluk boyutu dağılımı ve boşlukların bağlantı durumu vb.) bağlanmıştır (Castro, Bentz ve Weiss, 2011). Diğer yandan %6 Na₂O (Ms 0,6), %10 Na₂O ve %14 Na₂O aktivatör çözeltileri ile aktive edilen harç karışımlarının kapiler su emme değerleri referans harç karışımından daha yüksektir. En yüksek kapiler su emme değeri %6 Na₂O (Ms=0,6) aktivatörü ile aktive edilen

harç karışımlarından elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, mekanik özellikler ve SEM analizleri ile uyumludur.



Şekil 5.23 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının kapiler su emme değerleri

Şekil 5.24'te alkalilerle aktive edilmiş nem kürü uygulanan KA harç karışımlarının ve referans harç karışımının kapiler su emme değerleri verilmiştir. Şekil 5.24'ten görüldüğü gibi, sodyum silikat esaslı aktivatör çözeltileri ile aktive edilen harç karışımlarının kapiler su emme davranışları birbirlerine benzer olup, kapiler su emme değerleri PÇ esaslı kontrol karışımına göre daha düşüktür. En yüksek kapiler su emme değeri %14 Na₂O içeren harç karışımından elde edilmiştir. Referans karışımının 24 saat sonunda kapiler su emme değeri 1,11 gr/cm² iken %6 Na₂O içeren ve Ms değerleri 1,2 ve 1,8 olan harç karışımlarının kapiler su emme değerleri ise sırası ile 0,96 gr/cm² ve 0,82 gr/cm²'dir. %14 Na₂O içeren harç karışımının kapiler su emme değeri ise 2,18 gr/cm²'dir.



Şekil 5.24 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının kapiler su emme değerleri

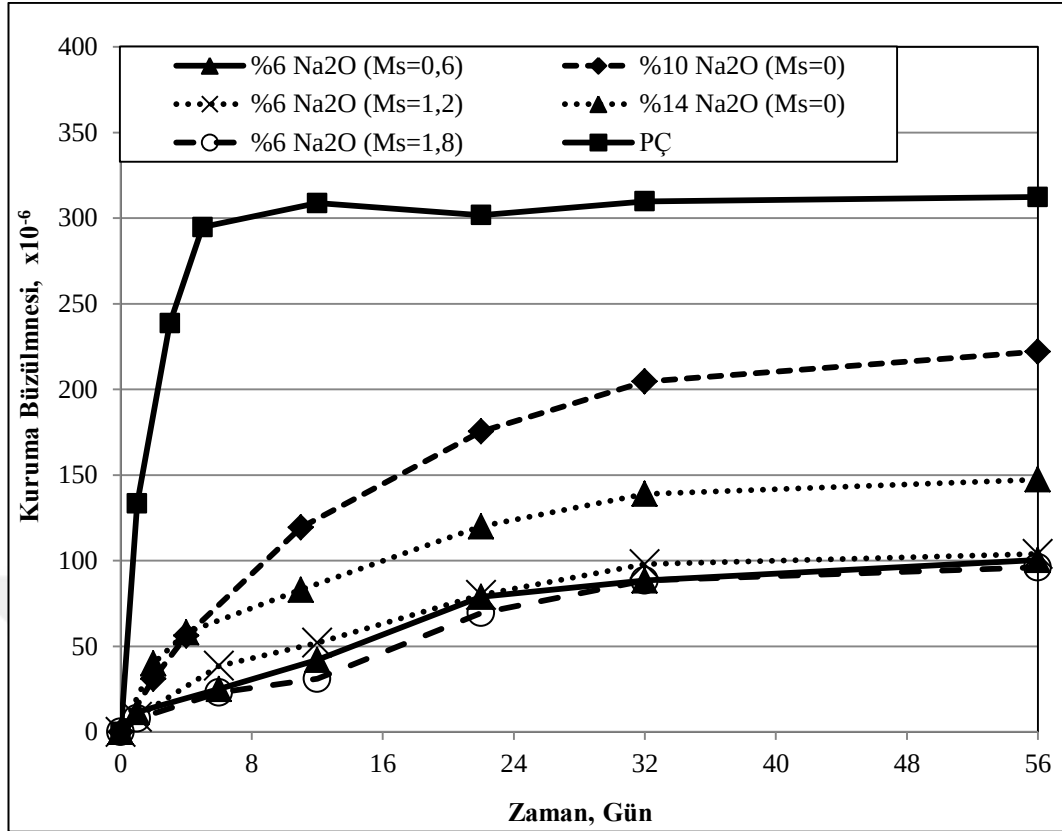
5.3.6 Boyutsal Stabilite

Alkalilerle aktive edilmiş KA harç karışımlarının buhar kürü esnasında ve sonrasındaki boyutsal stabilite özellikleri sırası ile Tablo 5.6 ve Şekil 5.25'te verilmiştir. Tablo 5.6'da görüldüğü gibi, tüm harç karışımları buhar kürü sırasında genleşme davranışı göstermiştir. En düşük genleşme değeri referans harç karışımından elde edilmiştir. Buhar kürü esnasında numunelerde görülen genleşme davranışı Ong ve Diamond (1994) tarafından da rapor edilmiştir.

Tablo 5.6 Harç karışımlarının buhar kürü sırasındaki genleşme davranışları

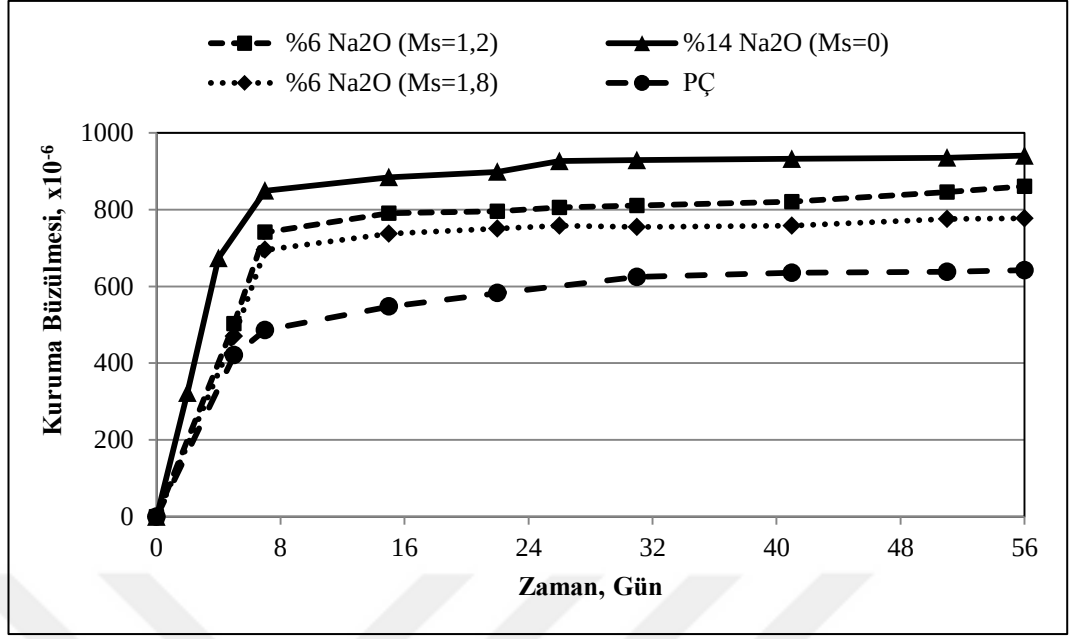
Karışımlar	Genleşme ($\times 10^{-6}$)
6% Na ₂ O, Ms= 0,6	381
6% Na ₂ O, Ms= 1,2	281
6% Na ₂ O, Ms= 1,8	190
10% Na ₂ O, Ms=0	325
14% Na ₂ O, Ms=0	290
PÇ	33

Buhar kürü sonrasında tüm harç karışımları bünyelerinde bulunan suyu kaybetmelerine bağlı olarak büzülme göstermiştir. Şekil 5.25'te görüldüğü gibi, PÇ harçları ilk günlerde önemli ölçüde büzülürken, alkalilerle aktive edilen KA harçları zamana bağlı olarak tedrici bir büzülme göstermiş, 30 günden sonraki zamanlarda ise kuruma büzülmesi değerlerinde ciddi bir artış olmamıştır. Referans harç karışımından 56 gün sonra elde edilen kuruma büzülmesi yaklaşık olarak %0,03'tür. Alkalilerle aktive edilen KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri (%0,010-%0,022), referans harç karışımına kıyasla daha düşüktür. Alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının düşük kuruma büzülmesi değerlerine sahip olması, ana hidratasyon ürünü olan amorf alüminosilikat jelinin yüksek boyutsal stabilitesine bağlanmıştır (Puertas, Amat, Fernandez-Jimenez ve Vazquez, 2003). Sodyum silikat esaslı alkali aktivatör ile aktive edilen harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri, referans harç karışımı değerinin yaklaşık 1/3'ü seviyelerindedir. Sodyum hidroksit çözeltisi ile aktive edilen harç karışımlarının kuruma büzülmesi, sodyum silikat esaslı aktivatör ile aktive edilen harç karışımlarına kıyasla daha yüksektir. Bu durum, bu karışımların aktivatör konsantrasyonun daha yüksek olmasına bağlanmıştır. Bu çalışma kapsamında belirlenen alkalilerle aktive edilmiş KA harçlarının kuruma büzülmesi değerleri, alkalilerle aktive edilen yüksek fırın cürufu harçlarına kıyasla oldukça düşük seviyelerdedir (Aydın ve Baradan, 2014; Rashad, 2015).



Şekil 5.25 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri

Şekil 5.26’da alkalilerle aktive edilmiş ve nem kürü uygulanan KA harç karışımlarının zamana bağlı kuruma büzülmesi grafiği verilmiştir. Tüm harç karışımlarında 10. günden sonra kuruma büzülmesi değerlerinin hemen hemen aynı seviyelerde kaldığı görülmektedir. PÇ esaslı kontrol karışımının 56. günde kuruma büzülmesi yaklaşık %0,06’dır. Alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri kontrol karışımına kıyasla daha yüksektir. Aynı zamanda sodyum hidroksit esaslı aktivatör çözeltisi ile aktive edilen harç karışımının kuruma büzülmesi değerleri, sodyum silikat esaslı aktivatör çözeltisi ile aktive edilen harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerlerine göre bir miktar daha yüksek çıkmıştır. Bu durum sodyum hidroksit esaslı aktivatörün yüksek konsantrasyonda kullanılmasına bağlanmıştır. Farklı kür koşulları karşılaştırıldığında, buhar kürünün hem PÇ hem de alkalilerle aktive edilmiş harç numunelerinin kuruma büzülmesini azalttığı görülmektedir.



Şekil 5.26 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen sertleşmiş KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri

5.4 Alkalilerle Aktive Edilen YFC/KA Harç Karışımlarının Özellikleri

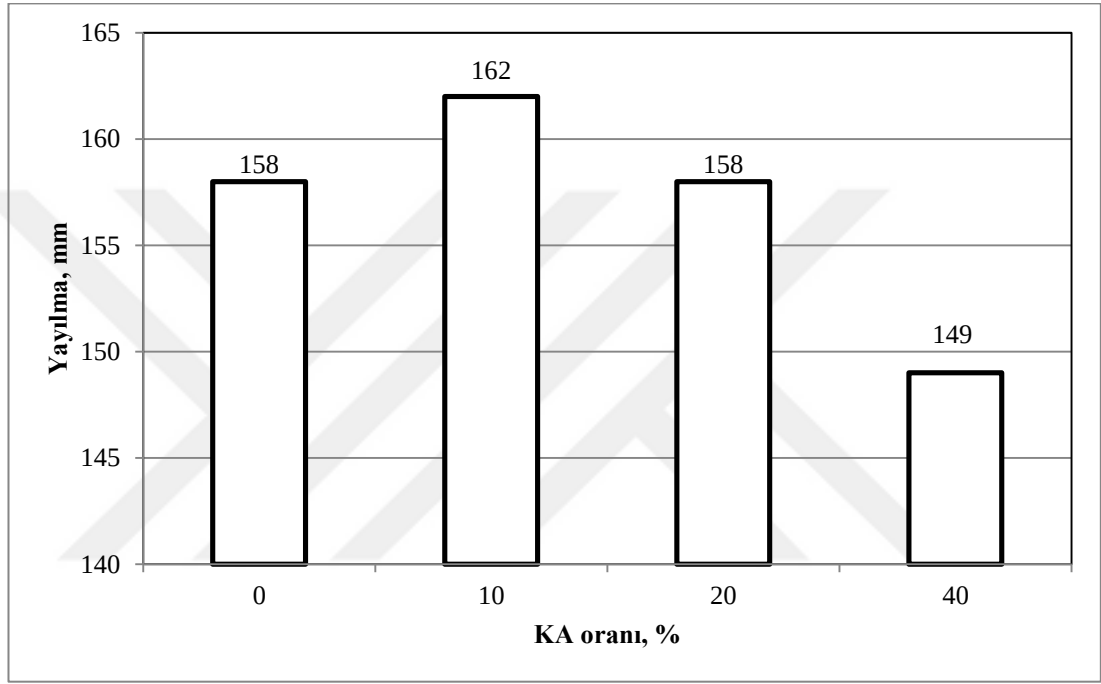
Tez çalışmasının bu bölümünde, 800 °C’de kalsine edilen KA belirli oranlarda (%0, %10, %20 ve %40) yüksek fırın cürufu yerine ikame edilerek alkalilerle aktivasyon yöntemiyle çeşitli harç karışımları hazırlanmıştır. Hazırlanan harç karışımları Tablo 5.7’de verilmiştir. Harç karışımlarının yayılma çapları, basınç dayanımı ve kuruma büzülmesi değerleri belirlenmiştir.

Tablo 5.7 Hazırlanan harç karışımlarının dizaynları

Karışım No	Su/Bağlayıcı	KA %	YFC %	Na ₂ O %	Ms (SiO ₂ /Na ₂ O)	Kür Tipi
1	0,40	0	100	6	1,2	Buhar+Nem
2	0,40	10	90	6	1,2	Buhar+Nem
3	0,40	20	80	6	1,2	Buhar+Nem
4	0,40	40	60	6	1,2	Buhar+Nem

5.4.1 Yayılma Değerleri

Şekil 5.27’de alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA karışımlarının yayılma değerleri verilmiştir. Şekil 5.27’de görüldüğü gibi %100 YFC içeren harç karışımının yayılma değeri 158 mm’dir. Karışım içerisindeki KA oranının %10’a çıkması ile işlenebilirlik olumlu yönde etkilenmişken, %40 ikame oranında işlenebilirlik bir miktar azalmıştır.



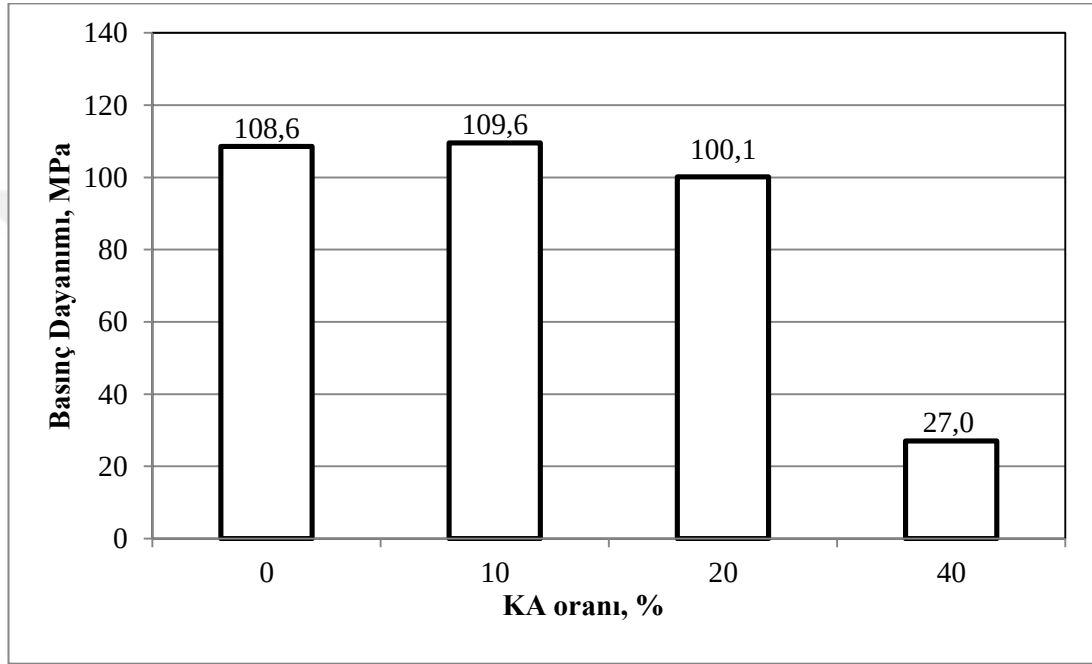
Şekil 5.27 Alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının yayılma değerleri

5.4.2 Basınç Dayanımı

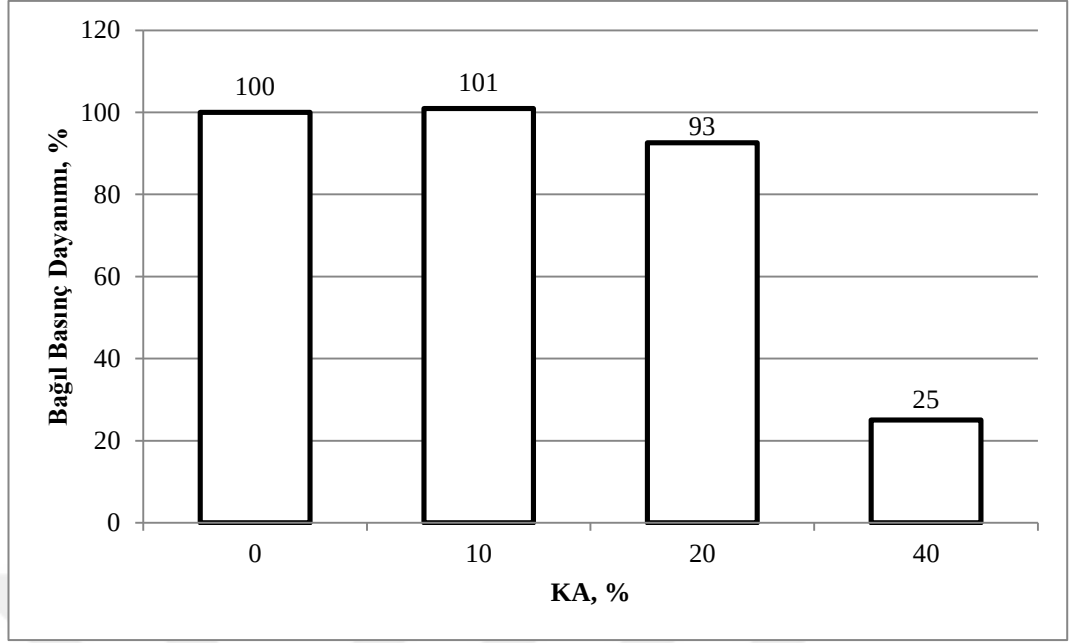
Alkalilerle aktive edilen YFC harç karışımlarına yüksek sıcaklıklarda kür işleminin uygulanması ile yüksek mekanik dayanımlar ve üstün kalıcılık özelliklerine sahip yapı malzemeleri üretilebilmektedir. Bu durum, YFC’nin kimyasal kompozisyonundan ve büyük oranda amorf olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple alkalilerle aktive edilen sistemler içerisinde en çok tercih edilen bağlayıcı malzemelerden biridir.

Şekil 5.28’de buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilen YFC/KA harç karışımının basınç dayanımı değerleri, Şekil 5.29’da ise bağıl basınç dayanımları

verilmiştir. Şekil 5.28’de görüldüğü gibi, %100 YFC içeren harç karışımının basınç dayanımı 108,6 MPa’dır. %10 KA ikamesi ile dayanımda önemli bir değişim olmazken, %20 ikame oranında basınç dayanımı %7 oranında azalmıştır. Bununla birlikte, %40 KA ilavesi buhar kürü uygulanan harç karışımlarının basınç dayanımını önemli ölçüde olumsuz yönde etkilemiş ve dayanımda %75 oranında bir azalma meydana gelmiştir.

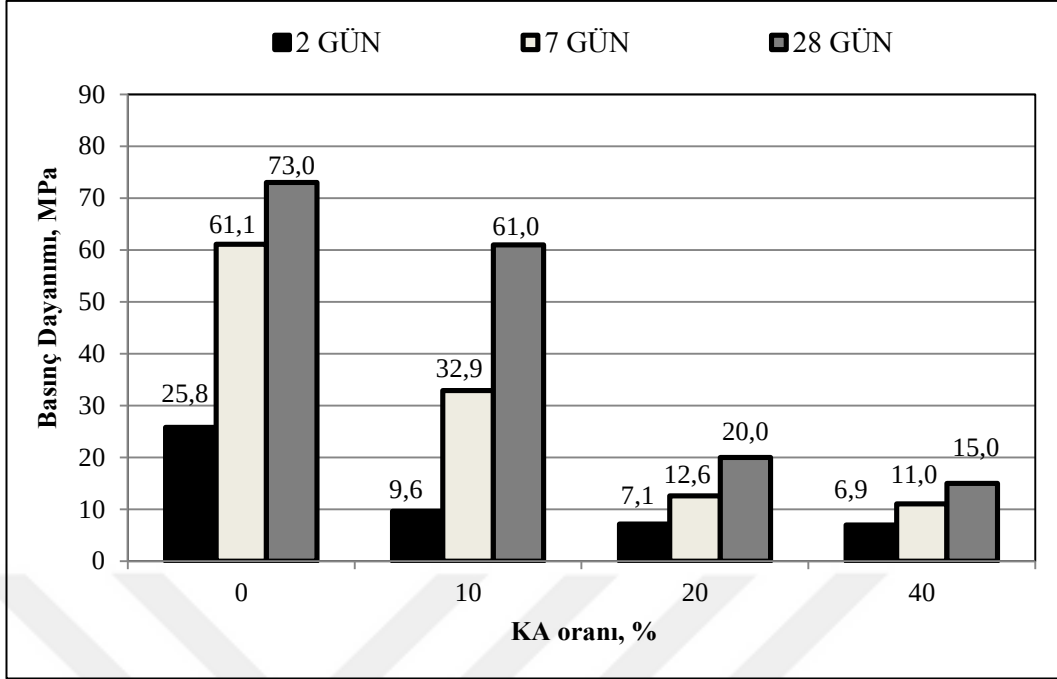


Şekil 5.28 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri



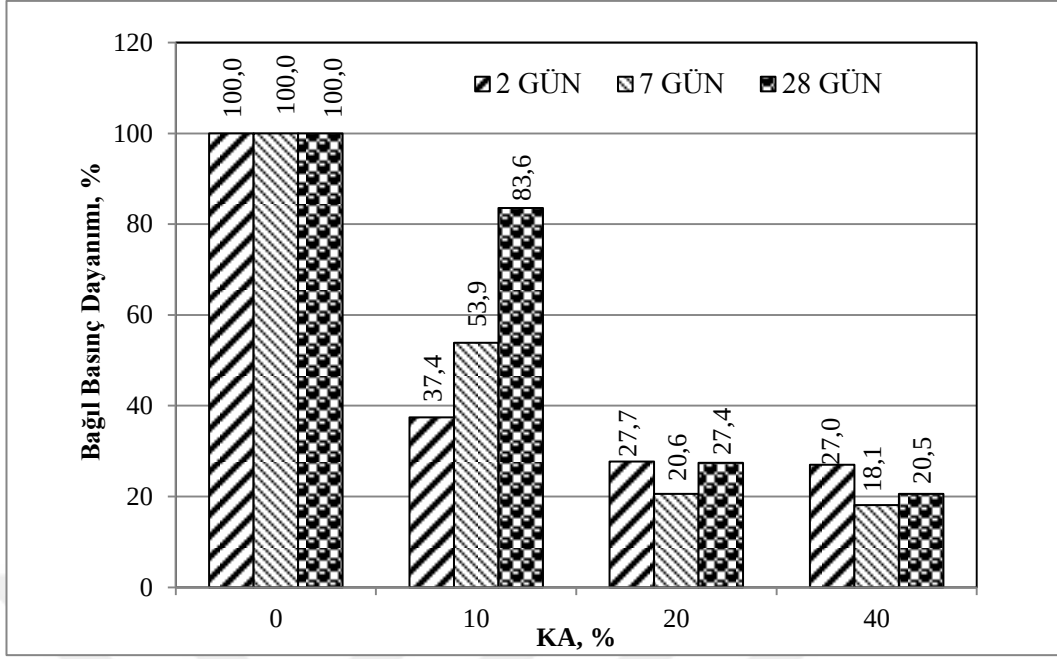
Şekil 5.29 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının bağli basınç dayanımı değeri

Nem kürü uygulanan harç karışımlarının 2, 7 ve 28. günde ki basınç dayanımları Şekil 5.30'da verilmiştir. Şekil 5.30'dan görüldüğü gibi, tüm yaşlarda %100 YFC içeren harç karışımlarının basınç dayanımları, KA ikame eden harç karışımlarının basınç dayanımlarından daha yüksektir. KA ikamesinin artması ile basınç dayanımlarında ciddi düşüşler meydana gelmiştir.



Şekil 5.30 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının basınç dayanımı değerleri

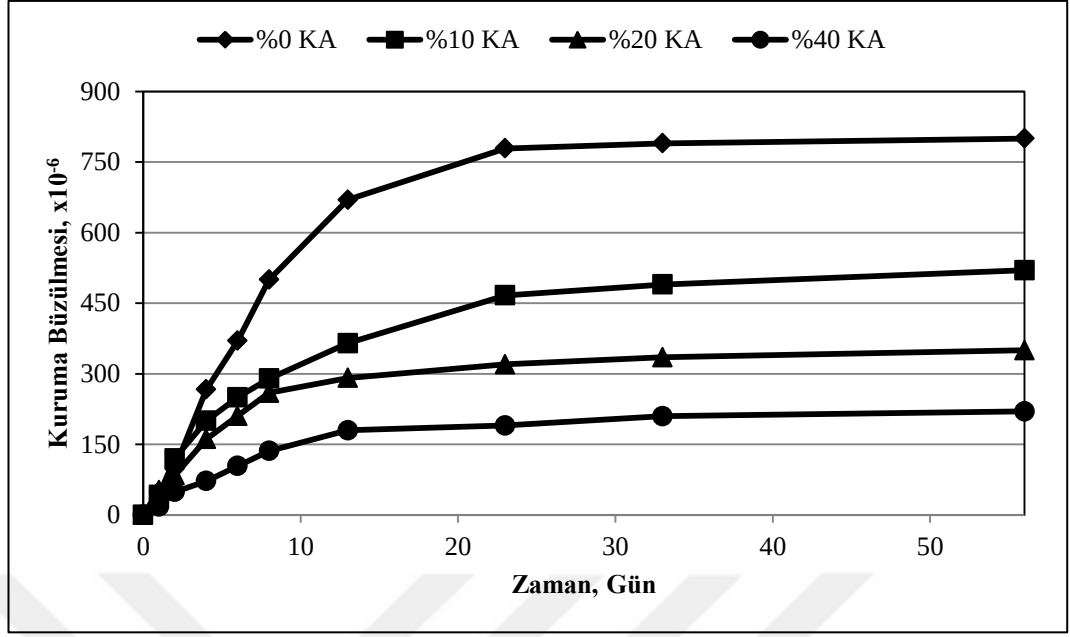
Şekil 5.31’de nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının bağıl basınç dayanımı değerleri verilmiştir. Şekil 5.31’den görüldüğü gibi, 2 günlük numuneler üzerinde yapılan test sonuçlarına göre; %10 KA içeren karışımın basınç dayanımı, %100 YFC içeren karışımın basınç dayanımının %37’si kadardır. Bu oran 7 ve 28. günlerde sırasıyla %54 ve %84’tür. Basınç dayanımı sonuçlarından da anlaşılabileceği gibi, %10 KA içeren harç karışımının basınç dayanımı ilerleyen yaşlarda %100 YFC içeren harç karışımının basınç dayanımına yaklaşmıştır. Bir başka deyişle, %10 KA içeren harç karışımının basınç dayanımı gelişim hızı, %100 YFC karışımına kıyasla daha fazladır. Diğer ikame oranlarında (%20 ve %40 KA) tüm yaşlardaki basınç dayanımı değerleri, %100 YFC karışımına kıyasla önemli ölçüde düşük seviyelerde (%18-28) kalmıştır.



Şekil 5.31 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının bağıl basınç dayanımı değerleri

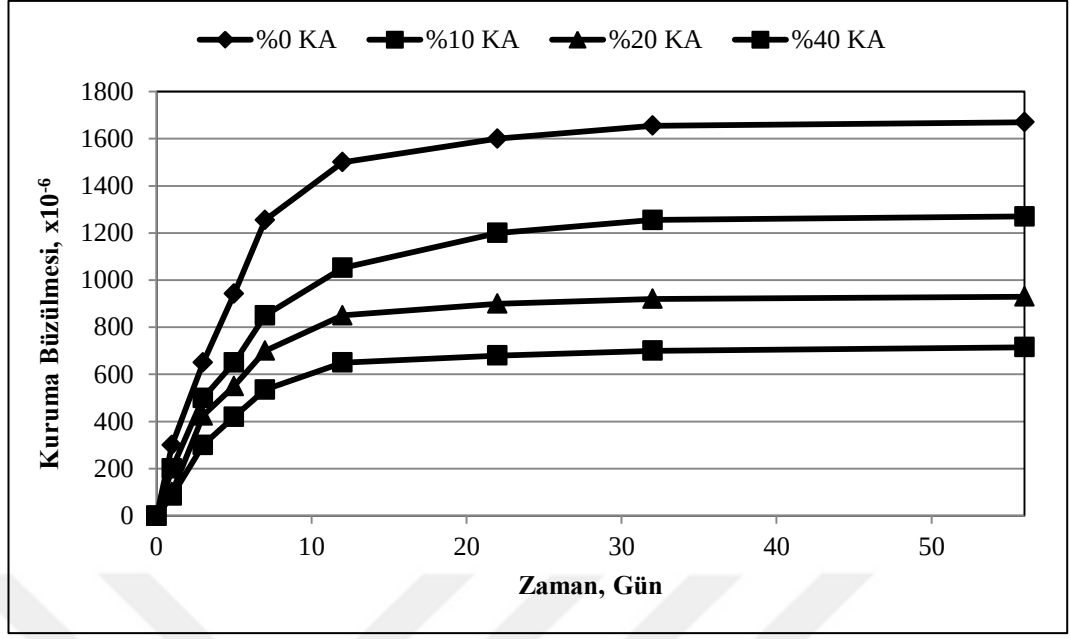
5.4.3 Kuruma Büzülmesi

Şekil 5.32’de buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarında zamana bağlı olarak kuruma büzülmesi davranışı verilmiştir. Görüldüğü gibi, harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri 20. günden itibaren çok fazla değişiklik göstermemiştir. KA oranı arttıkça, harçların kuruma büzülmesi değerleri azalmıştır. %100 YFC içeren harç karışımının 56.gündeki kuruma büzülmesi değeri yaklaşık %0,08 değerinde iken, %10, %20 ve %40 KA içeren karışımların kuruma büzülmesi değerleri sırasıyla, %0,052, %0,035 ve %0,022 olarak bulunmuştur. Kolemanit zenginleştirme atığı killi malzemenin (KA) YFC yerine %20’ye kadar ikamesi ile dayanımda önemli bir azalma meydana gelmediği göz önüne alınırsa, YFC harçlarının kuruma büzülmesini azaltmak bakımından KA ikamesi iyi bir alternatif olabileceği görülmüştür.



Şekil 5.32 Buhar kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri

Şekil 5.33'te nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri verilmiştir. Buhar kürüne benzer olarak, KA ikame oranı arttıkça harçların kuruma büzülmesi değerlerinde önemli derecede azalma meydana gelmiştir. %100 YFC içeren harç karışımının 56. gündeki kuruma büzülmesi değeri yaklaşık %0,160 değerinde iken %10, %20 ve %40 KA içeren harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri sırasıyla %0,127, %0,093 ve %0,071 olarak bulunmuştur. Beklendiği gibi, buhar kürü uygulanan harçların kuruma büzülmesi, nem kürü uygulanan harç karışımlarından daha düşüktür.



Şekil 5.33 Nem kürü uygulanan alkalilerle aktive edilmiş YFC/KA harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri

BÖLÜM ALTI

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar üç aşamadan oluşmuştur. Birinci aşamada, KA'nın farklı kalsinasyon sıcaklıklarının, hazırlanan harç karışımlarının basınç dayanımları üzerindeki etkisi araştırılmış ve en yüksek basınç dayanımının elde edildiği kalsinasyon sıcaklığı belirlenmiştir. İkinci aşamada, birinci aşamada belirlenen kalsinasyon sıcaklığında kalsine edilen KA ile 14 farklı harç karışımı hazırlanmış ve farklı kür koşulları altında aktivatör tipi ve dozajının harç karışımlarının bazı mühendislik özellikleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üçüncü aşamada, KA'nın YFC yerine belirli oranlarda kullanılması ile hazırlanan harç karışımlarının farklı kür koşulları altında basınç dayanımları ve kuruma büzülmesi davranışı belirlenmiştir. Bu tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalardan aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- ✓ Kolemanit zenginleştirme atığı killi malzemenin (KA) alkalilerle aktivasyonu sonucu bağlayıcı özellik kazanabilmesi için en az 700 °C sıcaklıkta iki saat süreyle kalsine edilmesi gerekmektedir. En yüksek basınç dayanımı değeri ise 800 °C sıcaklıkta kalsinasyonla elde edilmiştir.
- ✓ ATR-FTIR ve XRD analizleri, kalsinasyon işlemi ile KA'nın yapısında önemli yapısal değişiklikler olduğunu göstermiştir. Kolemanit 600 °C'de amorf B₂O₃ ve CaO olarak ayrılmıştır. Daha yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında (700 ve 800 °C) KA'nın kafes yapısı içerisindeki yapısal bozulmalar önemli ölçüde artmış ve kil minerallerinin dehidroksilasyonu tamamlanmıştır. İllit ve montmorillonit mineralleri 800 °C'de tamamen yok olmuştur.
- ✓ 700 °C ve 800 °C kalsinasyon sıcaklıklarında yeniden kristalizasyon reaksiyonları sonucunda kalsiyum ve magnezyum borat kristalleri oluşmuştur. SEM incelemeleri, iğnemsî yapıdaki bu kristallerin geometrik

özellikleri sayesinde matris fazını güçlendirdiğini, mekanik özelliklere katkı sağladığını göstermiştir.

- ✓ KA'nın aktivasyonunda sodyum hidroksit çözeltisi, sodyum silikat çözeltisi kadar etkili değildir. Bu davranış nem küründe daha belirgin olmuştur. Kalsine KA'nın alkali aktivasyonu ile Portland çimentosuna benzer özelliklerde bir bağlayıcı üretilebilmesi için, en az KA kütlesinin %6'sı oranında Na_2O içeren ve silikat modülü (M_s) 1,2 olan sodyum silikat esaslı aktivatör çözeltisi ile aktive edilmesi gerektiği görülmüştür. Buhar kürü (12 saat süreyle 100 °C) uygulanarak 37,6 MPa, 28 gün 20 °C sıcaklıkta nem kürü uygulanarak ise 39,5 MPa basınç dayanımına sahip ve %6 Na_2O ($M_s=1,8$) aktivatörü ile aktive edilen harç karışımları üretilebilmiştir. Nem kürü uygulanması halinde alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının basınç dayanımları tüm yaşlarda (2, 7 ve 28. gün) referans harç karışımından daha düşük olmasına rağmen, sodyum silikat çözeltisi ile aktive edilen harç karışımlarının dayanım kazanma hızının referans harç karışımına kıyasla daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.
- ✓ Sodyum silikat esaslı aktivatörle aktive edilen KA'nın ana hidratasyon ürünü C-N-A-S-H jeli olarak tanımlanmıştır.
- ✓ KA'nın kütlege %6'sı oranında Na_2O içeren ve silikat modülü 1,2 ve 1,8 olan aktivatör çözeltileri ile aktive edilmiş harç karışımlarının kapiler su emme ve toplam su emme değerlerinin buhar küründe referans harç karışımından daha düşük, nem küründe ise referans harç karışımına benzer olduğu görülmüştür.
- ✓ Alkalilerle aktive edilmiş ve buhar kürüne maruz bırakılmış harç karışımlarının aktivatör tipi ve dozajından bağımsız olarak referans harç karışımından daha düşük oranda kuruma büzülmesi göstermiştir. Nem kürü uygulanmış alkalilerle aktive edilen harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri ise, referans harç karışımından bir miktar daha yüksektir. Her iki kür durumunda da, sodyum silikat çözeltileri ile aktive edilen harç karışımları, sodyum hidroksit ile aktive

edilen harç karışımlarına göre daha düşük oranda kuruma büzülmesi göstermiştir.

- ✓ Yüksek fırın cürufu yerine %10 oranında KA ikamesi halinde buhar kürü koşulları altında basınç dayanımı az da olsa artarken, diğer ikame oranlarında basınç dayanımları azalmıştır. Nem küründe ise tüm ikame oranlarında (%10, %20 ve %40) basınç dayanımı azalmıştır. Bununla birlikte, buhar küründe %20'ye kadar, nem küründe ise en fazla %10'a kadar YFC yerine KA ikamesi halinde dayanımdaki azalmalar oldukça düşük mertebelerdedir. Daha yüksek ikame oranlarında ise dayanım kayıpları %75-80 seviyelerine ulaşmıştır.
- ✓ Buhar ve nem kürü uygulanmış harç karışımlarının kuruma büzülmesi değerleri, KA ikame oranının artması ile önemli ölçüde azalmıştır. Buhar küründe YFC yerine %20 KA ikamesiyle kuruma büzülmesi yaklaşık %55 oranında, nem küründe ise %10 KA ikamesiyle kuruma büzülmesi yaklaşık %25 oranında azalmıştır. Buhar küründe %20'ye, nem küründe ise %10'a kadar KA ikamesi ile basınç dayanımlarında önemli bir azalma olmadığı göz önüne alınırsa, YFC yerine belirli oranda KA ikamesinin alkalilerle aktive edilen YFC bağlayıcılarının yüksek kuruma büzülmesinin azaltılmasında iyi bir alternatif olabileceği ortaya çıkarılmıştır.
- ✓ Sonuç olarak KA'nın alkalilerle aktivasyon sistemleri içerisinde, uygun sıcaklıkta kalsine edildikten sonra ve uygun bir aktivatör çözeltisi ile aktive edilmesi halinde kullanılabileceği görülmüştür.
- ✓ Bundan sonra yapılacak çalışmalarda;
 - Nem kürü yapılması halinde uzun dönemli mekanik özelliklerin,
 - Üretilen bağlayıcı maddenin durabilite özelliklerinin ve donatı ile uyumunun,

- Kolemanit zenginleştirme atıklarının aktivasyonunda atık maddenin inceliği, aktivatör çözeltisinin türü, buhar kürü sıcaklığı ve süresi gibi çeşitli faktörlerin etkilerinin araştırılması önerilebilir.



KAYNAKLAR

- Abalı, Y., Yurdusev, M. A., Zeybek, M. S., ve Kumanlıoğlu, A. A. (2007). Using phosphogypsum and boron concentrator wastes in light brick production. *Construction and Building Materials*, 21(1), 52-56.
- Akpınar, S., Evcin, A., ve Özdemir, Y. (2017). Effect of calcined colemanite additions on properties of hard porcelain body. *Ceramics International*, 43(11), 8364-8371.
- Al Saadi, T. H. A., Badanoiu, A. I., Nicoara, A. I., Stoleriu, S., ve Voicu, G. (2017). Synthesis and properties of alkali activated borosilicate inorganic polymers based on waste glass. *Construction and Building Materials*, 136, 298-306.
- Alujas, A., Fernandez, R., Quintana, R., Scrivener, K. L., ve Martirena, F. (2015). Pozzolanic reactivity of low grade kaolinitic clays: Influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration. *Applied Clay Science*, 108, 94-101.
- Alver, B.E., Dikmen, G., ve Alver, Ö. (2016). Investigation of the influence of heat treatment on the structural properties of illite-rich clay mineral using FT-IR, ²⁹Si MAS NMR, TG and DTA methods. *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A-Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 17(5), 823-829.
- ASTM C1403 (2015). Standard test method for rate of water absorption of masonry mortars. *Annual Book of ASTM Standards, USA*.
- ASTM C230/C230M (2014). Standard specification for flow table for use in tests of hydraulic cement. *Annual Book of ASTM Standards, USA*.
- ASTM C348 (2014). Standard test method for flexural strength of hydraulic-cement mortars. *Annual Book of ASTM Standards, USA*.

- ASTM C349 (2014). Standard test method for compressive strength of hydraulic-cement mortars (using portions of prisms broken in flexure). *Annual Book of ASTM Standards, USA*.
- ASTM C596 (2017). Standard test method for drying shrinkage of mortar containing hydraulic cement. *Annual Book of ASTM Standards, USA*.
- ASTM C642 (2013). Standard test method for density, absorption, and voids in hardened concrete. *Annual Book of ASTM Standards, USA*.
- Aydın, S., ve Baradan, B. (2014). Effect of activator type and content on properties of alkali-activated slag mortars. *Composites Part B: Engineering*, 57, 166-172.
- Bagheri, A., Nazari, A., Sanjayan, J. G., ve Rajeev, P. (2017). Alkali activated materials vs geopolymers: Role of boron as an eco-friendly replacement. *Construction and Building Materials*, 146, 297-302.
- Bahl, Dharm Paul (1957). *Mineralogy and physical properties of some Tasmanian cainozoic clays*. Yüksek Lisans Tezi, University of Tasmania, Avustralya
- Bakharev, T. (2005). Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1224-1232.
- Bentli, T., Özdemir, O., Çelik, M.S., ve Ediz, N. (2002). Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri. *The First International Boron Symposium, Kütahya*, 250-258.
- Bernal, S. A. (2015). Effect of the activator dose on the compressive strength and accelerated carbonation resistance of alkali silicate-activated slag/metakaolin blended materials. *Construction and Building Materials*, 98, 217-226.

- Bernal, S. A., de Gutierrez, R. M., Provis, J. L., ve Rose, V. (2010). Effect of silicate modulus and metakaolin incorporation on the carbonation of alkali silicate-activated slags. *Cement and Concrete Research*, 40(6), 898-907.
- Bernal, S. A., Provis, J. L., Rose, V., ve Gutiérrez, R. M. (2013). High-resolution X-ray diffraction and fluorescence microscopy Characterization of alkali-activated slag-metakaolin binders. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(6), 1951-1957.
- Borges, P. H., Banthia, N., Alcamand, H. A., Vasconcelos, W. L., ve Nunes, E. H. (2016). Performance of blended metakaolin/blastfurnace slag alkali-activated mortars. *Cement and Concrete Composites*, 71, 42-52.
- Bradley, W.F. (1944). Diagnostic criteria for clay minerals. *Am. Mineral.*, 30, 704-713
- Brindley, G. W. ve Udagawa, S. (1960). High-temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties: I, Kaolinite-mica-quartz mixtures with 25 weight% quartz. *Journal of the American Ceramic Society*, 43(2), 59-65.
- Buchwald, A., Hohmann, M., Posern, K., ve Brendler, E. (2009). The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied Clay Science*, 46(3), 300-304.
- Budak, A., ve Gönen, M. (2014). Extraction of boric acid from colemanite mineral by supercritical carbon dioxide. *Journal of Supercritical Fluids*, 92, 183-189.
- Burciaga-Díaz, O., Escalante-García, J. I., Arellano-Aguilar, R., ve Gorokhovskiy, A. (2010). Statistical analysis of strength development as a function of various parameters on activated metakaolin/slag cements. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(2), 541-547.

- Can, M.F., Helvacı, A., Yazıcı, Z.O., Akpınar, S., Özdemir, Y. (2016). Microwave assisted calcination of colemanite powders, *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering*, 2, 1-5.
- Castro, J., Bentz, D., ve Weiss, J. (2011). Effect of sample conditioning on the water absorption of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 33(8), 805-813.
- Cheng, H., Lin, K. L., Cui, R., Hwang, C. L., Chang, Y. M., ve Cheng, T. W. (2015). The effects of $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst-metakaolin based geopolymers. *Construction and Building Materials*, 95, 710-720.
- Creutz, E., ve Downes, K., (1949). Magnetite concrete for radiation shielding. *Journal of Applied Physics*, 20(12), 1236-1240.
- Criado, M., Fernández-Jiménez, A., De La Torre, A. G., Aranda, M. A. G., ve Palomo, A. (2007). An XRD study of the effect of the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio on the alkali activation of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 37(5), 671-679.
- Criado, M., Palomo, A., ve Fernández-Jiménez, A. (2005). Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products. *Fuel*, 84(16), 2048-2054.
- Davidovits, J. (1982). Mineral polymers and methods of making them. U.S: Patent No. 4,349,386. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Davidovits, J. (1994). Properties of geopolymer cements. In *First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev, 131-149.
- Dembovska, L., Bajare, D., Ducman, V., Korat, L., ve Bumanis, G. (2017). The use of different by-products in the production of lightweight alkali activated building materials. *Construction and Building Materials*, 135, 315-322.

Demircioğlu, A. (1973). Türkiye'deki Bor Minerallerinden Hidroborasit. *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, 80(80).

Derrick, M., Stulik, D., ve Landry, J. (2015). *Infrared spectroscopy in conservation science*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute.

Duan, P., Yan, C., Zhou, W., Luo, W., ve Shen, C. (2015). An investigation of the microstructure and durability of a fluidized bed fly ash-metakaolin geopolymer after heat and acid exposure. *Materials and Design*, 74, 125-137

Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J. L., Lukey, G. C., Palomo, A., ve van Deventer, J. S. (2007). Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*, 42(9), 2917-2933.

Duxson, P.ve Provis, J. L. (2008). Designing precursors for geopolymer cements. *Journal of the American Ceramic Society*, 91(12), 3864-3869.

Džunuzović, N., Komljenović, M., Nikolić, V., ve Ivanović, T. (2017). External sulfate attack on alkali-activated fly ash-blast furnace slag composite. *Construction and Building Materials*, 157, 737-747.

Elimbi, A., Tchakoute, H. K., ve Njopwouo, D. (2011). Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, 25(6), 2805-2812.

Essaidi, N., Samet, B., Baklouti, S., ve Rossignol, S. (2014). Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures. *Applied Clay Science*, 88-89, 221-227.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (2016). *Bor Sektör Raporu, Türkiye*.

- Fernandez, R., Martirena, F., ve Scrivener, K. L. (2011). The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. *Cement and Concrete Research*, 41(1), 113-122.
- Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., Sobrados, I., ve Sanz, J. (2006). The role played by the reactive alümina content in the alkaline activation of fly ashes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91(1-3), 111-119.
- Fernández-Jiménez, A., Puertas, F., Sobrados, I., ve Sanz, J. (2003). Structure of calcium silicate hydrates formed in alkaline-activated slag: Influence of the type of alkaline activator. *Journal of the American Ceramic Society*, 86(8), 1389-1394.
- Fernández-Jiménez, A., ve Palomo, A. (2003). Characterisation of fly ashes: Potential reactivity as alkaline cements. *Fuel*, 82(18), 2259-2265.
- Forss, B. (1983b). Experiences from the use of F-cement-a binder based on alkali-activated blastfurnace slag. *Alkalies in Concrete, Danish Concrete Association, Copenhagen, Denmark*, 101-104.
- Forss, B. (1983a). F-Cement, a new low-porosity slag cement. *Silicates Industriels*, 3, 79-82.
- Frost, R. L., Scholz, R., Ruan, X., ve Lima, R. M. F. (2016). Thermal analysis and infrared emission spectroscopy of the borate mineral colemanite ($\text{CaB}_3\text{O}_4(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 124(1), 131-135.
- García-Lodeiro, I., Fernández-Jiménez, A., Blanco, M. T., ve Palomo, A. (2008). FTIR study of the sol-gel synthesis of cementitious gels: C-S-H and N-A-S-H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 45(1), 63-72.

- Garcia-Lodeiro, I., Palomo, A., Fernández-Jiménez, A., ve Macphee, D. E. (2011). Compatibility studies between NASH and CASH gels. Study in the ternary diagram $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 41(9), 923-931.
- Garrett, D. E. (1998). *Borates: Handbook of deposits, processing, properties, and use*, California: Academic Press.
- Glasser, F. P. (1990). Cements from micro to macrostructures. *Br. Ceram. Trans. J.*, 89(6), 195-202.
- Glukhovsky, V. D. (1959). *Soil silicates*, Kiev: Gostroiizdat Publish.
- Glukhovsky, V. D. (1967). *Soil silicate articles and structures*. Kiev: Budivel'nyk Publish.
- Glukhovsky, V. D. (1994). Ancient, modern and future concretes. *In Proceedings of the First International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Kiev 1-9.
- Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G., ve Winnefeld, F. (2011). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag-Part I: Effect of MgO. *Cement and Concrete Research*, 41(9), 955-963.
- Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G., ve Winnefeld, F. (2012). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag-Part II: Effect of Al_2O_3 . *Cement and Concrete Research*, 42(1), 74-83.
- Hajimohammadi, A., Provis, J. L., ve Van Deventer, J. S. J. (2008). One-part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47(23), 9396-9405.

- He, C., Makovicky, E., ve Øsbæck, B. (1995). Thermal stability and pozzolanic activity of calcined illite. *Applied Clay Science*, 9(5), 337-354.
- He, C., Makovicky, E., ve Osbæck, B. (1996). Thermal treatment and pozzolanic activity of Na-and Ca-montmorillonite. *Applied Clay Science*, 10(5), 351-368.
- Heikal, M., Nassar, M. Y., El-Sayed, G., ve Ibrahim, S. M. (2014). Physico-chemical, mechanical, microstructure and durability characteristics of alkali activated Egyptian slag. *Construction and Building Materials*, 69, 60-72.
- Helvacı, C. ve Palmer, M. R. (2017). Origin and Distribution of Evaporite borates: The primary economic sources of boron. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, 13(4), 249-254.
- Hollanders, S., Adriaens, R., Skibsted, J., Cizer, Ö., ve Elsen, J. (2016). Pozzolanic reactivity of pure calcined clays. *Applied Clay Science*, 132, 552-560.
- Hu, N., Bernsmeier, D., Grathoff, G. H., ve Warr, L. N. (2017). The influence of alkali activator type, curing temperature and gibbsite on the geopolymerization of an interstratified illite-smectite rich clay from Friedland. *Applied Clay Science*, 135, 386-393.
- Jiang, T., Li, G., Qiu, G., Fan, X., ve Huang, Z. (2008). Thermal activation and alkali dissolution of silicon from illite. *Applied Clay Science*, 40(1-4), 81-89.
- Jiménez, A. M. F. (2000). *Cementos de escorias activadas alcalinamente influencia de las variables y modelización del proceso*. Doktora Tezi, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid.
- Kavas, T. (2006). Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick. *Building and Environment*, 41(12), 1779-1783.

- Keshavarz, M., Ebadzadeh, T., ve Banijamali, S. (2017). Preparation of forsterite/MBS ($\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) glass-ceramic composites via conventional and microwave assisted sintering routes for LTCC application. *Ceramics International*, 43(12), 9259-9266.
- Kıpçak, İ. ve Özdemir, M. (2012). Recovery of boron from the clay waste of boron industry by leaching. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 10(1).
- Kim, B. J., Yi, C., ve Kang, K. I. (2015). Microwave curing of alkali-activated binder using hwangtoh without calcination. *Construction and Building Materials*, 98, 465-475.
- Koumpouri, D. ve Angelopoulos, G. N. (2016). Effect of boron waste and boric acid addition on the production of low energy belite cement. *Cement and Concrete Composites*, 68, 1-8.
- Krivenko, P. V. (1994a). Influence of physico-chemical aspects of early history of a slag alkaline cement stone on stability of its properties. *1st International Conference on Reinforced Concrete Materials in Hot Climates, Dubai*.
- Krivenko, P. V. (1994b). Alkaline cements. *In Proceedings of the 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes, Kiev*, 11-129
- Kühl, H. (1908). Slag cement and process of making the same. U.S: Patent No. 900,939. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- LaRosa, J. L., Kwan, S., ve Grutzeck, M. W. (1992). Zeolite formation in class F fly ash blended cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(6), 1574-1580.

- Lee, N. K., ve Lee, H. K. (2015). Reactivity and reaction products of alkali-activated, fly ash/slag paste. *Construction and Building Materials*, 81, 303-312.
- Lee, S.Y., Daugherty, A.M. ve Broton, D.J. (2013). Assessing Aggregates for Radiation-Shielding Concrete. *Concrete International (ACI)*, 35(5), 31-38.
- Lemougna, P. N., Wang, K. T., Tang, Q., ve Cui, X. M. (2017). Synthesis and characterization of low temperature (<800 °C) ceramics from red mud geopolymer precursor. *Construction and Building Materials*, 131, 564-573.
- Li, C., Sun, H., ve Li, L. (2010). A review: The comparison between alkali-activated slag (Si+ Ca) and metakaolin (Si+ Al) cements. *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1341-1349.
- Li, D., Xu, Z., Luo, Z., Pan, Z., ve Cheng, L. (2002). The activation and hydration of glassy cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 32(7), 1145-1152.
- Li, G., Zeng, J., Luo, J., Liu, M., Jiang, T., ve Qiu, G. (2014). Thermal transformation of pyrophyllite and alkali dissolution behavior of silicon. *Applied Clay Science*, 99, 282-288.
- Lin, F. H., Lee, Y. H., Jian, C. H., Wong, J. M., Shieh, M. J., ve Wang, C. Y. (2002). A study of purified montmorillonite intercalated with 5-fluorouracil as drug carrier. *Biomaterials*, 23(9), 1981-1987.
- Lodeiro, I. G., Fernández-Jimenez, A., Palomo, A., ve Macphee, D. E. (2010). Effect on fresh CSH gels of the simultaneous addition of alkali and aluminium. *Cement and Concrete Research*, 40(1), 27-32.
- Lodeiro, I. G., Macphee, D. E., Palomo, A., ve Fernández-Jiménez, A. (2009). Effect of alkalis on fresh C-S-H gels. FTIR analysis. *Cement and Concrete Research*, 39(3), 147-153.

- Mindess, Sidney; Young, J. Francis; Darwin, D. (2003). *Concrete*. U.S.A: Prentice Hall, Pearson Education.
- Mobili, A., Giosuè, C., Belli, A., Bellezze, T., ve Tittarelli, F. (2016). Metakaolin and fly ash alkali-activated mortars compared with cementitious mortars at the same strength class. *Cement and Concrete Research*, 88, 198-210.
- Monnin, C. ve Dubois, M. (2005). Thermodynamics of the $\text{LiOH} + \text{H}_2\text{O}$ system. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50(4), 1109-1113.
- Mostafa, N. Y., El-Hemaly, S. A. S., Al-Wakeel, E. I., El-Korashy, S. A., ve Brown, P. W. (2001). Characterization and evaluation of the hydraulic activity of water-cooled slag and air-cooled slag. *Cement and Concrete Research*, 31(6), 899-904.
- Mutuk, T. ve Mesci, B. (2014). Analysis of mechanical properties of cement containing boron waste and rice husk ash using full factorial design. *Journal of Cleaner Production*, 69, 128-132.
- Nazari, A., Maghsoudpour, A., ve Sanjayan, J. G. (2014). Characteristics of boroaluminosilicate geopolymers. *Construction and Building Materials*, 70, 262-268.
- Neville, A. M. (1995). *Properties of Concrete*. New York: Longman
- Okoye, F. N., Durgaprasad, J., ve Singh, N. B. (2015). Mechanical properties of alkali activated flyash/kaolin based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 98, 685-691.
- Olgun, A., Kavas, T., Erdogan, Y., ve Once, G. (2007). Physico-chemical characteristics of chemically activated cement containing boron. *Building and Environment*, 42(6), 2384-2395.

- Ong, S., ve Diamond, S. (1994). Measurement of immediate ASR expansion of steam cured mortar bars. *Cement and Concrete Research*, 24(7), 1305-1310.
- Över Kaman, D., Koroğlu, L., Ayas, E., ve Güney, Y. (2017). The effect of heat-treated boron derivative waste at 600 °C on the mechanical and microstructural properties of cement mortar. *Construction and Building Materials*, 154, 743-751.
- Özdemir, M. ve Öztürk, N. U. (2003). Utilization of clay wastes containing boron as cement additives. *Cement and Concrete Research*, 33(10), 1659-1661.
- Pacheco-Torgal, F., Labrincha, J. A., Leonelli, C., Palomo, A., ve Chindapasirt, P. (2015). *Handbook of alkal-activated cements, mortars and concrete*, United Kingdom: Elsevier
- Pal, S. C., Mukherjee, A., ve Pathak, S. R. (2003). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and Concrete Research*, 33(9), 1481-1486.
- Palomo, A., Fernández-Jimenez, A., ve Kovalchuck, G. (2005). Some key factors affecting the alkali activation of fly ash. In *2nd International Symposium of Non - Traditional Cement and Concrete*, Çek Cumhuriyeti
- Panias, D., Giannopoulou, I. P., ve Perraki, T. (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 301(1-3), 246-254
- Phair, J. W., Van Deventer, J. S. J., ve Smith, J. D. (2000). Mechanism of polysialation in the incorporation of zirconia into fly ash-based geopolymers. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39(8), 2925-2934.

- Provis, J. L. ve Bernal, S. A. (2013). Binder chemistry-blended systems and intermediate Ca content. *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM*, 125.
- Provis, J. L. ve Van Deventer, J. S. J. (eds.) (2009). *Geopolymers: structures, processing, properties and industrial applications*. Cambridge: Elsevier.
- Provis, J.L. ve van Deventer, J. S. (2014). *Alkali Activated Materials: State-of-the-Art Report. RILEM TC 224-AAM*, 13, 125
- Puertas, F., Amat, T., Fernández-Jiménez, A., ve Vázquez, T. (2003). Mechanical and durable behaviour of alkaline cement mortars reinforced with polypropylene fibres. *Cement and Concrete Research*, 33(12), 2031-2036.
- Purdon, A.O (1940). The action of alkalis on blast-furnace slag. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59(9), 191-202.
- Qing-Hua, C., Tagnit-Hamou, A., ve Sarkar, S. L. (1991). Strength and microstructural properties of water glass activated slag. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 245.
- Rahier, H., Wullaert, B., ve Van Mele, B. (2000). Influence of the degree of dehydroxylation of kaolinite on the properties of aluminosilicate glasses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 62(2), 417.
- Ramachandran, V. S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J., ve Delgado, A. H. (2002). *Handbook of thermal analysis of construction materials*, New York: William Andrew Publishing.
- Rashad, A. M. (2015). Influence of different additives on the properties of sodium sulfate activated slag. *Construction and Building Materials*, 79, 379-389.

- Rashad, A. M., Hassan, A. A., ve Zeedan, S. R. (2016). An investigation on alkali-activated Egyptian metakaolin pastes blended with quartz powder subjected to elevated temperatures. *Applied Clay Science*, 132, 366-376.
- Ritz, M., Vaculikova, L., ve Plevova, E. (2011). Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identification of selected minerals. *Acta Geodyn. Geomater.*, 8(161), 47-58
- Samet, B., Chakchouk, A., Mnif, T., ve Tagnit-Hamou, A. (2007). Influence of mineralogy of Tunisian clays on pozzolanic activity-assessment by different methods. *Advances in Cement Research*, 19(2), 57-65.
- Sedmale, G., Randers, M., Rundans, M., ve Seglins, V. (2017). Application of differently treated illite and illite clay samples for the development of ceramics. *Applied Clay Science*, 146(January), 397-403.
- Selmani, S., Sdiri, A., Bouaziz, S., Joussein, E., ve Rossignol, S. (2017). Effects of metakaolin addition on geopolymer prepared from natural kaolinitic clay. *Applied Clay Science*, 146, 457-467.
- Sevim, U. K. (2011). Colemanite ore waste concrete with low shrinkage and high split tensile strength. *Materials and Structures*, 44(1), 187-193.
- Shi, C., Roy, D., ve Krivenko, P. (2006). *Alkali-activated cements and concretes*, Abingdon: Taylor & Francis.
- Slaty, F., Khoury, H., Wastiels, J., ve Rahier, H. (2013). Characterization of alkali activated kaolinitic clay. *Applied Clay Science*, 75, 120-125.
- Swamy, R. N. ve Bouikni, A. (1990). Some engineering properties of slag concrete as influenced by mix proportioning and curing. *Materials Journal*, 87(3), 210-220.

Şener, S., ve Özbayoğlu, G. (1995). Separation of ulexite from colemanite by calcination. *Minerals Engineering*, 8(6), 697-704.

Taylor H.F.W. (1990). *Cement Chemistry*, Londra: Academic Press

Taylor-Lange, S. C., Rajabali, F., Holsomback, N. A., Riding, K., ve Juenger, M. C. G. (2014). The effect of zinc oxide additions on the performance of calcined sodium montmorillonite and illite shale supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 53, 127-135.

TS EN 196-3 (2002). *Çimento deney metotları-Bölüm 3: Priz süresi ve hacim genleşme tayini*. Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

Tuyan, M. (2017). *Doğal ve atık malzemelerle geopolimer harç ve beton geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir.

Uslu, T. ve Arol, A. I. (2004). Use of boron waste as an additive in red bricks. *Waste Management*, 24(2), 217-220.

Wan, Q., Rao, F., Song, S., García, R. E., Estrella, R. M., Patino, C. L., ve Zhang, Y. (2017). Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios. *Cement and Concrete Composites*, 79, 45-52.

Wan, Q., Rao, F., ve Song, S. (2017). Reexamining calcination of kaolinite for the synthesis of metakaolin geopolymers-roles of dehydroxylation and recrystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 460, 74-80.

Yıldız, Ö. (2004). The effect of heat treatment on colemanite processing: A ceramics application. *Powder Technology*, 142(1), 7-12.

Yip, C. K., Lukey, G. C., ve Van Deventer, J. S. J. (2005). The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research*, 35(9), 1688-1697.

Zhang, H., Yu, J., ve Wu, S. (2012). Effect of montmorillonite organic modification on ultraviolet aging properties of SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 27(1), 553-559.

