

POLİTEKNİK DERGİSİ

JOURNAL of POLYTECHNIC

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE) URL: http://dergipark.org.tr/politeknik



Pirinç kabuğu külü esaslı SİC parçacıkların geopolimer kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanımı

The use of rice husk ash-based SİC particles as reinforcement in geopolymer composites

Yazarlar (Authors): Cengiz BAĞCI¹, Kubilay KARACİF², Bülent ALKAN³, Halil ARIK⁴

ORCID¹: 0000-0001-9931-0778 ORCID²: 0000-0001-7180-7897 ORCID³: 0000-0003-1048-7986 ORCID⁴: 0000-0001-6521-7399

<u>To cite to this article</u>: Bağcı C., Karacif K., Alkan B. ve Arık H., "Pirinç kabuğu külü esaslı SiC parçacıkların geopolimer kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanımı", *Journal of Polytechnic*, 26(4): 1485-1493, (2023).

<u>Bu makaleye şu şekilde atıfta bulunabilirsiniz</u>: Bağcı C., Karacif K., Alkan B. ve Arık H., "Pirinç kabuğu külü esaslı SiC parçacıkların geopolimer kompozitlerde takviye elemanı olarak kullanımı", *Politeknik Dergisi*, 26(4): 1485-1493, (2023).

Erişim linki (To link to this article): <u>http://dergipark.org.tr/politeknik/archive</u>

Pirinç Kabuğu Külü Esaslı SiC Parçacıkların Geopolimer Kompozitlerde Takviye Elemanı Olarak Kullanımı

The Use of Rice Husk Ash-Based SiC Particles as Reinforcement in Geopolymer Composites

Önemli noktalar (Highlights)

- Ceopolimer esaslı kompozit malzeme üretimi / Geopolymer based composite materials production
- Pirinç kabuğu esaslı SiC takviye kullanımı / Using of rice husk ash-based SiC particles
- SiC takviyenin yapısal ve mekanik özelliklere etkileri / Effects of SiC reinforcement on properties

Grafik Özet (Graphical Abstract)

Pirinç kabuğu esaslı takviye malzemesi kullanılarak geopolimer kompozit üretilmiştir. Makroyapı, mikroyapı, SEM, XRD ve mekanik özellik incelemesi yapılmıştır. SiC takviye oranının yapısal ve mekanik özelliklere etkileri araştırılmıştır. / Geopolymer composite reinforced rice husk ash-based SiC was produced. Macro and microstructure, SEM, XRD and mechanical properties were studied and the effects of SiC reinforcement were investigated on the structural and mechanical properties.



Şekil. Makroyapı görüntüsü, XRD analizleri / Figure. Macrostructure image, XRD analyzes

Amaç (Aim)

Pirinç kabuğu esaslı SiC takviye kullanılarak geopolimer kompozit üretilebilirliğini ve SiC oranının yapısal ve mekanik özelliklere etkilerini belirlemektir. / To determine the manufacturability of geopolymer composite using rice husk-based SiC reinforcement and effects of SiC ratio on the structural and mechanical properties of the geopolymer composite materials.

Tasarım ve Yöntem (Design & Methodology)

SiC eldesi için karbotermal indirgeme, karekterizasyonda optik mikroskop, SEM, XRD, eğme ve basma mekanik testleri kullanılmıştır. / Carbothermal reduction was used for SiC production. Optic microscope, SEM, XRD, bending and compression tests were used in characterization.

Özgünlük (Originality)

Bu çalışmanın özgünlüğü, atık bir malzeme olan pirinç kabuğunun, geopolimer esaslı kompozitlerde güçlendirici takviye malzemesi olarak kullanılmasıdır. / The originality of this study is the use of rice husk, a waste material, as a reinforcement material in geopolymer based composites.

Bulgular (Findings)

Pirinç kabuğu külü esaslı SiC takviyeli geopolimer kompozit malzemelerde homojen mikroyapı elde edilmiştir. SiC takviye oranındaki artış mekanik özellikleri etkilemiştir. / Homogeneous microstructure was obtained in the geopolymer composites reinforced rice husk ash-based SiC. The increase in the SiC reinforcement ratio in the geopolymer composite affected the mechanical properties of the composite material.

Sonuç (Conclusion)

Pirinç kabuğu esaslı homojen mikroyapılı geopolimer kompozit üretilebilmiştir. Artan SiC oranı ile eğme dayanımı artarken basma dayanımı azalmıştır. / Rice husk-based geopolymer composite with homogeneous microstructure was produced. With increasing SiC ratio, bending strength increased while compressive strength decreased.

Etik Standartların Beyanı (Declaration of Ethical Standards)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasal-özel bir izin gerektirmediğini beyan ederler. / The authors of this article declare that the materials and methods used in this study do not require ethical committee permission and/or legal-special permission.

Pirinç Kabuğu Külü Esaslı SiC Parçacıkların Geopolimer Kompozitlerde Takviye Elemanı Olarak Kullanımı

Araştırma Makalesi / Research Article

Cengiz BAĞCI^{1*}, Kubilay KARACİF², Bülent ALKAN³, Halil ARIK⁴

^{1, 2, 3}Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Hitit Üniversitesi, Türkiye
⁴Teknoloji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, Türkiye
(Geliş/Received : 14.06.2022 ; Kabul/Accepted : 15.09.2022 ; Erken Görünüm/Early View : 27.11.2022)

ÖZET

Bu çalışmada silika içeren doğal pirinç kabuğu atıklarından karbotermal indirgeme yöntemi ile silisyum karbür (SiC) parçacıklar sentezlenmiş ve sentez SiC parçacıklar ile geopolimer (GP) matris takviye edilerek GP kompozitler üretilip mikroyapısal ve mekanik özellikleri karakterize edilmiştir. Pirinç kabuğu 700 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiş ve pirinç kabuğu külü elde edilmiştir. Kül ile karbon karası C/SiO₂ molar oranı 4 olacak şekilde homojenize edilmiştir. Karbotermal indirgeme işlemleri atmosfer kontrollü tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Sonrasında, sentez SiC parçacıklar kullanılarak GP kompozitler üretilmiştir. Potasyum silikat çözeltisi ve metakaolinin mekanik karıştırıcıda karıştırılması ile elde edilen bulamaca sentez SiC parçacıklar ağırlıkça %5-15 oranında ilave edilerek karışım homojenize edilmiştir. Mekanik testler için ASTM C78/C78M-18 standardına göre eğme, ASTM C1424-10 standardına göre basma numuneleri hazırlanmış ve testleri gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak artan takviye miktarına bağlı eğme dayanımı artarken Weibull dağılımı geniş bir güvenirlik aralığı sergilemekte, basma dayanımı ise tersi durum gösterirken daha dar bir güvenirlik aralığı ortaya koymaktadır. Her iki durum değerlendirildiğinde %5-10 sentez SiC takviyesi çalışma penceresi olarak görülmektedir.

Anahtar Kelimeler: Pirinç kabuğu, SiC, geopolimer.

The Use of Rice Husk Ash-Based SiC Particles as Reinforcement in Geopolymer Composites

ABSTRACT

In this study, silicon carbide (SiC) particles were synthesized from natural rice husk wastes containing silica by carbothermal reduction method, and GP composites were produced by reinforcing the synthesis SiC particles with geopolymer (GP) matrix and their microstructural and mechanical properties were characterized. Rice husk was calcined at 700 °C for 2 hours and rice husk ash was obtained. It was homogenized for 10 minutes with a molar ratio of carbon black at C/SiO₂ of 4. Carbothermal reduction processes were carried out in an atmosphere-controlled tube furnace. After that GP composites were produced using synthesis SiC particles. Potassium silicate solution and metakaolin were mixed in a mechanical mixer. Synthesis SiC were added to the slurry prepared in this way at a rate of 5-15% by weight, and the mixture was homogenized. For mechanical tests, bending specimens according to ASTM C78/C78M-18 standard and compression specimens according to ASTM C1424-10 standard prepared and three-point bending and compression tests were performed. As a result, as the bending strength increases due to the increasing amount of reinforcement, the Weibull distribution exhibits a wide confidence interval, while the compressive strength shows a narrower confidence interval, while the opposite situation is observed. When both situations are assessed, 5-10% synthesis SiC supplementation is seen as the working window.

Key Words: Rice husk, SiC, geopolymer. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Geopolimerler, alkali ortamda (NaOH, KOH, CsOH=MOH), AlO₄⁻ ve SiO₄ tedrahedral birimler ile alüminyum ve silisyum kaynaklarından oluşan amorf yapılı inorganik malzemelerdir. Tipik kimyasal bileşimi M₂O•Al₂O₃•4SiO₂•11H₂O olan GP'ler, Na⁺, K⁺ veya Cs⁺ yük denge katyonları içeren amorf, çapraz bağlı, dayanıklı ve asit dirençli 3-boyutlu bir yapıdır [1-10]. Geopolimerleşme, alümina silikatın yüksek yakıcı ortamda çözünmesi, su yardımı ile taşınımı, çapraz bağlı üçboyutlu amorf bir yapı içerisinde çoklu yoğuşması aşamalarını içeren ekzotermik kimyasal işlemdir [5, 11]. Reaksiyon mekanizması, katı alümina silikat kaynağının sentetik alkali alümina silikatlara dönüşümü sırasında meydana gelen olayların ana hatlarıdır [5]. Katı alümina,

^{*}Sorumlu Yazar (Corresponding Author)

e-posta : cengizbagci@hitit.edu.tr

silikat kaynağının alkali bir hidroliz (su) ile çözünmesi, alüminat ve silikat türetilmesine neden olur. Alüminat ve silikat oluşumu, yüzeylerde katı parçacıkların çözünmesi nedeni ile geopolimerleşme mekanizmasının katı parçacıkların dönüşümünü temsil ettiği kabul edilir [12]. Yüksek pH ortamında amorf alümina silikatların çözünmesi hızlıdır ve bu hız, süper çözünmüş alümina silikat çözeltisi ve ağ örüntüsü şeklinde bir jelin oluşumu ile sonuçlanır [13].

Geopolimerler, portland çimentoya göre atmosfere daha az karbondioksit (%80) salmaları nedeniyle çevre dostu olmakla beraber hafif, dayanıklı (portland çimentonun yaklaşık 1.5-2 katı basma ve eğme dayanımı) ve kısa sürede üretim avantajlarına da sahiptirler [1, 3-7]. Geopolimerlerin uçucu kül [8], kömür cürufu [9], çeşitli killer ve tarımsal atıklar [10] gibi birçok ucuz hammaddeden sentezlenebilmeleri de ekonomik acıdan bir diğer önemli avantajıdır. GP'ler, göstermiş olduğu mükemmel fiziksel ve kimyasal özellikleriyle, az CO2 üreten çimento ve beton, ateşe dayanıklı kaplamalar, düşük seviye radyoaktif atık kapsülleme, gözenekli su arıtma filtreleri, korozyona dayanıklı kaplamalar, dahili piezoelektrik sensörler içeren "smart" kaplamalar, ahşap, çelik, diğer metallere kaplamalar, refrakter yapıştırıcılar, gözenekli yalıtkanlar ve refrakterler, izokimyasal seramiklere alternatif işlem yolları, diş seramikleri, yüksek sıcaklığa dayanıklı uçak pistleri, güneş paneli yerine) ve yangın altlıkları (Si panellerinde kullanılabilmektedir [2, 14]. GP'lerin seramik karakterli çapraz bağlı yapıda olması nedeni ile yapısal uygulamalardaki en önemli sınırlılığı olan düşük dayanım ve kırılganlıkları, bu malzemelerin parçacık, sürekli fiber, kısa fiber ile takviye edilerek kompozitlerinin üretilmeleri ile devam etmektedir [15].

Yüksek sertlikte kırılgan fiberlerin GP reçine içerisine doğrudan ilave edilip karıştırma sırasında kırılmaları sağlanarak kalıplama ve kurutma ile GP kompozit iyi üretilmiştir. Numuneler eğme deneylerinde sonuçlanmakla beraber, suyun uzaklaşması nedeni ile çatlamalar nispeten önlenebilmiştir [16-17]. Fiber miktarının optimizasyonu ile ilgili bir çalışmada [18], az fiber durumunda kompozitin dayanımı ciddi bir şekilde artmış ancak fiber oranı arttığında fiberlerin topaklanmasından dolayı numunede homojenizasyon problemi belirtilmistir. Yapıda hapsolmus hava kabarcıklarını azaltmak, böylece geopolimelesme reaksivonunu artırmak amacıvla üc farklı kurutma şartları denenerek, fiber katkısı ile GP kompozit üretilmiş, eğme dayanımlarında numuneler olumlu sonuçlar vermiş ancak TEM analizlerinde bir miktar su belirlenmiştir [19]. Arayüzey bağlanmasını geliştirmek üzere sürekli karbon fiber takviye edilen potasyum GP kompozite ısıl işlem uygulanarak, lösit takviyeli kompozite dönüştürülmüştür. Isıl işlem sıcaklığındaki artışla beraber ara yüzeyde reaksiyonların artması ile ara yüzey tabaka kalınlığının arttığı gözlenmiş ve özellikle 1400 °C'nin üzerinde bu reaksiyonlar β-SiC oluşmasına fırsat vermiştir [15, 20].

Silisyum karbür (SiC), alümina (Al₂O₃), bor (B), karbon (C) gibi takviye elemanları arasında kaplanmaksızın yüksek sıcaklık uygulamalarında kullanılabilirliği nedeni ile başta gelen bir yapısal seramiktir. Kovalent bağlı yapısı, hem oda hem de yüksek sıcaklıklarda yüksek mekanik dayanım, iyi ısıl iletkenlik, ısıl şok dayanımı, oksidasyon ve korozyona karşı mükemmel direnç, düşük ısıl genleşme katsayısı gibi bazı faydalı özellikler ile sonuçlanır. SiC'nin bu özellikleri ile kompozit malzemelerde ideal takviye elemanı olarak kullanılmaktadır [27-29].

Ticari SiC'nin GP'lerde takviye elemanı olarak kullanımı ilgili yakın geçmişteki çalışmalar aşağıda ile verilmektedir. İki çalışmada, sürekli ve kısa SiC fiberler ile GP-SiC kompozitler hazırlanmış, çalışma sonucunda fiber-matris ara yüzeyinde kurumaya bağlı mikro çatlaklar gözlenmesine karşın, sürekli SiC fiber durumunda eğme dayanımı ve kırılma tokluğunda yaklaşık 15 kat artış sağlanırken, kısa fiber durumunda eğilme dayanımı 5 kat artış sergilemiştir [24, 25]. Başka çalışmada SiC parçacıklar, GP köpük kompozitlerin üretilmesinde kullanılmış ve SiC esaslı seramik köpükler ile kıyaslandığında geopolimerizasyon reaksiyonu ile yüksek sinterleme sıcaklıklarına ihtiyaç duyulmaksızın yüksek miktarda açık gözenekler elde edilmiştir. Üretilen SiC takviyeli GP köpük kompozitlerin 800 °C sıcaklıklara kadar gözenek yapısı bozulmadan fiziksel ve mekanik özelliklerini koruduğu rapor edilmiştir [26-28]. Sentez SiC ile ilgili ise sadece bir çalışmada doğal silika kaynaklarından Acheson yöntemi ile sentezlenen SiC, GP'lerde takviye elamanı olarak kullanılmış ve ticari SiC durumu ile karşılaştırıldığında birbirine yakın eğme dayanımı elde edilmiştir [29].

SiC'nin sentezlenmesinde Acheson yöntemine göre çok daha düşük sıcaklık gerektiren karbotermal indirgeme yöntemi çoğunlukla kullanılmaktadır. Bu yöntem, diğer kimyasal sentez yöntemlerine (CVD, sol-gel vb.) göre fazla safsızlık içermesine karşın ucuz silika kaynaklarının (kaolin, kömür minerali, pirinç kabuğu vb.) [30, 31] karbon ile indirgenmesine firsat veren bir katı hal sentezleme yöntemidir. Metal oksitler veya karbonatlar katalizör olarak rol oynayarak buhar-sıvı-katı reaksiyonları ile wiskers (ipliksi yapı) büyümesine katkıda bulunurlar ve 1400-1550 °C arası sıcaklıklarda SiC ürün olarak görülmektedir [32]. Silika kaynaklarından herhangi birinin bir karbon kaynağı ile indirgenmesini içeren SiC üretimindeki reaksiyon aşağıda verilmektedir [33-35];

$$SiO_2(s)+3C(s) \rightarrow SiC(s)+2CO(g)$$
 (1)

Bu yöntemde özellikle silisyum içeren ham maddelerin bir karbon kaynağı ile birlikte kristalleşme sıcaklığının üzerinde koruyucu bir atmosferde karbotermal indirgenmesi ile SiC üretilebilmektedir. Bagci ve ark. yaptıkları çalışmalarda C/SiO₂=4 olacak şekilde karbotermal indirgeme için optimum şartları belirledikten sonra sepiyolit [36], diaotomit [37] ve geopolimeri [38, 39] silika kaynağı olarak kullanıp yüksek saflıkta SiC üretimini başarılı bir şekilde gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmalarda elde edilen SiC'nin parçacık boyutu mikron altı boyuttan nano boyuta kadar değişmekte ve morfolojileri eş eksenli ve iğnemsi şekillerdedir.

Pirinç, dünyadaki en önemli besin kaynaklarından biri olup, %72'si insanlar tarafından tüketilmekte, kabuğu ise doğal atık olarak kalmaktadır. Pirinç kabuğu, pirincin yetiştiği coğrafya ve iklim şartlarına bağlı olarak %70-90 silika içermektedir. Silikanın tipi ve miktarı kalsinasyon sıcaklığı ve süresine bağlıdır [40]. Bu çalışmanın amacı, yerel atık bir malzeme olan pirinç kabuğunun etkin geri dönüşümü yoluyla, enerji ve maliyet verimli karbotermal yöntemle sentezlenen SiC parçacıklar ile çevre dostu olan ve yaygın olarak kullanılan geopolimer matrisi güçlendirerek GP/sentez SiC kompozit üretip, bu kompozit malzemeyi mikroyapısal ve mekanik olarak karakterize etmektir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIALS AND METHOD)

Pirinç kabuğu, Çorum ili Osmancık ilçesinden temin edilerek mafil tipi Protherm MOS 180/8" fırında 10 °C/dak ısınma hızında 700 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiştir. Kalsine işlemleri 4 adet alümina kaba 25 g pirinç kabuğu konularak toplam 100 g yükleme ile gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmaları gösteren iş akış şeması Şekil 1'de, doğrudan temin edilen kalsinasyon öncesi atık pirinç kabuğu ve kalsine edilmiş pirinç kabuğu külü görüntüleri Şekil 2'de verilmektedir. Çalışmada bir silika kaynağının bir karbon kaynağı ile indirgenmesini içeren katı hal sentezleme yöntemi olan karbotermal indirgeme yöntemi kullanılmıştır. Silika kaynağı olarak pirinç kabuğu külü karbon kaynağı olarak ise karbon karası kullanılmıştır. Karbotermal indirgeme islemleri atmosfer kontrollü tüp fırında 1500 °C'de 2 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Geopolimer üretimi için potasyum hidrosilikat (KOH) (Sigma Aldrich, % 86.3), kaolinin (Eti-Maden) 900 °C'de 6 saat süre 1s1l işlemi ile elde edilen metakaolen ve saf su kullanılmıştır. Geopolimerizasyon, alümina silikatın yüksek alkali ortamda çözünmesi, bir su yardımı ile taşınımı ve çapraz bağlı üç boyutlu amorf bir yapı içerisinde çoklu yoğuşması olmak üzere üç aşamada gerçekleşen egzotermik bir kimyasal işlemdir.



Şekil 1. Deneysel çalışmaların şeması (Schema of experimental studies)

Mekanik testler için GP bulamaç, ASTM C78/C78M-18 standardına göre 10x10x50 mm eğme ve ASTM C1424-10 standardına göre Ø 5x10 mm basma numuneleri için hazırlanan poliasetal (delrin®) kalıba konulmuştur. Numuneler etüv fırında 50 °C sıcaklıkta 24 saat ve sonrasında 7 gün süre ile ağırlık kayıpları kontrol edilerek oda sıcaklığında ve nem ortamında olgunlaştırılmıştır. Üç-nokta eğme (destekler arası mesafe 30 mm) ve basma testleri 0.5 mm/dak hızında 100 kN yük hücresi kullanılarak Shimadzu mekanik test cihazında gerçekleştirilmiştir.

Sentez ve sonuç GP kompozit malzemenin XRD analizleri, bir CuK α kavnağı ($\lambda = 0.15406$ nm) ile donatılmış Siemens-Bruker D8 Advanced cihazında Xışını kırınımı ile 40 kV, 30 mA akım kullanılarak yapılmıştır. Bragg açısı (20) 0.02 adım boyutu ve 1° tarama hızı ile 5° ila 80° arasında olmuştur. Veriler Jade 9 yazılımı kullanılarak analiz edilmiştir.

Kalsine pirinç kabuğu külünün SEM-EDS analizi "Hitachi TM3030 Plus Table top Scanning Electron Microscope micsFt, x-stream-2 EDX ünitesi" cihazında 20 kV hızlandırma voltajında 1000, 1500 ve 2000 büyütmede yapılmıştır. SiO2 ve kalıntı malzemelerin miktarı belirlenmiştir. GP kompozit numunelerinin kırılma yüzeyi taramalı elektron mikroskobu incelemesi JEOL JSM 6060LV SEM cihazında gerçekleştirilmiştir. Örneklerin bazıları, görüntüleme kalitesini iyileştirmek için ~5 nm Au/Pd alaşımı ile kaplanmıştır. Numuneler, yüksek vakum modunda 20 kV'luk bir hızlanma voltajında ikincil elektron görüntüleme detektörü kullanılarak farklı büyütmelerde görüntülenmiştir.

Weibull istatistikleri, tipik doğrusal istatistiksel yönteme göre hesaplanmıştır. Pi'nin, test edilen toplam numune sayısı olan 1'den N'ye kadar bir sıralama olduğu varsayıldığından, Eşitlik 2'de sunulan medyan sıralama yöntemi kullanılarak maksimum kırılma mukavemetine dayalı olarak bir dağılım fonksiyonu olan Pi hesaplanmıştır.

$$P_i = \frac{(i-0.5)}{2} \tag{2}$$

$$x_i = \ln(strength) \tag{3}$$

 $y_i = \ln(\ln(\frac{1}{1-P_i}))$

Burada, sırasıyla mınimum ve maksimum kuvvete 1 ve N sayısı atanmıştır. Denklemden hesaplanan istatistiksel veriler kullanılarak doğrusal bir biçimde bir çizim oluşturulabilmektedir.

3. DENEYSEL SONUCLAR VE TARTISMA (EXPERIMENTAL RESULTS AND **DISCUSSION**)

Şekil 2'de doğrudan temin edilen atık pirinç kabuğu ve 700 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiş pirinç kabuğu külünün makroyapı fotoğrafları görülmektedir. Pirinç kabuğunda, kalsinasyona bağlı %80'in üzerinde ağırlık kaybı gerçekleşmiş, kül rengi de elyaf yapıya dönüşmüştür.



(a)



(b)

Şekil 2. (a)Doğrudan temin edilen kalsinasyon öncesi atık pirinç kabuğu, (b)700 °C'de 2 saat süreyle kalsine edilmiş pirinç kabuğu külü makroyapı görüntüleri (Macrostructure images of (a)waste rice husk before calcination directly supplied, (b)Rice husk ash calcined at 700 °C for 2 hours)

Şekil 3'de, EDS analizi ile karbotermal indirgeme öncesi pirinç kabuğu külünün yaklaşık %87 SiO₂ ve %5 civarında karbon ihtiva ettiği belirlenmiş, elementel haritalama ile de doğrulanmıştır. Buna bağlı olarak karbotermal işlem öncesi silika ve karbon karası miktarları C/SiO₂ molar oranı 4 olacak şekilde sitokiyometrik olarak modifiye edilmiştir.







Ağırlık
Agnink
%
47.91
38.48
4.16
1.04
0.56
1.11
0.50
5.61
0.21
0.41
100.00

(**d**)

Şekil 3. 700 °C'de 2 saat kalsine edilmiş pirinç kabuğu külünün toplam alan EDS analizi (a)EDS analiz görüntüsü, (b)EDS spektrum, (c)elementel haritalama, (d)spektrum elementlerin miktarları (Total area EDS analysis of rice husk ash calcined at 700 °C for 2 hours; (a)EDS analysis image, (b)EDS spectrum, (c)elemental mapping, (d)amount of spectrum elements)

Jia ve ark. [41] hazırladıkları kalsine metakaolini grafit ile homojenize ederek potasyum silikat çözeltisi ile geopolimer elde edip 900 °C-1700 °C arasında ısıl islem uygulamışlardır. 1500 °C'ye kadar lösit haricinde grafite bağlı herhangi bir dönüşüm gözlenmezken 1500 °C-1700 °C arasında sıcaklığa bağlı AlN/SiC kademeli olarak artmıştır. Bu çalışmada SiC, yerinde (in-situ) sentezlenerek GP kompozit üretilmiştir. Çalışma, SiC'nin GP yapıda karbotermal sentezlenmesi ve kompozitinin üretilmesi açısından bu çalışmaya benzerdir. Çalışma, doğrudan silika kaynağının karbon ile toz halinde karışımının karbotermal indirgenmesini içermektedir. Bu nedenle toz halden kaynaklanan yüksek yüzey alanı nedeni ile literatür çalışmasında SiC sentezi için belirlenen alt sıcaklık 1500 °C, bu çalışmada yeterli sıcaklık olarak görülmektedir.

Bu çalışmadaki aynı (K₂O• Al₂O₃•4SiO₂•11H₂O) matris geopolimer malzeme 50 µm çapında alümina peletler ile ağırlık olarak %30-70 takviye edilerek geopolimer kompozitler üretilmiştir. Numunelerin sıcaklığa bağlı mekanik özelliklerine bakılmıştır. %30-50 özellikler iyi olmasına karşın numunelerde %70 numunesi hariç sıcaklığa bağlı çekme, kırılma ve büzülmeler meydana gelmiştir. Isıl işlemsiz 4-nokta eğme testlerinde 20 MPa dayanımı kaydedilmiştir [42].

SiC, kovalent bağ yapısı nedeni ile özellikle yüksek sıcaklıklarda iyi mekanik, oksidasyon ve korozyon

dayanımına sahiptir. Al₂O₃, B, C gibi takviye elemanları arasında kaplanmaksızın kullanılan ideal bir takviye [43-45]. Şekil 4'de elamanıdır verilen sentez parçacıkların XRD analizinde görülen safsızlıkların, atmosfer korumasından kaynaklandığı düşünüldüğünden, tüp fırın düzeneği kontrol edilerek iyi koruma ile safsızlıkların azaltılabileceği bir düsünülmüstür.

Geopolimerler geleneksel teknolojiden (çimento ve beton) ileri teknolojiye (yüksek sıcaklık kompozitler) kadar yaygın kullanım alanına sahiptir. Ancak, geopolimerlerde seramik karakterli çapraz bağlı yapının olarak bir sonucu kırılgan olmaları, vapisal uygulamalardaki en önemli sınırlılığıdır. Bu sınırlılık ya ısıl işlem ile seramik fazları yapıda tailorize ederek ya da doğal veya sentez takviye fazlar ile kompozit yapılarak ivilestirilmektedir. Weibull istatistikleri kırılgan malzemelerin hasar davranışını tahmin etmek için yapılır. Seramik karakterli malzemelerde rastgele gelişen kusurlar nedeniyle [46] mekanik test sonuçlarının Weibull analizleri yapılarak daha doğru yorumlanması sağlanabilir.

Karbotermal işlem sonrası sentezlenen ürünün doğrudan ve karbon yakma sonrası XRD desenleri Şekil 4'de verilmektedir. XRD analiz sonucları incelendiğinde, SiC'nin üc temel karakteristik pik değeri 36°, 60° ve 72° 2-teta değerlerinde elde edildiği görülmekle beraber, yapıda kristobalit ve tridimit pikleri safsızlık olarak bulunmaktadır. SiO2 safsızlığına bağlı kafesteki genleşme 2-teta değerlerinin aşağı yönlü kaymasına neden olmuştur. Yeterince atmosfer koruması için gerekli tedbirler alınarak sentezleme işlemi gerçekleştirilmesine rağmen bu safsızlıklar oluşmuştur. Bu sonuç, bir kısım silikanın 1500 °C'den hemen öncesi sıcaklıklarda karbonla reaksiyona girmeden tridimit ve kristobalit fazlarına dönüştüğü şeklinde değerlendirilebilir. Bu fazlar silikanın yüksek sıcaklık polimorflarıdır ve tridimit 870°C -1470 °C ve 1470 °C üzeri sıcaklıklarda oluşmaktadır [47].



Şekil 4.Karbotermal işlem sonrası sentezlenen ürünün doğrudan ve karbon yakma sonrası XRD analizleri (Direct and post-carbon combustion XRD analyzes of the product synthesized after carbothermal processing)

Sonuç kompozit numunelerin basma testi sonrası alınan XRD desenleri Şekil 5'de verilmektedir. %0 SiC deseninde 28°'deki geniş 20 tepe noktası, iyi bilinen amorf geopolimer oluşumunu göstermektedir. Bu geniş kısım omuz göstermezken artan takviye miktarına bağlı olarak orantılı bir şekilde yapıda Şekil 4'te verilen kristal piklerin arttığı görülmektedir [48]. Bu sonuç yapıda iyi bir geopolimerleşmeye işaret etmektedir.



Sekil 5. Basma numunelerin XRD desenleri; (XRD patterns of compacted samples)

Mekanik testler sonrası eğilme ve basma numunelerinin Weibull analizi yapılarak Çizelge 1'de verilmektedir. Üç nokta eğme dayanımı, SiC artışına bağlı olarak düşük miktarlarda önemli bir değişiklik göstermemektedir. Düşük takviye oranlarında dar olan güvenirlik aralığı artan takviye miktarına bağlı olarak genişlemektedir. Basma dayanımında artan takviye miktarına bağlı olarak ana malzemenin altında ve birbirine yakın değerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar sentez SiC fazının geopolimerin eğme dayanımını artırırken basma dayanımını tersi yönde etkilediğini göstermektedir. %0 numunesi en yüksek ortalamaya sahip olmasına rağmen güvenirlik aralığı da geniştir. Her iki test değerlendirildiğinde %5-10 sentez SiC takviyesi çalışma penceresi olarak görülmektedir.

Çizelge 1. Eğme ve basma numunelerinin Weibull analizi (Weibull analysis of bending and compression samples)

samples)						
Test türü	Numune	WM (m)	ŞP (MPa)	WO (MPa)	SS (MPa)	GA (MPa)
Üç Nokta Eğme	%0 SiC %5 SiC	6.21 22.27	16.85 16.11	15.66 15.71	2.94 0.91	12.3-19 14-16.7
	%10 SiC %15 SiC	2.99 4.30	18.45 24.92	16.48 22.70	5.99 5.88	9.7- 23.3 16-29.4
Basma	%0 SiC	3.58	110.038	99.13	30.68	72.2- 126
	%5 SIC %10 SiC	7.04 3.62	69.11	64.67 55.81	10.80	56-73.3 42.1- 69.5
	%15 SiC	3.34	79	70.91	23.38	52.2- 89.6

(WM:Weibull Modülüs, **\$P**:Şekil Parametresi, WO:Weibull Ortalama, **SS**:Standart Sapma, **GA**:Güvenirlik Aralığı)

Mekanik testlerle uyumlu olarak eğme numunelerinin kırık yüzey mikroyapı görüntülerinde benzer karakterde çatlaklar görülmektedir (Şekil 6). Çatlaksız ve gözeneksiz kısımlarda genelde tekdüze bölgeler görülmekte olup, takviye faz artışına bağlı olarak kısmen reaksiyona uğramamış bölgeler de bulunmaktadır. Geopolimerin yapısında bulunan mikro gözeneklerin yanında tipik makro gözenekler bazı kısımlarda çatlakları sönümlemiş görünmektedir.

Şekil 7'de numunelerin yüksek büyütmeli SEM görüntüleri verilmektedir. Numunelerde SiC hacimsel miktarının artığı ve takviyenin yapıda iyi bir dağılım sergilediği görülebilir. XRD desenleri ile uyumlu olarak matris yüksek miktarda homojen reakte olmuş geopolimerik fazdan oluşmaktadır. Artan sentez SiC takviye miktarı artışı, hem de fiber yapının artışı (Şekil 7-d), çatlak saptırma mekanizması ile tokluk artışına neden olduğu numunelerde eğme mukavemetlerini de artırmıstır. %0 ve %5 SiC numunelerinin EDS 7(e) analizlerinde Şekil ve (f)'de karbon görülmemektedir, ancak artan SiC miktara bağlı olarak artan şekilde %10 ve %15 SiC numunelerinde karbon belirlenmiştir (Şekil 7-g ve 7-h). Bu anlamda EDS sonuçları da yine XRD analizlerini (Şekil 5) doğrulamaktadır. Ayrıca EDS analizlerinden geopolimerik matris bileşenlerinin (Al, K), artan SiC miktarı nedeni ile genelde kısmen azaldığı görülebilir





(c)

Şekil 6. Eğme numunelerinin kırık yüzey optik mikroskop görüntüleri; (a)%0 SiC, (b)%5 SiC, (c)%10 SiC, (d)%15 SiC (Optical microscope images of fractured surface of bending specimens)





Şekil 7. Eğme numunelerinin kırık yüzey SEM görüntüleri; (a)%0 SiC, (b)%5 SiC, (c)%10 SiC, (d)%15 SiC ve EDS analizleri; (e)%0 SiC, (f)%5 SiC, (g)%10 SiC, (h)%15 SiC (Fractured surface SEM images and EDS analyses of bending specimens).

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Sonuç olarak, GP'lere sentez silisyum karbür (SiC) parcacıklar takviye edilerek kompozitler elde edilmistir. Çalışmanın ilk kısmında kalsine edilen pirinç kabuğundan SiC, tridimit ve kristobalit safsızlıkları ile beraber karbotermal olarak sentezlenmiştir. İkinci kısımda ise sentez SiC parçacıklar ağırlıkça % 0, % 5, % 10 ve % 15 oranında kullanılarak GP kompozitler üretilmiş ve mikroyapı ve mekanik özellikler bakımından karakterize edilmiştir. XRD analizlerindeki tipik geniş amorf geopolimerizasyon piki üzerinde lineer artan takviye kristal fazların varlığı ve mikroyapı görüntülerindeki homojenlik, iyi bir kompozit yapıldığına işaret etmektedir. Artan takviye miktarına bağlı eğme dayanımı artarken Weibull dağılımı geniş bir güvenirlik aralığı sergilemektedir, basma dayanımı ise tersi durum gösterirken daha dar bir güvenirlik aralığı ortaya koymaktadır. Her iki durum değerlendirildiğinde % 5-10 sentez SiC takviyesi çalışma penceresi olarak görülmektedir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGMENT)

Bu çalışma Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje No: MUH19001.19.008.

ETİK STANDARTLARIN BEYANI (DECLARATION OF ETHICAL STANDARDS)

Bu makalenin yazarları çalışmalarında kullandıkları materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve/veya yasalözel bir izin gerektirmediğini beyan ederler.

YAZAR KATKILARININ BEYANI (AUTHORS CONTRIBUTIONS)

Cengiz BAĞCI: Deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir.

Kubilay KARACİF: Sonuçların yorumlanmasında ve makale yazımında görev almıştır.

Bülent ALKAN: Deneylerin yapılmasında görev almıştır.

Halil ARIK: Deneylerin yapılmasında görev almıştır.

ÇIKAR ÇATIŞMASININ BEYANI (CONFLICT OF INTEREST)

Bu çalışmada makale yazarları arasında herhangi bir çıkar çatışması yoktur.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Kriven, W.M., "Inorganic polysialates or geopolymers", *American Ceramic Society Bulletin*, 89(49): 31-34, (2010).
- [2] Teixerio Pinto A., Vieria, E., "Repairing of damaged stone in monuments and stone buildings", *Proceedings of World Congress Geopolymer, Advanced in Science and Technology*, 69:164-173, France, (2005).
- [3] Reed, M., Lokuge, W., Karunasena, W., "Fibrereinforced geopolymer concrete with ambient curing for in situ applications", *Journal of Materials Science*, 49: 4297-4304, (2014).
- [4] Gubb, T., Baranova, I., Allan, S.M., Fall, M.L., Shulman, H.S. and Kriven, W.M., "Microwave enhanced drying and firing of ceramics", *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 32(10): 35-44, (2011).
- [5] Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., Lukey, A., Palomo, G.C., Van Deventer, J.S.J., "Geopolymer technology: the current state of the art", *Journal of Materials Science*, 42: 2917-2933, (2007).
- [6] Xu, H. and Van Deventer, J.S.L., "The geopolymerisation of alumina-silicate minerals", *International Journal of Minerogical Progress*", 59(3): 247-266, (2000).
- [7] Palomo, A., Glasser, F.P., "Chemically-bonded cementitious materials based on metakaolin", *British Ceramic Transaction and Journal*, 91(4):107-112, (1992).
- [8] Van Jaarsveld, J.G.S., Van Deventer, J.S.J., Lukey, G. C., "The effect of composition and temperature on the properties of fly-ash and kaolinite based

geopolymers", *Chemical Engineering Journal*, 89:63-73, (2002).

- [9] Benal, S.A., Provis, J.L., Rose, V., Mejia de Gutierrez, R., "Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends", *Cement Concrete Composites*, 33:46-54, (2011).
- [10] Detphan, S. and Chindaprasirta, P., "Preperation of fly ash and rice husk ash geopolymers", *International Journal of Minerals, Metallurgy* and Materials, 33:46-54, (2011).
- [11] Kriven, W.M., Bell, J.L. and Gordon, M., "Geopolymer refractories for the glass manufacturing industry", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 25(1):57-79, (2004).
- [12] Swaadle T.W., "Silicate complexes of aluminum (III) in aqueous systems", *Coordination Chemistry Reviews*, 219-221, 665-686, (2001).
- [13] Aiello, R., Crea, F., Nastro, A., Subotic, B., Testa, F., "Influence of cations on the physicochemical and structural properties of aluminosilicate gel precursors, Chemical and Thermal Properties", *Zeolites*, 767-775, (1991).
- [14] Duxson, P.S., Mallicoat, W., Lukey, G.C., Kriven, W.M. and Van Deventer, J.S.J., "Effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers", *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 292:8-20, (2007).
- [15] He, P., Jia, D., "Interface evolution of the C_f/Leucite composites derived from C_f/geopolymer composites", *Ceramics International*, 39:1203-1208, (2013).
- [16] Rill, E., Lowry, D. and Kriven, W.M., "Properties of basalt fiber reinforced geopolymer composites", in Strategic Materials and Computational Design, edited by Waltraud M. Kriven, Yanchun Zhou and Miladin Radovic, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 31(10):57-69, (2010).
- [17] Musil, S.S., Kutyla, G.P. and Kriven, W.M., "The effect of basalt chopped fiber reinforcement on the mechanical properties of potassium based geopolymer", *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 33(10):31-42, (2012).
- [18] Lowry, D.R. and Kriven, W.M., "Effect of high tensile strength polypropylene chopped fiber reinforcements on the mechanical properties of sodium based geopolymer systems", in Strategic Materials and Computational Design, edited by Waltraud M. Kriven, Yanchun Zhou and Miladin Radovic, *Ceramic Engineering Science Proceedings*, 31(10):47-56, (2010).
- [19] Kriven, W.M., Bell, J.L. and Gordon, M., "Microstructure and microchemistry of fullyreacted geopolymers and geopolymer matrix composites", *Ceramic Transactions*, 153: 227-250, (2003).
- [20] He, P., Jia, D. Lin, T. Wang, M. Zhou, Y., "Effect of high-temperature heat treatment on the mechanical properties of unidirectional carbon fiber

reinforced geopolymer composites", *Ceramics International*, 36:1447-1453, (2010).

- [21] Ichikawa H. and Ishikawa, T., "Silicon carbide fibers (organometallic pyrolysis)", Comprehensive Composite Materials, 1:107-145, (2000).
- [22] Shen, X.N., Zheng, Y., Zhan, Y.Y., Cai, G.H. Xiao, Y.H., "Synthesis of porous SiC and application in the CO oxidation reaction", *Materials Letters*, 61:4766-4768, (2007).
- [23] Yang, Y., Lin, Z.M. Li, J.T., "Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air", *Journal of Europe Ceramic Society*, 29:175-180, (2009).
- [24] Yuan, J., He, P., Jia, D., Yan, S., Cai, D., Xu, L., Yang, Z., Duan, X., Wang, S., Zhou Y., "SiC fiber reinforced geopolymer composites, part 1: Short SiC fiber", *Ceramics International*, 42(4):5345-5352, (2016).
- [25] He, P., Jia, D., Zheng, B., Yan, S., Yuan, J., Yang, Z., Duan, X., Xu, J., Wang, P., Zhou Y., "SiC fiber reinforced geopolymer composites, part 2: Continuous SiC fiber", Ceramics *International*, 42(10):12239-12245, (2016).
- [26] Bai, C., Zheng, J., Gian A.R., Colombo P., "Lowtemperature fabrication of SiC/geopolymer cellular composites", *Composites Part B: Engineering*, 137:23-30, (2018).
- [27] Medri, V., Ruffini A., "Alkali-bonded SiC based foams", *Journal of the European Ceramic Society*, 32(9):1907-1913, (2012).
- [28] Medri, V., Ruffini, A., "The influence of process parameters on in situ inorganic foaming of alkalibonded SiC based foams", *Ceramics International*, 38:3351-3359, (2012).
- [29] Irfanita, R., Afifah. K.N., "Characteristics of commercial SiC and synthetic SiC as an aggregate in geopolymer composites" IOP Conf. Series: *Materials Science and Engineering*, 180:1-7, (2017).
- [30] Liu, X., Fang, M., Liu, Y., Qian, Z., Ding, H., Huang Z., "Fe-Sialon-Ti (C,N) composites from carbothermal reduction-nitridation of low-priced minerals and their application in tap hole clay refractories", *Ceramics International*, 40(7):9709-9714, (2014).
- [31] Yang, G., Yin, Li., Fang, X., Fang, M., Liu, Y., Huang, Z., Liu, B., "Fabrication and liquid-solid, two-phase erosion wear behavior of β-sialon ceramic from pyrophyllite by carbothermal reduction and nitridation", *Ceramics International*, 40:10737-10741, (2014).
- [32] Neto, E.F., Kiminami, R.H.G.A., "Synthesis of silicon nitride by conventional and microwave carbothermal reduction and nitridation of rice hulls", *Advanced Powder Technology*, 25:654-658, (2014).
- [33] Lin, Y.L., Tsang, C.P., "The effects of starting precursors on the carbothermal synthesis of SiC powders" *Ceramics International*, 29(1):69-75, (2003).

- [34] Devecerski, A., Posarac, M., Egelja, A., Radosavljevic-Mihajlovic, A., Boskovic, S., Logar, M., Matovic, B.J., "Fabrication of SiC by carbothermal-reduction reactions of mountain leather asbestos", *Alloys Compounds*, 464: 270-276, (2008).
- [35] Matovic, B., Sponjic, A., Devecerski, A., Miljkovic, M., "Fabrication of SiC by carbothermal-reduction reactions of diatomaceous earth", *Journal of Materials Science*, 42:5448-5451, (2007).
- [36] Bagci, C. and Arik, H., "Synthesis of SiC powders by carbothermal reduction of enriched brown sepiolite with carbon black," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 22:958-963, (2013).
- [37] Bagci, C., "Microstructural characterisation of β-SiC powders synthesised by carbothermally reduction of Turkish diatomite", *Scientific Research and Essay*, 6(3):542-51, (2011).
- [38] Bagci, C., Kutyla, G.P., Seymour K.C., and Kriven, W.M., "Synthesis and characterization of silicon carbide powders converted from metakaolin-based geopolymers", *Journal of American Ceramic Society*, 99(7):2521-2530, (2016).
- [39] Bagci, C., Kutyla, G.P. and Kriven, W.M., "In situ carbothermal reduction / nitridation of geopolymer composites containing carbon nanoparticles," *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 35(10):15-28, (2014).
- [40] Heo, U.H., Sankar, K., Kriven, W.M., Musil, S. S., "Rice husk ash as a silica source in geopolymer formulation", *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 38(10):87-102, (2015).
- [41] Jia, D., Li, Y., He, Fu, S., Duan, X., Sun, Z., Cai, D., Li, D., Yang, Z., Zhou Y., "In-situ formation of bulk and porous h-AlN/SiC-based ceramics from geopolymer technique", *Ceramics International*, 45(18):24727-24733, (2019).
- [42] Kriven, W.M., Kutyla, G.P., "Properties and characterization of alumina platelet reinforced geopolymer composites", *Journal of the American Ceramic Society*, 103: 5178-5185, (2020).
- [43] Medri, V., Ruffini A., "Alkali-bonded SiC based foams", *Journal of the European Ceramic Society*, 32(9): 1907-1913, (2012).
- [44] Medri, V., Ruffini A., "The influence of process parameters on in situ inorganic foaming of alkalibonded SiC based foams", *Ceramics International*, 38:3351-3359, (2012).
- [45] Irfanita, R., Afifah. K.N., "Characteristics of commercial SiC and synthetic SiC as an aggregate in geopolymer composites", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 180:1-7, Indonesia, (2017).
- [46] Bagci, C., Kutyla, G.P, Kriven, W.M, "Fully reacted high strength geopolymer made with diatomite as fumed silica alternative", *Ceramics International*, 43(17):14784-14790, (2017).

- [47] Di Febo, R., Casas, L., Del Campo, Á.A., Rius, J., Vallcorba, O., Melgarejo, J.C., Capelli, C., "Recognizing and understanding silica-polymorph microcrystals in ceramic glazes", *Journal of the European Ceramic Society*, 40(15):6188-6199, (2020).
- [48] Sankar, K., Sá Ribeiro, R.A., Sá Ribeiro, M.G., & Kriven, W.M., "Potassium-based geopolymer composites reinforced with chopped bamboo fibers", *Journal of the American Ceramic Society*, 100(1):49-55, (2017)