



## FARKLI TÜR BOR MİNERALLERİNİN JEOPOLİMER ESASLI HARÇLARIN MEKANİK VE MİKRO YAPI ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Oğuzhan ÖZTÜRK

Konya Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İnşaat Mühendisliği Bölümü, Konya,  
TÜRKİYE

[oozturk@ktun.edu.tr](mailto:oozturk@ktun.edu.tr)

(Geliş/Received: 21.12.2021 Kabul/Accepted in Revised Form: 26.01.2022)

**ÖZ:** Uçucu kül, cüruf, metakaolin gibi endüstriyel yan ürünlerin alkali aktivatörlerle aktive edilmesiyle üretilen jeopolimer esaslı malzemeler, Portland çimentosu (PÇ) esaslı kompozitlerle rekabet eden mühendislik özelliklerine sahiptir. Ancak, hali hazırda PÇ üretim hacimleriyle karşılaştırıldığında, daha yaygın olarak kullanılması için farklı endüstriyel yan ürünlerle hammadde kaynaklarını çeşitlendirmek gerekmektedir. Bu anlamda, kalsiyum (Ca) tabanlı kolemanit, sodyum (Na) tabanlı tinkal ve hem kalsiyum hem de sodyum tabanlı üleksitin çimento içermeyen jeopolimerli karışımlarda değerlendirilmesi, bu tür bor minerallerini PÇ esaslı kompozitlerdeki kullanımına kıyasla daha değerli kılabilir. Bu çalışmada, kolemanit, üleksit ve tinkal esaslı bor minerallerinin bağlayıcı olarak jeopolimer üretiminde kullanılmasının mekanik özelliklere ve mikro yapı etkilerine dair araştırma ortaya konmuştur. Elde edilen sonuçlarda kolemanit ve üleksitin mekanik özellikleri kötüleştirilmesine rağmen, tinkal ikamesinin %100 cüruf içeren referans karışımları ile kıyaslanabilir olduğu görülmüştür. Araştırma bulguları, kolemanit ve üleksitten ziyade, tinkalin ikame olarak kullanıma daha uygun olduğunu göstermektedir. Ancak tinkalin bağlayıcı olarak ikamesinin yanında, alkali aktivatör olarak parametrik şekilde sınanarak boroaluminosilikatların daha kapsamlı olarak ayırt edilmesi gerektiği düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Jeopolimer, Bor, Mekanik özellikler, Mikro yapı

### The Effect of Different Types of Boron Minerals on the Mechanical and Microstructural Properties of Geopolymer Based Mortars

**ABSTRACT:** Geopolymer-based materials produced by activating industrial by-products such as fly ash, slag, and metakaolin with alkali activators have engineering properties that compete with Portland cement (PC)-based composites. However, it is necessary to diversify the raw material sources with different industrial by-products to be used more widely compared to the current PC production volumes. In this sense, the evaluation of calcium (Ca)-based colemanite, sodium (Na)-based tincal and both calcium and sodium-based ulexite in cement-free geopolymer mixtures may make these types of boron minerals more valuable than their use in PC-based composites. In this study, research on the mechanical properties and microstructure effects of colemanite, ulexite and tincal-based boron minerals as binders in the production of geopolymers has been studied. In the results, it was observed that the tincal substitution was comparable to the reference mixtures containing 100% slag, although colemanite and ulexite reduced the mechanical properties. Research findings show that tincal is more suitable for use as a substitute than colemanite and ulexite. However, it is thought that boroaluminosilicates should be handled more comprehensively by testing tincal as an alkali activator as well as its substitution as a binder.

**Keywords:** Geopolymer, Boron, Mechanical properties, Micro structure

## GİRİŞ (INTRODUCTION)

Artan kent nüfuslarına ve sanayileşmeye bağlı yapılan yatırımlarda inşaat endüstrisi ve ona bağlı yan endüstriler geniş bir yer tutmaktadır. Bu alanda çeşitli inşaat, onarım ve tadilat faaliyetleri gibi pek çok uygulamada gerek hacimce gerekse ağırlıkça en çok kullanılan malzeme Portland çimentosudur. Dünya’da en çok çimento üreten eden 5. ülke olan Türkiye’de dahil (Andrew, 2018) olmak üzere, dünya genelinde devam etmekte olan sanayileşme ile yapılan yatırımlarda altyapıların daha sürdürülebilir bir şekilde yapılması, onarılması ve tadilat edilmesi hem çevresel hem de ekonomik yönden bir zorunluluk haline gelmiştir.

Geleneksel çimento esaslı yapı malzemelerinde (beton, harç, çimento şerbeti, onarım malzemeleri) bağlayıcı malzeme olarak kullanılan Portland çimentosu (PÇ), ucuz ve nispeten kolaylıkla temin edilen hammaddeleri (kalker ve kil) nedeniyle inşaat mühendisliği alanında hala rekabet avantajını korumaya devam etmektedir. Ancak söz konusu durum son birkaç on yıldır sorgulanmakta ve artan çevresel etkiler (başlıca CO<sub>2</sub> salınımı) ve hammadde kaynaklarına erişimin kaygı verici düzeye gelmesi (Boden ve diğ. 2017) bu endişeleri arttırmaktadır. Bu nedenle alternatif hammadde kaynakları ve PÇ esaslı malzemelerin yerine ikame edilebilecek bağlayıcı malzemelerin, ekonomik, çevresel ve mühendislik ihtiyaçları ile uyumlu olarak tasarlanmasına yönelik çabalar yoğun bir şekilde devam etmektedir. Geleneksel PÇ esaslı yapı malzemelerine muadil olma potansiyeli taşıyabilecek bağlayıcı malzemelerden biri de jeopolimer bağlayıcı malzemelerdir. Her ne kadar ilk ortaya çıkışı görece eski de olsa (Purdon 1940), inşaat mühendisliği alanında yapısal anlamda çözümler sağlayamaya yönelik kapsamlı bilgiler nispeten son yıllarda ortaya konulmuştur (Provis, 2014). Jeopolimer esaslı bağlayıcılar, çeşitli alüminosilikat kaynaklarının alkali aktivatörlerle aktive edilmesi ile bağlayıcılık özelliği kazandırılan malzemeler olup, çimento içermediğinden kalsinasyon gerektirmez ve bu nedenle daha çevre dostu olarak nitelendirilebilir. Bu nitelendirme içerisinde jeopolimer bağlayıcı malzemelerin PÇ esaslı malzemelere kıyasla %80 daha az CO<sub>2</sub> salınımına sahip olması ile çevre dostu, üretimi sırasında %60 oranında daha az enerji gerektirmesi ile de kaynakların daha verimli kullanımı için avantajlı olduğundan rahatlıkla söz edilebilir (Duxson, 2007). Ayrıca, mühendislik özellikleri açısından ele alındığında, jeopolimer bağlayıcı kompozitlerin PÇ esaslı malzemelere kıyasla uygun tasarımla daha yüksek mekanik özelliklere sahip olduğu, çeşitli kimyasal ve fiziksel etkilere de daha dirençli olduğu rapor edilmiştir (Pacheco-Torgal ve diğ. 2012). Ancak jeopolimerizasyon sürecinde, daha çok endüstriyel yan ürünler olan uçucu kül, cüruf, metakaolin gibi çeşitli alüminosilikat kaynakların kullanılması, yıllık PÇ üretimi ve talebi dikkate alındığında yetersiz kalmaktadır. Ayrıca jeopolimerler için söz konusu alüminosilikatların her bölgeden temin edilememesi veya temin edilse dahi ulaşım maliyetleri nedeniyle uygulanabilir olmasında güçlükler bulunmaktadır. Bu nedenle hammadde kaynaklarının genişletilmesi ve farklı alternatif kaynakların jeopolimerli sistemlerdeki etkileşiminin ortaya konulması jeopolimer esaslı kompozitlerin yaygınlaşması açısından son derece önemlidir.

Jeopolimer esaslı yapı malzemelerinin üretim süreçlerindeki hammadde kaynaklarını artırmak için Türkiye’de yer altı kaynakları bakımından önde gelen zenginliklerden biri olan bor mineralleri dikkate alınabilir. Bu kapsamda, Türkiye’de en çok çıkarılmakta olan bor minerali türlerinden kalsiyum tabanlı kolemanit ( $2CaO.3B_2O_3.5H_2O$ ), sodyum tabanlı tinkal ( $Na_2B_4O_7.5H_2O$ ) ve hem sodyum hem de kalsiyum tabanlı üleksit minerali ( $Na_2O.2CaO.5B_2O_3.16H_2O$ ) jeopolimer bağlayıcı kompozitlerde bağlayıcı fazında alternatif kaynaklar sağlayabilir. Son yıllarda konu ile ilgili yapılan çok az sayıda çalışmada farklı bor minerallerinin alkali aktivatör ve bağlayıcı olarak değerlendirilmesine rastlanılsa da (Bagheri ve diğ. 2017) hali hazırda bilgi eksikliği mevcuttur. Bu durum, Türkiye’deki bor minerallerinin (kolemanit üleksit ve tinkal) içeriği özelinde jeopolimerler açısından çok daha belirgindir. Türkiye’nin dünyada %73 oranında bor rezervlerine sahip olması ve bu rezervlerden en çok üçü olan kolemanit, üleksit ve tinkal göz önüne alındığında, bor minerallerinin doğrudan bağlayıcı olarak kullanılabilen katma değeri yüksek alternatif bir kaynak olarak değerlendirilmesi dikkate değer bir alan olarak görülebilir. Bu amaçla, mevcut çalışmada kolemanit (kalsiyum tabanlı), tinkal (sodyum tabanlı) ve üleksit (hem sodyum hem kalsiyum tabanlı) ile ikame edilen jeopolimer bağlayıcı kompozitlerin mekanik özellikleri araştırılmıştır. Araştırmada kolemanit, üleksit ve tinkal, granüle yüksek fırın cürufu (YFC) yerine kullanılarak bor

minerali bileşenli jeopolimer harçlar geliştirilmiştir. Deneysel araştırmada, geliştirilen harçların farklı kür yaşlarındaki mekanik özellikleri mikro yapı özellikleri birlikte değerlendirilmiştir. Mekanik özellikler basınç ve eğilme dayanımları üzerinden değerlendirilirken, mikro yapısal analizler SEM-EDS (taramalı elektron mikroskopu ve enerji dağılımlı spektrometre) testleri ile gerçekleştirilmiştir. Böylece farklı tür bor iyonlarının karışımlarda aluminosilikatlarla birlikte ne derece bağlandığı ve jeopolimerli sistemlerdeki mekanik etkilerine dair sonuçlar ortaya konmuştur.

## MATERYAL ve YÖNTEM (MATERIALS and METHOD)

### Malzemeler (Materials)

Üç farklı türde bor minerali olan kolemanit ( $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), tinkal ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ve üleksit ( $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ) Eti Maden Genel Müdürlüğü tarafından temin edilmiştir. Temin edilen farklı tür bor minerallerinde bor muhtevası ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) kolemanit, üleksit ve tinkal için sırasıyla %40, %37 ve %47,80'dir (Çizelge 1). Bor muhtevasının ardından en çok bulunan bileşen kalsiyum (CaO) içeriğidir. Kolemanit, üleksit ve tinkal için CaO içeriği sırasıyla %27, %20 ve %3,25 olup, veriler Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğünden elde edilmiştir. Jeopolimer harçlarda aluminosilikat kaynağı olarak granüle yüksek fırın cürufu (YFC) kullanılmıştır. YFC'nin  $\text{SiO}_2$  ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  içeriği sırasıyla %37,75 ve %11,56'dır. Kolemanit, üleksit, tinkal ve YFC'ye dair kimyasal ve fiziksel özellikler Çizelge 1'de detaylı olarak sunulmuştur.

**Çizelge 1.** Cüruf, kolemanit, üleksit, tinkalin kimyasal ve fiziksel özellikleri

*Table 1. Chemical and physical properties of slag, colemanite, ulexite and tinkal*

Kimyasal İçerik, (%)	Cüruf	Kolemanit	Üleksit	Tinkal
$\text{B}_2\text{O}_3$	-	40,00	37,00	47,80
$\text{SiO}_2$	37,75	4,00	4,00	3,00
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11,56	0,40	0,25	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,25	0,08	0,04	0,11
MgO	8,12	3,00	2,50	3,00
CaO	36,00	27,0	20,00	3,25
$\text{Na}_2\text{O}$	-	0,50	3,50	21,36
<b>Fiziksel Özellikler</b>				
Özgül ağırlık	2,89	2,42	1,95	1,7
İncelik veya elek altı geçen (%)	5276 $\text{cm}^2/\text{g}$	<45 $\mu\text{m}$ (%75)	<45 $\mu\text{m}$ (%85)	<75 $\mu\text{m}$ (%87)

Jeopolimer harçların üretiminde, maksimum agrega tane çapı 2 mm olan ve TS EN 196-1'e (2016) uygun RILEM standart kumu kullanılmıştır. Kumun özgül ağırlığı 2,62 olup su emme oranı %1,2'dir. Alkali aktivatör olarak kullanılan malzemelerden sodyum silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) sıvı formda temin edilmiştir ve katı içeriği %40'tır. Özgül ağırlığı ise 1,43'tür. Sodyum hidroksit ( $\text{NaOH}$ ) özgül ağırlığı 2,1 olup saflık derecesi %99'dur. Sodyum hidroksit, diğer alkali aktivatörlere kıyasla jeopolimerizasyon sürecinde silikat ve alüminatları daha yüksek serbest bırakma kabiliyeti nedeniyle tercih edilmiştir (Duxson ve diğ. 2017).

### Karışım Oranları ve Karışımların Üretilmesi (Mixture Proportions and Production of Mixtures)

Kolemanit, üleksit ve tinkal, jeopolimer harçların üretilmesinde YFC ile yer değiştirilmiş ve toplam bağlayıcı miktarının %40'ı oranında kullanılmıştır. Karışımlarda toplam sodyum silikat (SS)/sodyum hidroksit oranı (SS) 1,71 olarak sabit tutulmuştur. Jeopolimerizasyon kinetiği ve derecesi silika modülü ile çok yakından ilişkili olduğundan (Firdous ve Stephan 2019), bütün karışımlarda sabit silika modülü (SM [0,6]) ve sabit sodyum hidroksit molaritesi (12 M) göz önüne alınmıştır. Böylece farklı tür bor minerallerinin mekanik özellikler üzerindeki etkileri sadece kendi içerikleri ve karışımlara katılan miktarı nispetinde irdelenmesi mümkün olmuştur. Ayrıca karışımlarda toplam su (SS ve SH çözeltisindeki su

dahil) / toplam katı madde oranı (cüruf, bor mineralleri, SS ve SH'deki katı maddeler) 0,40 olarak sabit tutulmuştur. Böylece mekanik özelliklerin yanında, bağlayıcı olarak kolemanit, üleksit ve tinkal ikamelerinin jeopolimerli harçların taze özellikleri üzerindeki etkisi ayrı olarak araştırmıştır. Bor minerali ikameli jeopolimer harçlar ile karşılaştırma yapmak amacıyla sadece cüruf esaslı referans karışımları da üretilmiştir. %40 oranında YFC ile yer değiştirilen kolemanit (K), üleksit (Ü) ve tinkal (T) ikameli jeopolimer harçların (JH) karışım parametrelerine ait detaylar Çizelge 2'de sunulmuştur.

**Çizelge 2.** Karışım miktarları (kg/m<sup>3</sup>)

*Table 2. Mixture ingredients*

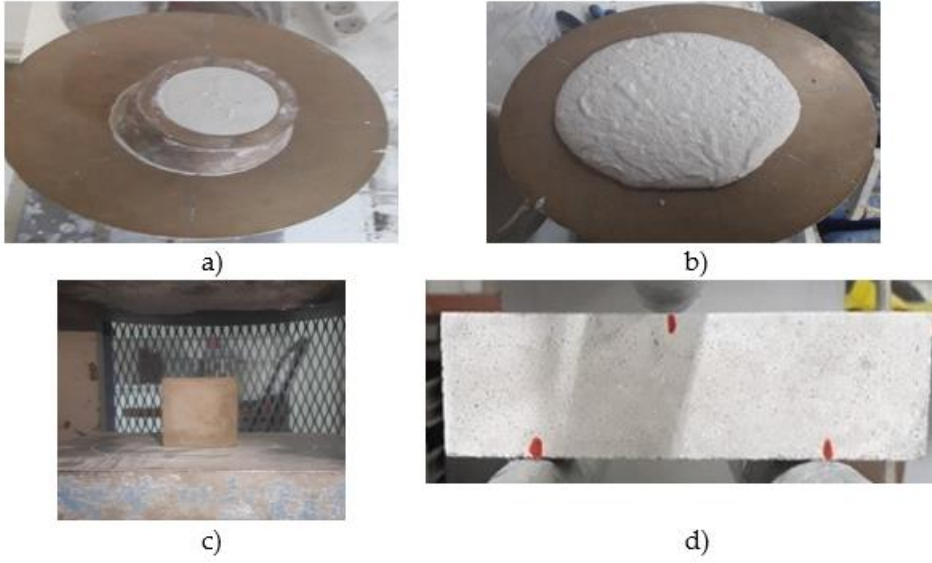
Mix ID	JH/Ref.	JH/K	JH/Ü	JH/T
Cüruf	500	300	300	300
Kum	800	800	800	800
Kolemanit	-	200	-	-
Üleksit	-	-	200	-
Tinkal	-	-	-	200
İlave su	15	15	15	15
SS	300	300	300	300
SH	175	175	175	175
SS/SH	1,71	1,71	1,71	1,71

Karışımların hazırlanması sırasında ilk olarak cüruf, ilgili bor mineralleri ve kum ile kuru karışım hazırlanarak 2 dakika boyunca karıştırılmıştır. Ardından, dökümlerden 24 saat önce hazırlanan sodyum hidroksit solüsyonuna, dökümlerden 1 saat önce eklenen sodyum silikat toplam aktivatör olarak karışımlara 30 saniye süresince eklenmiş ve karışım iki dakika boyunca devam ettirilmiştir. Karışımlarda işlenebilirliği iyileştirmek adına eşit miktarda 15 gram su ilave edilmiştir. Hazırlanan taze karışımlar ardından prizma (40×40×160) ve küp (50×50×50) kalıplara alınarak 50 °C sıcaklıkta 24 saat süresince kür edilmiştir. 24 saat sürenin ardından kalıplardan alınan küp ve prizma numuneler 3 ve 28. Günlük yaşlarda test edilmek üzere ilgili deney tarihlerine kadar laboratuvar ortamında kür edilmiştir. Dört farklı karışımda, her yaşta basınç testleri için 6'şar adet, 3 noktalı eğilme testleri için ise 3'er adet numune hazırlanmış olup toplamda 48 adet küp ve 24 adet prizma numune olmak üzere 72 adet numune üretilmiştir.

#### **Taze, Mekanik ve Mikro yapısal Deneyler (Fresh, Mechanical and Microstructural Experiments)**

Taze özellikler karışımların yayılma özellikleri ile test edilmiştir. Her bir karışım 300 mm çaplı tablada, taban çapı 100 mm, üst yüz çapı 70 mm ve yüksekliği 60 mm olan kesik koni şekilli kalıp içerisine doldurulmuştur. Ardından kesik koni kalıp yavaşça yukarı doğru dik bir şekilde kaldırılarak taze karışımların serbestçe yayılmasına izin verilmiştir. Her bir karışım için ortalama yayılma çapı belirlenmiştir (Şekil 1.a-b).

Kolemanit, üleksit ve tinkalin bağlayıcı olarak ikame edildiği jeopolimer harç numunelerinin basınç ve üç noktalı eğilmede çekme dayanımlarını araştırmak amacıyla mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Basınç ve 3 noktalı eğilmede çekme testleri TS 1015-11'e uygun olarak yapılmıştır. Mekanik testlere ait görüntüler Şekil 1.c-d'de verilmiştir. Öte yandan, mikro yapısal analizlerle (SEM-EDS [tarayıcı elektron mikroskopu-enerji dağılımlı spektrometre] farklı karışımların morfolojisine ve karışımlara bağlı olarak elementel içeriklere dair testler gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 1.** Bor ile ikame edilen jeopolimer harçların taze (a-b) ve mekanik deneyleri (c-d)  
*Figure 1.* Fresh (a-b) and mechanical (c-d) experiments of boron incorporating geopolymer mortars

## BULGULAR (FINDINGS)

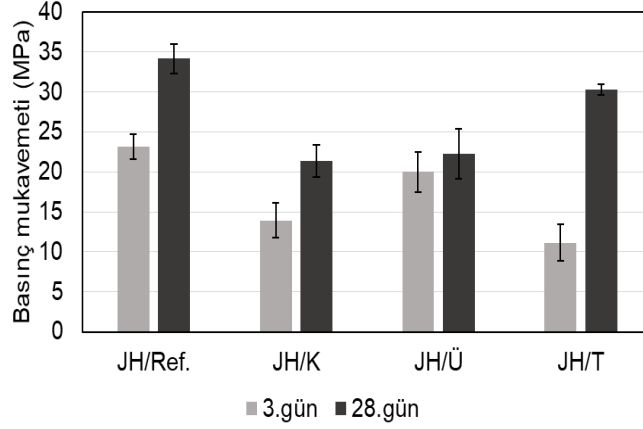
### Karışımların Taze Özellikleri (Fresh Properties of Mixtures)

Dört farklı karışıma ait yapılan taze özelliklere dair deneylerde karışımların yayılma dereceleri daha önce detaylandırılan kesik koni yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Yapılan testlerde her iki yönden birbirine dik iki yayılma çapının ortalaması dikkate alınmıştır. Yapılan deneylerde en az yayılma çapını (14,5 cm) tamamen cüruf içeren karışımlar göstermiştir. Bu durumunun nedeni olarak granüle yüksek fırın cürufunun diğer bor minerali bileşenlerine göre çok daha ince formda olması (Çizelge 1) ve alkali aktivatörlerle temasının hemen ardından teorik olarak daha hızlı başlaması mümkün jeopolimerizasyon sürecidir. Bor içeren çeşitli karışımlar dikkate alındığında ise en yüksek yayılma çapı tinkal (17,5) ve üleksit (17,2 cm) karışımlarından elde edilmiş olup, kolemanit içeren jeopolimer karışımlarında yayılma çapı ortalaması referans (%100 cüruf içeren) karışımlara benzer (14,8 cm) elde edilmiştir. Farklı bor minerallerinin gösterdiği farklı yayılma özellikleri her bir bor mineralinin kendine ait karakteristik özellikler ile açıklanabilir. Örneğin kolemanitin oda sıcaklığında (25°C) sudaki çözünürlüğü 0,81 g/l iken, üleksit ve tinkalin ise sırasıyla 7,60 ve 27,00 g/l'dir (Özkan 1999, Özkan 2008). Geliştirilen karışımlar da oda sıcaklığında yapıldığından bu durumda işlenebilirlik özellikleri taze halde bor minerallerinin sudaki çözünme miktarları ile birlikte irdelenebilir. Bu durumda farklı bor minerallerinin oda sıcaklığındaki suda farklı çözünme kabiliyeti ile tinkal içeren karışımların (17,5 cm) ve ardından sırasıyla üleksit (17,2 cm) ve kolemanit (14,8 cm) içeren karışımların yayılma özelliklerinin tutarlı olduğu görülmektedir. Oda sıcaklığındaki suda daha fazla çözülebilen bor minerali olan tinkal, karışımların taze özelliklerini daha iyileştirmiş ve tinkal içeren karışımları sırasıyla üleksit, kolemanit ve referans karışımları takip etmiştir. Ancak karışımlara ait taze özelliklerin, farklı elementel içeriklere sahip bor minerallerinin karakteristik olarak reolojik özelliklerine dair incelemelerle de ortaya konması gerektiği düşünülmektedir.

### Karışımların Basınç Dayanımları (Compressive Strength of Mixtures)

Sırasıyla kolemanit, üleksit ve tinkal ile ikame edilen jeopolimer harçların 3 ve 28 günlük basınç dayanımları Şekil 2'de verilmiştir. Sonuçlardan görüleceği üzere, sırasıyla referans ve %40 oranında kolemanit, üleksit ve tinkal ile ikame edilen 3 günlük jeopolimer harçların basınç dayanımları 23,2, 13,9, 20,1 ve 11,1 MPa olarak elde edilmiştir. Devam eden kür yaşlarında (28 günlük) JH/Ref, JH/K, JH/Ü ve

JH/T karışımlarına ait ortalama basınç dayanımları sırasıyla 34,2, 21,4, 22,3 ve 30,3 MPa olarak kaydedilmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlar, sırasıyla kür yaşları dikkate alınarak yorumlandığında, üç günlük bor içeren jeopolimer harçların, bor mineral tipinden bağımsız olarak, basınç dayanımlarının referans karışımına kıyasla azaldığı görülecektir. Basınç dayanımlarındaki söz konusu düşüş özellikle kolemanit ve tinkal içerikli karışımlarda daha belirgin iken, üleksit ihtiva eden karışımlarda ise daha sınırlı kalmıştır. Bu durumun temel nedeni, çalışmada kullanılan üleksitin, kolemanit ve tinkale kıyasla daha ince taneli olması ile ilgili olabilir. Daha önce Çizelge 1’de verildiği üzere, üleksit, kolemanit ve tinkale göre, 45 mikronluk elek altında daha fazla ince tane barındırmaktadır. Her ne kadar jeopolimerizasyon sürecine JH/Ref. karışımı kadar belirgin katılmasa da, diğer karışımlara kıyasla (JH/K ve JH/T) üleksit daha ince formda dolgu etkisi yaparak karışımların tane boyut dağılımını iyileştirmiş olabilir. Devam eden kür yaşları dikkate alındığında, 28 günlük jeopolimer harçların basınç dayanım gelişimlerinde önemli değişiklikler görülmektedir. Referans karışımından (JH/Ref.) sonra, 3 günlük harçların içerisinde en fazla dayanıma üleksit içeren karışımların ulaşmasına karşın, 28 günlük dayanımlarda en düşük ortalama basınç dayanım gelişim hızı JH/Ü olmuştur. Diğer karışımlar dikkate alındığında ve 3 ile 28 günlük dayanım değerleri karşılaştırıldığında, en yüksek basınç dayanımı gelişim hızını tinkal içeren jeopolimer harçları göstermiştir. Örneğin basınç dayanımı artış hızı 3 ve 28 günlük numuneler arasında JH/T için %173 iken, bu değerler JH/K, JH/Ref. ve JH/Ü için sırasıyla %53,6, %47,6 ve %11,1 olmuştur. 28 günlük basınç dayanımları genel olarak değerlendirildiğinde ve bütün bor minerali ikame oranının %40 olduğu düşünüldüğünde, kolemanit ve üleksit içeren karışımların (sırasıyla 21,4 ve 22,3 MPa) ortalama basınç dayanımlarının da JH/Ref. karışımına kıyasla (34,2 MPa) yaklaşık %40 düşüş gösterdiği görülmektedir. Bu durumda kolemanit ve üleksitin jeopolimerizasyon sürecine katılmadığından söz edilebilir. Ancak tinkal içeren karışımlarda, her ne kadar %100 cüruf içeren karışımlar kadar olmasa da, 28 günlük ortalama basınç dayanımlarının yapısal olarak yeterli dayanıma (>30 MPa) eriştiği görülmektedir (Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği, 2019). Elde edilen sonuçlar tinkalin, üleksit ve kolemanite kıyasla basınç dayanımına katkısının daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu noktada, tinkalin aynı zamanda Na<sub>2</sub>O içeriği açısından üleksit (%0,50) ve kolemanit (%3,50) gibi bor minerallerine kıyasla çok daha fazla (%21,36) Na<sub>2</sub>O içermesi aynı zamanda tinkalin kısmi düzeyde aktivatör olarak da jeopolimerizasyona katılmasını sağlamış olabilir. Literatürde az sayıdaki bor minerali ile jeopolimerli sistemlerin beraber ele alındığı çalışmalara bakıldığında (Liu ve diğ. 2017), özellikle tinkal formunda kullanılan (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) bor mineralinin boroaluminosilikatların sentezlenmesinde görev yapabileceği belirtilmiştir. Bu çalışmada kullanılan tinkalin (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.5H<sub>2</sub>O) de benzer içeriğe sahip olması, her ne kadar cüruf içeren jeopolimer sistemlerde ana ürün kalsiyum-silika-hidrat (C-S-H) ve kalsiyum-alumino-silika-hidrat (C-A-S-H) da olsa (Palomo ve diğ. 2014), aynı zamanda boroaluminosilikatların da mevcut olabileceğini işaret etmektedir. Ancak bu bulgu sadece bağlayıcı ile yer değiştirilen karışımlarda değil aynı zamanda parametrik olarak tinkalin alkali aktivatörlerle yer değiştirildiği karışımlarda da sınanmalıdır. Öte yandan tinkalin diğer bor minerallerine ve referans karışımlarına kıyasla daha fazla basınç artış hızına sebep olması her bir bor mineraline ait bor muhtevası ile irdelenebilir. Örneğin Çizelge 1 dikkate alındığında, kolemanitin %40, üleksitin %37 ve tinkalin %47,8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ihtiva ettiği görülecektir. Bor mineralinin, jeopolimerli karışımlarda da Portland çimentolu (PÇ) sistemlerde olduğu gibi (Pehlivanoğlu ve diğ. 2013) priz geciktirici ve erken yaş dayanımlarında sınırlayıcı bir etkisi olduğu rapor edilmiştir (Revathi ve Jeyalakshmi 2021). Bu nedenle daha fazla B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’e sahip tinkal, bu çalışmada kolemanit ve üleksite kıyasla erken yaştaki (3 günlük) basınç dayanımlarının daha sınırlı olmasına yol açmış olabilir. Ancak ilerleyen yaşlarda, daha önce açıklandığı üzere sodyum muhtevasının alkali aktivatör olarak kısmi de olsa yer alması dayanım gelişimine olumlu etki yapmış ve 28 günlük referans numunelerin ortalama basınç değerleri (34,2 MPa) ile kıyaslanabilir bir basınç dayanımı elde edilmesini sağlamıştır (30,3 MPa).

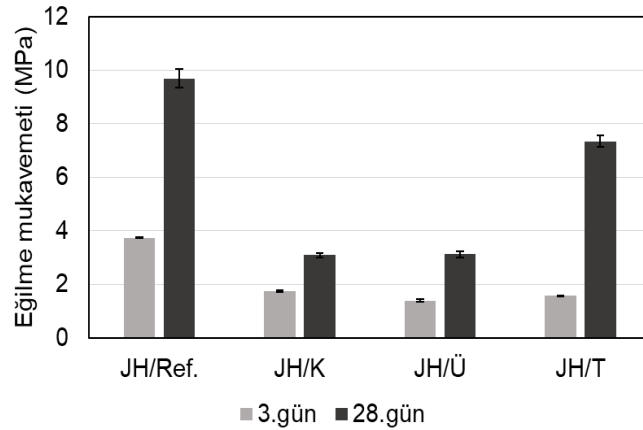


**Şekil 2.** Bor ile ikame edilen farklı jeopolimer harçların basınç dayanımları

*Figure 2. Compressive strength of geopolymer mortars having different boron minerals*

### Karışımların Eğilme Dayanımları (Flexural Strength of Mixtures)

%40 oranında bor ile ikame edilmiş jeopolimer harçların ortalama 3 noktalı eğilme dayanımı sonuçları Şekil 3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlarda 3 günlük jeopolimer harçların eğilme dayanımları JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T karışımları için sırasıyla 3,74, 1,76, 1,40 ve 1,57 MPa olarak kaydedilmiştir. Benzer şekilde 28 günlük eğilme dayanımları ise sırasıyla JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T karışımları için 9,69, 3,09, 3,13 ve 7,34 MPa bulunmuştur. Elde edilen sonuçlardan basınç dayanımına benzer şekilde bir eğilme davranışının olduğu görülmektedir. Her ne kadar referans karışımları kadar olmasa da, tinalı içeren jeopolimer harçlarının kolemanit ve üleksit içeren karışımlara göre daha fazla etkili olduğu görülebilir. Aynı şekilde basınç testlerinde olduğu gibi, JH/T üç günlük eğilme dayanımlarında diğer karışımlarla benzer bir davranış gösterse de, ilerleyen yaşlarda (28 günlük) referans numunelerle (9,96 MPa) daha kıyaslanabilir sonuçların elde edildiği (7,34 MPa) görülecektir (Şekil 3).



**Şekil 3.** Bor ile ikame edilen farklı jeopolimer harçların eğilme dayanımları

*Figure 3. Flexural strength of geopolymer mortars having different types of boron minerals*

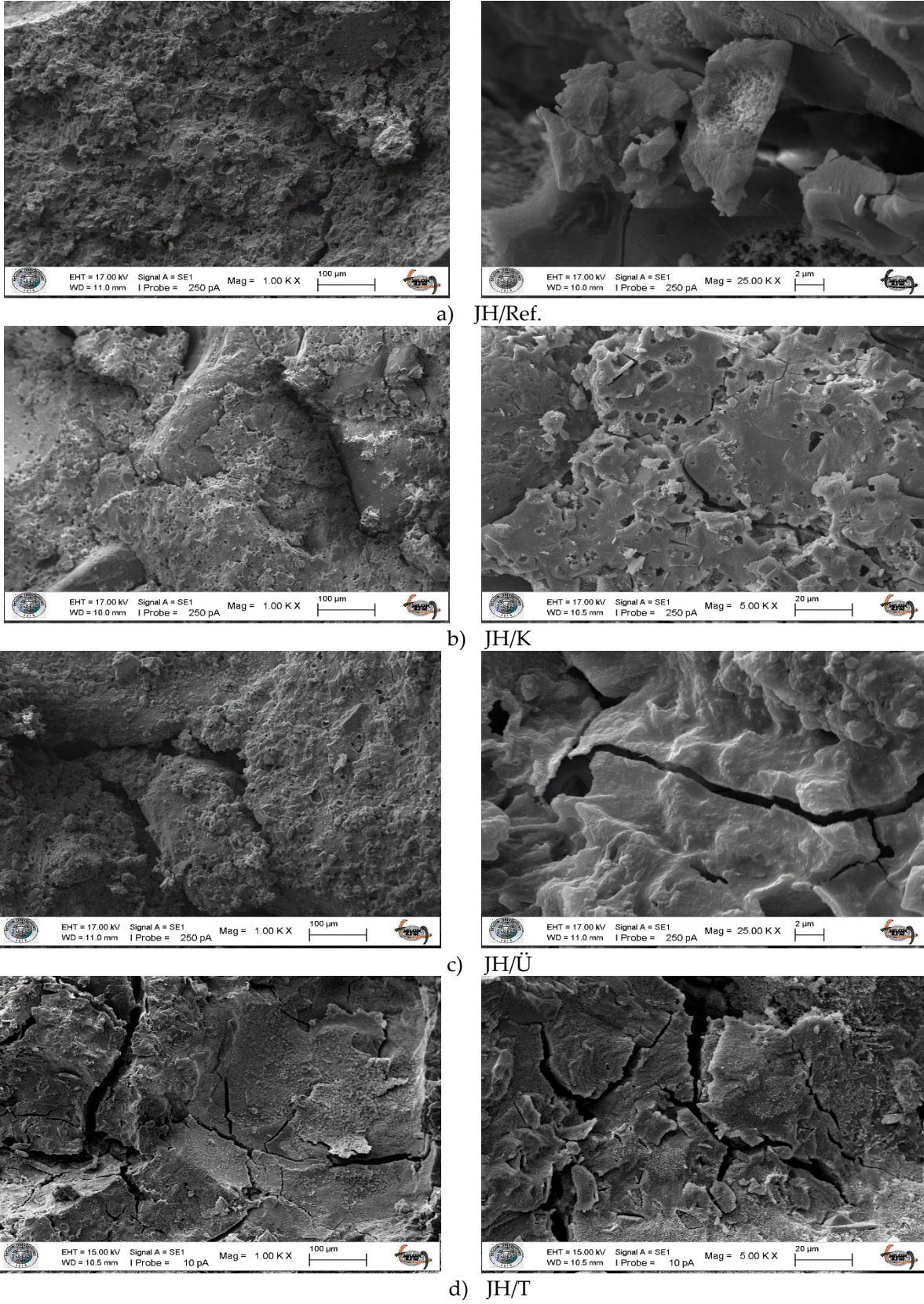
### Karışımların İç Yapı Özellikleri (Microstructural Properties of Mixtures)

Mekanik özelliklerin basınç ve eğilme dayanımlarının üzerinden değerlendirilmesinin yanında, aynı zamanda mikro yapısal (SEM-EDS [taramalı elektron mikroskopu-enerji dağılımlı spektrometre] testler ile de irdelenmiştir. Böylece farklı tür bor iyonlarının karışımlardaki etkisi hem yüzeysel özellikleri

açısından (SEM) hem de elementel düzeyde irdelenmiştir. Şekil 4.a-d'de sırasıyla JH/Ref., JH/K, JH/Ü, JH/T numunelerinin 1000-25000 kez büyütülmüş çeşitli taramalı elektron mikroskobu görüntüleri verilmiştir. Şekil 4.a'da verilen %100 cüruf içeren karışımlara ait numuneler incelendiğinde daha yoğun ve kristal bir yüzey olduğu görülecektir. Ayrıca sıkı bir iç yapının yanında jeopolimer ürünlerinin daha plaka şeklinde ve kararlı olduğu görülmektedir. Ancak, kolemanit ve üleksit içeren karışımlara ait SEM görüntülerinde daha az yoğun bir yüzey morfolojisinden bahsedilebilir. Bu durum özellikle üleksit ihtiva eden jeopolimer harçlarında daha belirgin olarak gözlemlenmektedir (Zawrah ve diğ. 2016). Tinkal ihtiva eden jeopolimer harç numuneleri incelendiğinde ise diğer karışımlara kıyasla bazı bölgelerde mikro çatlakların daha yoğun olduğu gözlemlenmektedir. Ancak her ne kadar referans numuneleri kadar olmasa da JH/T numunelerinin kolemanit ve üleksit içeren karışımlara kıyasla daha plaka şekilli jeopolimer ürünlerinden oluştuğu gözlemlenebilir. Bu gelişim jeopolimer ürünlerinin daha kararlı bir yapıda olduğunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde çeşitli bor minerali ihtiva eden jeopolimer harçların iç yüzey yapısı ile basınç dayanımı sonuçları açısından tutarlılık olduğu görülmektedir. Özellikle tinkal içeren karışımlar değerlendirildiğinde, her ne kadar jeopolimer oluşumunun diğer bor minerallerine kıyasla (kolemanit ve üleksit) daha iyi olduğu anlaşılrsa da, tinkale (boraks) ait yüksek sodyum içeriğinin referans karışımına kıyasla daha kararsız jeopolimerler meydana getirdiği görülmektedir. Bu çalışmada, toplamda bağlayıcı ağırlığına %40 oranında tinkalin cürufuyla yer değiştirildiği düşünüldüğünde, bu noktada tinkalin bağlayıcıdan ziyade sodyum içeren diğer alkali aktivatörlerle (sodyum hidroksit ve sodyum silikat) yer değiştirilmesinin konu ile ilgili daha ileri çalışmalarda araştırılmaya değer olduğu düşünülmektedir.

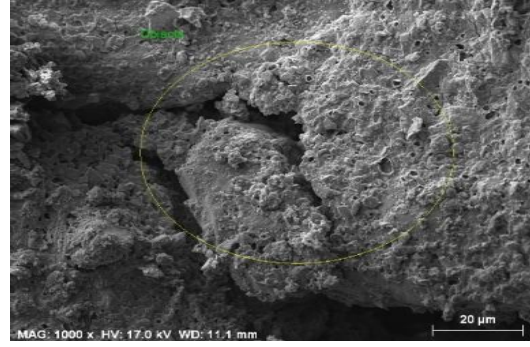
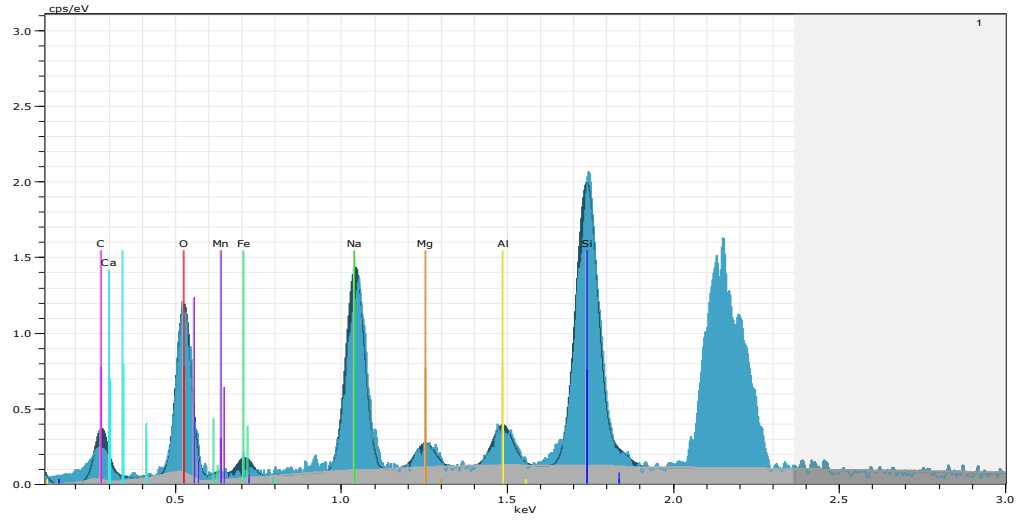
Numunelerin taramalı elektron mikroskobu ile eş zamanlı olarak yapılan alan enerji dağılımlı spektrometre sonuçları incelendiğinde, cüruf tabanlı jeopolimer ürünlerin çeşitli bor mineralleri ile etkileşiminden kaynaklı farklılıklar gözlemlenmektedir. Ancak yine de bütün karışımlarda pik olarak işaretlenen elementlerin sırasıyla oksijen (O), karbon (C), kalsiyum (Ca), silika (Si), sodyum (Na) ve alüminyum (Al) olduğu görülmektedir (Şekil 5.a-d). Karışımlara ait numunelerin Ca/Si oranları incelendiğinde, JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T'in sırasıyla 1,42, 0,67, 0,83, 0,57 değerlerine sahip olduğu görülecektir. Elde edilen Ca/Si oranlarından tamamen cüruf içeren karışımlarda C-S-H ürününün diğer bor içeren karışımlara kıyasla daha fazla olduğu anlaşılmaktadır. Bu sonuç (1,42) cüruf tabanlı jeopolimerli sistemlerde C-S-H için 0,67 ile 1,50 arasında belirtilen Ca/Si oranı (Yip ve diğ. 2005) ile benzerlik içermektedir. Her ne kadar referans karışımları kadar olmasa da, cüruf içeriği nedeniyle diğer bor minerali ikameli jeopolimer ürünlerinde de (Ca/Si: 0,57-0,83) C-S-H mevcut olduğundan söz edilebilir. Elde edilen sonuçlarda, cürufa bağlı olarak kalsiyum ve silisin regülatör olarak jeopolimer ürünlerinin üzerinde etkisi olduğu görülse de kolemanit içeriğindeki yüksek oranda bulunan CaO'in (%27,00 [Çizelge 1]) jeopolimerizasyon sürecine olumlu olarak katkı yapmadığı görülmektedir (Şekil 5.b). Benzer bir sonuç üleksit için de gözlemlenmiş olup bu bulgu basınç dayanımı sonuçları ile de sabittir.





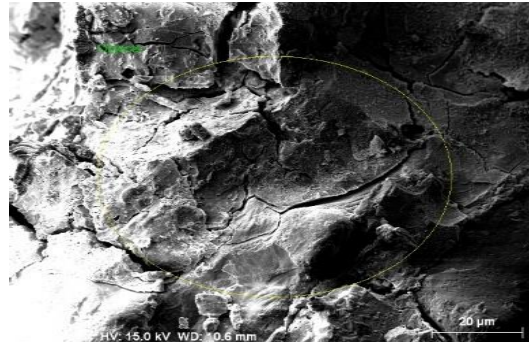
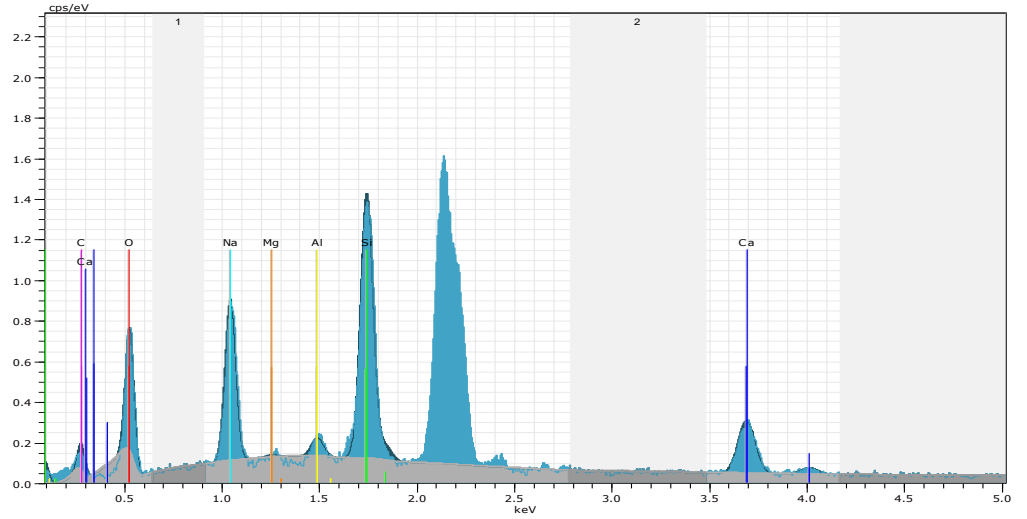
Şekil 4. Bor ile ikame edilmiş jeopolimer harçların SEM görüntüleri

Figure 4. SEM images of geopolymer mortars having boron minerals



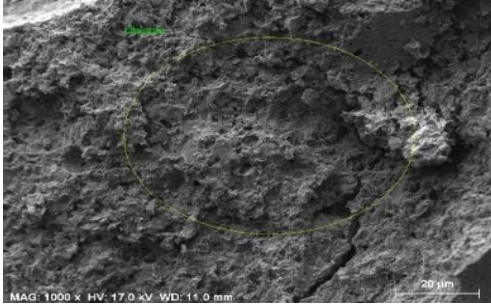
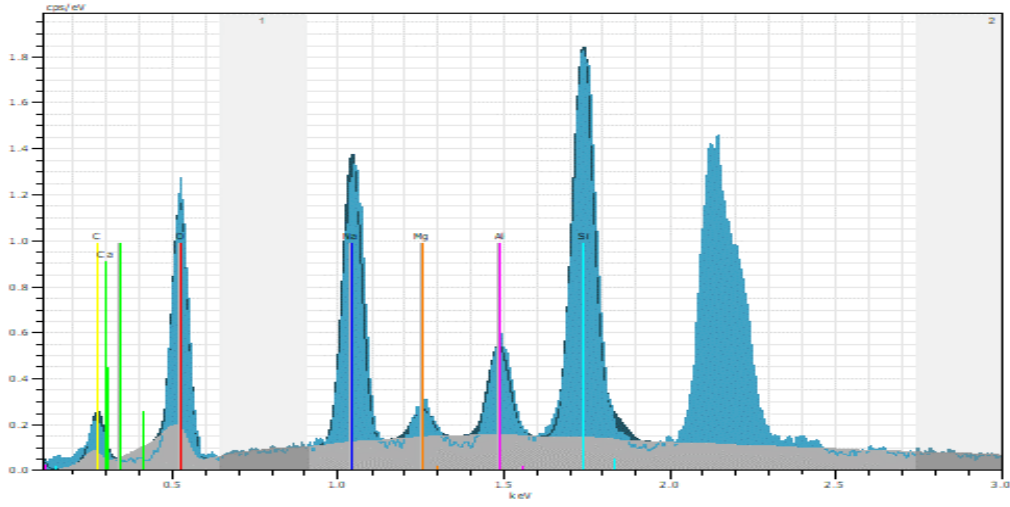
JH/ Üleksit	Ağırlıkça (%)
Oksijen	71,08
Kalsiyum	4,11
Sodyum	5,70
Silika	4,96
Aluminyum	0,77
Karbon	11,56

a)



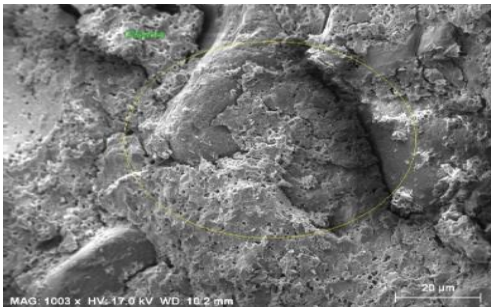
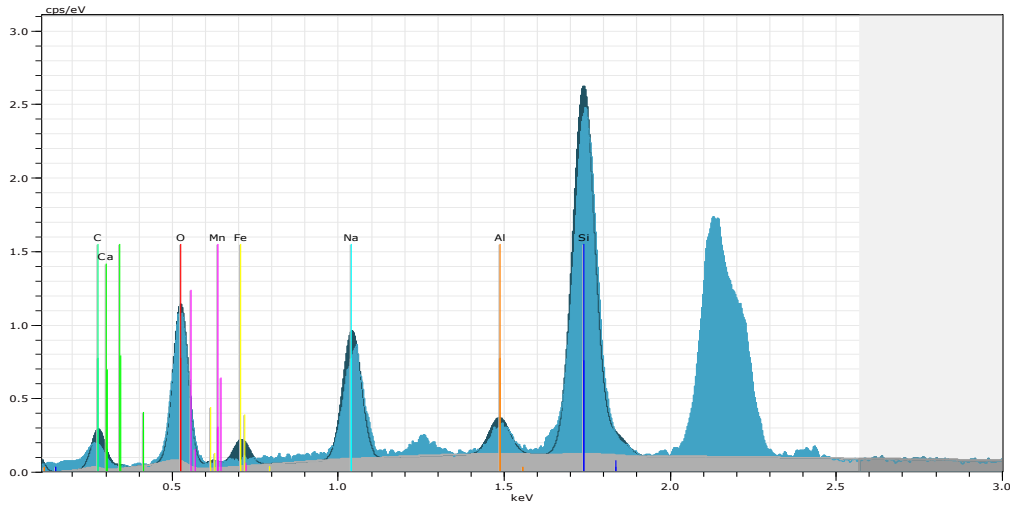
JH/ Tinkal	Ağırlıkça (%)
Oksijen	80,00
Kalsiyum	2,07
Sodyum	2,70
Silika	3,65
Aluminyum	0,23
Karbon	11,31

b)



JH/ Ref.	Ağırlıkça (%)
Oksijen	77,11
Kalsiyum	5,40
Sodyum	4,00
Silika	3,79
Aluminyum	0,89
Karbon	8,51

c)



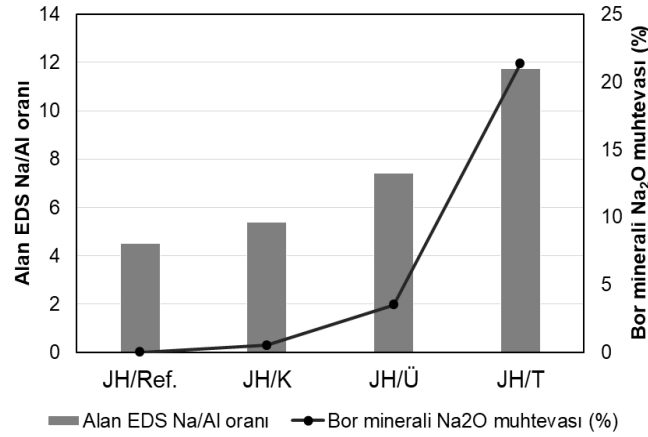
JH/ Kolemanit	Ağırlıkça (%)
Oksijen	73,46
Kalsiyum	4,53
Sodyum	3,87
Silika	6,77
Aluminyum	0,72
Karbon	10,09

d)

Şekil 5. Bor ile ikame edilmiş jeopolimer harçların alan EDS değerleri (a-d)

Figure 5. EDS values of geopolymer mortars having boron minerals

Bor ile ikame edilen jeopolimer harçların Na/Al molar ağırlık oranları incelendiğinde, bor minerallerin bireysel sodyum muhtevaları ile harç numunelerinin Na/Al değerleri arasında benzerlikler olduğu görülecektir. Örneğin, JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T'in sırasıyla Na/Al oranı 4,49, 5,4 7,4 ve 11,74 iken yine sırasıyla kolemanit, üleksit ve tinkalin Na<sub>2</sub>O içeriği %0,5, %3,5 ve %21,36'dır (Şekil 6). Sonuçlar Na/Al oranının yükseldikçe silika taneciklerinin artan sodyum etkisi ile daha kolay yıkanarak çözünmesine dair literatürdeki çalışmalarla uyumludur (Wongpa ve diğ. 2015). Bu durumun mekanik özellikleri kötüleştirilmesi ve özellikle bor minerali ihtiva eden karışımlarda, bor mineral tipinden bağımsız olmak üzere düşük mekanik dayanımları açıklamaktadır. Ancak, elde edilen bu sonuç farklı karışımlardaki artan Na/Al oranı ile düşen mekanik dayanımlar açısından tam bir tutarlılık barındırmamaktadır. Örneğin, JH/T karışımı farklı bor mineralleri ile ikame edilmiş karışımlar içerisinde en yüksek basınç ve eğilme dayanımı göstermiş olmasına karşın, en yüksek alan EDS Na/Al oranı (11,74) içermektedir. Bu tutarsızlık karışımların artan sodyum varlığında Si içeriklerinin değerlendirilmesi ile açıklanabilir. Örneğin, JH/Ref., JH/K, JH/Ü ve JH/T için Si/Al oranının sırasıyla 4,25, 9,4, 6,44 ve 15,87 olarak görülecektir (Şekil 5). JH/T karışımının bütün karışımlara kıyasla sahip olduğu yüksek Si/Al oranı, barındırdığı yüksek Na/Al dezavantajını ötelemiş olabilir. Ancak sonuçlar farklı mikroyapısal araştırmalarla da karşılaştırmalı olarak sınanmalıdır.



**Şekil 6.** Çeşitli bor minerallerindeki Na<sub>2</sub>O muhtevası ve harç numunelerinin Na/Al oranı ilişkisi

*Figure 6. Relationship of Na<sub>2</sub>O content in different boron minerals and Na/Al ratio of mortar specimens*

## SONUÇLAR (RESULTS)

Bu çalışmada, kalsiyum tabanlı kolemanit, sodyum tabanlı tinkal ve hem sodyum hem kalsiyum tabanlı üleksit %40 oranında cüruf ile ikame edilerek jeopolimer harçlar üretilmiştir. Deneysel araştırmada, geliştirilen harçların farklı kür yaşlarındaki basınç ve eğilme dayanım özellikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca mikroyapısal analizler, elde edilen mekanik özelliklere göre yorumlanan nedenleri sınamak amacıyla karşılaştırmalı olarak kullanılmıştır. Araştırma bulguları aşağıdaki sonuçlara işaret etmektedir:

- %40 bor ikamesi karışımların genel olarak basınç ve eğilme dayanımlarını düşürmüştür ancak tinkal içeren karışımlarda bu düşüşün özellikle ileri yaşlarda sınırlı olduğu kaydedilmiştir.
- Bor mineral ikamesi, özellikle tinkal (boraks) PÇ esaslı sistemlerde olduğu gibi karışımların mekanik dayanımlarını erken yaşlarda olumsuz etkilemiştir.
- Araştırma sonuçlarına göre sadece referans (%100 cüruf içeren) ve %40 tinkal içeren (JH/T) karışımlarına ait numunelerin 28 günlük basınç dayanımları yapısal olarak uygundur (>30 MPa).
- Karışımlara ait iç yapı özellikleri değerlendirildiğinde, tinkalin kısmen aktivatör olarak da yer alması olabileceği düşünülmekle birlikte, parametrik olarak sodyum içeren alkali aktivatörle ikame edilerek araştırılmasının gerektiği düşünülmektedir.

Maden yatakları olarak geniş bir bor rezervine sahip olan Türkiye’de, bor minerallerinin kullanım alanlarının yaygınlaştırılması ve aynı zamanda mevcut jeopolimer esaslı malzemelerin hammadde kaynaklarının PÇ’ye kıyasla sınırlı olduğu dikkate alındığında, her iki alana da cevap verecek şekilde ileriye dönük gerçekleştirilecek daha kapsamlı araştırmaların değerli olacağı düşünülmektedir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Andrew, R.B., 2018. “Global CO<sub>2</sub> emissions from cement production”. *Earth System Science Data*, 10, 195-217.
- Boden, T. A., Andres, R. J., ve Marland, G. 2017. “Global, regional, and national fossil-fuel CO<sub>2</sub> emissions”. *Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Lab., U.S. Department of Energy, USA*.
- Duxson, P., Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., 2007. “Geopolymer technology: the current state of the art”. *Journal of Materials Science*, 42, 2917–2933.
- Firdous, R., Stephan D., 2019. “Effect of silica modulus on the geopolymerization activity of natural pozzolans”, *Construction and Building Materials*, 219, 31-43.
- Liu H., Sanjayan J.G, Bu, Y., 2017. “The application of sodium hydroxide and anhydrous borax as composite activator of class F fly ash for extending setting time”. *Fuel*, 206, 534-540.
- Özkan, Ş.G., 1999. “A practical approach to solubility of colemanite ores”, *The Institution of Mining and Metallurgy Transactions; Section C*, 108, C53-C55.
- Özkan, Ş.G., Güngören, C., Eskibalci, 2008, “Effects of Ultrasonic Energy on Solubility of Colemanite and Ulexite”, *proc. 11th Int. Mineral processing Symposium*, 823- 828, Antalya.
- Pacheco-Torgal, P., Abdollahnejad, Z., Camões, A.F., Jamshidi, M., Ding Y. 2012. “Durability of alkali-activated binders: A clear advantage over Portland cement or an unproven issue?”. *Construction and Building Materials*, 30, 400-405
- Palomo, A., Krivenko, P., Garcia-Lodeiro, I., Kavalerova, E., Maltseva, O., & Fernández-Jiménez, A. 2014. “A review on alkaline activation: new analytical perspectives”. *Materiales D*, 64, 315.
- Pehlivanoglu, H.C., Davraz M., Kılınçarslan, Ş. 2013. “Bor bileşiklerinin çimento priz süresine etkisi ve denetlenebilirliği”. *SDU International Technologic Science*, 5, 3, 39-48.
- Provis, J.L., 2014. “Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?”. *Materials and Structures* 47, 11–25.
- Purdon, A.O., 1940. “The Action of Alkalis on Blast-Furnace Slag”. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 59, 9, 191-202.
- Revathi T., Jeyalakshmi R., 2021. “Fly ash–GGBS geopolymer in boron environment: A study on rheology and microstructure by ATR FT-IR and MAS NMR”, *Construction and Building Materials*, 267, 120965.
- TBDY 2019. “Türkiye Bina Deprem Yönetmeliği. Deprem Etkisi Altında Binaların Tasarımı İçin Esaslar”. Ankara: 1-416.
- Wongpa, J., Jantathai, S., Cheerarot, R., 2015. “Compressive Strength Development Of Inorganic Polymeric Mortars: Effects Of Water Glass And Curing”. *Maharakham International Journal of Engineering Technology*, 1, 1-5”
- Yip, C. K., Lukey, G. C., van Deventer ve Te, J. S. J., 2005. “Coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation”. *Cement and Concrete Research*, 35, 1688–1697.
- Zawrah, M.F., Gado, R.A., Feltin, N. Ducourtieux, S. Devoille, I., 2016. “Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production”, *Process Safety and Environmental Protection*, 103, 237-251.