

## **KALSİT İLAVELİ JEOPOLİMER MALZEMELERİ SİNERLEMENİN GÖZENEKLİLİĞE ETKİLERİ**

**Muhterem KOÇ<sup>1\*</sup>, M. Sadrettin ZEYBEK<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Celal Bayar Üniversitesi, Turgutlu Meslek Yüksekokulu, Endüstriyel Cam ve Seramik Bölümü, Turgutlu,  
Manisa, Türkiye

**Özet:** Bu çalışmada, uçucu kül esaslı jeopolimerlere kalsit ilavesiyle elde edilen malzemelerin farklı sıcaklıklarda sinterlenmesi ile gözenekliliğe etkileri araştırılmıştır. Bu amaçla, uçucu kül (100U) ve %20 kalsit ilaveli uçucu kül(80U20K) ile jeopolimerik kompozisyonlar hazırlanmıştır. Bu kompozisyonların sodyum hidroksit (12M), sodyum silikat çözeltileriyle aktive edilmesi ve daha sonra numunelerin 80°C’de 24 saat kürlenmesi ile jeopolimerik yapılar elde edilmiştir. Elde edilen jeopolimerik numuneler, 500, 700 ve 900°C’de 30 dakika süreyle sinterlenmiştir. Jeopolimer malzemelerde kalsitin sinterleme davranışlarına etkisi termal analiz (DSC) ile belirlenmiştir. Üretilen malzemeler faz analizi (XRD), gözenek boyutu (civa porozimetre), görünür yoğunluk, açık gözeneklilik ve su emme analizleri ile karakterize edilmiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile malzemelerde açık gözeneklilik değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Jeopolimer malzemelerin 900°C’de sinterlenmesi ile nefelin gibi camsı fazların oluşumu, 100U numunesinde açık gözeneklilik değerini %29,78’den %12,30’a düşürürken, 80U20K numunesinde ise %39,23’den % 32,65’e düşüş göstermiştir. Kalsit ilavesi malzemelerin camsı fazın oluştuğu 900°C’de daha gözenekli kalmasını sağlamıştır.

**Anahtar Kelimeler:** *Uçucu kül, Kalsit, Jeopolimer, Sinterleme, Gözeneklilik*

## **SINTERING OF CALCITE ADDED GEOPOLYMERIC MATERIALS EFFECTS ON POROSITY**

**Abstract:** In this study, the effects of sintering at different temperatures on porosity of materials produced by addition of calcite in fly ash based geopolymers are investigated. For this purpose, geopolymeric compositions are prepared by fly ash (100U) and 20% calcite added fly ash (80U20K). Activating of these compositions with sodium hydroxide(12M) and sodium silicate solutions and then curing of the samples at 80 °C for 24 hours geopolymeric structures are obtained. The produced geopolymeric samples are sintered at 500°C, 700°C, and 900°C temperatures for 30 minutes. The temperature increase rate is 5°C/min. The effects of calcite in geopolymeric materials on sintering behaviour are determined by thermal analysis (DSC). The produced materials are characterized by phase analysis (XRD), porous size (mercury porosimeter), apparent density, open porosity, and water absorption analysis. As the sintering temperature is increased, open porosity values in materials decrease. Emergence of glassy phases such as nepheline by sintering the geopolymeric materials at 900°C, decrease 100U sample open porosity value from %29.78 to 12.30%, 80U20K sample value from %39.23 to 32.65%. Calcite addition to the materials provides porosity in the samples at 900°C, the temperature at which glassy phases emerge.

**Keywords:** *Fly ash, calcite, geopolymer, sintering, porosity*

---

\***Muhterem KOÇ**  
muhterem.koc@cbu.edu.tr

## 1. GİRİŞ

Jeopolimer malzemelerin son zamanlarda kullanımı artmış ve özelliklerini geliştirmeye yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Jeopolimerler, uçucu kül, cüruf ve metakaolen gibi inorganik malzemelerin sodyum silikat, sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit çözeltilerinin karışımından elde edilen düşük sıcaklık malzemeleridir. Uçucu küller jeopolimer üretimi için ucuz ve bol bulunabilecek hammadde kaynağıdır. Termik santrallerdeki kömürün yanması sonucu elde edilen uçucu küller yüksek oranda silika ve alümina ihtiva etmektedir. Silika ve alüminanın alkali çözeltiler ile tepkimeye girmesi sonucunda jeopolimer üretimi gerçekleştirilir. Bu tepkime işleminden sonra kalıplanan jeopolimerik harca 40 ile 100°C arasında, 2-72 saat süre ile ısıl işlem uygulanmaktadır. Dolayısıyla ısıl işlem sıcaklığı ve süresine bağlı olarak jeopolimerlerin özellikleri değişkenlik gösterebilmektedir [1-5]. Günümüzde jeopolimerlerin özelliklerini geliştirmek için yeni katkı ilavesi, yeni alkalilerin kullanımı ve sinterlenmesi gibi çalışmalar yapılmaktadır.

Jeopolimer harçlara agrega mineral ilavesi ile malzemelerin özelliklerinde önemli gelişmeler gözlemlenmiştir. Özellikle kalsiyum içeren mineralleri kullanımı ile jeopolimer malzemelerin özellikleri yüksek oranda artış göstermiştir [6].

Ayrıca jeopolimer malzemelerin yüksek sıcaklıklara maruz kalması neticesinde, fiziksel ve mekanik özelliklerinde iyileşmeler görülmektedir. Malzemelerde yoğunluk artışı ve yeni fazların oluşmasına da sebep olmaktadır. Sinterleme işlemi ile jeopolimer malzemelere yeni özellikler kazandırıldığı gibi var olan özelliklerinde de iyileşme gözlenmektedir. Jeopolimerlerin 800°C'ye kadar sinterlenmesi ile malzemelerin mekanik özelliklerinde ve faz yapılarında farklılık görülmemektedir. Ancak 900°C ve üzerinde sinterlenmesi ile malzemelerde yoğunluk artışı

ve yeni fazların oluşumu meydana gelmektedir [7-11]. Jeopolimerlerin gözenekli olarak üretilmesi ile ilgili çalışmalar kısıtlı kalmıştır. Jeopolimerlerin gözenekli ve dayanıklı olarak üretilmesi ile jeopolimerlere yeni kullanım alanları açılmış olacaktır. Gözenekli malzemeler düşük yoğunluk, düşük ısıl iletkenlik, yüksek geçirgenlik, yüksek yüzey alanına sahip olmaları, yüksek ısıl şok direnci göstermeleri sebebiyle mühendislik uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu karakteristik özellikleri sebebiyle gözenekli seramikler, filtrasyon uygulamalarında [12], ısı yalıtımı kaplamalarında [13] ve katalizör uygulamalarında [14] kullanılmaktadır. Gözenekli malzemeler üretimde  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  gibi seramik hammaddeleri kullanılmaktadır [15-17]. Ancak gözenekli seramik malzemelerin üretilmesinde kullanılan hammaddelerin fiyatının yüksek olması ve yüksek sıcaklıklarda üretilmesi nedeniyle maliyetleri artmaktadır. Bu sebeple son zamanlarda yeni tip inorganik gözenekli malzemelerin üretilmesi yönünde çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, jeopolimer esaslı malzemelerden gözenekli malzeme üretimi amaçlanmıştır. Bu kapsamda jeopolimer içerisine % 20 oranında kalsit ilavesi ile jeopolimer malzemeler üretilmiştir. Üretilen malzemeler 500-700 ve 900°C'de sinterlenmesi ile gözenekli malzeme üretimi gerçekleştirilmiştir. Kalsit ilavesinin ve sinterleme sıcaklığının gözenekli malzeme üretimine etkileri ortaya koyulmuştur.

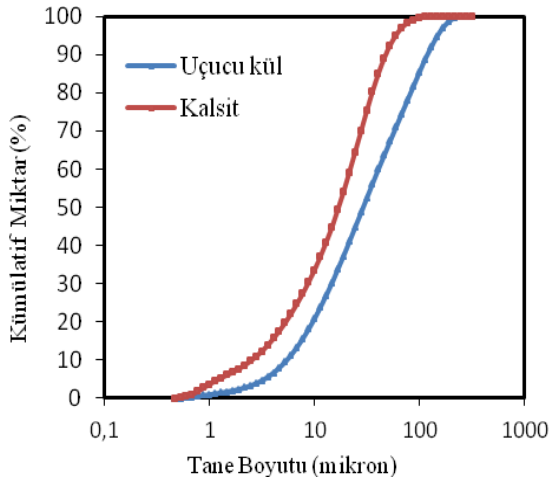
## 2. MALZEME ve YÖNTEM

Bu çalışmada iki farklı jeopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. İlk kompozisyonda; %100 uçucu kül (100U) kullanılarak alkalilerle tepkimeye girmesi ile jeopolimer üretilmiştir. Diğer kompozisyonda; %80 uçucu kül %20 kalsit (80U20K) kullanılarak hazırlanan kompozisyonun alkalilerle tepkimeye girmesi ile jeopolimer üretimi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada Tunçbilek termik santral uçucu külü

kullanılmıştır. Uçucu kül ve kalsite ait kimyasal kompozisyonlar Tablo 1’de verilmiştir. Uçucu kül ASTM C 618 standardına göre F tipi uçucu kül sınıfına girmektedir. Şekil 1’de uçucu kül ve kalsite ait tane boyutu dağılımları verilmiş olup tane boyutları 0,4 ile 300 mikron arasında bir dağılım göstermiştir.

**Tablo 1.** Uçucu kül ve kalsite ait kimyasal analiz

Kimyasal Bileşim (%)	Uçucu Kül	Kalsit
SiO <sub>2</sub>	58,26	0,11
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,73	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,45	0,02
CaO	1,64	69,07
MgO	4,48	1,94
K <sub>2</sub> O	0,66	-
Na <sub>2</sub> O	0,35	-
SO <sub>3</sub>	0,26	-
KK	4,08	28,82



**Şekil 1.** Uçucu kül ve kalsite ait tane boyut dağılımı

Jeopolimerlerin hazırlanmasında kullanılan oranlar Tablo 2’de verilmiştir. Kalsit ilaveli kompozisyonu hazırlarken öncelikle uçucu kül ve kalsit karışımı kuru halde homojen hale getirildikten sonra belirlenen oranlara göre su ve alkaliler ilave edilerek 5 dakika süreyle karıştırma işlemi uygulanmıştır. Homojen hale getirilen jeopolimer harçlar 50x50x10 mm boyutlarındaki plastik kalıplara doldurulmuştur. Harç içerisinde kalan hava boşluklarının uzaklaştırılması için kalıplara 5

dakika süreyle titreşim uygulanmıştır. Jeopolimer harçlara 80°C sıcaklıkta 24 saat süre ile kapalı kaplarda kürlenme işlemi uygulanmıştır. Hazırlanan jeopolimerler 500, 700 ve 900°C’de 30 dakika süreyle sinterlenerek karakterize edilmiştir.

**Tablo 2.** Jeopolimer kompozisyonları

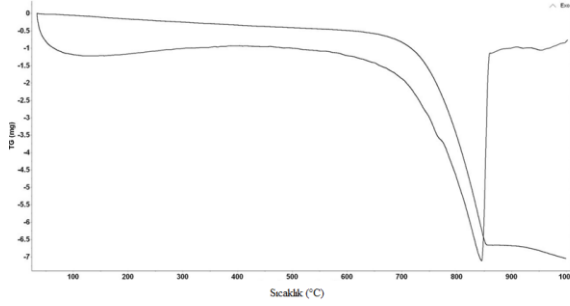
Numune Kodu	100U	U80K20
Uçucu kül (gr)	100	80
Kalsit (gr)	-	20
Sodyum Hidroksit (gr)	20	20
Sodyum silikat (gr)	20	20
Su (ml)	10	10

Karakterizasyon işlemlerinde sinterleme işlemi sonucunda hangi fazların meydana geldiğini belirlemek amacıyla X-Ray analizi (Rigaku Miniflex powder diffractomete) kullanılmıştır. Ölçümler 2°/dk hızla, 20-60° arasında yapılmıştır. Termal davranışları DSC/TG analizi (SETARAM, Labsys evo ) ile ölçülmüştür. Ölçümler oda sıcaklığı ile 1000°C arasında 10°/dk hızla oksijen atmosferde yapılmıştır. Üretilen malzemelere su emme testi yapılmıştır. Açık gözeneklilik ve görünür yoğunlukları Arşimet yöntemi ile belirlenmiştir. Gözenek boyutu ölçümlerinde civa porozimetre (Qunatachrome pore master) kullanılmıştır.

### 3. BULGULAR

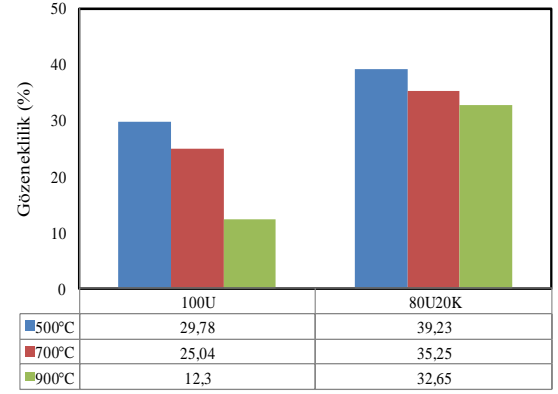
Bu çalışmada, uçucu kül esaslı jeopolimerlere kalsit ilave edilerek hazırlanan malzemelerin sinterlemesiyle karbonatların uzaklaşması sağlanarak daha gözenekli malzemeler üretilmesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda kalsit ilaveli (80U20K) malzemelerin termal davranışları DSC/TG analizi kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 2). İlk endotermik pik 100-150°C aralığında görülmüştür. Bu sıcaklık aralığında malzemede bulunan su buharlaşmıştır. Sıcaklığın 850°C’ye yükselmesi ile oluşan keskin endotermik pik karbonatların uzaklaştığını göstermiştir. Aynı zamanda ağırlık kaybı da bu sıcaklıkta keskin bir şekilde düşüş göstermesi malzemede karbonatların uzaklaştığını desteklemiştir.

Karbonatların uzaklaşma sıcaklığı olan 850°C'nin altında ve üstünde sinterleme işlemi yapılarak karbonatların gözenekliliğe etkileri belirlenmiştir.

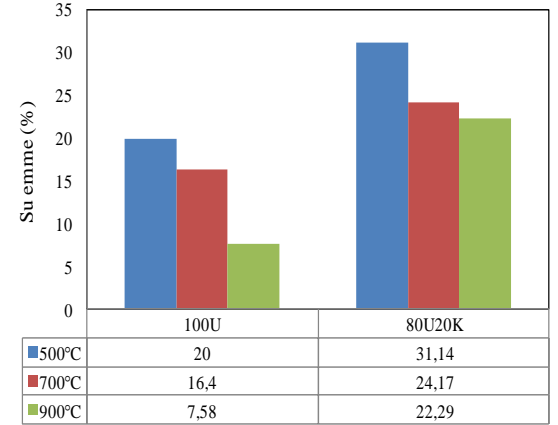


**Şekil 2.** 80U20K kodlu jeopolimer numuneye ait DSC analizi.

Sinterlenen malzemelerin Şekil 3'de verilen açık gözeneklilik analizleri incelendiğinde, 500°C'de yapılan sinterleme işleminde 100U numunesi %29,78 gözenekliliğe sahipken 80U20K numunesi %39,23 gözenekliliğe sahiptir. Sinterleme sıcaklığının artması her iki malzemede de açık gözeneklilik değerlerinin azalmasına sebep olmuştur. 100U numunesinde sıcaklığın artışı ile ergimelerin meydana gelmesi sonucunda açık gözeneklilik değerleri hızlı bir azalma gösterirken, 80U20K numunesinde karbonatların 850°C gibi uzaklaşması ile gözeneklilik değerlerinde azalma sınırlı olmuştur. Malzemelerin 900°C'de açık gözeneklilik değerleri karşılaştırıldığında 100U numunesinde %12,30 iken 80U20K numunesinde %29,7'dir. Sinterleme sıcaklığının artması ile malzemelerdeki açık gözeneklilik değerleri azalmış ve doğru orantılı olarak su emme değerleri de azalmıştır (Şekil 4). Ergimelerin en fazla olduğu 900°C'de 80U20K numunesi 100U numunesine oranla üç kat daha fazla su emme değerine sahiptir. Malzemelerin gözeneklilik değerleri arttığında, yoğunlukları düşüş göstermektedir. Ancak sinterleme sıcaklığının artması daha yoğun malzemelerin oluşmasına sebep olmaktadır. 100U numunesinde sıcaklık artması ergimeler

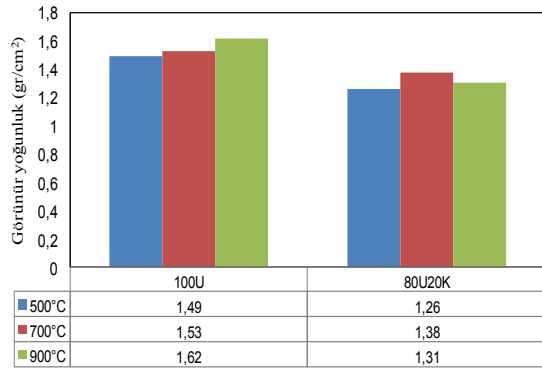


**Şekil 3.** 100U ve U80K20 malzemelerin açık gözeneklilik değerleri



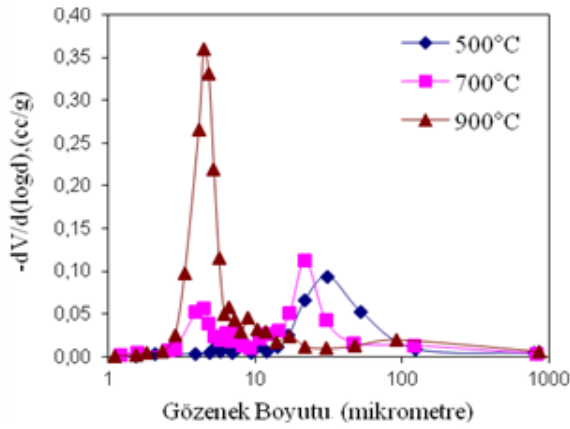
**Şekil 4.** Numunelerin 500, 700 ve 900°C'de sinterlenmesi ile elde edilen su emme değerleri.

artması ile görünür yoğunluk değeri artış göstermiştir. Kalsit ilavesi ile hazırlanan 80U20K numunesinin sinterleme sıcaklığı 500°C'den 700°C'ye arttırıldığında görünür yoğunluk değerleri artış gösterirken sinterleme sıcaklığı 900°C'ye yükseltildiğinde karbonatların uzaklaşması ile görünür yoğunluk düşüş göstermiştir (Şekil 5). Malzemelerde sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek boyutlarında meydana gelen değişimler Şekil 6 ve Şekil 7'de verilmiştir Uçucu kül esaslı (100U) ve kalsit ilaveli (80U20K) numunelerin gözenek boyutları benzerlik göstermektedir.



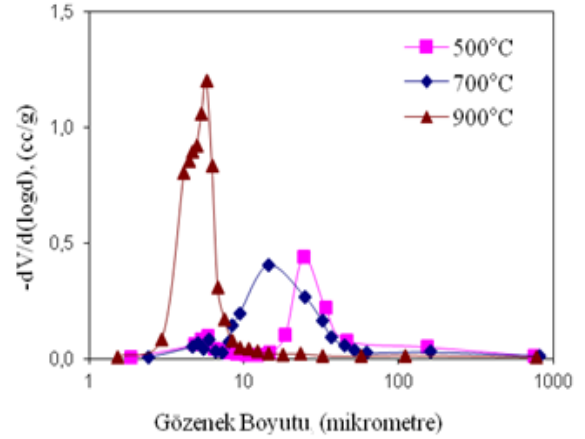
Şekil 5. Numunelerin 500, 700 ve 900°C’de sinterlenmesi ile elde edilen yoğunluk değerleri

Numunelerin sinterleme sıcaklığının artması ile gözenek boyutlarında da azalma meydana gelmiştir. Gözenek boyutundaki azalma en belirgin 900°C’de numunelerin sinterlenmesi ile elde edilmiştir. Bu sıcaklıkta numunelerde taneler arası bağlanmalar ve ergimelerin gerçekleşmesi nedeniyle gözenek boyutlarında küçülmeler oluşmuştur.

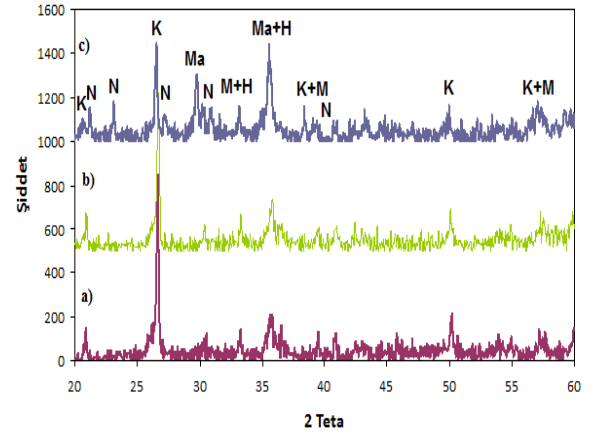


Şekil 6. 100U numunesinin 500, 700 ve 900°C’deki gözenek boyut dağılımları

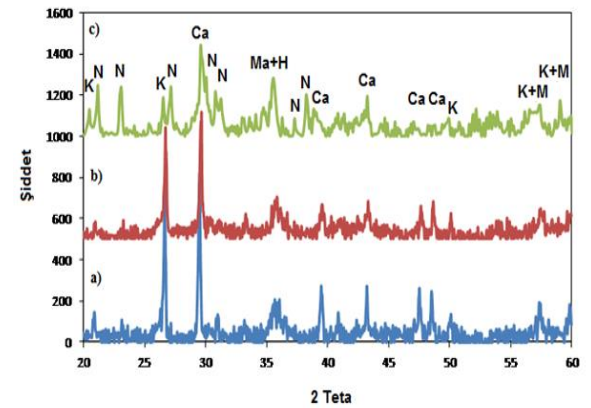
Malzemelerin Şekil 8 ve Şekil 9’da verilen faz analizleri incelendiğinde her iki numunede de 500 ve 700°C’ de sinterleme sıcaklığının etkisi ile yeni fazların oluşumu gözlenmemiştir. Bu sıcaklıklarda 100U numunesinde kuvars, hematit ve manyetit ana fazları oluşurken 80U20K numunesinde bu fazlara ek olarak kalsit fazları da oluşmaktadır. Sinterleme sıcaklığının 900°C’ye çıkartılması ile numunelerde nefelin fazı oluşmaya başlamıştır.



Şekil 7. 80U20K numunesinin 500, 700 ve 900°C’deki gözenek boyut dağılımları



Şekil 8. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen 100U numunesinin XRD analizi, a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C (K: Kuvars, M: mullit, Ma: Manyetit, H: Hematit, N: Nefelin)



Şekil 9. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen 80U20K numunesinin XRD analizi, a) 500°C, b) 700°C, c) 900°C, (K: Kuvars, M: mullit, Ma: Manyetit, H: Hematit, N: Nefelin, Ca: Kalsit)

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, kalsit ilaveli jeopolimerlerin sinterlenmesi ile gözenekli malzeme üretimi araştırılmıştır. Malzemelerin açık gözenekliliği, su emmesi, görünür yoğunluğu, gözenek boyutu ve faz oluşumları belirlenmiştir.

Jeopolimer malzemelere kalsit ilavesi ile gözeneklilik değerlerinde artış elde edilmiştir. Sinterleme sıcaklığın artması ile gözeneklilik değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Uçucu kül esaslı (100U) jeopolimer numunesi 500°C %29,78 açık gözeneklilik gösterirken sıcaklığın 900°C'ye artması ile açık gözeneklilik %12,30 değerine düşmüştür. Kalsit ilaveli (80U20K) jeopolimer numunesinin sinterleme sıcaklığı 500°C'den 900°C'ye yükseltildiğinde açık gözeneklilik değeri %39,2'den %32,65 değerine azalmıştır. Kalsit ilavesi ile bu azalma önemli ölçüde yavaşlamıştır.

Malzemelerin 900°C'de sinterlenmesi sonucunda kuvars, hematit, manyetit ve nefelin gibi fazların oluştuğu görülmüştür.

Kalsit ilavesi ile üretilen jeopolimerlerin sinterlenmesi sonucunda katkısız jeopolimerlere oranla daha gözenekli malzemelerin üretimi gerçekleştirilmiştir.

#### Kaynaklar

- [1] Davidovits J. "Geopolymers – inorganic polymeric new materials". J Therm Anal 37, 1633–1656, (1991).
- [2] Duxson P, Provis JL, Lukey G. C, van Deventer J.S.J. "The role of inorganic polymer technology in the development of 'Green concrete'". Cement Concrete Research, 37(12), 1590–1597, (2007)
- [3] Palomo A, Grutzeck M.W., Blanco M.T., "Alkali-activated fly ashes, a cement for the future", Cement and Concrete Research, 29:1323–1329, (1999).
- [4] Li Z., Zhang Y., Zhou X., "Short Fiber Reinforced Geopolymer Composites Manufactured by Extrusion", Journal of Materials in Civil Engineering, 17,624-631, (2005).

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

[6] Yip C. K., Provis J. L., Lukey G. C., van Deventer J.S.J., "Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers", Cement & Concrete Composites 30, 979–985, (2008).

[7] Abdulkareem O. A., Mustafa Al Bakri A. M., Kamarudin H., Khairul Nizar I., Saif, A. A., "Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete", Constr. Build. Mater. 50, 377–387 (2014).

[8] Bakharev T., "Thermal behaviour of geopolymers prepared using class F fly ash and elevated temperature curing", Cem. Concr. Res. 36, 1134–1147 (2006).

[9] Duxson P., Lukey G. C., van Deventer J. S. J., "The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2 – Phase stability and structural development", J. Non. Cryst. Solids 353, 2186–2200 (2007).

[10] Duxson P., Lukey G. C., van Deventer J. S. J., "Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 1 – Physical evolution", J. Non. Cryst. Solids 352, 5541–5555 (2006).

[11] Elimbi A., Tchakoute H. K., Kondoh M., Dika Manga J., "Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin", Ceram. Int. 40, 4515–4520 (2014).

[12] Şan O., Özgür C., Uysal K., Koç M., Ergüler T., İmaretli A., Alabalık Tesisi Suyunun Kapiler Seramik Filtreler İle Süzülebilirliğinin Araştırılması, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sayı 25, (2011).

[13] Hu L., Wang C., Effect Of Sintering Temperature on Compressive Strength of Porous Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics, Ceramics International 36, 1697–1701, (2010)

[14] Sun Z., Bai C., Zheng S., Yang X., Frost R. L., A Comparative Study of Different Porous Amorphous Silica Minerals Supported TiO<sub>2</sub> Catalysts, Applied Catalysis 458, 103–110, (2013)

[15] Isobe T., Shimizu M., Matsushita S., Nakajima A., "Preparation and gas permeability of the surface-modified porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic filter for CO<sub>2</sub> gas separation", Journal of Asian Ceramic Societies, 1, 65-70,(2013).

[16] Şan O., "Microstructural characterization of capillary filter produced from a high silica-containing glaze", Materials Letters, 57, 2189-2192, (2003).

[17] Kim Y. A., Choi J. H., Chiang J. S. K, Amal R., "Preparation of high porous Pt-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiC filter for simultaneous removal of NO and particulates", Powder Technology, 180, 79-8, (2008).

**Geliş Tarihi:24.01.2014**

**Kabul Tarihi: 07.03.2014**

