



## Geopolimerlerden Mekanokimyasal Aktivasyon ile Silisyum Karbür Tip Nano Parçacıkların Üretilebilirliğinin Araştırılması

Cengiz BAĞCI<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Hitit Üniversitesi, Çorum, 19030, Türkiye

### Öz

Mekanokimyasal olarak 6, 12, 24, 48 saat süreyle aktive edilen ve M= (Na<sup>+</sup> veya K<sup>+</sup>) olmak üzere, sodyum veya potasyum alkali metal içeren (M<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4.5SiO<sub>2</sub>•12H<sub>2</sub>O+18C) geopolimer karbon kompozisyonlarının karbotermal reaksiyonu ile silisyum karbür (SiC) tip nano-parçacıklar elde edilmiştir. Aktivasyon süresi ve alkali şartlara bağlı olarak elde edilen SiC, faz analizi, parçacık boyutu ve şekli ve nano yapı açısından XRD, rietveld arıtımı, SEM ve TEM-SAD analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlar, sodyum geopolimerde mekanokimyasal aktivasyon süresinin artışı ile beraber 24 saate kadar SiC miktarının arttığını ve 48 saatte azaldığını, potasyum geopolimer durumunda ise süre artışına bağlı olarak genelde hızlı bir azalma olduğunu göstermiştir. Yüksek saflıkta SiC eldesi kritik 24 saat sodyum geopolimerde, ~% 98.4 oranında gerçekleşmiştir. Mikro yapı ise çoğunlukla kristalize olmuş, 50-200 nm çapında ve uzunlukları 2-10 µm arasında değişen nano fiber, geri kalanı ise küresel nano-parçacıklar ve çok az amorf camsı fazdan oluşmaktadır.

### Makale Bilgisi

Başvuru: 22/11/2016

Düzeltilme: 09/02/2017

Kabul: 22/02/2017

### Anahtar Kelimeler

Geopolimer,  
mekanokimyasal,  
SiC nano-fiber

### Keywords

Geopolymer,  
mekanochemical,  
SiC nano-fiber

### Investigation of Producibility of Silicon Carbide Type Nano-particles from Geopolymers via Mechanochemical Activation

#### Abstract

Silicon carbide (SiC) type nano-particles were obtained by carbothermal reaction of geopolimer carbon compositions (M<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4.5SiO<sub>2</sub>•12H<sub>2</sub>O+18C), where M is (Na<sup>+</sup> or K<sup>+</sup>), containing sodium or potassium alkali metal after being mechanochemically activated for 6, 12, 24, 48 hours. The SiC obtained in accordance with the activation duration and the alkaline conditions was characterized by XRD, Rietveld treatment, SEM and TEM-SAD analyses in terms of phase analysis, particle size and shape and nanostructure. The results showed that SiC yield increased with increasing the mechanochemical activation duration up to 24 h and decreased for 48 h in the case of NaGP, as in the case of KGP, SiC yield generally decreased depended on increasing the mechanochemical activation duration. SiC at high purity of ~% 98.4 occurred at critical 24 h in NaGP sample. In this sample, microstructure mainly consisted of crystallized nano-fiber having in the range of 20-100 nm in diameters and 2-10 µm in lengths, and the rest was globular nano-particles and little glassy phase.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Geopolimerler (GP'ler) yüksek alkaline şartlarda (NaOH, KOH, CsOH=MOH), AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve SiO<sub>4</sub> tetrahedral birimler içeren alüminyum ve silisyum kaynaklarından oluşan inorganik polimerik yeni seramik benzeri amorf malzemelerdir. M<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4SiO<sub>2</sub>•11H<sub>2</sub>O tipik olarak kompozisyona sahip olmakla beraber kullanım amacına göre çok geniş bir kompozisyonda da üretilebilirler [1]. GP'ler, portland çimentoya göre yaklaşık % 80 daha az CO<sub>2</sub> salınımı, oda sıcaklığında, daha kısa sürede ucuz atık malzemelerden (uçucu kül [2], kömür cürufu [3], çeşitli killer ve tarımsal atıklar [4]) üretimi, daha fazla dayanım/yoğunluk oranı gibi üstün özellikleri özellikle son 15-20 yıl içerisinde araştırmaların odak noktası olmuştur. SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oranına bağlı olarak özelliklerinin kontrol edilebildiği GP'ler, çimento ve beton üretiminde, yüksek sıcaklık dayanımı gerektiren pistlerde, yangına dayanıklı malzeme üretiminde, gözenekli yalıtkan malzemelerde ve refraktörlerde, güneş enerji sistemlerinin altlıklarında, radyoaktif yalıtkan olarak, su arıtma sistemlerinde, yüksek sıcaklık dayanımlı kompozitlerin üretiminde kullanılmaktadır. Bu malzemeler son yıllarda 3 boyutlu yazıcıların gelişimi ile de düşük teknolojiden yüksek teknolojiye geniş bir alanda kullanılabilirlerdir.

\*İletişim yazarı, e-mail: cengizbagci@hitit.edu.tr

GP'lerin kuruması sırasında suyun yapıdan uzaklaşması ile meydana gelen çatlaklar nedeniyle zayıf dayanım, kırılabilir yapı ve yapıda hapsolmuş hava, hala ciddi problemdir. GP'lerin mekanik özelliklerini geliştirme yönünde yapılan çalışmalarda bu malzemelerin parçacık, sürekli fiber, kısa fiber ile takviye edilerek GP-kompozitler üretilmeye başlanmıştır [5, 6, 7]. Bu çalışmalarda yapının ani kırılması önlenirse de zayıf GP matris doğası ve matris-takviye ara yüzey problemleri GP-kompozitlerin yapısal bir malzeme olarak kullanımını sınırlamaktadır. GP'lerde dayanım geliştirme çalışmaları, bu malzemelerin yüksek sıcaklıklara (900°-1200 °C) tavlama ile yüksek performanslı refrakter seramik malzemelerin üretimi ile devam etmiştir [8-10].

Karbür tip seramikler arasında önemli bir yeri olan silisyum karbür (SiC) de yüksek sıcaklık uygulamaları için önemli bir yapısal seramiktir [11]. Bu malzemenin kovalent bağlı yapısı, yüksek refrakterlik, hem oda hem de yüksek sıcaklıklarda yüksek mekanik dayanım, iyi ısı iletkenlik, ısı şok dayanımı, oksidasyon ve korozyona karşı mükemmel direnç, düşük ısı genleşme katsayısı gibi bazı faydalı özellikler ile sonuçlanır [12]. SiC 'ün yüksek mekanik ve iyi ısı özellikleri bu malzemenin kompozit malzemelerde takviye elemanı olarak kullanılması için uygundur [13].

Alternatif olarak GP'lerin karbon ilavesi ile karbotermal indirgenerek karbür ve nitrür tip analoglarına dönüştürülerek seramik malzeme üretimi hedefleyen başlangıç çalışmalarımızda [14,15] daha çok dönüşüm için etkili bir geopolimer karbon kompozisyonunun tespiti üzerinde odaklanılmıştır. Kompozisyon optimizasyonundan sonra sistematik olarak yapılan son çalışmamızda [16], mekanokimyasal aktivasyon kullanılmadan klasik yöntemle karıştırılan tozların karbotermal indirgenmesi ile yüksek saflıkta SiC üretimi gerçekleştirilmiştir. Sonuç malzemenin SEM görüntülerinde SiC'ün mikron altı boyuttan nano boyutta parçacık boyut dağılımında olduğu gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada, başlangıç malzemesinin mekano kimyasal aktive edilmesi ile parçacık boyutunun küçültülüp nano-parçalıklı ve aynı zamanda dönüşümün artırılarak yüksek saflıkta SiC üretilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla Na veya K GP'lerin karbonla değişen sürelerde mekanokimyasal aktivasyonu sonrasında sabit sıcaklıkta ve sürede karbotermal indirgenerek sonuç mikroyapı standart analizlerin devamında TEM-SAD analizleri ile de karakterize edilmiştir.

## 2. DENEYSEL (EXPERIMENTAL)

### 2.1. Malzemeler (Materials)

Başlangıç sodyum ve potasyum geopolimerler, Fisher Scientific firmasından temin edilen, % 99 saflıkta sodyum veya potasyum hidroksit (NaOH veya KOH) kullanılarak hazırlanmıştır. Silika kaynağı olarak ince tane boyutunda, amorf silis dumanı kullanılmıştır. Ortalama parçacık boyutu 1.2 µm, özgül yüzey alanı 13 m<sup>2</sup>/g ve yaklaşık % 97 saflıkta metakaolin (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•2SiO<sub>2</sub>) alüminosilikat kaynağı olarak kullanılmıştır. Karbon kaynağı olarak ise süper aktive karbon nano-toz (<100nm) kullanılmıştır.

### 2.2. Geopolimerin Hazırlanması (Geopolymer Preparation)

Başlangıç Na<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4.5SiO<sub>2</sub>•12H<sub>2</sub>O (NaGP) ve K<sub>2</sub>O•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•4.5SiO<sub>2</sub>•12H<sub>2</sub>O (KGP) geopolimer malzemeler metakaolin ile sodyum veya potasyum silikat çözeltileri ile sırasıyla karıştırılması ve sonrasında ve 24 saat 50 °C 'de atmosfere açık fırında tutulması ile elde edilmiştir. Normal kompozisyon mekanokimyasal aktivasyonu artırmak amacı ile 0.5 mol fazla silika ve bu fazla silikayı çözmek için 1 mol fazla su kullanılarak modifiye edilmiştir. Hazırlanan her iki geopolimer toz haline getirilip 300 °C 1 saat süreyle ilave kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

İlave kurutma işlemi gören NaGP veya KGP numunelere 18 mol nano-karbon ayrı ayrı ilave edilerek NaGP18C veya KGP18C numuneleri mekanokimyasal işleme hazır hale getirilmiştir. Mekanokimyasal işlemler gezegen değirmende (Fritsch Pulverisette 7) ZrO<sub>2</sub> bilye ve hazne kullanılarak oda sıcaklığında kuru olarak Tablo 1 de verilen şartlarda gerçekleştirilmiştir. 48 saate varan uzun aktivasyon süresi ve kuru ortam kullanımından dolayı nispeten düşük hız seçilmiştir, bilye/toz oranı da geniş bir aralıkta kullanılmakla beraber yüksek oran mekanokimyasal işlemin verimini artırmaktadır [17-19].

**Tablo 1.** Geopolimer numunelerin mekanokimyasal aktivasyon şartları

Numune	Dönme hızı (rpm)	Bilye/toz oranı (% ağırlık)	Süre (Saat)
NaGP	250	25:1	6, 12, 24, 48
KGP	250	25:1	6, 12, 24, 48

Mekanokimyasal aktive edilen tozlar, sabit 1550°C'de 2 saat atmosfer kontrollü tüp fırında argon (%99.99 saflıkta) ortamında karbotermal indirgeme reaksiyonuna tabi tutulmuştur.

### 2.3. Karakterizasyon (Characterization)

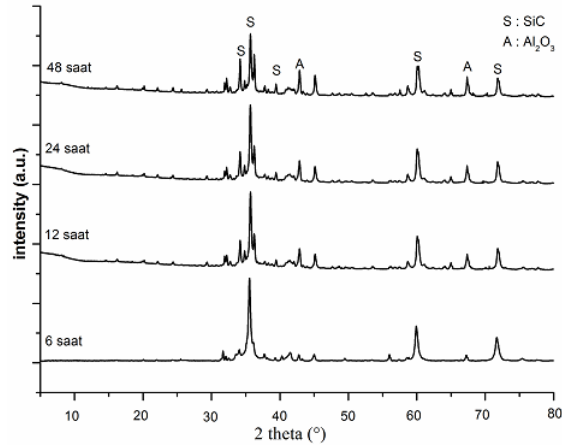
Mechanokimyasal aktive GP karbon numuneleri bir CuK $\alpha$  kaynağı ile donatılmış EMPYREAN difraktometre ( $\lambda = 15406$  nm) PANanalitik X-ışını kırınımı ile analiz edilmiştir. Testlerde 40 kV voltaj, 30 mA akım, 0.02 bir artış, ( $2\theta$ ), 5° ila 80° arasında Bragg açısı ( $2\theta$ ) ve 1°/dak'lık bir tarama hızı kullanılmıştır. Reaksiyon ürünleri X-ışını analizinden önce ince toz haline getirilmiştir. Jade 9 yazılımı kullanılarak elde edilen pikler elle tek eşleştirilerek tanımlanmış ve faz miktarları da rietveld arıtımı ile belirlenmiştir.

Sonuç malzemelerin mikroyapı görüntüleri (Quanta 450 SEM) taramalı elektron mikroskobu ile 25K büyütmede, 10-20 kV voltaj aralığında, yüksek vakumda ve ikincil elektron detektörü ile elde edilmiştir. Nano yapı (TECNAI) marka geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ile görüntülenmiş ve devamında SAD analizi ile de kristalografik yansımalar elde edilmiştir.

### 3. SONUÇ VE TARTIŞMA (RESULT AND DISCUSSION)

6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde mekanokimyasal aktive edilen NaGP karbon karışımlarının 1550°C/2 saat karbotermal işlem sonrası XRD izleri Şekil 1'de gösterilmektedir. Genel olarak mekanokimyasal aktivasyonun etkisi ve reaksiyon sıcaklığının artması ile birlikte, daha önce geleneksel yöntemlerle karıştırma sonrası sentezleme yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında [14-16] camsı amorf fazın azaldığı ve yapının büyük oranda kristalize olduğu görülmektedir. Mekanokimyasal işlem parçacık boyutunu azaltarak toplam reaksiyon yüzey alanını artırmış aynı zamanda parçacıkların deformasyonu ile parçacıklara reaksiyonu teşvik edecek enerji yüklemiştir. Yüzey reaktivitesinin yanında mekanokimyasal aktivasyonun diğer bir avantajı hacimsel reaktivite geliştirmesidir. Mekanokimyasal işlem malzemenin bütün kimyası değişmeden hacimsel olarak fizikokimyasal değişmeler ile katının reaktivitesinin değişmesine fırsat vermektedir. Silika kaynağı olarak kullanılan uçucu külün geopolimerizasyon öncesi mekanokimyasal aktivasyonu sonuç geopolimer malzemenin basma dayanımındaki artış ile sonuçlanmıştır [20]. Ayrıca mekanokimyasal olarak aktive edilen uçucu kül nano-ölçekli parçacıkların elde edilmesine [21] ve sonrasında da geopolimerleşme oranının artışına neden olmuştur [22].

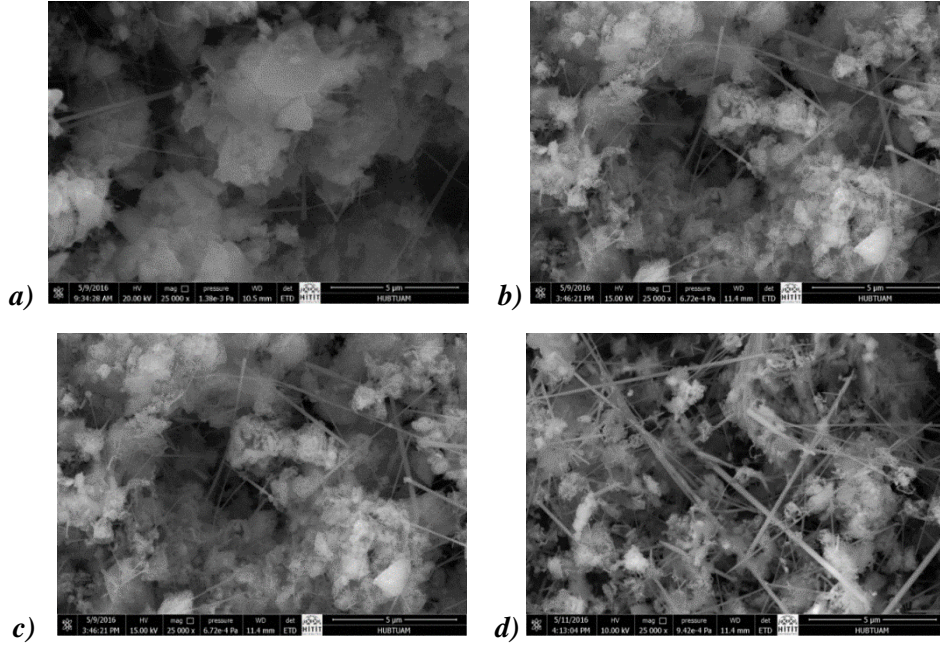
Bu çalışmada sentezlenen nano-SiC parçacıklardan hacimsel malzeme üretildiğinde mekanik özelliklerin yüksek olması beklenmektedir. Ancak, Şekil 1 'de XRD izlerinden, 6 saatten başlayarak 24 saate kadar mekanokimyasal aktivasyon süresinin artışı ile beraber SiC pik şiddetlerinin arttığı ve en yüksek aktivasyon süresi olan 48 saatte azaldığı görülmektedir. Yüksek öğütme süreleri her ne kadar ince parçacıkların oluşumuna katkı sağlasa da aynı zamanda ince parçacıkların aglomerasyonu da söz konusudur. Aglomerasyonlar nedeni ile geniş parçacık boyut dağılımı karbotermal işlem sırasında Si ile karbon arasında bölgesel olarak farklı reaksiyon hızlarına neden olmaktadır. Karbotermal işlem öncesi 48 saat gibi yoğun öğütme süresi de kristalleşen fazın tekrar amorflaşmasına neden olabilmektedir. Bu nedenlerle SiC pik şiddetlerindeki artış 48 saatte azalmaktadır [23].



**Şekil 1.** Farklı sürelerde mekanokimyasal aktive edilen NaGP karbon karışımının 1550°C/2 saat karbotermal işlem sonrası XRD analizi.

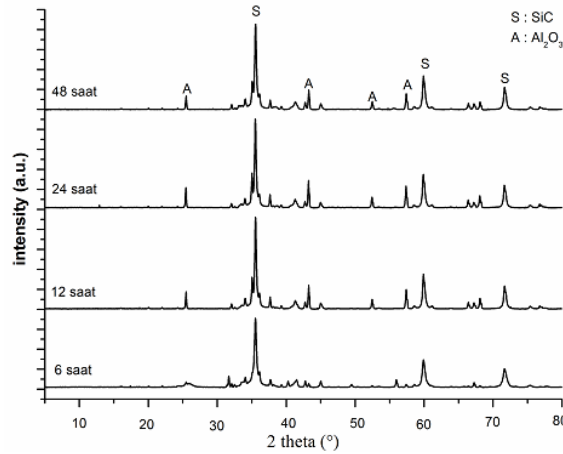
Şekil 2'de farklı sürelerde mekanokimyasal aktive edilen NaGP karbon karışımının 1550°C/2 saat karbotermal işlem sonrası SEM mikroyapıları görülmektedir. Şekil 2(a)'da SiC'ün tipik aglomera yapısı görülmekte ve aglomeraların boyutları ~5-20 µm arasında değişmektedir. Mekanokimyasal aktivasyon süresinin artışı ile birlikte aglomeraların birbirinden bağımsız ve küresel, whiskers, yüksek aspekt oranlı fiberlerden oluştuğu görülmektedir [Şekil 2(b)-2(d)].

Şekil 2(c) XRD analizlerinde en yüksek SiC pik şiddetinin gözlemlendiği 24 saat aktivasyon sonrası karbotermal işlem gören numunenin SEM görüntüsüdür. Bu numunede mikro yapı çoğunlukla kristalize olmuş, 20-100 nm çapında ve uzunlukları 2-10 µm arasında değişen nano fiber, geri kalanı ise küresel yakın nano-parçacıklar ve çok az amorf camsı fazdan oluşmaktadır.



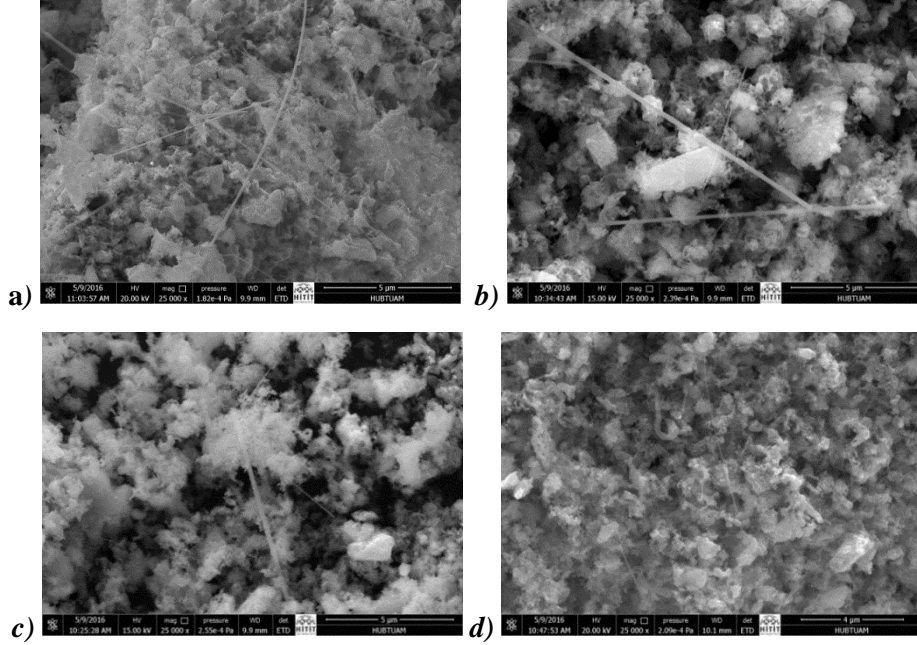
Şekil 2. (a) 6, (b) 12, (c) 24, (d) 48 saat mekanokimyasal aktive edilen NaGP karbon karışımının 1550°C/2 saat karbotermal işlem sonrası SEM görüntüleri.

Şekil 3. 6, 12, 24 ve 48 saat sürelerde mekanokimyasal aktive edilen KGP karbon karışımının 1550°C/2 saat karbotermal işlem sonrası XRD izlerini göstermektedir. Genel olarak NaGP sonuçlarında olduğu gibi mekanokimyasal aktivasyon süresinin artması ile birlikte önceki çalışmalara göre [16] camsı amorf fazın azaldığı ve yapının büyük oranda kristalize olduğu görülmektedir. Mekanokimyasal aktivasyon süresinin artışı ile beraber SiC pik şiddetlerinin arttığı ancak diğer taraftan alüminanın 12 saat ve sonrası öğütme sürelerinde yapıda önemli bir miktarda kendini koruduğu görülmektedir.



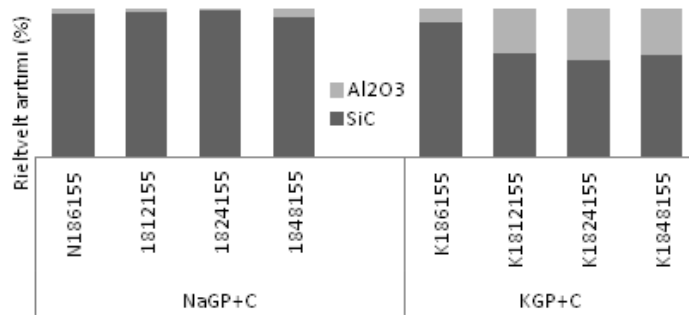
Şekil 3. Farklı sürelerde mekanokimyasal aktive edilen KGP karbon karışımının 1550°C/2 saat karbotermal işlem sonrası XRD analizi.

Şekil 4’de farklı sürelerde mekanokimyasal aktive edilen KGP karbon karışımının 1550°C/2 saat karbotermal işlem sonrası SEM görüntüleri görülmektedir. XRD analizlerinde ve sonrasında yapılan rietveld arıtımı analizlerinde (Şekil 5) NaGP ye göre tüm aktivasyon sürelerinde [Şekil 2(a)-2(d)] az miktarda SiC dönüşümü gözlemlenmiştir. NaGP’den farklı olarak KGP mikro yapıda bu sonuçları farklı bir yapı göstererek desteklemektedir. NaGP durumunda gözlemlenen whiskers ve fiber yapı çoğunlukla yerini küresel ve ergimiş birbirine bağlı parçacıklara bırakmıştır. Bunun yapıda hala indirgenmemiş Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> varlığından kaynaklandığı ifade edilebilir [16].



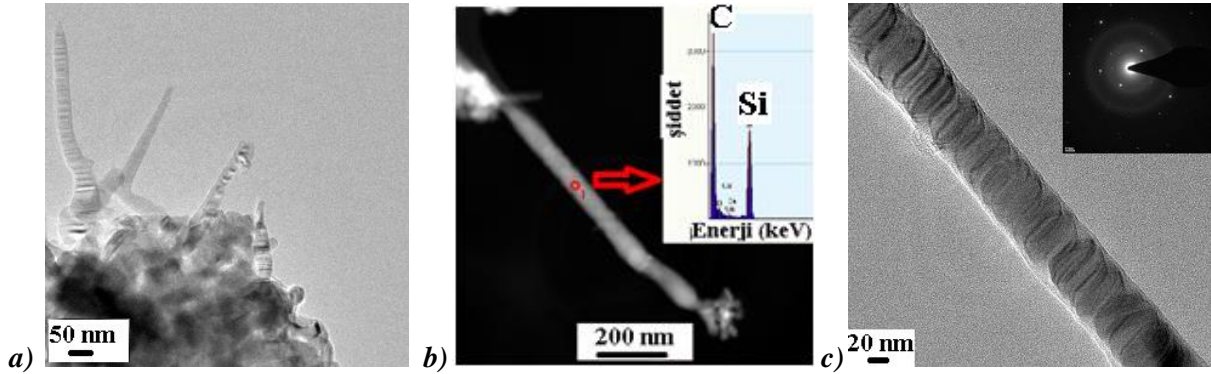
**Şekil 4.** (a) 6, (b) 12, (c) 24, (d) 48 saat mekanokimyasal aktive edilen KGP karbon karışımının 1550°C/2 saat karbotermal işlem sonrası SEM görüntüleri.

Şekil 5’de mekanokimyasal aktivasyon sonrası karbotermal sentezlenen numunelerin Rietveld arıtımı sonuçları verilmektedir. XRD analizleri üzerinden High Score Plus programı ile faz pik alanlarına göre hesaplanmıştır ve faz oranları ile ilgili bir eğilim vermektedir. Genel olarak her iki numunede de düşük aktivasyon sürelerinde yüksek SiC dönüşümü elde edilmiştir. Yüksek aktivasyon sürelerinde parçacık boyutunun azalması, aktif yüzey alanı ve hataların artması, yüksek miktarda SiC oluşumunu garanti etmemektedir. Geopolimerlerde yük dengeleme katyonu olarak sodyum kullanıldığında Al-O bağları Si-O bağlarından daha zayıftır ve potasyum durumunda ise Al-O bağlarının daha kuvvetli olması beklenir [24]. Bu nedenle NaGP durumunda alümina element haline indirgenerek yapıdan uzaklaşmıştır. KGP durumunda ise kuvvetli Al-O bağları nedeni ile bütün öğütme sürelerinde NaGP ‘ye göre daha az SiC elde edilmiştir. Kritik 6 saat üzeri öğütme sürelerinde ise zayıf Si-O bağları nedeni ile Si ve nano-karbonun yapıdan kısmen uzaklaşmasına bağlı olarak SiC miktarının azaldığı söylenebilir (Şekil 5).



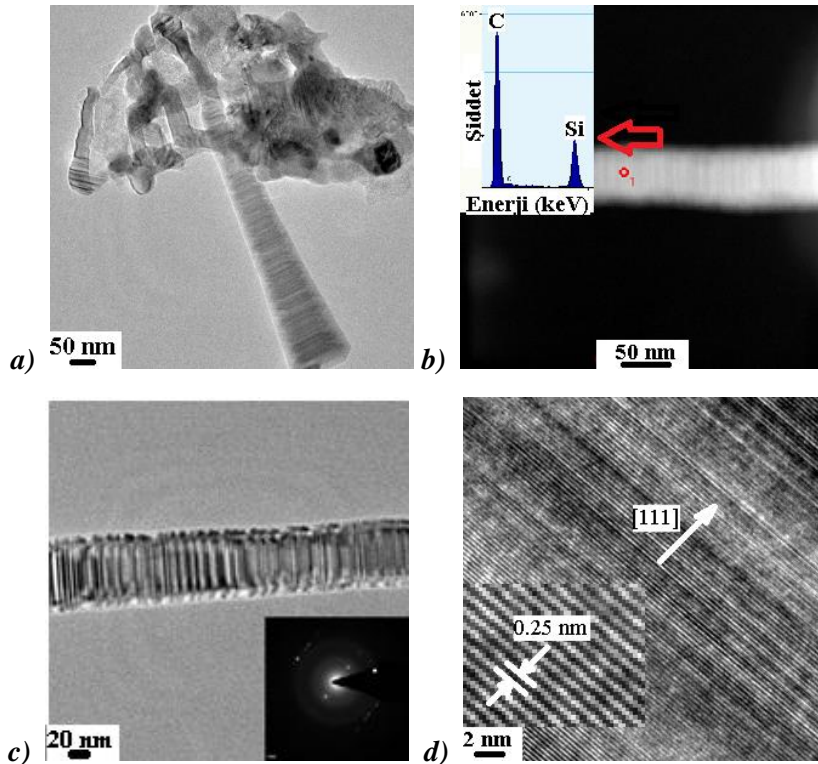
**Şekil 5.** NaGP veya KGP karbon karışımların mekanokimyasal aktivasyonu takiben karbotermal sentezlenmesi sonrasında Rietveld arıtımı sonuçları.

Şekil 6’da NaGP durumunda rietveld analizlerine göre yüksek miktarda SiC dönüşümü gözlenen, 24 saat mekanokimyasal aktivasyona tabi tutulan numunenin TEM analizleri verilmektedir. Şekil 2’de SEM görüntülerinde görülen nano-fiber yapı TEM görüntüleri ile de doğrulanmaktadır [Şekil 6(a)]. Şekil 6(b)’de TEM-EDS sonuçları yapıda ana elementlerin Si ve C olarak görülmesi ve diğer elementlerin impurite seviyesinde bulunması, XRD ve sonrasında rietveld arıtımı sonuçlarında gözlemlenen yüksek saflıkta SiC dönüşümünü doğrulamaktadır. Şekil 6(c)’de HRTEM görüntüsünde, fiber çapları 50 nm olarak görülmekte ve yine XRD verileri ile uyumlu olarak SAD analizinde SiC ‘ün (311), (220) (111) düzlemlerinin tam difraksiyon halkaları görülmektedir [25].



**Şekil 6.** (a) NaGP’den elde edilen SiC nano-parçacıkların genel TEM görüntüsü, (b) nano-fiberden alınan TEM-EDS, (c) SAD ve HRTEM görüntüsü.

Şekil 7’de KGP durumunda rietveld analizlerine göre yüksek miktarda SiC dönüşümü sağlanan, 6 saat mekanokimyasal aktivasyona tabi tutulan numunenin TEM analizleri verilmektedir. Şekil 4’de SEM görüntülerinde görülen nano-fiber yapı TEM görüntüleri ile de doğrulanmaktadır. [Şekil 7(a)]. Şekil 7(b)’de TEM-EDS sonuçları yapıda ana element Si ve C olarak görülmekte ve diğer elementlerin safsızlık seviyesinde bulunması yüksek oranda SiC dönüşümünü doğrulamaktadır.



**Şekil 7.** (a) KGP’den elde edilen SiC ‘ün genel TEM görüntüsü, (b) nano-fiberden alınan TEM-EDS, (c) SAD ve HRTEM’in alındığı parçacık, (d) HRTEM görüntüsü.

SEM’de yaklaşık olarak belirlenen nano-fiber çapları, Şekil 7(c)’da, 50 nm olarak ölçülmektedir. Şekil 7(d)’de HRTEM görüntüsünde, tek kristal SiC nano parçacığı görülmekte ve düzlemler arası mesafenin 0,25 nm olarak ölçüldüğü (111) düzlemlerinin, [111] büyüme doğrultusuna dik olduğu görülmektedir [26].

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Bu çalışmada, safsızlık seviyesinde alümina ile birlikte NaGP’den tek faz (~% 98.4), ~50 nm çapında ~2-10 µm uzunluğunda nano-fiber ve KGP’den yüksek saflıkta (~% 90.5), ~50 nm çapında daha çok küresel SiC nano-parçacıklar sentezlenmiştir. Başlangıç kompozisyonun karbotermal indirgeme öncesi mekonokimyasal aktivasyonu ile son çalışmamıza [16] kıyasla her iki GP’de nano-boyut ve saflık bakımından yüksek başarımlı SiC parçacıklar elde edilmiştir.

#### TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENTS)

Yazar bu çalışmaya MUH19001.15.003 numaralı proje ile finansal destek sağlamasından dolayı Hitit Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi’ne teşekkür eder.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] W. M. Kriven, Inorganic polysialates or Geopolymers, American Ceramic Society Bulletin, 89:4 (2010) 31-34.
- [2] J. G. S. Van Jaarsveld, J. S. J. Van Deventer, G. C. Lukey, The effect of composition and temperature on the properties of fly-ash and kaolinite based geopolymers, Chem. Eng. J., 89 (2002) 63–73.
- [3] S. A. Benal, J. L. Provis, V. Rose, R. Mejia de Gutierrez, Evolution of binder structure in sodium silicate-activated slag-metakaolin blends, Cement Concrete Comp., 33 (2011) 46–54.
- [4] S. Detphan, and P. Chindaprasirta, Preparation of fly ash and rice husk ash geopolymer, Int. J. Miner. Mat., Mater., 33 (2011) 46–54.
- [5] P. He, D. Jia, Interface evolution of the  $C_f$ /leucite composites derived from  $C_f$ /geopolymer composites, Ceram. Int., 39 (2013) 1203–1208.
- [6] S. S. Musil, G. P. Kutyla and W. M. Kriven, The effect of basalt chopped fiber reinforcement on the mechanical properties of potassium based geopolymer, Cer. Eng. and Sci. Proc., 33:10 (2012) 31-42.
- [7] E. Rill, D. Lowry and W. M. Kriven, Properties of basalt fiber reinforced geopolymer composites, in Strategic Materials and Computational Design, edited by Waltraud M. Kriven, Yanchun Zhou and Miladin Radovic. Cer. Eng. Sci. Proc., 31:10 (2010) 57-69.
- [8] N. Xie, J. L. Bell and W. M. Kriven, Fabrication of structural, leucite glass-ceramics from potassium-based geopolymer precursors, J. Amer. Ceram. Soc., 93:9 (2010) 2644-2649.
- [9] J. L. Bell, P. E. Driemeyer, W. M. Kriven, Formation of ceramics from metakaolin-based geopolymers: Part I - Cs-based geopolymer, J. Amer. Ceram. Soc., 92:1 (2009) 1-8.
- [10] C. Kuenzel, L. M. Grover, L. Vandeperre, A. R. Boccaccini, C. R. Cheeseman, Production of nepheline/quartz ceramic from geopolymer mortars, J. Euro. Ceram. Soc., 33 (2013) 251-258.
- [11] Y. Yang, Z-M. Lin, J-T. Li, Synthesis of SiC by silicon and carbon combustion in air, J. Euro. Ceram. Soc., 29 (2009) 175-180.
- [12] X-N. Shen, Y. Zheng, Y-Y. Zhan, G-H. Cai, Y-H. Xiao, Synthesis of porous sic and application in the CO oxidation reaction, Mater. Lett., 61 (2007) 4766-4768.
- [13] H. Ichikawa. and T. Ishikawa, Silicon carbide fibers (Organometallic pyrolysis), Comprehensive Composite Materials, 1 (2000) 107-145.
- [14] C. Bağcı, G. P. Kutyla and W. M. Kriven, Production of in situ silicon nitride reinforced geopolymer composites, made by carbothermal reduction and nitridation, Presented at 38<sup>th</sup> Int. Conf. and

Exposition of Advanced Ceramics and Ceramic Composites, held in Daytona Beach, Florida, Jan 26<sup>th</sup>-31<sup>st</sup> 2014.

- [15] C. Bağci, G. P. Kutyla and W. M. Kriven, In-situ carbothermal reduction / nitridation of geopolymer composites containing carbon nanoparticles, *Cer. Eng. and Sci. Proc.*, 35:8 (2015) 15-28.
- [16] C. Bağci, G. P. Kutyla, K. C. Seymour and W. M. Kriven, Synthesis and characterization of silicon carbide powders converted from metakaolin-based geopolymers, *J. Am. Ceram. Soc.*, 99:7 (2016) 2521-2530.
- [17] H. Gökmeşe, B. Bostan, Microstructural characterization and synthesis by mechanochemical method of nanoparticle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C ceramic phase, *Journal of The Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 29:2 (2014) 289-297.
- [18] L. Lu, M. O. Lai, W. Liang, Magnesium nanocomposite via mechanochemical milling, *Composites Science and Technology*, 64 (2004) 2009–2014.
- [19] H. Gökmeşe, B. Bostan, M. Barış, Fabrication and characterization of nanoceramic particle Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/B<sub>4</sub>C composite by mechanochemical approach, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 47:3 (2017) 416-422.
- [20] S. Kumar, R. Kumar, Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer, *Ceram. Int.* 37 (2011) 533-541.
- [21] N. Marjanovic, M. Komljenovic, Z. Bascarevic, V. Nikoli, Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers, *Const. and Build. Mater.*, 57 (2014) 151–162.
- [22] J. Temuujin, R. P. Williams, A. Van Riessen, Effect of mechanical activation of fly ash on the properties of geopolymer cured at ambient temperature, *J. of Mater. Proc. Tech.* 209 (2009) 5276–5280.
- [23] Y. Lu, Y. Wang, Z. Pan, H. Shen and L. Wu, Preparation of Carbon-Silicon Carbide Composite Powders via a Mechanochemical Route, *Ceram. Int.*, 39 (2013) 4421-4426.
- [24] P. Duxson, G. C. Lukey, and J. S. J. Van Deventer, Thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part-1. – Physical Evolution, *J. Non-Cryst. Solids*, 352:52-54 (2006) 5541-5555.
- [25] J. Ding, C. Deng, W. Yuan, H. Zhu, X. Zhang, Novel synthesis and characterization of silicon carbide nanowires on graphite flakes, *Ceram. Int.*, 40 (2014) 4001–4007.
- [26] A. Najafi, F. Golestani Fard, H. R. Rezaie, N. Ehsani, Synthesis and characterization of SiC nano powder with low residual carbon processed by sol–gel method, *Powder Technology*, 219 (2012) 202–210.