

251214

**KEMİK PORSELEN ÖZELLİKLERİNE HİDROKSİ
APATİTİN ETKİLERİ VE KARAKTERİZASYONU**

Kerem ÖZBEK
Yüksek Lisans Tezi

Fen Bilimleri Enstitüsü
Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı
Haziran – 2004

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Kerem Özbek'in **Kemik Porselen Özelliklerine Hidroksi Apatitin Etkileri ve Karakterizasyonu** başlıklı **Seramik Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans tezi ~~08.09.2004~~ tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı)	: Prof. Dr. Nuran AY	
Üye	: Doç. Dr. Servet TURAN	
Üye	: Yard. Doç. Dr. Münevver ÇAKI	

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~08.09.2004~~... tarih ve ~~29/26~~... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Altuğ İFTAR
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KEMİK PORSELEN ÖZELLİKLERİNE HİDROKSİ APATİTİN ETKİLERİ VE KARAKTERİZASYONU

KEREM ÖZBEK

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Elektrik-Elektronik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Nuran AY
2004, 44 sayfa

Bu tezde kemik porseleni geleneksel üretimde kullanılan kemik külünün minerolojik formu olan ve geleneksel yöntemlerin dışında sentetik olarak üretilen Hidroksi Apatitin üretim sürecine olan etkileri incelenmiştir.

Kemik porseleni üretiminde temel hammadde olarak kullanılan kemik külünün yerine ticari hidroksi apatit ve bu çalışmada sentezlenen hidroksi apatit kullanarak bünyeler hazırlanmıştır. Kemik külü ve Hidroksi Apatit kullanılarak üretilen ürünler arasındaki fiziksel ve mikro yapısal değişiklikler incelenerek elde edilen sonuçlar sunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kemik Porseleni, Hidroksi Apatit, Kemik Külü, Sentetik Kemik Külü, Karakterizasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

CHARACTERISATION AND PRODUCTION AFFECTS OF HYDROXYAPATITE ON BONE CHINA PORCELAIN PROPERTISE

KEREM ÖZBEK

**Anadolu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Ceramic Engineering Program**

**Supervisor: Prof.Nuran AY
2004, 44 pages**

In this thesis, production affect of Hydroxyapatite, which is synthetically produced mineralogical form of bone ash used in production of Bone China, has been investigated.

In the study, porcelain bodies has been prepared by using commercial Hydroxyapatite and synthesized Hydroxyapatite powders instead of bone ash which is the main raw material in the production of bone china porcelain. Physical and micro structural behaviors of bone ash and Hydroxyapatite used bodies have been evaluated and findings have been presented.

Keywords: Bone China Porcelain, Hydroxyapatite, Bone Ash, Synthetic Bone Ash, Characterisation

TEŞEKKÜR

Her zaman bilgi, hoşgörü ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Nuran Ay'a, bu çalışmanın gerçekleşmesinde yardımlarından ötürü İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Fakültesi dekanı Prof. Dr. Muhsin Çiftçiođlu'na, destek ve yardımlarından ötürü değerli arkadaşım Deniz Şimşek'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmam sırasında bana destek veren Kütahya Porselen A.Ş.'ye ve sayın Müzeyyen Şirin'e, Porland Porselen A.Ş.'ye ve eski çalışma arkadaşlarım Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümü Araştırma Görevlilerine ve personeline sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında yanımda olan çok değerli annem, babam ve kardeşime sonsuz teşekkürler.

Kerem ÖZBEK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
2. KEMİK VE MİNEROLOJİK YAPISI	3
3. GELENEKSEL KEMİK PORSELENİ HAMMADDELERİ	4
3.1. Kemik Külü	4
3.1.1. Kemiğin ön hazırlığı.....	4
3.1.2. Kemik külü üretim süreci	4
3.1.2.1. Kalsinasyon	4
3.1.2.2. Öğütme.....	4
3.1.2.3. Kurutma	5
3.2. Porselen Kili.....	5
3.3. Cornish Taşı.....	5
4. SENTETİK KEMİK KÜLÜ (HİDROKSİ APATİT).....	6
4.1. Hidroksi Apatitinin Genel Özellikleri.....	6
4.2. HA Tozlarının Hazırlanması	6
5. KEMİK PORSELENİ ÜRETİMİ.....	9
5.1. Bünye Hazırlık.....	9

5.2. Şekillendirme	9
5.3. Kurutma	9
5.4. Bisküvi Pişirimi	10
5.5. Sırlama	13
5.6. Dekor Uygulamaları	14
6. KEMİK PORSELENİN YAPISI	15
6.1. Pişirim Sırasında Oluşan Reaksiyonlar	15
7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	17
7.1. Kullanılan Hammaddeler	17
7.1.1. Hidroksi Apatit Üretimi	17
7.1.2. Kemik Porseleni Üretimi	17
7.2. Kullanılan Cihazlar	19
7.3. HA Sentezleme Süreci	20
7.4. Kemik Porseleni Bünye Hazırlık Süreçleri	21
7.4.1. Çamur Hazırlama	21
7.4.2. Eleme	21
7.4.3. Şekillendirme	22
7.4.4. Kurutma	22
7.4.5. Bisküvi Pişirimi	22
7.4.6. Sırlama	22
7.4.7. Sır Pişirimi	22
7.5. Bünyelere Uygulanan Testler	22
7.5.1. Bünye Çamuru Akış ve Tikotropi Testi	22
7.5.2. Küçülme ve Deformasyon Testi	23
7.5.3. Su Emme Testi	23
7.5.4. Yoğunluk Testi	23
7.5.5. DTA/TG Analizi	23
7.5.6. XRD Analizi	23
7.5.7. SEM ve EDX Analizi	24

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	25
8.1. Sentezlenen HA Tozu	25
8.2. Kullanılan Farklı Kemik Külü kaynaklarının Bünye Özelliklerine Etkileri	25
8.2.1. Çamur Akış ve Tikotropi Testlerinin Sonuçları.....	25
8.2.2. Küçülme ve Deformasyon Değerleri.....	26
8.2.3. Su Emme Testi.....	27
8.2.4. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları.....	28
8.2.5. TG/DTA Analiz Sonuçları	29
8.2.6. XRD Analizi Sonuçları	33
8.2.7. SEM ve EDX Analizi Sonuçları.....	35
9. GENEL SONUÇLAR	42
10. KAYNAKLAR	43

ŞEKİLLER DİZİNİ

1.1. HA kristaline ait birim hücrenin c eksenini projeksiyonu	6
4.2. 1000 °C'de işlem görmüş stokiometrik HA'e ait XRD paterni	7
5.1. Sert porselen ve kemik porselenine ait sıcaklık görünür gözenek ilişkisi.....	11
5.2. Kemik porselenine ait sıcaklık değişimi, görünür gözenek ve kütle yoğunluk ilişkisi.....	11
5.3. Standart kemik porselenine ait DTA ve TG sonuçları.....	12
7.1. Çökeltme reaksiyonları için kullanılan düzeneğe ait şematik gösterim..	20
8.1. Sentezlenen HA tozuna ait SEM görüntüsü	25
8.2. Hazırlanan reçetelere ait pişirim sıcaklığına bağlı ve yoğunluk ölçüm sonuçları.....	29
8.3. K-1 reçetesine ait STA sonucu.....	30
8.4. K-2 reçetesine ait STA sonucu.....	31
8.5. K-3 reçetesine ait STA sonucu.....	32
8.6. 1250 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1, K-2 ve K-4 reçetelerine ait XRD sonuçları	34
8.7. 1280 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-2 ve K-4 reçetelerine ait XRD sonuçları.....	34
8.8. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1 reçetelerine ait SEM görüntüsü	35
8.9. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-2 reçetelerine ait SEM görüntüsü	36
8.10. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-4 reçetelerine ait SEM görüntüsü	37
8.11. 1250 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1 reçetelerine ait SEM görüntüsü	37
8.12. 1250 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-2 reçetelerine ait SEM görüntüsü	38

8.13. 1250 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-4 reçetelerine ait SEM görüntüsü	39
8.14. 1280 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1 reçetelerine ait SEM görüntüsü	39
8.15. 1280 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-2 reçetelerine ait SEM görüntüsü	40
8.16. 1280 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-4 reçetelerine ait SEM görüntüsü	40

ÇİZELGELER DİZİNİ

1.1. Kemik porseleni üretiminde kullanılan hammadde ve kompozisyonları..	2
2.1. Çeşitli pozisyonlarda iniş takımlarına gelen yükler.....	3
2.2. Kemiğe ait kristallografik parametreler.....	3
4.1. CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O üçlü sisteminde bilinen bileşikler	7
5.1. Tipik bir kurşun içerikli kemik porseleni sır bileşimi	13
7.1. Ticari HA ve HA sentezlenmesi için kullanılan kimyasal malzemeler	17
7.2. Kullanılan ticari kemik küllerine ait kimyasal analizler	18
7.3. HA dışı kullanılan hammaddelere ait kimyasal analizler	18
7.4. A ve B kemik küllerine ait tane boyut dağılımları	19
7.5. Kemik porseleni standart bünye kompozisyonu.....	21
8.1. Bünye çamuru akış ve tiksotropi sonuçları.....	26
8.2. Hazırlanan reçetelere ait küçülme ve deformasyon değerleri.....	27
8.3. Hazırlanan reçetelere ait % su emme değerleri	28
8.4. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1 reçetelerine ait EDX analizi ..	35

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

- HA : Hidroksi apatit
LPG : Sıvı petrol gazı
DTA : Diferansiyel termal analiz
TG : Termogravimetrik analiz
XRD : x-ışınları difraktometresi
SEM : Taramalı elektron mikroskobu
EDX : Enerji saçılımlı x-ışınları spektroskopisi
STA : Simultane termal analiz

1. GİRİŞ

İlk kemik porseleni terimi 1789 yılında Josiah Spode II tarafından ortaya atılmış ve 1794 yılında üretilmiştir. Her ne kadar Spode tarafından ilk bu isimle üretim yapılmış olsa da kemik külü ilk olarak seramik ürünlerinde kullanılmaya 1748 yılında Thomas tarafından başlanılmıştır. Bu denemelerde kullanılan kemik küllerinin yetersiz miktarda olması, üretilen ürünlerin porselen kimliğinden uzak ürünler olmasını doğurarak başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

Yapılan çalışmaların ardından yıllar yılı bu ürüne ait çeşitli tanımlar yapılmıştır. Buna göre ilk tanım Amerikan ASTM C242 standartları tarafından yapılmış ve bu ürün, her hangi bir beyaz pişen geçirgen seramiğe %25'ten az olmamak kaydı ile kemik külü eklenerek elde edilen ürün olarak tanımlanmıştır. Buna karşılık İngiliz standartları ise bu ürünü, Kalsiyum fosfat olarak yapıda kalmak üzere hayvan kemiklerinden elde edilen minimum %30 fosfat içerikli beyaz pişen seramik ürün olarak tanımlamaktadır[1,2].

Günümüzde bu ürün genellikle İngiliz porseleni olarak ta bilinmektedir. Bu inancı destekleyen görüş ise, bu ürünün İngilizler tarafından özellikle o dönemlerde Çinde üretilen beyaz pişen, mukavemetli ve yüksek kaliteye sahip sofraya eşyalarına karşı üretilen bir ürün olmasıdır. Bu nedendir ki kemik porseleni beyazlığı, yüksek ışık geçirimi, sır ve dekorasyon uygulanması kolaylığı ve yüksek mukavemeti nedeniyle en çekici ve en pahalı seramik sofraya eşyası olarak bilinmektedir[3,4].

Her ne kadar literatürde farklı kompozisyon değerlerine yer verilmiş ise de, kemik porseleni kemik külü, porselen kili ve Cornish taşının kullanılması ile üretilmektedir. Çizelge 1.1.'de kemik porselenine ait genel kompozisyon değerleri ve kullanılan minerallere ait oksit formları yer almaktadır[5,6].

Çizelge 1.1 Kemik porseleni üretiminde kullanılan hammadde ve kompozisyonları

Ham Madde	Mineral	Oksit	% (ağırlıkça)
Kemik Külü	Hidroksi Apatit	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	45-50
Porselen Kili	Kaolen	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25-30
	Feldispat	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	
Cornish Taşı	Kuvars	SiO_2	25-30
	Mika	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	

2. KEMİK VE MİNEROLOJİK YAPISI

Kemik külünün kemik porselenine sağladığı eşsiz etkilerin daha iyi algılanması, sentetik kemik külünün üretiminin yapılması ve kompozisyonun belirlenmesi amacıyla kemik ve yapısının incelenmesi önem taşımaktadır.

Canlıların temel yapı taşı olan kemikler sahip oldukları kompleks mikro yapıları ile seramik organik kompozitler olarak adlandırılabilirler. Kemik yaklaşık olarak ağırlıkça % 20 kollajen, % 69 kalsiyum fosfat ve % 9 oranında su ile diğer organik minerallerden oluşmaktadır. Kemik her ne kadar Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , CO_3^{2-} , F^- , Cl^- ve H_2O içerse de ana yapısı Ca^{2+} ve P tarafından oluşturulmuştur. Çizelge 2.1.'de kemiğe ait kimyasal kompozisyon yer alırken Çizelge 2.2.'de ise kristallografik parametreler yer almaktadır[7-9].

Çizelge 2.1. Kemiğe ait kimyasal kompozisyon

Kompozisyon	% (Ağırlıkça)
Kalsiyum Ca^{2+}	34.8
Fosfor P	15.2
Ca/P	1.71
Sodyum Na^+	0.9
Magnezyum Mg^{2+}	0.72
Potasyum K^+	0.03
Karbonat CO_3^{2-}	7.4
Flor F^-	0.03
Klor Cl^-	0.13
Pirofosfat $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	0.07
Tooplam inorganik mineraller	65.0
Tooplam organikler	25.0
Su H_2O	10.0
Diğer elementler Sr^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}	

Çizelge 2.2. Kemiğe ait kristallografik parametreler

Kristallografik Parametreler	
Latis parametreleri (± 0.003)	
a-	9.41
c-	6.89
Kristalinite indeksi	33-37
Ortalama kristallik boyutu, açısı	250x30
800 °C de kalsinasyonu sonrası ürün	HA+CaO

3. GELENEKSEL KEMİK PORSELENİ HAMMADDELERİ

3.1. Kemik Külü

3.1.1. Kemiğin ön hazırlığı

Kemik külü genellikle tutkal üretimi sürecinde ortaya çıkan artık ürün olarak karşımıza çıkmaktadır. İlk olarak Almanlar tarafından uygulanan bu yöntem gereği, çeşitli kaynaklardan toplanılan kemikler öncelikle sahip oldukları et parçaları, zar ve liflerden arındırıldıktan sonra çeşitli çözücü maddelerle kaynatılarak yağsızlaştırılırlar. Bu işlemin ardından genellikle su buharı yardımıyla sahip olduğu jelatin uzaklaştırılmaktadır. Bu işlemler sonucunda yağ ve türevlerinden ayırıştırma işlevi tamamlanmış olur. Ardından ise yıkanarak kalsinasyon işlemine tabii tutulur.

3.1.2. Kemik külü üretim süreci

3.1.2.1. Kalsinasyon

Jelatininden arındırılmış ve parçalanmış olan kemiklerin ısı ile işleme tabii tutulması ile düşük sıcaklıklarda öncelikle, sahip olduğu organikleri kaybeder. Sıcaklık artışına paralel olarak kristal büyümeleri yaşanırken artan sıcaklıkla birlikte daha iri kristaller oluşmaya başlar. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki, kalsinasyon sıcaklığının artması öğütülmemiş kalsine edilmiş kemiklerin sertliğini ve kütle yoğunluğunu arttırmaktadır. Buradan hareketle kalsinasyon derecesinin kontrolü kalsine edilmiş kemiklerin kütle yoğunluklarınının ölçülmesi yoluyla yapılmaya başlanmıştır. Ayrıca, kemiklere uygulanan 900-1000 °C'lik kalsinasyon işlemi ile en uygun tane özgül yüzey alanı ve kütle yoğunluğa erişilmektedir.

Kemik kalsinasyonu, genellikle çok fazla kontrol gerektiren bir işlem değildir. Ancak uygun kalsinasyon işlemi için yüksek oksitleyici atmosferin sağlanması gerekmektedir.

3.1.2.2. Öğütme

Değişik öğütme teknikleri uygulansa da en yaygın ve etkili olanı klasik değirmen tekniğidir. Kemik külü kemik porselenine belli oranda plastiklik de vermektedir. Bu plastiklik özelliğinin kemiğin sahip olduğu organiklerden geldiği düşünülmekte ise de bu özeliğın kemik külünün sahip olduğu çok ince tanelerin

oluşturduğu koloidal yapı olduğu düşünülmektedir. Öğütmede genel etken kalsinasyona bağlı olarak gelişen kristal boyutudur. Buna göre düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş kemik külleri diğerlerine nazaran daha az öğütülmelidir.

3.1.2.3. Kurutma

Öğütme işleminden sonra elenen ve manyetik ortamdan geçirilen sulu karışım nihai rutubeti yaklaşık olarak %10 olacak şekilde kurutma işlemine tabii tutulur. Bu işlem direk olarak suyun buharlaşmasının sağlandığı uygulama olabileceği gibi filtre pres uygulaması ile de gerçekleştirilebilmektedir. Bu kurutma işleminde de bazı reaksiyonlar gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon özellikle fosfatların hidrolizidir[1,5].

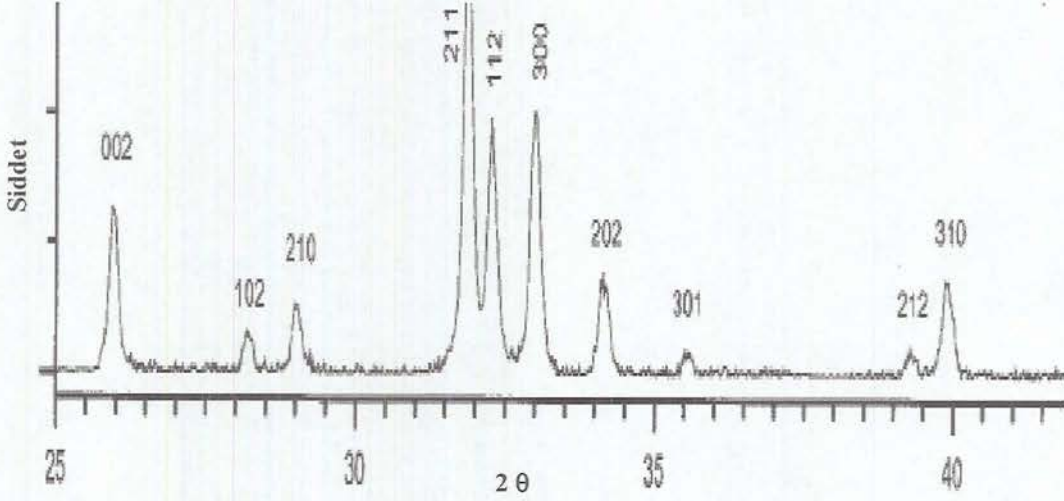
3.2. Porselen Kili

Her ne kadar kemik külünün belli bir oranda plastikliğe sahip olduğu belirtilmiş olsa da bu hammaddenin bünye içerisinde bulunmasının en temel nedeni bünyeye kazandırdığı plastikliktir. Kaolen esaslı bir malzeme olmasına rağmen daha fazla yaş mukavemetin gerekli olduğu durumlarda ilave edilebilecek plastik döküm kili ya da düşük miktarlardaki bentonit bu özelliğin sağlanması için yeterli olabilmektedir.

3.3. Cornish Taşı

Cornish taşı temelde pegmatitin bir türü olup minerolojik açıdan feldispat, kuvars ve mika içermektedir. Bu nedenledir ki pek çok uygulamada bu hammadde yerine feldispatik hammaddeler tercih edilmektedir[1].

durumda 1,667'ye eşit olacaktır.) Bu bize Çizelge 4.1. de görüleceği gibi CaO-P₂O₅-H₂O sisteminde HA'e ulaşmak için bu stokiyometrinin sağlanmasını doğurmaktadır. HA'nin üretilmesinde her ne kadar stokiyometri etkili olsa da bunun yanında sıcaklık ve pH diğer önemli etkenler arasındadır[7].

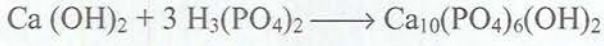


Şekil 4.2. 1000 °C'de işlem görmüş stokiyometrik HA'e ait XRD paterni[10]

Çizelge 4.1. CaO-P₂O₅-H₂O üçlü sisteminde bilinen bileşikler[11]

Kimyasal Formül	Ca/P oranı	Bileşik İsmi
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0.5	Mono kalsiyum fosfat
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0.5	Mono kalsiyum fosfat monohidrat
CaHPO ₄	1.0	Monetit (dikalsiyum fosfat)
CaHPO ₄ .1/2 H ₂ O	1.0	Dikalsiyum fosfat hemihidrat
CaHPO ₄ .2 H ₂ O	1.0	Brushit
α-Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.5	α-Trikalsiyum fosfat
β- Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.5	Whitlockit
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	1.67	Hidroksi apatit
Ca ₂ PO ₄ (OH)2H ₂ O	2.00	Hidroksi spodiosit
Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O	1.33	Ortokalsiyum fosfat
Ca ₃ (PO ₄) ₂ .CaO	2.00	Tetrakalsiyum fosfat

Ticari olarak üretilen HA genellikle sulu ortamda kalsiyum hidroksit Ca(OH)₂ içine damlatma metoduyla ilave edilen fosforik asit H₃PO₄ ile üretilir.



Bu yöntem dışında HA, CaHPO₄, CaHPO₄.1/2 H₂O, CaHPO₄.2 H₂O, β and α-Ca₃(PO₄)₂, Ca₂PO₄(OH)2H₂O, Ca₈H₂(PO₄)₆.5H₂O, Ca₃(PO₄)₂.CaO, CaCO₃ bileşiklerinin hidrolizi yöntemi ile de üretilebilmektedir.

5. KEMİK PORSELENİ ÜRETİMİ

5.1. Bünye Hazırlık

Belirtilen oranlarda hazırlanan hammaddeler geleneksel yöntemlerde olduğu gibi hazırlanmaktadır. Göreceli olarak düşük plastiklik ve çok dar pişirim aralığı nedeniyle bünye hazırlık aşamasında hammaddelerin ve süreç kontrolünün dikkatlice yapılması gerekmektedir[12].

5.2. Şekillendirme

Kemik porseleninin gösterdiği düşük plastiklik davranışı nedeniyle bu ürünlerin şekillendirilmesi zaman zaman sorunlar doğurmaktadır. Kitlesel üretimlerde uzun zamanlardır kullanılan torna yöntemi sağladığı yüksek üretim kapasitesi nedeniyle hala tercih edilen bir yöntemdir. Burada dikkat edilmesi gerekli nokta özellikle kupa gibi yüksek cidarlı mamullerin üretimi sırasında ürünün dış yüzeyinde oluşabilecek pürüzlenmelerdir. Düşük plastiklik davranışı gereği oluşan bu pürüzler kullanılacak kimyasal ilaveler ile ortadan kaldırılabilmektedir.

Gelişen teknolojik değişimlere paralel olarak ortaya çıkan kuru presleme tekniği ise giderek kullanımı artan şekillendirme yöntemidir. Porselen veya stoneware gibi sofr ürünlerinin preslenmesinden farklı olarak kemik porseleni için özel presleme teknikleri kullanılmaktadır. Kemik porseleninden beklenen geçirgenlik özelliği yanında yüzeyden beklenen düzgünlük gereği, porselen üretiminde sıklıkla kullanılan poliüretan esaslı membran malzemelerin yerine yapılan çalışmalar alüminyum ya da yüksek sertlikteki PU kalıpların kullanılmasını doğurmuştur. Aglomerasyon ve kalıba granülünün yapışması problemlerinin giderilmesi için ise farklı kalıp temizleme teknikleri kullanılmaya başlanmıştır.

Seramik üretim teknikleri arasında en temel tekniklerden olan alçı döküm tekniği de bu ürünlerin üretimi için uygulanan yöntemler arasında bulunmaktadır[13].

5.3. Kurutma

Şekillendirme işleminden sonra uygulanan yönteme göre farklılık gösterecek şekilde uygun zaman ve şartlarda kurutma işlemi

gerçekleştirilmektedir. Ürün verimliliğinin artırılması açısından bu kurutma aşamasının oldukça yavaş geçilmesi sonraki süreçlerde ortaya çıkabilecek yapısal hataların minimize edilebilmesi açısından önem taşımaktadır.

Yaklaşık olarak 100-110 °C de gerçekleştirilen işlem uyarınca yine ürün şekli ve üretim metoduna göre 8 ile 24 saat arasında kurutma işlemi uygulanmaktadır.

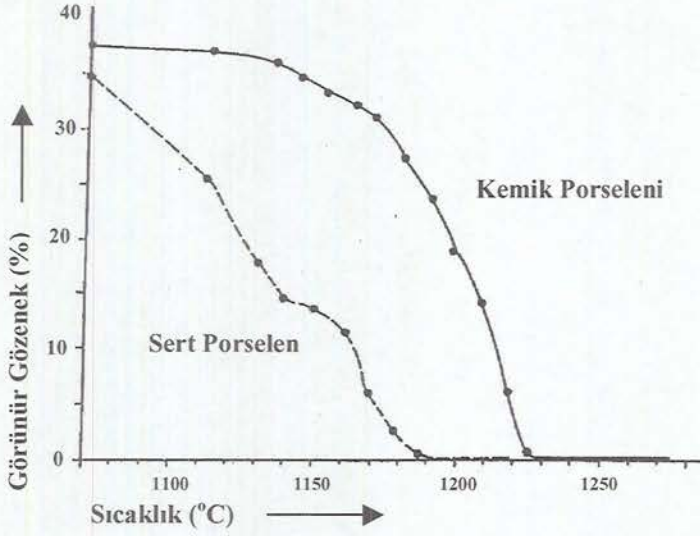
5.4. Bisküvi Pişirimi

Diğer porselen ya da stoneware ürünlerinden farklı olarak kemik porselenin de bisküvi pişirimi, sırlı pişirim sıcaklığından daha yüksek değerlerdedir. Uygulamada maksimum bisküvi pişirimi 1220-1250 °C olarak gerçekleşmektedir. Bilindiği gibi yapıda bulunabilecek açık gözeneklek tam geçirimi kısıtlayan en belirgin parametrelerdendir. Optimum pişirim sıcaklığının altında uygulanan pişirimlerde kalıcı deliklenmeler ve en kötü şekliyle bünyede deformasyonlar gerçekleşebilecektir. Buna göre pişirim sıcaklığı kritik ve son ürün performansı açısından büyük önem kazanmaktadır[4].

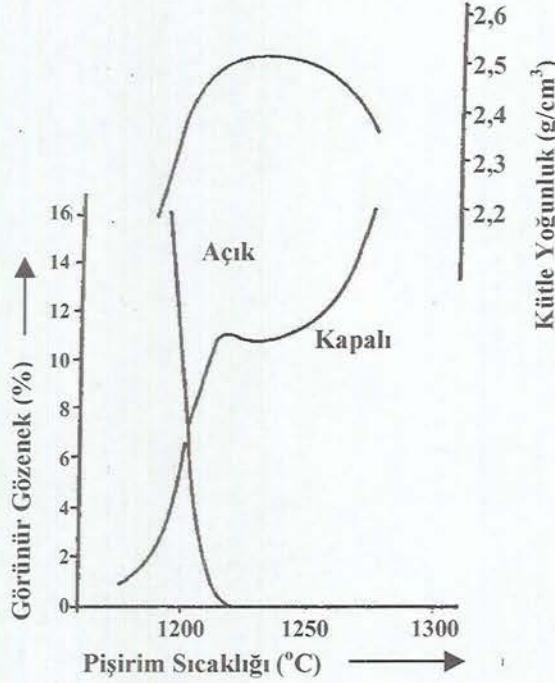
Pişirim atmosferi için uygulanan yöntem oksidatif atmosfer olup redükleyici atmosfer yada pişirim sırasındaki düşük hava içeriği yapılan pişirim sonucundaki ürünün yeşilimsi bir görüntüye ulaşmasını sağlamaktadır. Fırın içerisinde bulunan ulaşılabilir havanın ise gereğinden fazla bulunması başta ısı dağılımının uygun koşullarda yapılamamasını doğururken, fırın içi hava akımlarının farklılığı nedeniyle mamuller arası farklı sinterleme davranışlarının sergilenmesini doğurabilmektedir. Dolayısıyla %6-9 CO₂ ve %9-11 O₂'lik fırın atmosferi içeriği bünyedeki farklı renklenmelerin oluşmaması ve uygun ısı dağılımlarının gerçekleşmesi için uygun değerlerdir. Doğalgaz ve LPG endüstride en çok kullanılan enerji kaynakları olup yer yer elektriğin enerji kaynağı olarak kullanımına rastlanmaktadır.

Şekil 5.1.'de standart bir kemik porseleni ile sert porselen arasındaki görünür gözenek ilişkisi yer almaktadır. Buna göre, sıcaklık artışına paralel olarak sert porselen için vitrifikasyon yaklaşık olarak 1200 °C civarlarında gerçekleşirken ki bu değer maksimum pişirim sıcaklığının oldukça altındadır. Bunun yanı sıra kemik porseleni bu sıcaklıkta hala görünür porozitesi %20 civarlarıdır. Buradan

hareketle kemik porseleni pişirim aralığının çok hassas ve dar olduğu çıkartılabilmektedir.



Şekil 5.1. Sert porselen ve kemik porselenine ait sıcaklık görünür gözenek ilişkisi

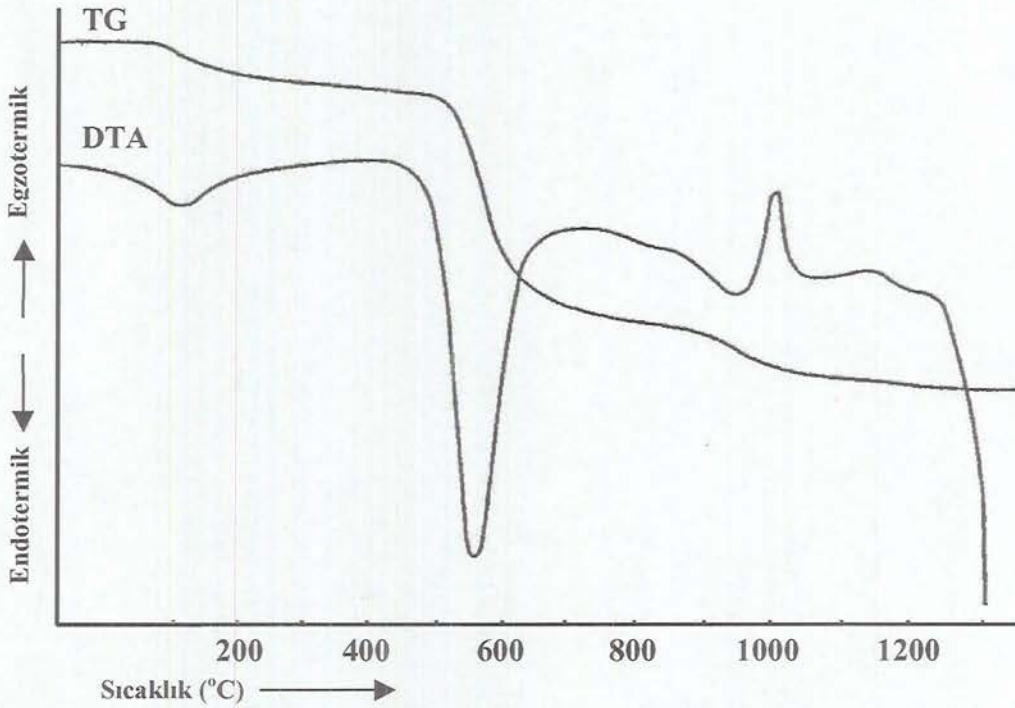


Şekil 5.2. Kemik porselenine ait sıcaklık değişimi, görünür gözenek ve kütle yoğunluk ilişkisi

Şekil 5.2. de verilen kemik porselenine ait vitrifikasyon davranışından da görülebileceği gibi, görünür porozitenin sıfır olduğu ve vitrifikasyonun

tamamlandığı değere kadar sıcaklık artışı ile kapalı por yüzdesinin artışı gözlenmektedir.

Şekil 5.3'te verilen standart kemik porseleninin DTA ve TG değerleri incelendiğinde ise, gerçekleşen ilk endotermik pikin absorbe edilmiş suyun uzaklaştığı pik olduğu, takiben 550 °C'de gerçekleşen ikinci pik ile yapıdaki hidroksil gruplarının uzaklaştığı söylenebilmektedir. 1000 °C de gerçekleşen egzotermik reaksiyon ile ise tekrar kristallenmenin başladığı belirtilmektedir[1].



Şekil 5.3. Standart kemik porselenine ait DTA ve TG sonuçları

Kemik porseleninin endüstriyel uygulamalarında yukarıda açıklanan hassas vitrifikasyon aralığı nedeniyle pişirim sırasında deformasyonların minimize edilmesi ve orijinal şeklin korunması için özel pişirim altlıkları kullanılmaktadır. Zaman zaman ise yine fırın refrakterlerine yapışmanın ortadan kaldırılması için alümine tozları kullanılabilir. İstenilebilecek yüksek düzey düzgünlüğü ihtiyacında ve yüzeye pişirim sırasında yapışan alüminaların uzaklaştırılması için bisküvi pişirimi uygulanan mamüller vibratörlü aşındırıcılar ile temizlenmektedirler.

5.5. Sırlama

Kemik porseleni üretilmeye başlandığı ilk günler itibariyle sahip olduğu düşük sır pişirimi nedeniyle düşük ergimeli frit yüzdesi yüksek olmak üzere hazırlanan sırlarla üretilmekteydi. Bu özelliğin kazandırılması için kullanılan en yaygın fritler kurşun borosilikat esaslı fritlerdi. Geçen yıllar sürecinde sofraya eşyaları için belirlenmiş kurşunsuzluk istemi ile bu ihtiyaç kurşunsuz fritlere doğru kaymıştır. Sır kompozisyonu içine frit yanında düşük miktarlarda kil/kaolen ilavesinin yanında ihtiyaç durumunda diğer sır ilaveleri olan beyazlatıcılar, feldispat ya da nefelin siyanit ilave edilebilmektedir. Çizelge 5.1’de tipik bir kurşunlu kemik porseleni reçetesi yer almaktadır.

Kemik porselenine ait sır uygulamalarında gözden kaçırılmaması gerekli en önemli özelliklerden biri diğer sofraya eşyalarına oranla kemik porseleni bünyesinin daha yoğun olduğudur. Bu nedenledir ki sır uygulamalarında sıranın yoğunluğu ve reolojisi çok önemlidir. Bu amaçla sır kompozisyonu içine uygun oranlara sertleştiriciler ve bağlayıcılar ilave edilmektedir. Sır akış özellikleri açısından vitrifikasyon değeri yüksek kemik porseleninde sert porselene oranla daha yüksek viskoziteye sahip sır özelliği gerekmektedir.

Çizelge 5.1. Tipik bir kurşun içerikli kemik porseleni sır bileşimi

0.3 PbO		
0.1 MgO		3.0 SiO ₂
0.4 CaO	0.3 Al ₂ O ₃	0.4 B ₂ O ₃
0.1 K ₂ O		
0.1 Na ₂ O		

Önceleri daldırma metodu uygulanarak gerçekleştirilen sırlama işlemleri gelişen sırlama teknolojilerine paralel olarak otomatik püskürtme yöntemlerine doğru kaymıştır. Kemik porselenine uygulanan maksimum sır pişirimi sıcaklığı 1060-1120 °C aralığında değişmektedir[14].

Kemik porseleni sırrının sert porselen sırrına göre yüksek sıcaklıkta daha akıcı olması yüzey üzerinde bulunabilecek tüm pürüzlülüğün daha iyi oranda kaplanmasını doğurmaktadır. Öte yandan çok ince sır kalınlıklarının uygulanması

küçük çapak ve lekeleri görünür kılarken, bu hataların giderilmesi için uygulanabilecek olan daha kalın sır uygulaması ise başta büyük sır oyukları olmak üzere kabarcıklanma gibi diğer sır hatalarının da oluşmasını tetikleyebilmektedir.

5.6. Dekor Uygulamaları

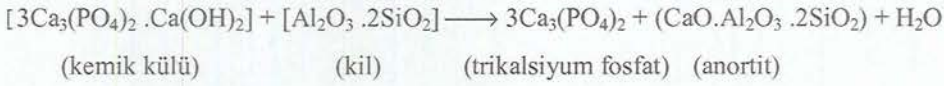
Kemik porselenin sahip olduğu yumuşak sır karakteristiği pratikte çok geniş aralıkta sır üstü ve sır altı dekor uygulamalarını mümkün kılmaktadır. Sır üstü uygulamaları için sıklıkla uygulanan pişirim sıcaklığı 740-840 °C aralığındadır.

6. KEMİK PORSELENİNİN YAPISI

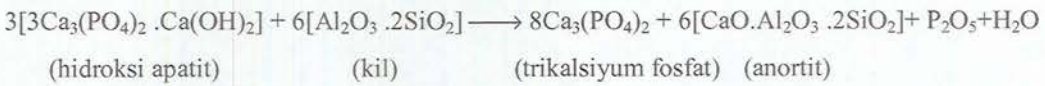
6.1. Pişirim Sırasında Oluşan Reaksiyonlar

Yapılan çalışmalar sonucunda kemik porseleni bünyelerinin oluşumu sırasında kemik külü ile kilin bir araya gelerek oluşturdukları trikalsiyum fosfat ve anortit'e ilişkin olarak iki farklı hipotez ortaya atılmıştır.

İlk hipoteze göre, anortit, kemik külü ile birlikte yapıya katılan fosfat pentoksit in kalsiyum ile birlikte oluşturdukları trikalsiyum fosfat fazının artanından kalan CaO tarafından oluşturulduğu belirtilmiştir. Bu hipotez fosfat içerikli cam fazdan yoksun hipotez olarak adlandırılmakta ve aşağıda belirtilen eşitlikle tanımlanmaktadır[1,15].



İkinci hipoteze göre ise, kemik külü içinde bulunan tüm kalsiyum oksit kil içerisinde bulunan alümina ve silika ile birleşerek anortit oluşumu için kullanılmaktadır. Gerçek anortit miktarı ise kil içinde bulunan alümina miktarına bağlı olarak belirlenmektedir. Tüm geri kalan kalsiyum oksit, trikalsiyum fosfatın oluşumu için kullanılırken arta kalan fosfat pentoksit ve diğer bileşenler ise bünye içinde bulunan camsı fazın oluşumunda kullanıldığı ileri sürülmüştür. Bu hipotez ise fosforlu cam hipotezi olarak adlandırılmaktadır. Aşağıda bu hipoteze ait eşitlik yer almaktadır.



Taylor tarafından diğer beyaz pişen sofran ürünlerinin sinterlenme davranışlarının belirlenmesinin yanı sıra kemik porselenine ait sinterlenme davranışları da belirlenmiş ve bu ürüne ait sinterlemenin iki farklı aşamada gerçekleştiği belirtilmiştir. Buna göre, porozitedeki kayda değer değişimler ve yüzey alanındaki indirgenme uyarınca 700-800 °C aralığında katı hal sinterlemesinin varlığından söz edilirken, 1000-1150 °C aralığında ise oluşan

çekme ve kütle yoğunluğun artmasına paralel olarak uzaklaşan açık porlarla açıklanan sıvı faz sinterlemesinin varlığından bahsedilmiştir[15-16].

Bu çalışma ile, kemik porseleni üretiminde kullanılan kemik küllerine alternatif olarak sentetik kemik küllerinin (hidroksi apatit) kullanımı hedeflenmiş olup, doğal kemik küllerine oranla daha saf yapıda bulunan hidroksi apatit ile başta yüksek yoğunluk değerlerine ulaşmak üzere hızlı pişirim uygulamaları incelenmiştir. Bu yolla mekanik ve sinterleme performansı yüksek kemik porseleni üretimi hedeflenmiştir.

7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

7.1. Kullanılan Hammaddeler

7.1.1. Hidroksi Apatit Üretimi

Bu çalışmada doğal kemik külünün yerine kullanılan ticari hidroksi apatit ve hidroksi apatit sentezlemek üzere kullanılan kimyasallara ait kimyasal bileşimler Çizelge 7.1. de verilmiştir.

Çizelge 7.1. Ticari HA ve HA sentezlemesi için kullanılan kimyasal malzemeler

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Özellik
Hidroksi apatit (Aldrich)	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	W=1004
Kalsiyum nitrat (Sigma)	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	W=236,2
Diamonyum hidrojen fosfat (Merck)	$(NH_4)_2HPO_4$	W= 132,6
Potasyum sülfat (Sigma)	K_2SO_4	W=174,3 99%
Amonyum hidroksit (Sigma)	NH_4OH	W=35,05
Polivinil alkol (Aldrich)	$[-CH_2CH(OH)-]_x^-$ $[-CH_2CH(O_2CCH_3)-]_y^-$	W=9000-10000

W: ağırlık

7.1.2. Kemik Porseleni Üretimi

Kemik porseleni üretiminde kullanılan ticari kemik küllerine ait kimyasal bileşimler Çizelge 7.2 de verilmiştir.

Bünye üretiminde kemik külleri ya da hidroksi apatit ile birlikte kaolen, kuvars ve K-feldispat hammaddeleri kullanılmış ve bu hammaddelere ait kimyasal bileşimler Çizelge 7.3’de verilmiştir.

Çizelge 7.2. Kullanılan ticari kemik küllerine ait kimyasal analizler

Oksit	Ham Madde [% (ağırlıkça)]	
	A	B
SiO ₂	1.81	2.9
Al ₂ O ₃	0.1	1,1
Fe ₂ O ₃	0.05	0.8
CaO	53.18	50.1
MgO	1.17	1.8
Na ₂ O	0.6	0.5
K ₂ O	0.02	0.1
TiO ₂	0.01	0.02
P ₂ O ₅	39.91	37.7
A.Z.	2.55	3.8

Çizelge 7.3. HA dışı kullanılan hammaddelere ait kimyasal analizler

Oksit	Ham Madde [% (ağırlıkça)]		
	Kaolen	Kuvars	K-Feldispat
SiO ₂	47.5	97.39	66.1
Al ₂ O ₃	37.38	1.46	18.74
Fe ₂ O ₃	0.38	0.08	0.1
CaO	0.14	0.13	0.5
MgO	0.23	0.07	0.05
Na ₂ O	0.23	0.46	2.74
K ₂ O	1.41	0.26	11.19
TiO ₂	0.06	0.03	0.02
A.Z.	12.85	0.1	0.53

Çizelge 7.4'te A ve B ticari kemik küllerine ait tane boyut dağılımları yer almaktadır.

Çizelge 7.4. A ve B kemik küllerine ait tane boyut dağılımları

Tane Boyutu (d)	Ham Madde	
	A (μm)	B (μm)
0.1	0.607	0.743
0.5	2.226	8.380
0.9	19.980	39.094

7.2. Kullanılan Cihazlar

Kemik porseleni bünyelerinin hazırlanmasında ve karakterizasyonunda pek çok cihazdan faydalanılmıştır. Bu cihazlar aşağıda listelenmiştir:

Mikser: Çamur hazırlama ve hazırlanan çamurun karıştırılma işlemlerinde, pervane dönüş hızı kademeli olarak arttırılabilen mikser kullanılmıştır.

Çamur Değirmenleri: Reçetelere göre tartımları gerçekleştirilen hammaddelerin, sulu öğütme sistemiyle istenilen tane boyutuna indirilmesinde maksimum 200 g kuru madde kapasiteli çamur değirmenleri kullanılmıştır.

Ford Cup: Farklı bileşimlerde elde edilen çamurların saniye olarak akma sürelerinin ve tiksotropi değerlerinin tespiti için ford cup'tan yararlanılmıştır.

pH metre: Elde edilen çamurlara ait pH değerlerinin belirlenmesi amacıyla Orion marka pH metre kullanılmıştır.

Yoğunluk Ölçümü: Üretilen bünyelerin yoğunluk ölçümlerinde Quantachrome Ultracycrometer 1000 cihazından yararlanılmıştır.

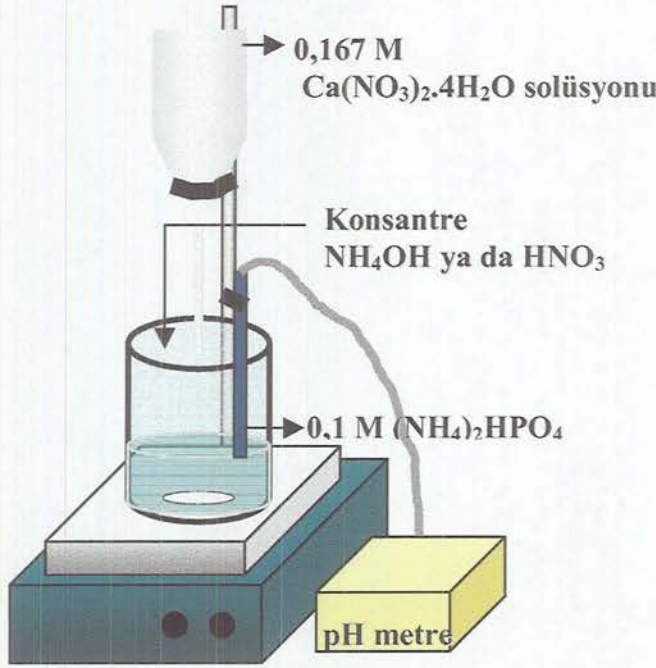
Diferansiyel Termal Analiz ve Termogravimetrik Analiz (DTA/TG): Farklı hammaddeler kullanılarak hazırlanan bünyelere ait ısıl davranışlar Netzsch STA 409EP marka simultane ısıl analiz cihazı yardımıyla gerçekleştirilmiştir.

X-ışınları Difraktometresi (XRD): Kemik porseleni bünyelerinin faz yapılarının incelenmesi amacıyla Philips X'pert pro marka cihazı kullanılarak belirlenmiştir.

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçınımlı X-ışınları Spektroskopisi (EDX): Hazırlanan bünyelerin mikro yapıları ve elementel analizleri Philips XL-30SFG marka SEM ve EDX cihazı ile tayin edilmiştir.

7.3. HA Sentezleme Süreci

Uygun HA toz stokiyometrisinin sağlanması amacıyla gerekli miktarlarda Ca ve P solüsyonları kullanılarak HA üretimi gerçekleştirilmiştir. Buna göre 0,1 M $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ çözeltisi içine 10ml/dak olacak şekilde 0,167M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ damlatılmış ve bu sırada pH değerinin 10 da sabitlenmesi amacıyla karışıma NH_4OH ilavesi yapılmıştır. Bu damlatma işlemi süresince manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır. Elde edilen çökeltiler $\sim 60^\circ\text{C}$ de bir gece yaşılandırılmış ve yaşılandırılmış çökeltiler defalarca nitrat tuzlarının uzaklaştırılması için yıkanmış ve yıkama işlemi sırasında ultrasonik işlem uygulanmıştır. Yıkanan Çökelti Buehler hunisi süzölmüş ve bir kez de %96 lık etil alkol ile yıkanarak yüzeyde tutunmuş olarak kalabilecek suyun uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Kurutma amacıyla yıkanmış numuneler bir gece 105°C 'de bekletilmiştir. Çökeltme işlemi için yapılan işlemleri gösterir şematik gösterim Şekil 7.1.'de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Çökeltme reaksiyonları için kullanılan düzeneğe ait şematik gösterim

7.4. Kemik Porseleni Bünye Hazırlama Süreçleri

7.4.1. Çamur Hazırlama

Kimyasal kompozisyonu Çizelge 7.5'te belirtilen değerlerde olacak şekilde toplam 4 farklı kemik porseleni reçetesi hazırlanmıştır. K-1 reçetesi, A kodlu kemik külünün bünyede kullanılması ile hazırlanan reçete iken K-2 reçetesi ise B kodlu kemik külünün bünyede kullanılması ile elde edilen reçetedir. K-3 kısaltması ile belirtilen reçete ise Çizelge 7.5.'te belirtilen kemik külü yüzdesi yerine Çizelge 7.1.'de kimyasal analizi verilmiş ticari HA'in kullanıldığı reçete iken, K-4 ise bu çalışma sırasında sentezlenen HA'in kaynak olarak kullanıldığı reçeteyi tanımlamaktadır.

Çizelge 7.5. Kemik porseleni standart bünye kompozisyonu

Bünyenin Kimyasal Bileşenleri	% (ağırlıkça)
Kemik Külü	45
Kaolen	30
Kuvars	15
K-Feldispat	10

Başlangıç hammaddeleri tartıldıktan sonra kullanılan hammaddelerin tane boyutlarının küçük olması nedeniyle belirtilen oranlarda 200gram katı ağırlığında hazırlanarak bilyalı değirmende 15 dakika öğütülmüştür. Öğütülmüş bünyelerin akışkanlık ve tiksotropi değerlerinin ölçülmesi amacıyla çamurun litre ağırlığının 1660 olacak şekilde ayarlaması yapılmış ve deflokulant olarak ucuz ve kolay ulaşılabilir olması nedeniyle Na-SiO₃ (cam suyu) kullanılmıştır.

7.4.2. Eleme

Öğütme işleminin süresinin yeterli olup olmadığının gözlenmesi amacıyla 15 dakika sonra çamur 150 µm'luk elekten geçirilmiştir.

7.4.3. Şekillendirme

Eleme işlemi sonrası çamurun şekillendirilmesinde alçı döküm yöntemi uygulanmıştır. Dolu döküm olarak hazırlanan numune peletler bünyelerin karakterizasyonu için kullanılmıştır.

7.4.4. Kurutma

Şekillendirilen kemik porseleni bünyeleri 105 °C'ye ayarlanmış etüvde 1 gün bekletilerek gerçekleştirilmiştir.

7.4.5. Bisküvi Pişirimi

Kurutulan pelet numuneleri Forno Ceramica marka laboratuvar tipi fırında her bir reçete 1220-1250-1280 °C olmak üzere pişirilmiştir. K-1, K-2, K-3 ve K-4 olarak tanımlanan reçeteler pişirim sıcaklıklarına göre 1250 °C K-3 reçetesinin pişirilmesiyle elde edilen bünyeyi tanımlamak üzere K-3/50 örnek olacak şekilde kısaltma uygulanmıştır.

7.4.6. Sırlama

Farklı hammadde seçeneklerine göre hazırlanan reçeteler bisküvi pişirimi ve bünyelerin karakterizasyonunun ardından öncelikle bünye ile sıran uyumunun belirlenebilmesi ve sıran bünye yüzeyinin kapatıp kapatmamasının gözlemlenmesi amacıyla daldırma metoduyla sırlanmıştır. Sır kompozisyonu %98 düşük ergimeli kursunsuz frit ile yapı içerisine %2 olarak ilave edilen kaolen olarak belirlenmiştir.

7.4.7. Sır Pişirimi

Sırlanmış olan numunelere kurutma işleminin ardından 1040 °C de yine Forno Ceramica marka laboratuvar tipi fırında sır pişirimi uygulanmıştır.

7.5. Bünyelere Uygulanan Testler ve Analizler

7.5.1. Bünye Çamuru Akış ve Tikotropi Testi

Bünyelerin özellikle alçı döküm özelliklerinin incelenmesi amacıyla 1660 g/l katı konsantrasyonunda hazırlanan çamurlara akış testi uygulanmış 4mm'lik Ford cup'tan akış testi uygulanmış ve çamurların 5 dakika sonrası tiksotropi değerleri belirlenmiştir.

7.5.2. Küçülme ve Deformasyon Testi

50 mm çapında hazırlanan peletler şekillendirme sonrasında boyutsal ölçümlere tabi tutulmuş, x-y eksenleri boyunca öncelikle şekillendirme sonrası – kurutma sonrası yapılan ölçümler doğrultusunda kuru küçülme değerleri tespit edilirken, pişirme sonrası yapılan ölçümler ile de toplam küçülme değerleri belirlenmiştir. Ayrıca deformasyon özelliklerinin belirlenebilmesi için deformasyon çubukları hazırlanarak bünyelerde gerçekleşen deformasyon belirlenmeye çalışılmıştır.

7.5.3. Su Emme Testi

Su emme testi, bisküvi pişirimi yapılmış bünyelerden kesilerek hazırlanmış parçaların 2 saat su içerisinde kaynatılmasının ardından kaynamış su içinde 24 saat bekletilmesi ile hazırlanmış numunelerin ağırlık değişimlerinin hassas terazi yardımıyla ölçülmesiyle elde edilmiştir.

7.5.4. Yoğunluk Testi

Su emme testi için hazırlanmış temsili bünye parçalarının su emme testi öncesinde Quantachrome Ultrapycnometer 1000 marka gaz piknometresi ile yoğunluk değerleri belirlenmiştir.

7.5.5. DTA/TG Analizi

Hazırlanan dört farklı reçeteye ait ısıl davranışların belirlenebilmesi amacıyla Netzsch STA 409EP marka simultane ısıl analiz cihazı yardımıyla ölçümleri yapılmış ve bünye içerisinde gerçekleşen endotermik ve egzotermik reaksiyonlar belirlenmeye çalışılmıştır.

7.5.6. XRD Analizi

Bu analiz ile çok kısa dalga boylu x ışınlarının numuneler üzerine gönderilmesiyle ışın demetlerinin üç boyutlu kristal kafeslerinde gerçekleştirdikleri karakteristik difraksiyonların belirlenmesinin amaçlandığı bu analiz ile hazırlanan dört ayrı reçete ve 3 farklı pişirim sonucunda faz

yapılarındaki değişim Philips X'pert pro marka XRD cihazı yardımıyla incelenmiştir.

7.5.7. SEM ve EDX Analizi

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen yapılarını inceleyerek mikro yapı oluşumunu tayin etmek elektron mikroskobuyla mümkündür. Bu tür bir mikroskopla 50.000 defa büyütülen görüntülerde mineral ve ürünlerin yapısı gözle görülür hâle getirilir.

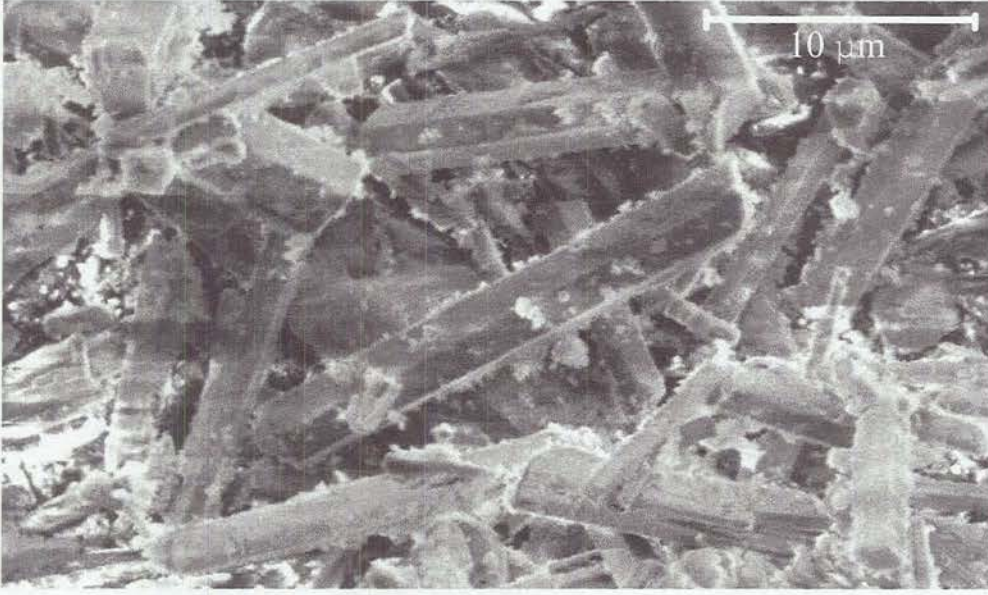
Numuneler elektron mikroskobuyla incelenmeden önce küçük boyutlarda kesilmiştir. Kesilen bu numuneler sırası ile 120, 180, 320, 600, 800, 1000, 1200 µm'lik zımpara kağıtlarında ve 6 ve 1 µm'lik çuhalarda elmas solüsyon yardımıyla parlatılmıştır. Parlatılan numuneler, Philips XL-30SFG marka SEM ve EDX cihazı kullanılarak incelenmiştir

EDX analiziyle elektron mikroskobuyla görüntülenen kristal yapıların elementsel analizi mümkündür. Ayrıca, EDX cihazı ile elementsel olarak kantitatif analizde yapılabilir.

8. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

8.1. Sentezlenen HA Tozu

Şekil 8.1.'de hazırlanan HA tozuna ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Buna göre ortalama 15 µm boyutlarındaki visker şeklindeki tozlar hazırlanan reçetelerde sentetik kemik külü olarak kullanılmış olup ve sahip olduğu yüksek yüzey alanı nedeniyle nihai ürün reaksiyonlarında etkili olacağı düşünülmektedir.



Şekil 8.1. Sentezlenen HA tozuna ait SEM görüntüsü

8.2. Kullanılan Farklı Kemik Külü Kaynaklarının Bünye Özelliklerine Etkileri

Doğal ve sentetik kemik külü kaynakları kullanılarak hazırlanan bünyelerin reolojik davranışları incelenmiş, bisküvi pişirimi gerçekleştirilmiş numunelere ise başta boyut değişimi, deformasyon, su emme ve yoğunluk olmak üzere fiziksel incelemeler yapılmış, hazırlanmış farklı bünyelerin ısıl davranışları incelenmiş, ayrıca tüm reçetelere ait mikro yapı karakterizasyonları da gerçekleştirilmiştir.

8.2.1. Çamur Akış ve Tikotropi Testlerinin Sonuçları

Çizelge 8.1. de verilen akış özellikleri incelendiğinde farklı kemik külü kaynaklarının çamur reolojisine direk bir etkisinin olmadığı gözlemlenirken, esas parametrenin uygulanan farklı cam suyu miktarı olduğu açıkça görülmektedir. Her

ne kadar akış özellikler yönünden her iki cam suyu miktarında yaklaşık aynı değerleri sergilemesine rağmen, endüstriyel uygulamalar açısından en uygun çalışma yoğunluğu olan 1660g/lt'lik çamur için en uygun cam suyu ilavesi, yaşanan %0.08 olarak yapılan ilave için yapışma ve erken donma özellikleri nedeniyle, %0.12 olarak belirlenmiştir. Bu özelliğin düşük cam suyu içeriğinde uygun deflokulasyonun sağlanamaması nedeniyle yaşanan yapışmalar olarak nitelendirilebileceği düşünülmektedir. Özellikle kupa gibi kuplu ürünlerin üretiminde gerçekleştirilen dolu döküm için büyük sıkıntı getirebilecek olan bu davranışın iyi takip edilmesi gerekmektedir.

Çizelge 8.1. Bünye çamuru akış ve tiksotropi sonuçları

Reçete	%0.08'lik cam suyu ilavesi			%0.12'lik cam suyu ilavesi		
	Akış (sn)	pH	Tiksotropi (%)	Akış (sn)	pH	Tiksotropi (%)
K-1	22	9,1	10,5	21,6	9,0	9,4
K-2	23,1	9,24	9,7	22	9,18	8,9
K-3	22,6	9,1	8,6	22,4	9,2	7,9
K-4	22,9	9,3	8,3	22	9,14	7,4

8.2.2. Küçülme ve Deformasyon Değerleri

Çizelge 8.2.'de belirtilen küçülme ve deformasyon değerleri incelendiğinde reçeteleri oluşturan farklı kemik külü ilavelerinin bünyenin kuruma sonrası küçülme değerlerine bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Her bünyede bulunan kaolenin miktarının uygulanan reçetelerde sabit olması ve kullanılan kemik küllerinin düşük plastiklik özellik göstermesi kuru küçülme değerlerini belirtilen şekilde etkilediği düşünülmektedir. Buna karşılık, toplam küçülme değerleri incelendiğinde ise, K-3 ve K-4 reçetelerinin yaklaşık aynı fakat K-1 ve K-2 reçetelerine göre daha yüksek değerlerde olduğu gözlenmiştir. Bu durum beklendiği gibi ilave edilen hidroksi apatitin daha iyi bir sinterleme özelliği göstererek daha yüksek yoğunluklara ulaşılmasıyla küçülme değerlerini etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Küçülme değerlerine paralel olarak K-4 reçetesinde daha yüksek deformasyon gözlenmesi, bu reçetelerin K-1

ve K-2 reçetelerine göre daha yüksek sinterlenme davranışı gösterdiğinin işaretçisi olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 8.2. Hazırlanan reçetelere ait küçülme ve deformasyon değerleri

* Sentezlenen HA tozu yetersizliği nedeniyle bu reçete için deformasyon değerleri alınamamıştır.

Reçete	Küçülme		
	Kuru (%)	Toplam (%)	Deformasyon (%)
K-1/20	1.45	13.4	9,4
K-1/50	1.36	13.8	9,5
K-1/80	1,39	14.5	9,7
K-2/20	1.56	13.7	10,3
K-2/50	1.45	13.9	10,2
K-2/80	1.38	14.9	10,7
K-3/20	1.45	14.9	11,1
K-3/50	1.42	15.2	11,6
K-3/80	1.37	15.8	11,7
K-4/20	1.47	15.7	*
K-4/50	1.49	15.7	*
K-4/80	1.53	15.9	*

8.2.3. Su Emme Testi

Hazırlanan reçetelere ait su emme değerleri Çizelge 8.3'te verilmiştir. Buna göre, en düşük su emme değeri sentezlenen hidroksi apatitin kullanıldığı reçete olan K-4'te gözlenirken, ticari hidroksi apatitin kullanıldığı reçete olan K-3'ün ise ikinci sırayı aldığı görülmektedir. Bu sonucun küçülme değerlerine paralel olarak sentetik kemik külü ilavesinden kaynaklandığı ve bünyelerin bu ilave ile daha iyi yoğunlaştığı düşünülmektedir. Ayrıca yoğunlaşma için diğer önemli bir etken olan sıcaklığın artışı da beklendiği gibi su emme değerlerine ters etkiyerek artan sıcaklıkla su emme değerlerinin düşmesine neden olduğu görülmektedir. Her ne kadar Cooper'in[5] yapmış olduğu çalışmada kemik porseleni su emme değerlerinin %1'i geçmediği hatta 0,5'ten düşük olduğu belirtilmiş ise de yapılan çalışmada sadece 1220°C de pişirilen numunelere ait değerlerin %1'den yüksek

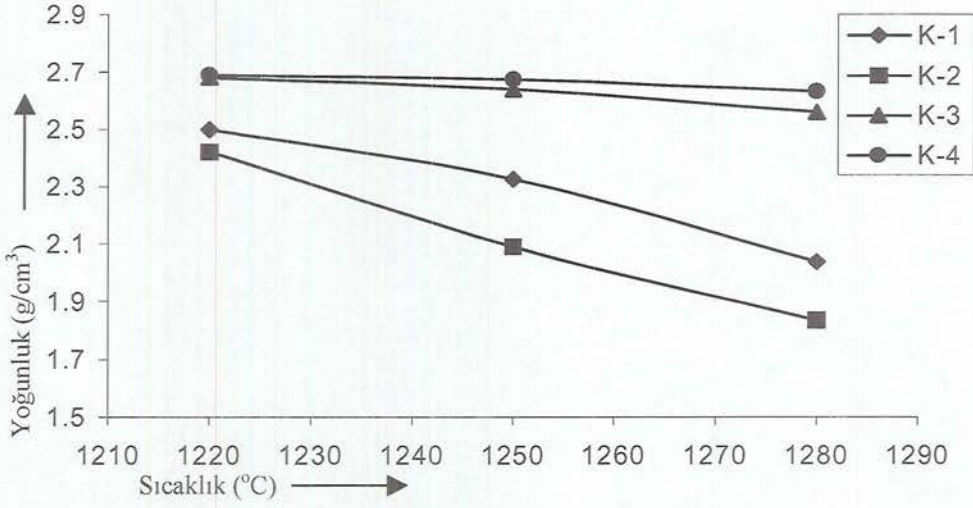
olması bu sıcaklık için sinterlenme sırasında yapıda bulunan gözeneklerin tam anlamıyla kapalı gözenek halinde yapıda bulunmamasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 8.3. Hazırlanan reçetelere ait % su emme değerleri

Reçete	%Su Emme
K-1/20	1,2
K-1/50	0,8
K-1/80	0,6
K-2/20	1,3
K-2/50	1,1
K-2/80	0,9
K-3/20	0,8
K-3/50	0,9
K-3/80	0,8
K-4/20	0,7
K-4/50	0,6
K-4/80	0,6

8.2.4. Yoğunluk Ölçüm Sonuçları

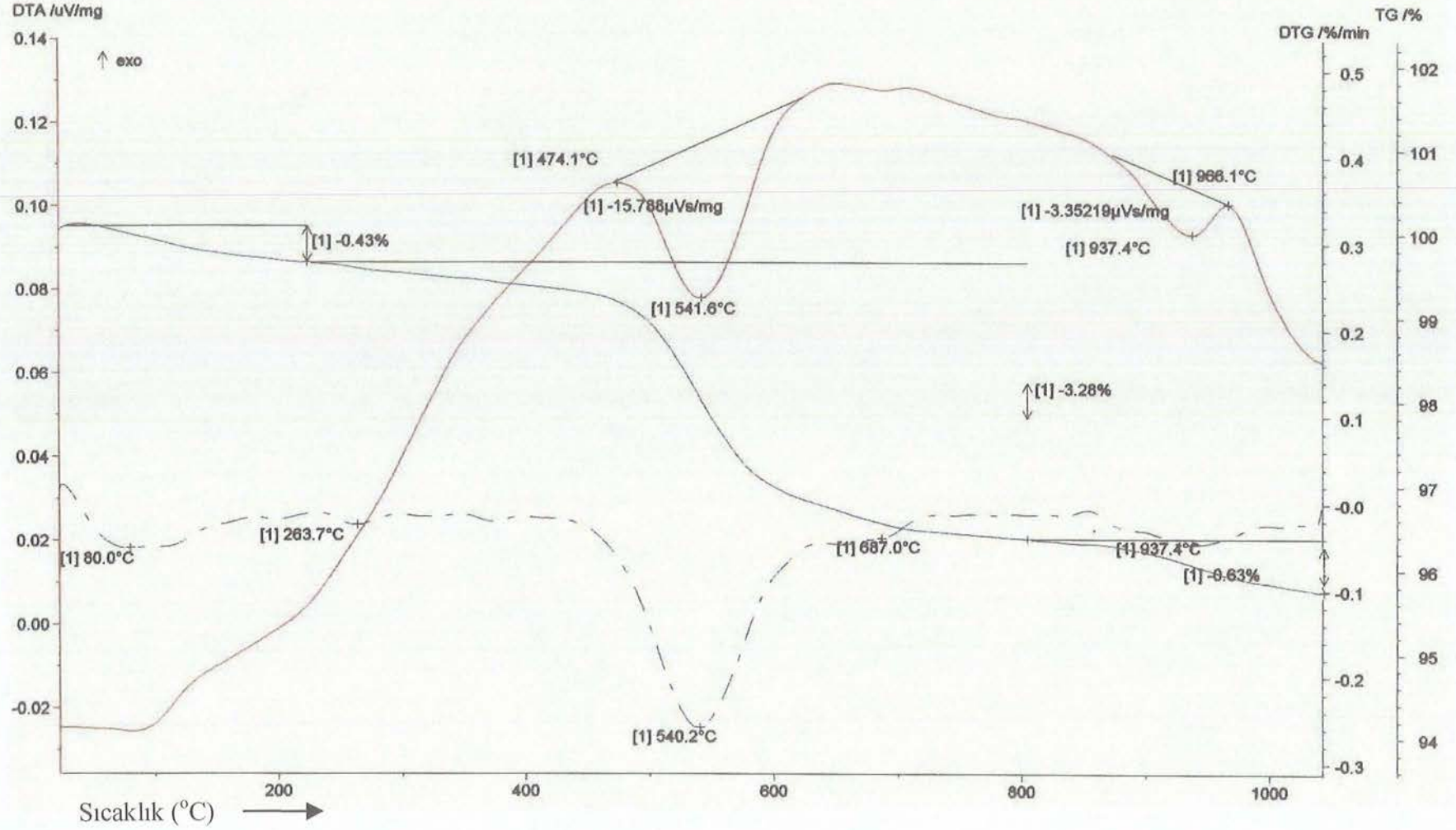
Şekil 8.2'de verilen yoğunluk ölçümü sonuçları incelendiğinde, K-2 reçetesinin en düşük yoğunlaşmaya sahip olduğu görülmektedir. K-1 reçetesinin ise 1220 °C deki değeri K-2 ile yaklaşık olarak aynı olmasına karşılık artan sıcaklıkla K-2 reçesinin daha iyi yoğunlaştığı görülmektedir. K-1 ve K-2 reçetelerine karşılık sentetik kemik külü kullanılan reçeteler olan K-3 ve K-4 ün daha iyi yoğunlaştığı gözlenmektedir. Bu sonuç küçülme ve su emme değerlerini desteklemektedir. Ayrıca sıcaklığın artışıyla K-1 ve K-2 reçelerinde hızlı bir yoğunlaşma özelliği gözlenirken, K-3 ve K-4 reçeteleri için yoğunlaşma yaklaşık aynı değerlerde kalmaktadır. Bu durum ise bize bu iki reçete için yoğunlaşmanın 1220 °C civarında tamamlandığını göstermektedir.



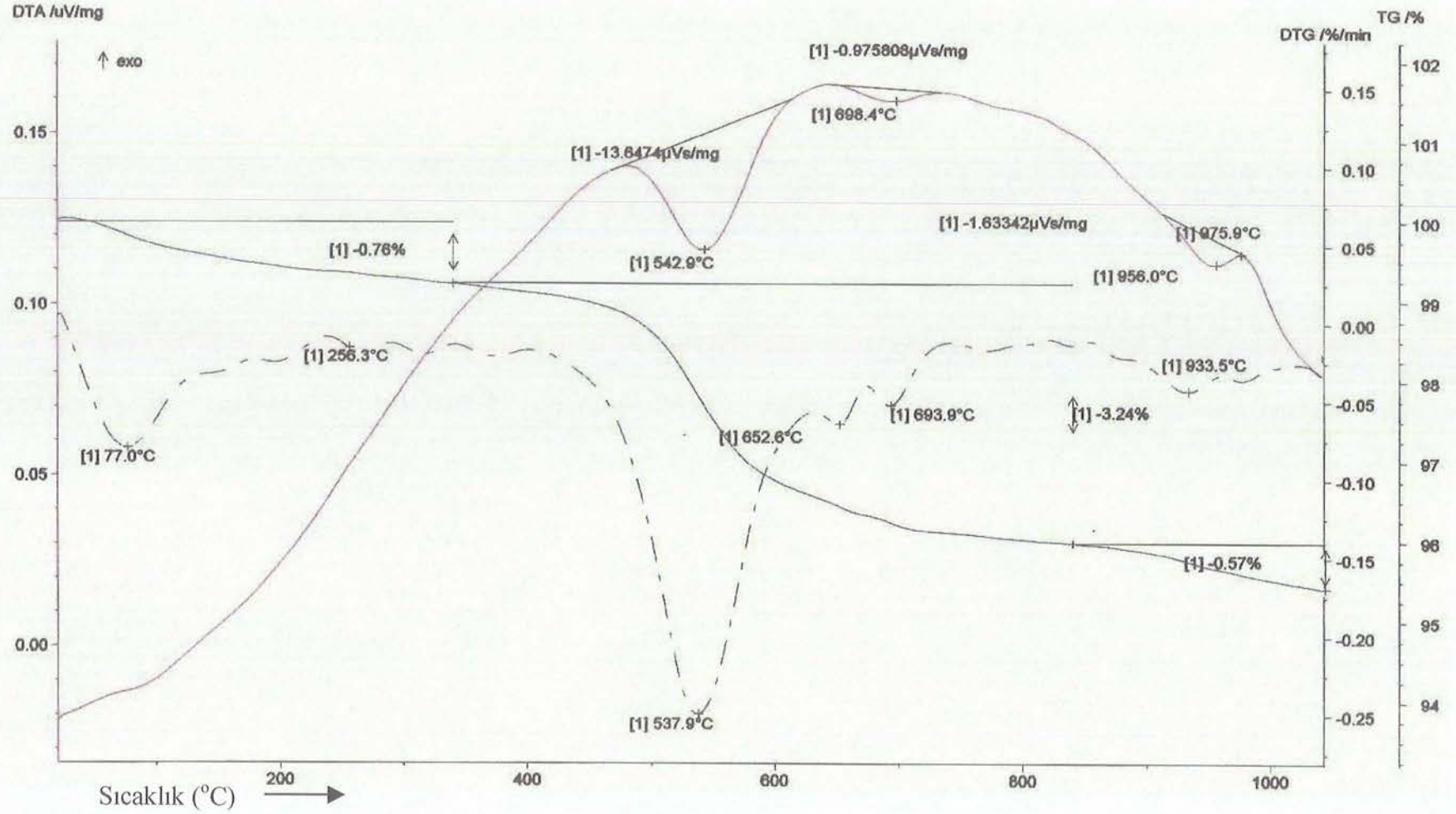
Şekil 8.2. Hazırlanan reçetelere ait pişirim sıcaklığına bağlı ve yoğunluk ölçüm sonuçları

8.2.5. TG/DTA Analiz Sonuçları

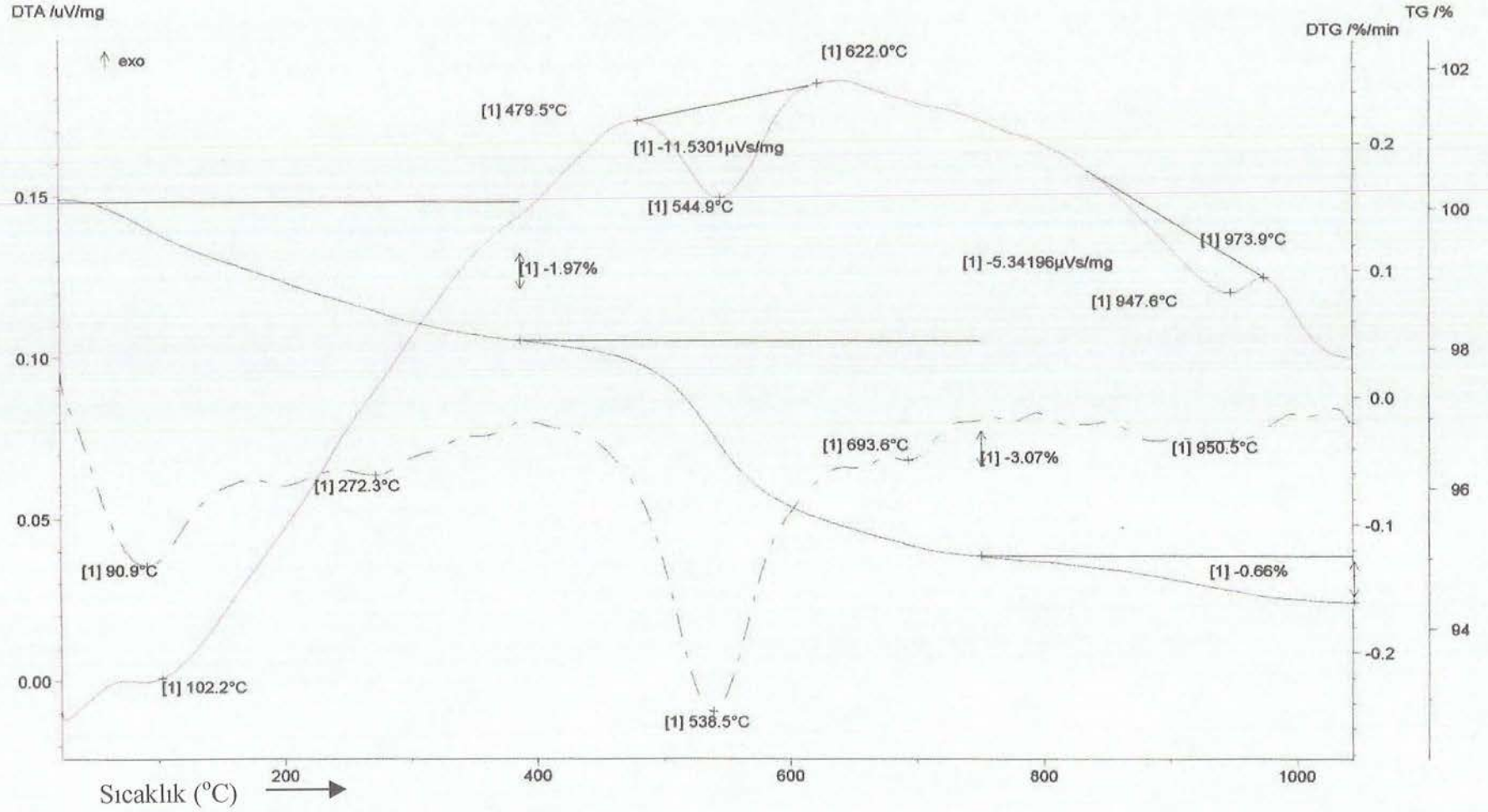
Şekil 8.3, 8.4 ve 8.5'te sırasıyla K-1, K-2 ve K-4 reçetelerine ait DTA ve TG ölçümlerinin belirtildiği simultane termal analiz (STA) sonuçları yer almaktadır. Bu sonuçlar doğrultusunda ölçümleri yapılmış tüm reçeteler için gerçekleşen reaksiyon ve sıcaklıklarında bir farklılık gözlenmemektedir. Bu durum, ilave edilen farklı kemik külü kaynaklarının reaksiyonların oluşum sıcaklıklarına bir etkisinin olmadığını ortaya koymuştur.



Şekil 8.3. K-1 reçetesine ait STA sonucu



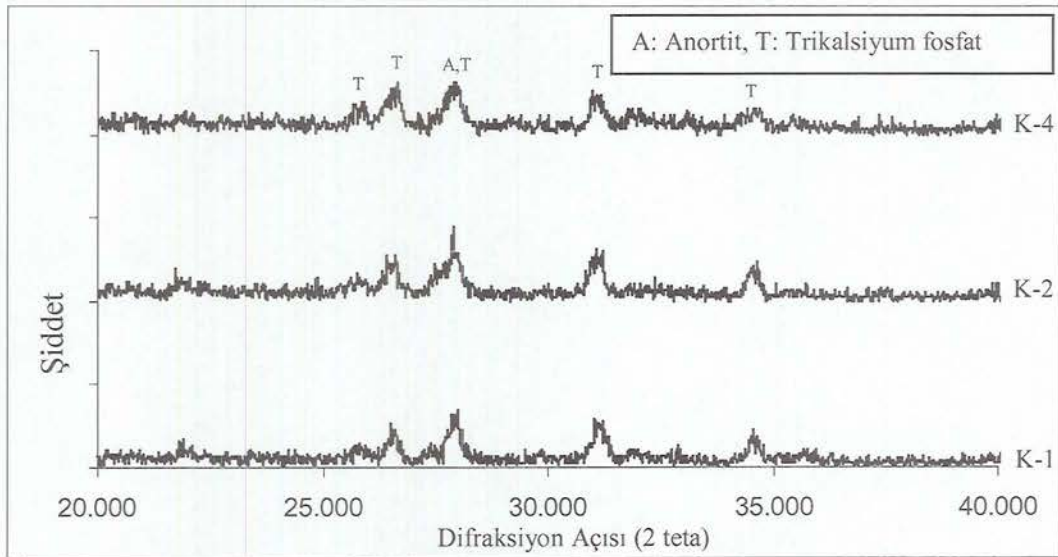
Şekil 8.4. K-2 reçetesine ait STA sonucu



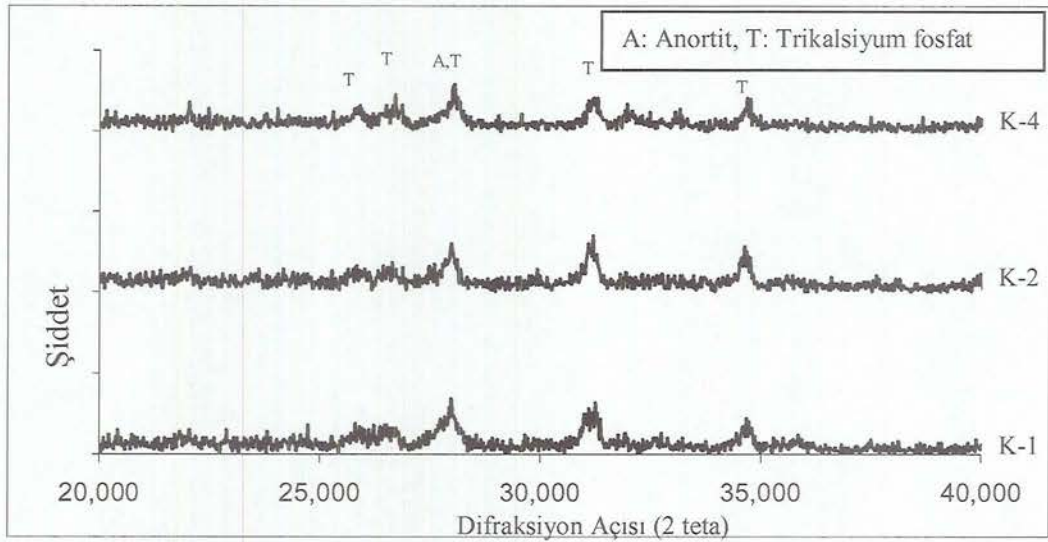
Şekil 8.5. K-4 reçetesine ait STA sonucu

8.2.6 XRD Analizi Sonuçları

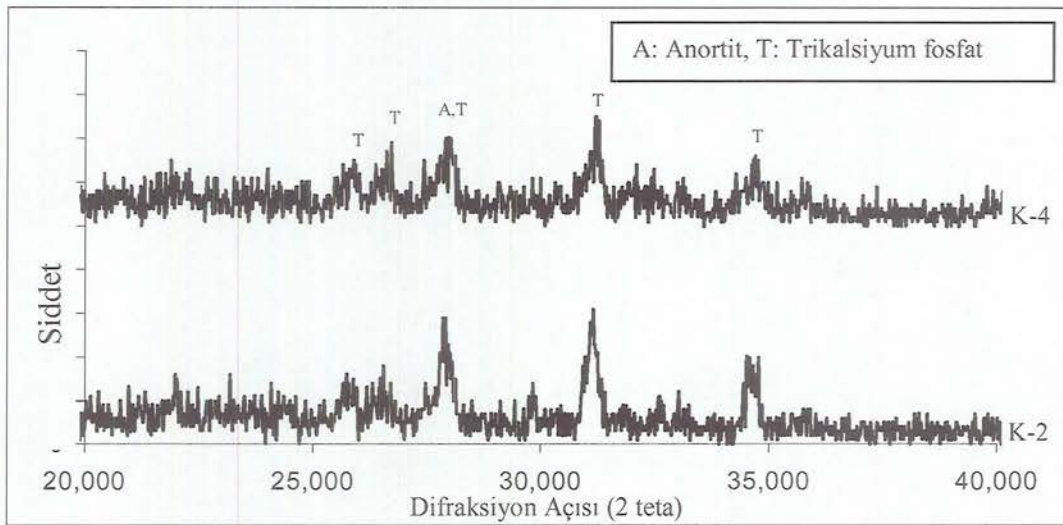
Hazırlanan bünyelerin faz analizlerinin incelenmesi amacıyla yapılmış olan XRD sonuçları bünyeler içerisinde bulunan büyük miktarlardaki camsı faz içeriği nedeniyle oldukça gürültülü ve bu camsı faz miktarının etkisiyle bünye içinde yer alan fazların ise düşük şiddetlerde oluşmasını doğurmuştur. Bu nedendir ki her ne kadar XRD ölçümleri 5 ile 60° arasında yapılmış olsa da diğer bölgelerdeki farklılıkların çok açık seçilememesi nedeniyle 20-40°ler arası raporlanmıştır. Ayrıca tespit edilen anortit ve trikalsiyum fosfat pikleri de bu aralıkta en şiddetli piklere sahiptirler. Şekil 8.5, 8.6 ve 8.7'de sırasıyla 1220°C, 1250°C ve 1280°C'de gerçekleştirilen pişirime ait XRD sonuçları yer almaktadır. Buna göre tüm bu sonuçlardan açıkça görülmektedir ki eld edilen fazlar aynı olup şiddet değerleri karşılaştırıldığında ise çok bariz bir farklılığın gözlenmediği ortaya çıkmaktadır. Buna göre, kemik porseleninde gerçekleşen reaksiyonları tanımlama üzere ortaya atılmış hipotezlerden ikincisi[15] uyarınca stokiyometrik olarak yeterli trikalsiyum fosfatın oluşması için kullanılan P_2O_5 'in artanı yapıda cam yapıcı olarak davranmaktadır. Bu göre Şekil 8.7'de bulunan K-4, yapıya katılabilen yüksek camsı faz içeriği nedeniyle daha düşük XRD şiddetinin alınmasını doğurmuştur.



Şekil 8.5. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1, K-2 ve K-4 reçetelerine ait XRD sonuçları



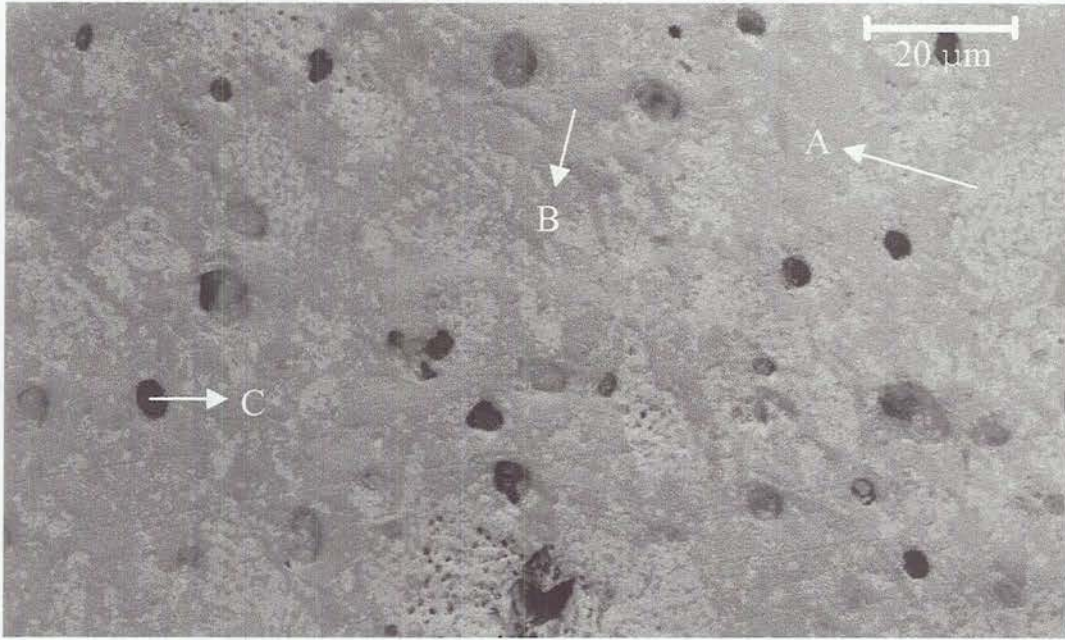
Şekil 8.6. 1250 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1, K-2 ve K-4 reçetelerine ait XRD sonuçları



Şekil 8.7. 1280 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-2 ve K-4 reçetelerine ait XRD sonuçları

8.2.7. SEM ve EDX Analizi Sonuçları

Reçetelerin mikro yapı karakterizasyonu için yapılmış olan SEM ve EDX analizleri doğrultusunda K-1 reçetesinin 1220 °C'de pişirilmesiyle hazırlanmış olan reçete Şekli 8.8'de verilmiştir. Buna göre temelde üç fazın varlığı görülen fotoğraf uyarınca ve Çizelge 8.4'te verilen EDX analizi desteği ile, A olarak ifade edilen bölgenin yüksek P₂O₅ içerikli faz, B ile ifade edilen bölgenin Anortit ve C ile ifade edilen bölgenin ise yapı içindeki boşluğu ifade ettiği tespit edilmiştir.

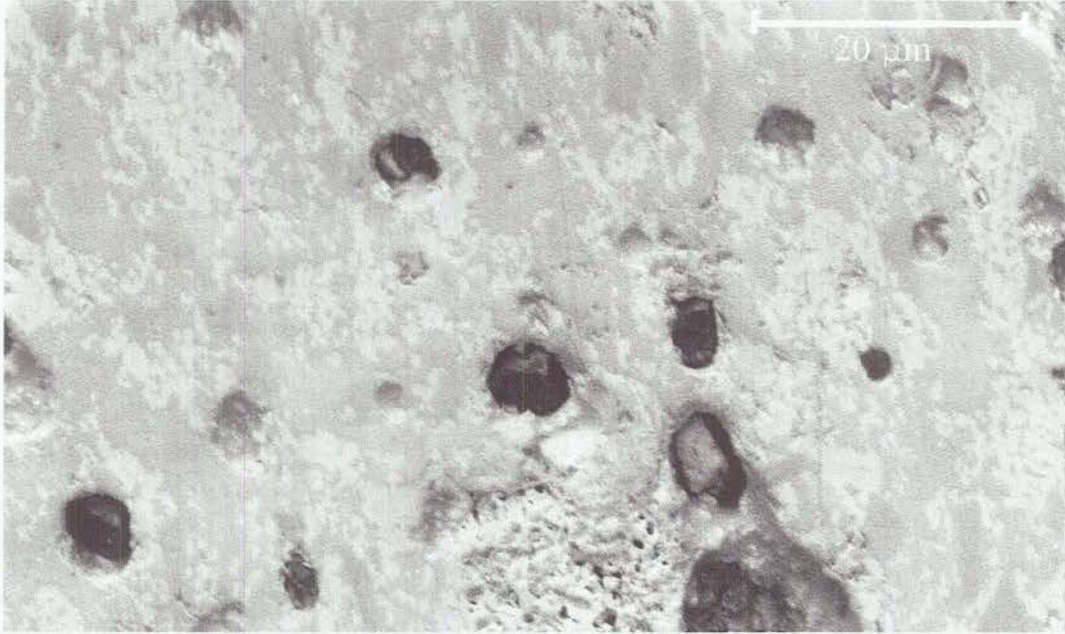


Şekil 8.8. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1 reçetelerine ait SEM görüntüsü

Çizelge 8.4. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1 reçetelerine ait EDX analizi

Oksit	Açık gri bölge (A)		Koyu gri bölge (B)	
	Ağırlık (%)	Mol (%)	Ağırlık (%)	Mol (%)
Na ₂ O	3.28	5.31	0	0
MgO	6.17	15.36	0	0
Al ₂ O ₃	4.49	4.42	21.92	14.20
SiO ₂	2.68	4.48	76.16	83.75
P ₂ O ₅	69.56	49.2	0	0
K ₂ O	4.86	5.18	0	0
CaO	8.96	16.05	1.92	2.05

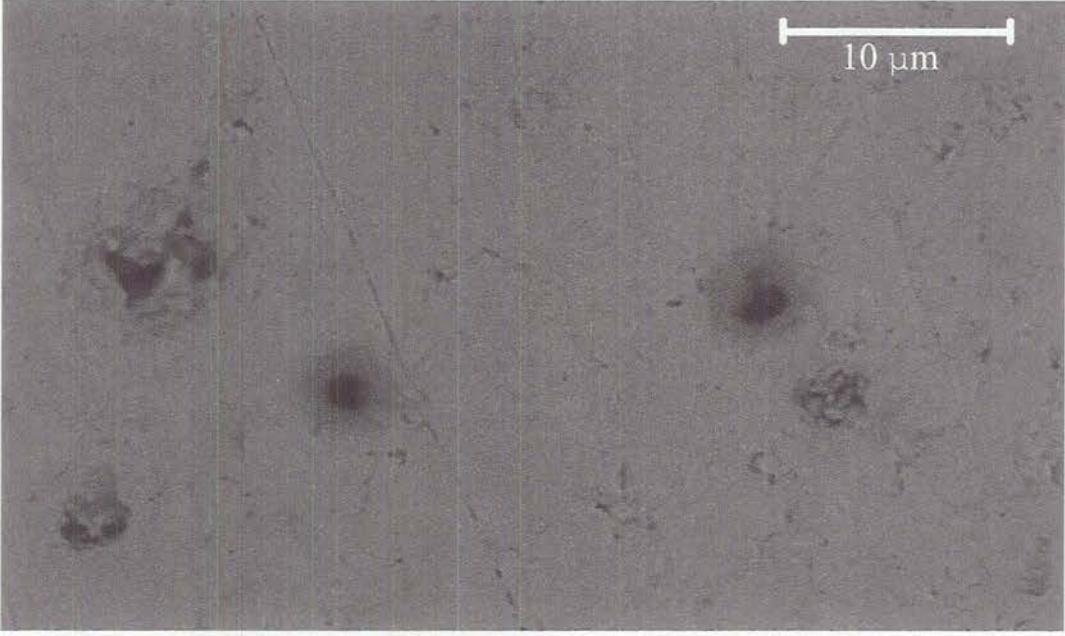
Şekil 8.9'da verilen 1220°C'de pişirilmiş olan K-2 reçetesi incelendiğinde yine aynı fazların varlığı belirlenirken yapı içindeki gözenek miktarı ve dağılımı K-1 reçetesi ile benzerlik göstermektedir.



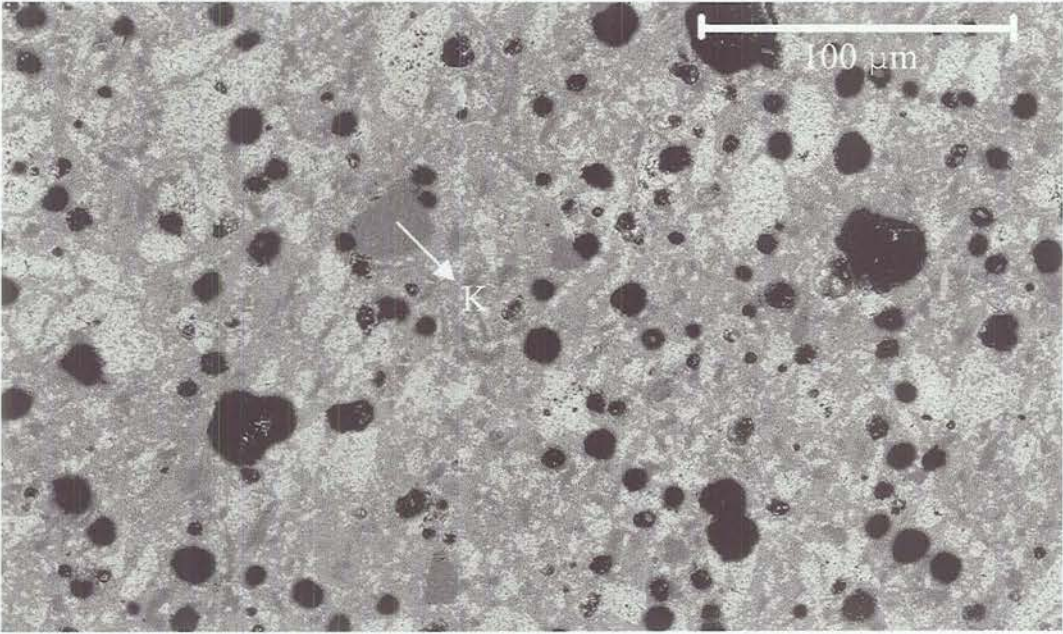
Şekil 8.9. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-2 reçetelerine ait SEM görüntüsü

Şekil 8.10.'da verilen yine 1220°C'de pişirilmiş olan K-4 reçetesi incelendiğinde ise açıkça görüleceği gibi yapı içindeki gözenek miktarının diğer reçetelere oranla çok daha düşük seviyelerde olduğu görülmektedir.

Şekil 8.11'de ise 1250 °C'de pişirilmiş olan K-1 reçetesine ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Buna göre Şekil 8.8'de belirtilen fazların dışında bu reçete için K ile ifade edilen kuvars taneleri yer almaktadır. Bu tanelerin reaksiyona girmeden kalan kuvars taneleri olduğu düşünülmektedir. Diğer diikak çekici nokta ise yapıdaki gözenek boyutlarındaki farklılıktır. Artan sıcaklıkla gözeneklerin bir araya gelme eğilimlerinden ötürü gözenek boyutları büyük olarak tespit edilmiştir.

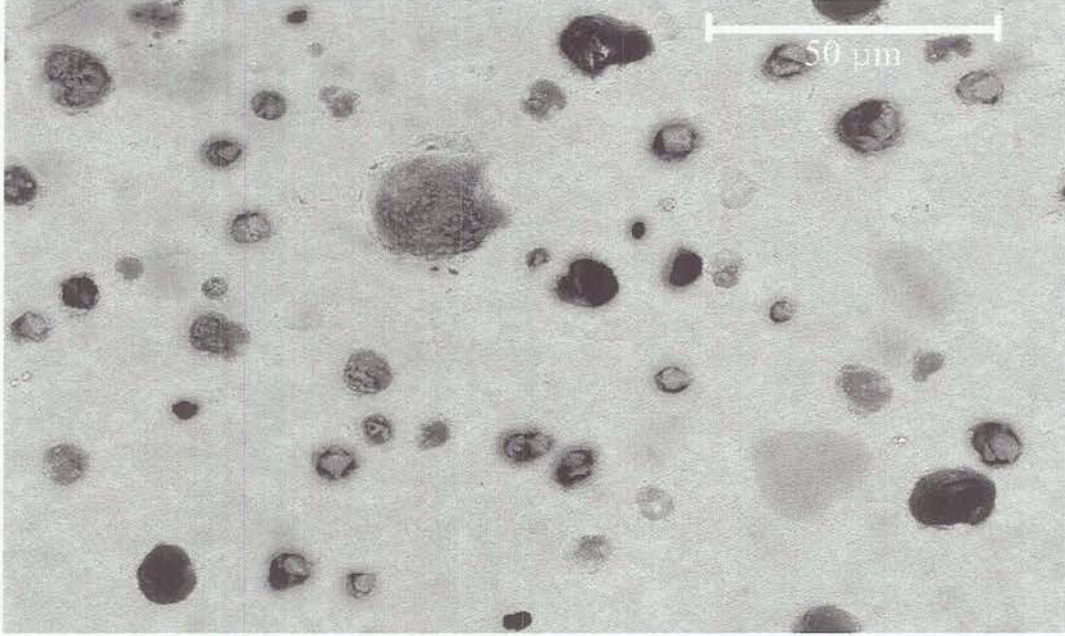


Şekil 8.10. 1220 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-4 reçetelerine ait SEM görüntüsü



Şekil 8.11. 1250 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1 reçetelerine ait SEM görüntüsü

K-2 reçetesinin 1250°C'de pişirilmesi ile elde edilen reçeye ait SEM görüntüsü Şekil 8.12'de verilmiştir. Bu görüntü uyarınca, K-2 reçetesinde K-1 reçetesine benzer bir davranışla yapısındaki gözeneklerin büyüdüğü bir mikro yapıya sahiptir.

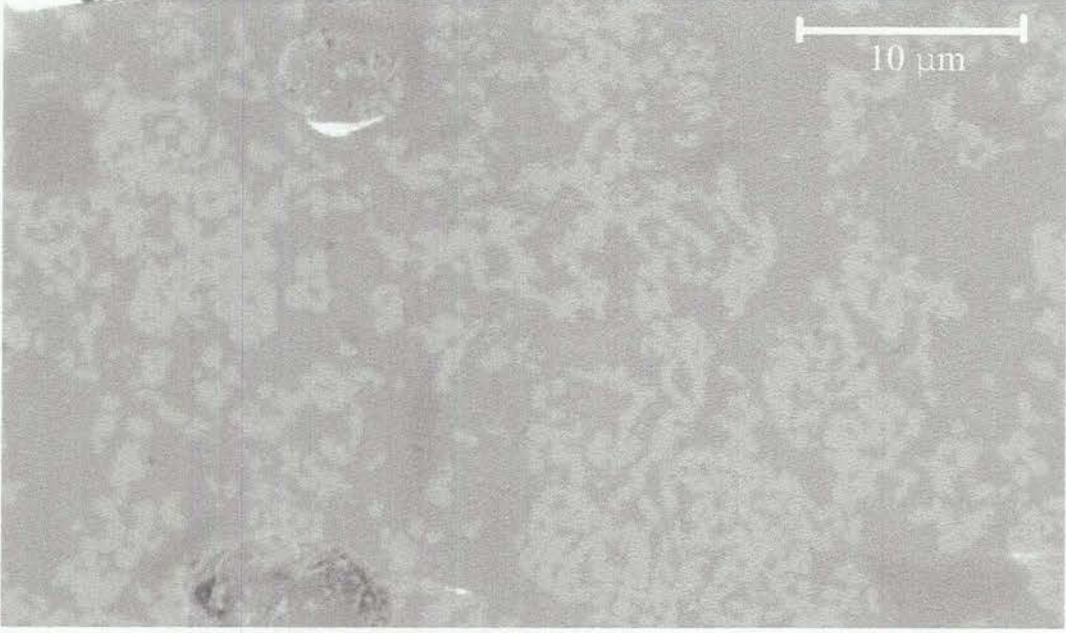


Şekil 8.12. 1250 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-2 reçetelerine ait SEM görüntüsü

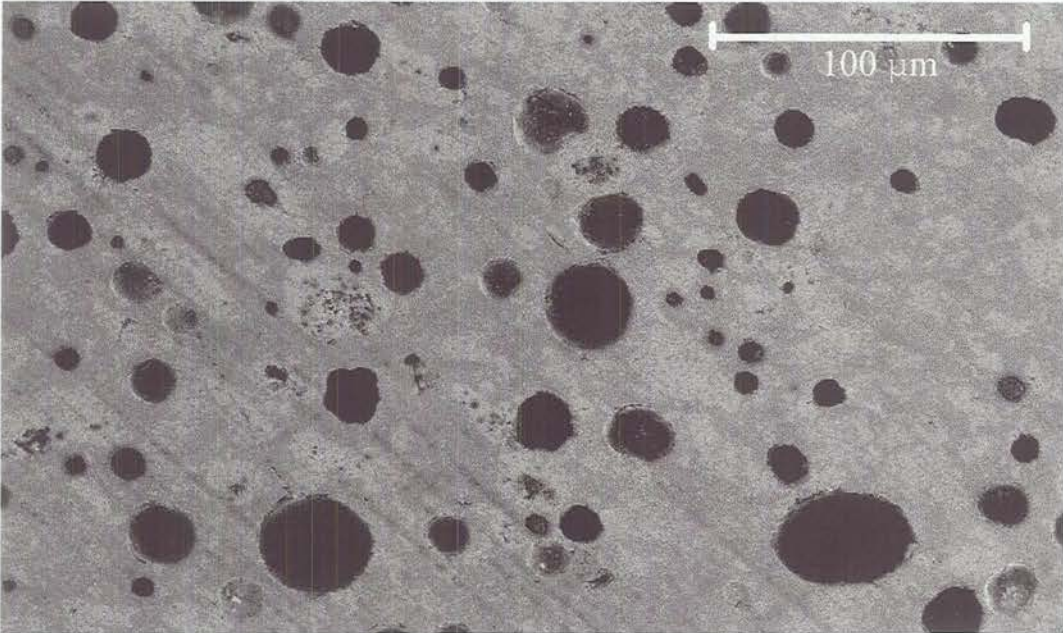
Şekil 8.13'te verilen ve K-4 reçesinin 1250°C'de pişirildiği reçeteye ait görüntü uyarınca Anortit ve fazının yapı içerisine daha iyi dağıldığı ve yapıdaki gözenek miktarının ise giderek azaldığı dikkati çekmektedir.

Sıcaklığın 1280°C olarak uygulandığı ve Şekil 8.14'te verilen K-1 reçetesine ait görüntü incelendiğinde ise artan sıcaklıkla yoğunluk değerlerini doğrulayacak şekilde bünye daha iyi bir sinterleme göstermekte sahip olduğu gözenek miktarı azalmaktadır.

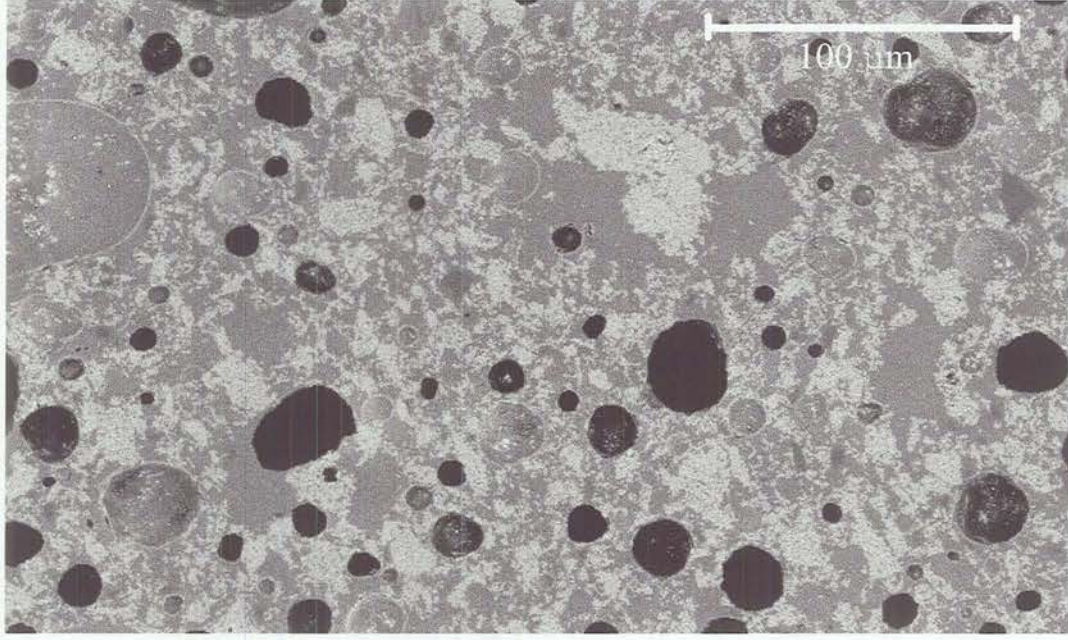
Son olarak, Şekil 8.16'da yer alan ve K-4 reçetesine ait görüntü incelendiğinde ise sıcaklığın daha da artması bünyedeki faz dağılımını daha da homojen hale getirirken yapıdaki gözenek miktarı daha da düştüğü tespit edilmiştir.



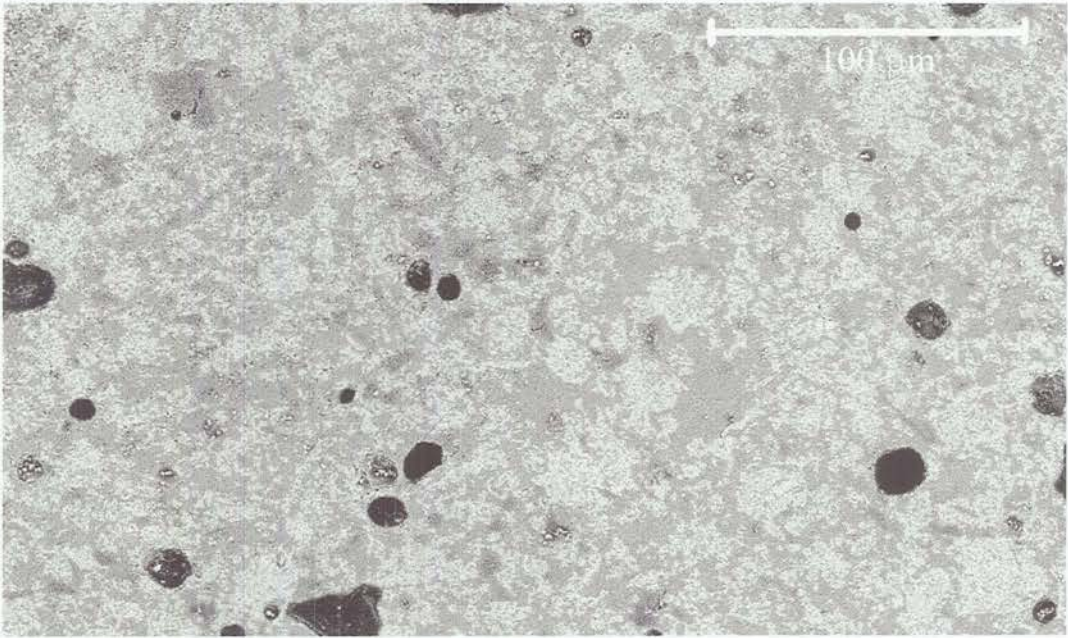
Şekil 8.13. 1250 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-4 reçetelerine ait SEM görüntüsü



Şekil 8.14. 1280 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-1 reçetelerine ait SEM görüntüsü



Şekil 8.15. 1280 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-2 reçetelerine ait SEM görüntüsü



Şekil 8.16. 1280 °C de bisküvi pişirimi yapılmış K-4 reçetelerine ait SEM görüntüsü

SEM ve EDX analizleri sonucunda yapıya ilave edilen hidroksi apatitin ürün mikro yapısına olumlu yönde etkidiği özellikle faz ve dağılımının kemik külleri kullanılan reçetelere oranla daha iyi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca gözenek yapılarının ve dağılımlarının ise yine hidroksi apatitli bünyelerde ürünün nihai özelliklerine iyi yönde etkileyecek şekilde yapılandığı tespit edilmiştir.

9. GENEL SONUÇLAR

Bu çalışma ile, kemik porseleni üretiminde kullanılan kemik küllerine alternatif olarak sentetik kemik küllerinin (hidroksi apatit) kullanımı hedeflenmiş olup, doğal kemik küllerine oranla daha saf yapıda bulunan hidroksi apatit ile başta yüksek yoğunluk değerlerine ulaşmak üzere hızlı pişirim uygulamaları incelenmiştir. Bu yolla mekanik ve sinterleme performansı yüksek kemik porseleni üretimi hedeflenmiştir.

Bu hedefler doğrultusunda yapılan çalışma uyarınca yapıya kemik külü yerine ilave edilen hidroksi apatitin SEM görüntüleri doğrultusunda, sahip olduğu daha aktif P_2O_5 içeriği nedeniyle daha homojen dağılmış bir mikro yapının elde edilmesini sağlamaktadır. Ayrıca içerdiği camsı fazın daha fazla olması nedeniyle içerisinde bulunan porların daha az olduğu görülmüştür.

Yapılan küçülme ve deformasyon ölçümleri sonucunda, hidroksi apatitli bünyenin ergiticiliğinin yüksek olması nedeniyle deformasyon diğer reçetelere göre daha yüksek olmasına karşın özellikle tabak ürünlerinde yaşanan bombe tarzı ters deformasyon görülen ürünler için deformasyon kontrolü sağlamak amacıyla kullanılması önerilmektedir.

Ayrıca hidroksi apatitli bünyelerde düşük sıcaklıkta elde edilen yüksek yoğunluk nedeniyle, yoğunluk kontrolü gerektiğinde bu malzemenin kullanılması yapının yoğunlaşmasını kolaylaştıracağı düşünülmektedir.

Yapılan çalışma uyarınca, kemik porseleni üretiminde hidroksi apatitin tamamen kemik külü ile birebir yer değiştirmesi sonucu elde edilen avantajlar belirtilmiştir. Bunun yanı sıra fiyat bakımından kemik külüne göre hidroksi apatitin daha pahalı olması bu malzemenin kemik külü ile birebir yer değiştirmesini kısıtlayan en önemli etkidir. Bu nedenle düşük miktarlarda kemik porseleni yapısına ilave edilerek kullanılmasının bundan sonraki çalışmalarda araştırılması gerekli bir konu olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] RADO, P., *Bone China*, Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg, (1981).
- [2] SCHULLER, K.H., *Porcelain*, Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg.
- [3] RADO, P., *A Young person's guide to the invention of bone china*, Intercream., 34, 6 33, (1985).
- [4] FRANKLIN, C. E. L. ve FORRESTER, A. J., *The development of bone china parts I and II*. Trans. Br. Ceram. Soc.,1975, 74 4, 141-145.
- [5] COOPER, J.J., *Bone for bone china*. Br. Ceram. Trans., 94 4 165-168, (1995).
- [6] KARA, A. ve STEVENS, R., *Characterisaiton of biscuit fired bone china body microstructure- Part I : XRD and SEM of Crystalline Phases*, J. Eur. Ceram. Soc., 22 5, 731-736, (2002).
- [7] SUCHANEK, W. ve YOSHIMURA, M. *Processing and properties of HA based biomaterials for use as hard tissue replacement implants*, J.Mater. Res.,13 1, 94-116, (1998).
- [8] HENCH, L.L., *Bioceramics*, J.Am.Cer.Soc., 81 7:1705-1728, (1998).
- [9] HENCH, L.L ve WILSON, J. *An Introduction to Bioceramics*, Advanced Series in Ceramics-Vol.1, World Scientific Publishing.,(1993).
- [10] CORBRIDGE, D.E.C., *Phosphorous an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Studies in Inorganic Chemistry 10, Elsevier,(1990).
- [11] BROWN P.W., *Phase relationship in the ternary system CaO-P₂O₅- H₂O at 25⁰C*, J.Am.Cer.Soc.75 1,17-22, (1992).
- [12] TINDALL, D.L., *Ceramics- industrial mineral raw materials – the costumers view*, Industrial Minerals. 137,35, (1979).
- [13] WILD, A.L., *Modern techniques in the bone china industry*, Trans. VII th International Ceram. Congress. London,P.3, (1961).
- [14] ALSOP, S., *Development of unleaded glazes for ceramic tableware*, Br. Ceram. Trans., 93 2, 77-79, (1994).

- [15] KARA, A. ve STEVENS, R., *Characterisation of biscuit .red bone china body microstructure. Part II: Transmission electron microscopy (TEM) of glassy matrix*, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 737-743, (2002).
- [16] KARA, A. ve STEVENS, R., *Characterisation of biscuit red bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases*, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 731-736, (2002).