T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KORNİŞ KAYACI YERİNE FELDİSPAT KARIŞIMLARI KULLANILARAK BONE CHINA (KEMİK PORSELEN) SERAMİK BÜNYESİ GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

HALİL AŞKIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2017

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KORNİŞ KAYACI YERİNE FELDİSPAT KARIŞIMLARI KULLANILARAK BONE CHINA (KEMİK PORSELEN) SERAMİK BÜNYESİ GELİŞTİRİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

HALİL AŞKIN
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE
2017

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEVELOPMENT AND CHARACTERISATION OF BONE CHINA PORCELAIN CERAMIC FORMULATION BY USING FELDSPAR COMPOUNDS IN REPLACEMENT OF CORNISH STONE

HALİL AŞKIN

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE

OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

GEBZE

2017

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 21/06/2017 tarih ve 2017/33 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 17/07/2017 tarihinde tez savunma sınavı yapılan HALİL AŞKIN 'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. AHMET ÇAPOĞLU

ÜYE : PROF. DR. RECEP ARTIR

ÜYE : DOÇ. DR. MEHMET TARAKÇI

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
……/…../……. tarih ve …../……. sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

Doç. Dr. Arif Çağdaş AYDINOĞLU
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Bone china seramik bünyesi kalsine hayvan kemiği, cornish kayacı ve kaolen gibi üç temel hammaddeden oluşur. Bünyedeki cornish kayacının görevi, bone china seramiğinin ısıl işlemi sırasında etkin olan viskoz faz sinterleme mekanizması için gerekli sıvı fazın oluşumunu sağlamaktır. Ancak, cornish kayacı kaynakları tükenme aşamasındadır. Bu nedenle alternatif hammadde arayışları üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmada bone china bünyesi; Cornish kayacı yerine onun sahip olduğu kimyasal bileşimi sağlayacak şekilde feldispatların karışımı ile oluşturulan bir hammaddenin kullanılması ile yeniden formüle edilmiş ve bu bünyeden üretilen numunelerin sinterleme işleminden sonra beyazlık, yarı saydamlık, mukavemet gibi bone china seramiğinin karakteristiğini sergileyen davranış özellikleri karakterize edilmiştir. Davranış özellikleri ile mikroyapı arasında ilişki kurulabilmesi için sinterlenen numunelerden mikroyapı çalışması da gerçekleştirilmiştir. Yeniden formüle edilmiş bone china bünyeleri; feldispat karışımının sırasıyla %15, %20 ve %25 oranlarında ilave edilmesiyle oluşturulmuş ve numuneler endüstriyel üretim aşamalarının laboratuvar ölçeğinde temsil edilmesini sağlayacak şekilde uygulanması ile üretilmişlerdir. Silindirik pelet ve dikdörtgen kesitli çubuk şekilli numuneler 1050°C ile 1125°C sıcaklıkları arasında 2 saat süresince sinterlenmişlerdir. Sinterlenen numuneler üzerinden yoğunluk ölçüm sonuçlarına göre en yüksek yoğunluk değerine 1100°C ve 1110°C sıcaklıklarında ulaşıldığı ve bu sıcaklıklarda su emme değerinin de sıfır düzeyine indiği tespit edilmiştir. Maksimum yoğunluğun ve sıfır su emme değerinin elde edildiği numunelerin sinterleme sıcaklıkları, endüstriyel olarak üretilen bone china seramiklerine göre yaklaşık 100°C daha düşüktür. Elastik modül ve üç nokta eğme deneyi sonuçlarına göre de en yüksek elastik modül ve mukavemet değerleri de 1100°C'de sinterlenen numunelerden elde edilmiştir. Ölçülen maksimum elastik modül ve eğme mukavemet değerleri sırasıyla yaklaşık 85 GPa ve 120 MPa'dır. Elde edilen bu değerler, klasik bone china bünyesinden elde edilen verilere göre %20 daha yüksektir. Beyazlık derecesi 96 olarak belirlenmiştir. Farklı kompozisyonlarda hazırlanan bünyelerin davranış özellikleri arasında büyük farklılıklar olmadığı da belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Seramik, Kemik Porselen, Korniş Kayacı.

SUMMARY

Bone china is made up of a mixture of three basic raw materials such as calcined animal bone, cornish stone, and kaolin. The function of cornish stone in body ensure the formation of liquid phase for the viscous phase sintering mechanism during heat treatment of bone china sintering. However, the cornish stone resources are in the depletion phase. For this reason, studies are being carried out on alternative raw materials. In this study, bone china body; Cornish was reformulated by using a raw material formed with a mixture of feldspars to provide the chemical compound it possesses instead of the cornish stone, samples from this body after sintering process, bone china ceramics were characterized by their behavioral characteristics such as whiteness, translucency and strength. In addition, a detailed microstructure study was performed on the sintered samples for establishing relationships between behavioral properties and microstructure. Reproduced bone china structures; 15%, 20% and 25%, respectively, of the feldspar solution and the samples were produced by applying the industrial production stages at the laboratory scale. Samples with cylindrical pellet and rectangular cross-section were sintered in electric heated furnace for 2 hours between 1050°C and 1125°C. According to the results of the density measurements performed on the sintered samples, the highest density values were reached at 1100°C and 1110°C, and the water absorption value decreased to zero at these temperatures. Sintering temperatures of samples with maximum density and zero water absorption value were about 100°C lower than those of industrially produced bone china ceramics. According to the results of the elastic modulus and three point bending tests carried out on the specimens of bars, the highest modulus and strength values were also obtained from samples sintered at 1100°C. The measured maximum elastic modulus and flexural strength values are about 85 GPa and 120 MPa, respectively. These values are 20% higher than those obtained from conventional bone china. Typically, the measured whiteness grade is also set at 96. There was no significant difference in the behavioral characteristics of the bodies prepared in different compositions.

Key Words: Ceramic, Bone China, Cornish Stone.

TEŞEKKÜR

Başta, yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Ahmet ÇAPOĞLU'na,

SEM ile mikroyapı analizlerini büyük bir titizlikle alan Uzman Ahmet NAZIM'a, laboratuvar çalışmaları sırasında bana çok yardımcı olan Tekniker Adem ŞEN'e ve Arş. Gör. Elif KABAKÇI'ya,

Maddi ve manevi olarak her zaman yanımda olan, beni her zaman cesaretlendirip inancımı kuvvetlendiren, tüm sıkıntılarımda sevgi, emek ve desteklerini benden bir an olsun eksik etmeyen aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiii
TABLOLAR DİZİNİ	xvi
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Katkısı	1
2. GENEL BİLGİLER	4
2.1. Literatür Taraması	4
2.2. Bone China	10
2.3. Bone China Bünyesi Hammaddeleri	13
2.3.1. Kemik Külü	13
2.3.2. Kaolin	15
2.3.3. Cornish Stone	15
2.4. Bone Chinada Pişirim Sırasında Oluşan Reaksiyonlar	17
2.5. Bone China'nın Teknik Özellikleri	21
2.5.1. Mekanik Mukavemet	21
2.5.2. Isıl Şok Direnci	22
2.5.3. Sır Kalitesi	22
2.5.4. Kimyasal Direnç	23
2.5.5. Optiksel Karakteristikler	23
2.5.6. Yarı Saydamlık	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	28
3.1. Karışımların Hazırlanması	28
3.2. Öğütme	29
3.3. Tane Boyut Analizi	30
3.4. Kurutma	30

3.5. Granül Hazırlama 31
3.6. Tozların Şekillendirilmesi 32
3.7. Optik Dilatometre 33
3.8. Numunelerin Sinterlenmesi 34
3.9. Karakterizasyon Teknikleri 34
3.9.1. Yoğunluk 34
3.9.2. Su Emme Testi 35
3.9.3. Pişme Küçülmesi 35
3.9.4. Elastik Modül 36
3.9.5. Üç Nokta Eğme Testi 37
3.9.6. Isıl Genleşme 38
3.9.7. Pyroplastik Deformasyon 39
3.9.8. Renk (Beyazlık Derecesi) Analizi 41
3.9.9. Işık Geçirgenliği Analizi 41
3.9.10. X Işınları ile Faz Analizi 42
3.9.11. SEM Analizi İçin Numune Hazırlanması 43
4. DENEYSEL SONUÇLAR 46
4.1. Tane Boyut Analizi 46
4.2. Optik Dilatometre 48
4.3. Yoğunluk 49
4.4. Su Emme Testi 51
4.5. Pişme Küçülmesi 52
4.6. Elastik Modülüs Sonuçları 54
4.7. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları 55
4.8. Isıl Genleşme Katsayısı Sonuçları 56
4.9. Pyroplastik Deformasyon Sonuçları 58
4.10. Renk Analiz Sonuçları 60
4.11. Işık Geçirgenliği Analiz Sonuçları 61
4.12. X Işınları Analizi 62
4.13. SEM Analizi 66
5. GENEL SONUÇLAR 72

KAYNAKLAR 74

ÖZGEÇMİŞ 77

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
%	:	Yüzde
°	:	Derece
ɵ	:	Teta
λ	:	X-ışınları dalga boyu
σ	:	Eğme mukavemeti
Δl	:	Uzunluk değişimi
α	:	Isıl genleşme katsayısı
α	:	Alfa
β	:	Beta
μm	:	Mikrometre
<	:	Küçüktür
>	:	Büyüktür
A	:	Alan
a	:	En
a	:	a < 0 yeşillik, a > 0 kırmızılık
b	:	Boy
b	:	b < 0 mavilik, b > 0 sarılık
C	:	Santigrat
D	:	Kristaller arası mesafe
d	:	Yoğunluk
dk	:	Dakika
E	:	Elastik modül
F	:	Kuvvet
L_{TB}	:	Çubuğun uzunluğu
l_0	:	Oda sıcaklığındaki numune uzunluğu
m	:	Ağırlık
N	:	Newton
t	:	Çubuğun kalınlığı

T_1	:	Geometrik faktör
mm	:	Milimetre
kg	:	Kilogram
X_{TB}	:	Destekler arası mesafe
ASTM	:	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
GPa	:	Giga Paskal
HF	:	Hidroflorik asit
MPa	:	Mega Paskal
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	:	Silisyum karbür

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Bone china genel kompozisyonunu temsil eden üçlü bileşen faz diyagramı	12
2.2:	Pişme sıcaklığının, bone chinanın açık gözenek, kapalı gözenek ve kütlesel yoğunluğu üzerine etkisi	20
2.3:	Standart bir bone chinanın açık gözeneğinin bir porselen bünyesi ile karşılaştırılması	20
2.4:	Bone china seramiğinin yüksek mukavemet değerini simgelemek üzere iki katlı otobüsün tekerleri altına yerleştirilmiş kahve fincanların görüntüsü	22
2.5:	Bir seramik bünye boylu boyunca ışığın geçiş yolu	24
2.6:	Bir bone china bünyesi tarafından geçirilen ve yansıtılan ışık	25
2.7:	Bone china bünyesinin içerdiği gerçek gözenek miktarı ile saydamlık arasındaki ilişki	26
3.1:	Bilyalı değirmen kabı ve düzeneği	29
3.2:	Tane boyut analiz cihazı	30
3.3:	WTC binder marka kurutucu etüv	31
3.4:	Granülleme işleminde kullanılan elekler	32
3.5:	Carver hidrolik pres makinesi	33
3.6:	Misura 3 ODHT optik dilatometre ve ısı mikroskobu cihazı	33
3.7:	Nabertherm kutu fırın	34
3.8:	Grindo Sonic Frekans Ölçüm Cihazı	36
3.9:	5569 model ınstron cihazı ve üç nokta eğme düzeneği	38
3.10:	Netzsch dıl 402 ısıl genleşme cihazı	39
3.11:	Bone china numunelerinin sinterlenmesi sırasında açığa çıkan deformasyon	40
3.12:	Pyroplastik deformasyona uğramış numunede deformasyonun tespiti	40
3.13:	Perkinelmer lambda 950 marka ışık geçirgenlik cihazı	42
3.14:	a) Rigaku D-max 2200 serisi difraktometre, b) XRD cihazı	43
3.15:	Struers labopol-5 marka zımpara parlatma cihazı	44
3.16:	Olympus GX51 marka optik mikroskop	44

4.1:	%20 Feldispat ilaveli bone china seramik bünyesinin tane boyut analizi	47
4.2:	Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin optik dilatometre değerleri	48
4.3:	Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk kazanım davranışı	50
4.4:	Ağırlıkça %25 feldispat karışımına sahip bünyenin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk kazanım davranışı	50
4.5:	Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % su emme davranışı	52
4.6:	Ağırlıkça %25 feldispat karışımına sahip bünyenin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme davranışı	52
4.7:	Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % pişme çekmesi davranışı	53
4.8:	Ağırlıkça %25 feldispat karışımına sahip bünyenin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pişme çekmesi davranışı	53
4.9:	Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % elastik modülüs davranışı	54
4.10:	Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak eğme mukavemet davranışı	55
4.11:	%15 Feldispat ilaveli kompozisyonun ısıl genleşme grafiği	57
4.12:	%20 Feldispat ilaveli kompozisyonun ısıl genleşme grafiği	57
4.13:	%25 Feldispat ilaveli kompozisyonun ısıl genleşme grafiği	58
4.14:	Sinterleme öncesi deformasyon mekanizması	59
4.15:	Sinterleme sonrası deformasyon mekanizması	59
4.16:	Ağırlıkça %15 feldispat karışımına sahip bünyenin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ışık geçirgenlik davranışı	62
4.17:	%15 Feldispat karışımı ilaveli bünyeden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen kırınım indis desenleri	63
4.18:	%20 Feldispat karışımı ilaveli bünyeden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen kırınım indis desenleri	64

4.19: %25 Feldispat karışımı ilaveli bünyeden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen kırınım indis desenleri 64
4.20: Farklı feldispat karışımı içeren bünyelerin 1112°C'de sinterlenen numunelerinden elde edilen kırınım indis desenleri 65
4.21: %15 Feldispat karışımı ilaveli kompozisyondan üretilen ve 1112°C sinterlenen numuneden elde edilen kırınım indis deseninin çözümü 66
4.22: 1100°C ve 1112°C Sinterlenen numunelerin dağlanmamış SEM görüntüleri a) %15 feldispat ilaveli, b) %20 feldispat ilaveli, c) %25 feldispat ilaveli, d) %15 feldispat ilaveli, e)%20 feldispat ilaveli, f) %25 feldispat ilaveli 68
4.23: 1125°C Sinterlenen numunelerin dağlanmamış SEM görüntüleri (a) %15 feldispat ilaveli, b) %20 feldispat ilaveli, c) %25 feldispat ilaveli) 69
4.24: 1112°C Sinterlenen numunelerin dağlanmış SEM görüntüleri (a %15 feldispat ilaveli, b) %20 feldispat ilaveli, c) %25 feldispat ilaveli 70
4.25: 1112°C'de Sinterlenen %15 feldispat karışımlı kompozisyonun EDS görüntüsü 71
4.26: 1112°C'de Sinterlenen %15 feldispat karışımlı kompozisyonun EDS faz analizleri a) spot 1, b) spot 2, c) spot 3 71

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
1.1:	Bone china üzerine çalışma yapan araştırmacıların bünye kompozisyonları	1
2.1:	Sıvılaştırıcı ajan olarak kullanılan farklı hammaddelerin kimyasal kompozisyonları	16
2.2:	Pişmiş bone china mikroyapısının faz bileşenleri	17
2.3:	Pişmiş bone chinanın mikroyapısında gelişen camsı fazın kompozisyonu	18
2.4:	Tipik bir bone china ve sert porselen bünyelerinin mekanik mukavemet değerleri	21
2.5:	Bone china ve sert porselen bünyelerinde mevcut fazların kırınım indis değerleri	27
3.1:	Kemik porselen bünyesinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri	28
3.2:	Çalışılan kemik porselen bünye kompozisyonlarının ağırlıkça yüzdeleri	29
3.3:	Presleme için hesaplanan değerler	32
4.1:	Hesaplanan ısıl genleşme değerleri	58
4.2:	Hesaplanan deformasyon miktarları	60
4.3:	%15 ve %20 Feldispat karışımı içeren bünyelerden üretilen ve 1112°C sinterlenen numuneler üzerinden ölçülen L, a, b değerleri	60
4.4:	Hesaplanan ışık geçirgenlik değerleri	62

1. GİRİŞ

Seramik malzemeler; kimyasal olarak birbirine kovalent ağ yapısı ve/veya iyonik bağlarla bağlı metalik veya metal olmayan elementlerden oluşan, inorganik malzemelerdir. Seramik malzemeler kristalli veya amorf ya da bunların karışımını içerir halde olabilirler. Seramik malzemelerin çoğu yüksek sertliğe ve yüksek sıcaklıklara dayanıma sahip olmasıyla beraber, mekanik olarak kırılgan yapıya sahiptirler [1].

Seramik malzemeler genel olarak ileri seramik malzemeler ve geleneksel seramikler olarak iki ana grup halinde sınıflandırılabilirler. Geleneksel seramikler grubunda insanoğlunun gündelik hayatında önemli yer tutan grubu da masaüstü ürün veya beyaz seramik ürünler olarak adlandırılan grubudur. Bu grupta üretilen ürünler de toprak ürün (earthenware), vitrifiye otel ürünleri (vitreous hotelware), kayaç ürünler (stoneware), porselen (porcelain) ve kemik porselen (Bone China) gibi çeşitliliğe sahiptir.

Porselen; %0,5'ten daha az poroziteye sahip, yüksek mukavemetli, beyaz, su geçirmeyen, yarı saydam ürün olarak tanımlanır. Masaüstü seramik ürünler sınıfında klasik porselen üründen farklı olarak sahip olduğu yüksek derecede beyazlığı, yarı-saydamlığı ve yüksek mukavemet özelliği ile bone china ayrı bir öneme sahiptir [2].

Bone china seramiği; kalsine kemik külü, korniş kayacı ve kaolinden oluşan en az %30 fosfat içeren yarı saydam yumuşak porselen olarak tanımlanır. Bugüne kadar araştırılan bone china tanımlamaları hakkında birçok bilgi mevcuttur. Aşağıda Tablo 1.1'de bone china hakkında çalışma yapan araştırmacıların çalışma yaptıkları bünyeler listelenmiştir [3].

Tablo 1.1: Bone china üzerine çalışma yapan araştırmacıların bünye kompozisyonları.

	KEMİK KÜLÜ (%)	KAOLİN (%)	KORNİŞ KAYACI (%)
A.E. Dodd	45…50	25…30	25…30
R. Rieke	40…50	20…30	20…30
K.H. Schüller	25…50	20…30	25…30
A.B. Searle	27…46	20…30	20…32
E. Bourry	41…50	23…30	7…31
H. Hecht	30…60	20…45	7…30
E. Berdel	10…40	25…40	25…60*
*Feldispat			

Bone china seramiğini klasik porselenden ayıran diğer bir önemli özelliği vardır. Sert porselen mikroyapısında %30 kristal ve %70 camsı faza sahip iken bone chinada ise bu oranlar bunun tam tersidir. Bone chinanın mikroyapısında gelişen kristaller, görece sert porselenin mikroyapısında gelişenlerden çok daha küçüktür ve miktar olarak çok daha fazladır, bu nedenle yüksek aşınma direnci ve mukavemet sağlar. Bone china bünyesi; genel olarak ağırlıkça %25 kaolen, %25 Cornish kayacı ve %50 kemik külü hammaddelerinden oluşmaktadır. Bone china, Josiah Spode tarafından 1789 yılında icat edilip ve 1794 yılında ilk kez üretilmiştir [2].

1.1. Tezin Amacı, İçeriği ve Katkısı

Bone china seramiğinin bünyesini oluşturan hammaddelerden olan Cornish kayacı; İngiltere'nin güney bölgesinden çıkarılan Fe_2O_3 ve TiO_2 empüriteleri açısından temiz, alkali içeriği açısından zengin bir mineral çeşididir. Bu hammaddenin bone china bünyesinde kullanım fonksiyonu; sinterleme sırasında etkin mekanizma olan viskoz faz sinterlemesi için gerekli olan sıvı fazın oluşumu açısından bünyeye flaks yani; ergitici etkisi kazandırmaktır. Cornish kayacı uzun yıllardır bone china bünyesinde kullanılmaktaydı ancak, bu hammadde kaynaklarının azalması kullanıcıları farklı alternatif malzemelerin arayışına yönlendirmiştir. Ancak, teknolojik rekabetten dolayı bu amaçla gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları sınırlı miktarlarda literatüre yansımıştır. Bu konuda literatürde önemli bir boşluk söz konusudur.

Bu çalışmanın amacı da literatürde mevcut olan bir eksikliğin doldurulması ve teknolojik bir birikim oluşturulması hedefi ile kemik külü, kaolen ve Cornish kayacından oluşan klasik bone china bünyesini, Cornish kayacınının kimyasal bileşimine karşılık gelecek şekilde feldispat karışımlarından oluşturulacak yeni sentetik bir hammadde karışımı ile üretmektir. Bu hammadde karşımı ile farklı bileşimlerde bünyeler üretilecek ve bu bünyelerden hazırlanacak numuneler üzerinden sinterleme işlemleri gerçekleştirildikten sonra bu numunelerin davranış özellikleri karakterize edilecek ve klasik bone china bünyesinin sahip olduğu beyazlık, yarı saydamlık ve mukavemet gibi özelliklere sahip olup olmadığı tespit edilecektir. Ayrıca, detaylı mikroyapı çalışması da gerçekleştirilerek özellik-mikroyapı ilişkisi kurulmaya çalışılacaktır.

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler; hem literatürdeki mevcut eksikliğin giderilmesinde hem de ülkemizde henüz üretimi yapılmayan bone china seramiğinin alternatif flaks malzemesi ile üretilebilirliği konusunda ciddi bir teknolojik birikim oluşturacaktır.

2. GENEL BİLGİLER

2. 1. Literatür Taraması

Bone china 1800'lü yıllardan itibaren seramik sektöründe en dikkat çekici porselen türü olarak kullanılmaya başlanan ve günümüzde hala kullanımına yaygın bir şekilde devam edilen bir masaüstü ürün seramiğidir. Bone china seramiği aşırı derecede beyazlığı, yarı saydam olma özelliği ve yüksek mukavemet değeri ile masaüstü porselen pazarında ayrıcalıklı bir konuma sahiptir. Üreticiden üreticiye küçük farklılıklar gösterse de geleneksel olarak bone china seramik bünyesi; kalsine hayvan kemiği (%50), cornish kayacı (%25) ve kaolen (%25) gibi üç temel hammaddelerin karışımından oluşur [4].

Bone china bünyesinin üretimi önemli sayıdaki üretim süreç parametrelerinin sıkı şekilde kontrol edilmesini gerekli kılar. Üretimdeki en önemli kısıtlama; vitrifikasyonun (yoğunluk kazanımı) sağlanması amacıyla gerçekleştirilecek ısıl işlemin 15°C-25°C gibi dar bir aralıkta gerçekleştirilmesi zorunluluğundan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, maksimum bisküvi pişirim sıcaklığı kritiktir ve dikkatlice kontrol edilmesi gerekir. Bone china ürünlerin ilk bisküvi pişirimi hassasiyetle belirlenmiş kimyasal kompozisyona bağlı olarak 1220°C-1250°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir [5].

Tipik bir ham bone china bünyesi pişirim öncesi yaklaşık olarak %35 gözenek içerir. Bu gözeneklerin tamamı birbirleriyle kontak halinde olan açık gözenek şeklindedirler. Bir bisküvi pişirim sonucunda bone china yüksek oranda yoğunluk kazanacak tarzda tamamıyla olgunlaştığı zaman geride kalan açık gözenek miktarı %1'in tercihan %0,5'in altında olacaktır. Fakat, bununla birlikte, yapı içinde giderilmeden kalan dahili gözenekler olacaktır. Sonuçta ürün yapısında %8-10 arasında değişen miktarlarda gerçek porozite mevcut olacaktır [6].

Konu ile ilgili literatürün detaylı incelenmesiyle bisküvi pişirim uygulanmış bone china bünyesinin, uzun yıllar boyunca değişik zamanlarda farklı araştırmacılar tarafından araştırmalarına konu edildiği tespit edilmiştir. Bu araştırmacıların çoğunluğu, çalışmaları sonucunda elde ettikleri bilgilerle bone china sisteminde gelişen reaksiyonların detaylıca anlaşılması ve açıklanması hususunda önemli katkılar sağlamışlardır. Fakat, tüm bu çalışmalara rağmen yakın geçmiş zamana kadar bisküvi

pişim aşamasında bünyeyi oluşturan farklı hammaddeler arasında gelişen kimyasal reaksiyonlar ve fiziksel proseslerin detayı hakkında çok az bilgi söz konusu idi ve bone china mikroyapısında gelişen fazlar özellikle camsı matris fazının kimyası ve oluşumu tartışmalı bir durumu temsil etmekte idi. Günümüze yakın zamanlarda modern mikroskop tekniklerinin kullanılması ile yapılan araştırmalar sonucunda sinterlenmiş bone china bünyesinin kompleks bir camsı matris içerisinde dağılan anortit ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$), beta trikalsiyum fosfat (β-$Ca_3(PO_4)_2$) ve bazı durumlarda az miktarda kuvars (SiO_2) kristal fazlarından oluştuğu görüşü kabul görmüş genel durumu temsil etmektedir.

Kemik külü katkılı bone china seramiği üzerine sistematik olarak ilk çalışma 1954 yılında P. D. S. ST. Pierre tarafından gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmalar sonucunda üç adet makale yayınlanmıştır. Seramik veya porselen bünyeler çalışılmış olup bu çalışmaların bazıları hakkında detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

P. D. S. ST. Pierre ilk çalışmasında bone china (kemik porselen) bünyesine termal davranış altında oluşan fazları incelemeyi amaçlamıştır. Geleneksel bone china bünyesinde dört ana oksit bileşeni mevcuttur. Bunlar; kalsiyum oksit (CaO), alümina (Al_2O_3), fosfor pentoksit (P_2O_5) ve silika (SiO_2). Bunlar dışında magnezyum, alkali oksitler ve demir oksitler içermesine rağmen bunların az miktarda olması oluşan fazların yapısını etkilenmediği varsayılmıştır. Bone china bünyesinde çok kısa sinterleme aralığına sahiptir. Yapılan analizler sonucunda sistemin trikalsiyum fosfat-alümina-silikanın oluşturduğu gerçek bir üçlü faz diyagramı oluşturmadığı sonucuna varılmıştır. Buna rağmen, fazlar hakkında genel bilgiler verilmiştir. Normal bünyelerde kristal faz olarak sadece trikalsiyum fosfat ve anortit beklenmektedir. Çünkü müllit ve silika az miktarda soda, potasyum ve magnezyumla birlikte cam yapısına katılırlar. Yapılan bu ilk çalışma neticesinde; trikalsiyum fosfat-anortit-silika ötektik noktaya sahip olduğundan kolaylıkla cam oluşturmakta ve bu camsı fazın gelişimi kısa sinterleme aralığının oluşması ile sonuçlandığı ve bu durumun da üretim esnasında zorlukların ortaya çıkmasına neden olduğu sonucuna varılmıştır [7].

P. D. S. ST. Pierre devam eden çalışmasında bone china (kemik porselen) bünyesinde ne gibi reaksiyonlar meydana geldiğini incelemeyi amaçlamıştır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda yapıda önce mekanik suyun uzaklaştığı, 500°C-600°C arasında kimyasal suyun yapıyı terkettiğini tespit etmiştir. Bone china bünyesinin önemli reaksiyonlarının 1000°C üzerinde başladığını ve kemik külünün 1000°C üzerinde ayrışmaya başlayarak ortaya beta trikalsiyum fosfat, kireç ve suyun çıktığını

tespit etmiştir. Açığa çıkan kireç hemen çevredeki metakaolin ile tepki vererek anortit kristal fazını oluşturmaktadır. Su bir gaz olarak dışarı atılır. 1200°C'de hikroksiapatit tamamen ayrıştığını ve ortamda beta trikalsiyum fosfat, anortit ve kuvars fazları oluştuğunu gözlemlemiştir [8].

P. D. S. ST. Pierre çalışmasının devamında, trikalsiyum fosfat-anortit-silika üçlü faz diyagramının yüksek sıcaklıklardaki gösterdiği davranışı incelemiştir. Yapılan analizler sonunda artan sıcaklıkla beraber trikalsiyum fosfat miktarının arttığı, 1290°C±5°C'deki ötektik noktada %11 trikalsiyum fosfat, %51 anortit ve %38 silika içeriğine sahip olduğu ortaya koymuştur [9].

Alpagut Kara ve arkadaşlarının görece günümüze daha yakın zamanlarda gerçekleştirdikleri çalışmalarında sinterlenmiş bone china (kemik porselen) bünyesinin detaylı mikroyapı analizini yapmayı başarmışlardır. Geleneksel bone china bünyesi olarak hazırladıkları karışım %50 kemik külü, %25 korniş kayacı ve %25 çin kili hammaddelerinden oluşmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; mikroyapıda beta trikalsiyumfosfat, anortit, kalıntı şeklinde bulunan kuvartz ve camsı fazların varlığını tespit etmişlerdir [10].

Alpagut Kara ve arkadaşlarının diğer bir çalışmasında bisküvi pişirim yapılmış bone china (kemik porselen) bünyesinin geçirimli elektron mikroskobu (TEM) altında mikroyapı analizi gerçekleştirilmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda camsı fazda dağınık halde olan 50nm'den daha küçük çapa sahip küresel parçacıklar gözlemlenmiştir ve EDS analizleri sonucunda bu parçacıkların yüksek oranda Ca ve P konsantrasyonlarına sahip olduğu tespit edilmiştir. Beta trikalsiyum fosfat kristallerin yapıda gruplar şeklinde olduğu gözlemlenmiştir. Beta trikalsiyum fosfat kristallerinin yüzeyleri küçük baloncuk benzeri yapılardan oluştuğu tespit edilmiştir [11].

Bu çalışmaların paralelinde, başını Y. Iqbal'in çektiği diğer bir araştırma grubu da sinterlenmiş bone china mikroyapısını gelişmiş mikroskop teknikleri ile detaylı incelemiş ve mikroyapı içerisinde gelişen ve mikroyapıya dağılan tüm kristal fazların termodinamik olarak dengede olmadıklarını ileri sürmüşlerdir [12].

Sinterlenmiş bone china mikroyapısının araştırılmasını içeren çalışmaların yanında Bone chinanın alternatif flaks mineralleri ile üretilebilirliğini araştıran çalışmalar da özellikle günümüze yakın zamanlarda yoğunluk kazanmıştır. Literatüre yansıyan bu çalışmalar aşağıdaki şekilde özetlenebilirler.

T.K. Mukhopadhyay ve arkadaşları bisküvi pişirimden hurda olarak kalan bone china (kemik porselen) seramik kalıntılarını yeni hazırlanan bone china bünyesine

eklenerek mikroyapı analizi üzerinde çalışmışlardır. Kalıntılar; klasik bone china bünyesine ağırlıkça %12'ye kadar kademeli olarak eklenmiştir. Oluşan granüller preslenip sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterlenen numunelere mekanik testler ve mikroyapı analizi uygulanmıştır. Sonuç olarak bone china bünyesine hurda eklenmesi mekanik özellikleri arttırdığı gözlenmiştir. Aynı zamanda, pişme çekmesi küçülmüştür. Beta trikalsiyumfosfat fazının miktarında azalma olduğu gözlemlenmiştir ve camsı faz miktarı artmıştır. Bu durum bone china seramiğine aynı zamanda daha küçük gözeneklilik ve daha iyi mekanik özellikler kazandırmıştır. Termal genleşme katsayısında hurda içeriğinin artmasıyla birlikte azalma gözlenmiştir. Hurda ilave miktarının artışı ile mikroyapıda farklı bir faz görülmemiştir. Bununla birlikte, %12'ye kadar hurda miktarı kullanılması önerilse de en ideal miktar olarak %9 oranına karar verilmiştir [13].

Ahmet Çapoğlu, yeniden formüle ederek hazırladığı bone china (kemik porselen) bünyesinde gelişen renk değişikliğinin giderilmesi üzerine çalışmıştır. Geleneksel bone china bünyesi, %50 kemik külü, %25 çin kili, %25 korniş kayacından oluşmaktadır. Yeniden formüle edilen bünye ise Korniş kayacının yerine nefelin siyenit, çinko oksit ve ön pişimden geçerek hazırlanmış hammaddeler belli oranlarla kullanılarak hazırlanmıştır. Yapılan analiz sonucunda geleneksel bone china bünyesine en yakın termal genleşme katsayına sahip olan bünye %35 kemik külü, %45 ön pişimden geçerek hazırlanan hammadde, %10 çin kili, %5 nefelin siyenit ve %5 çinko oksit içeren bünyedir. Çinko oksit içermeyen numunelerin günışığı altında yeşilimsi bir renge sahip olduğu gözlenmiştir. Yarı saydamlık derecelerine bakıldığında çinko oksit içeren numunelerin çinko oksit içermeyen numunelerden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. %25 kemik külü, %55 önceden hazırlanan hammadde, %12,50 çin kili, %2,50 nefelin siyenit ve %5 çinko oksit içeren bünyeden hazırlanan ve sinterlenen numunesinin SEM ile incelenen mikroyapısında diğer bünyelerden farklı olarak gahnit kristallerinin mevcut olduğu saptanmıştır. Sonuç olarak, mikroyapıda gahnit kristallerinin varlığı oluşan mavimsi yeşil renk tonunun ortadan tamamen kaldırılmasını sağladığı ileri sürülmüştür [14].

L. A. Carus ve arkadaşları bone china (kemik porselen) bünyesine ergitici olarak spodumenin araştırılması üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada iki farklı bünye hazırlanmıştır. Birincisi, klasik bone china bünyesidir (%50 kemik külü %25 kaolin %25 feldispat). İkincisi, %50 kemik külü %25 kaolin %15 feldispat %10 spodumen içeren yeni bünyedir. Yapılan analizler sonucunda; spodumenin, potasyum feldispatın

yerini alması daha düşük bir sinterleme sıcaklığı ve geniş sinterleme aralığı oluşturması ile sonuçlandığı gözlenmiştir. Ayrıca, spodumen kullanılan bone china bünyesinin mekanik mukavemetinin diğer bünyeye göre daha yüksek olduğu ileri sürülmüştür. Bununda nedeni; yüksek yoğunluk değerine ulaşılması ve bununla birlikte daha küçük gözenekler oluşmasına dayandırılmıştır [15].

L. A. Carus ve S. R. Bragança (2013) yayımlamış oldukları makalelerinde atık cam takviyeli bone china (kemik porselen) bünyesinin mekanik özelliklerinin incelenmesini amaçlamışlardır. Bu çalışmada; iki kompozisyon üzerinde çalışılmıştır. Birincisi; %50 kemik külü, %25 kaolin ve %25 feldispat içeren klasik bone china bünyesi, ikincisi ise %50 kemik külü, %25 kaolin, %15 feldispat ve %10 atık cam içeren yeni bünyedir. Yapılan analizler sonucunda bünyede atık camın bulunmasının sinterleme sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. Her iki bünyede de termal genleşme miktarlarının değişmediği gözlenmiştir. Atık cam, görece daha az veya hiç demir oksitleri içermediğinden beyazlığın daha yüksek olduğu ileri sürülmüştür. Sonuç olarak, mekanik özelliklerin klasik bone chinaya benzerlik göstermiş olduğu ve atık camın alternatif hammadde olarak kullanılabileceği gösterilmiştir [16].

Douglos Gouvea ve arkadaşlarının (2015) yapmış olduğu çalışmada ise kemik külü ilavesinin, üç bileşenden oluşan klasik porselenin sinterleme üzerindeki potansiyel etkisini tespit etmeye çalışmışlardır. Klasik porselen bünyesine ağırlıkça %0, %1, %2, %5 kalsine edilmiş kemik külleri eklenip 1100°C ve 1400°C arasında sinterleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda; %2 kalsine edilmiş kemik külü içeren numune için, sinterleme sıcaklığı; %0 kalsine edilmiş kemik külüne oranla 50°C azaltılmışken, numunenin eğme mukavemeti tüm numuneler arasında en yüksek olmuştur. Yoğunlaşma; kalsine edilmiş kemik külü miktarı ile artmıştır. Kalsine edilmiş kemik külü ilavesinin ayrıca, mullit oluşumunu hızlandırdığı ve kalsine edilmiş kemik külünün %2'ye kadar arttırılmasının da toplam büzülmeyi arttırdığı gözlenmiştir. XRD analizleri neticesinde numunelerin çoğunluğun da camsı fazın dışında sadece mullit, ortoklaz ve kalıntı kuvars kristallerinin oluştuğu tespit edilmiştir. %2 kalsine edilmiş kemik külü içeren porselenlerin sinterleme sıcaklığı kalsine edilmiş kemik külü içermeyen porselen bünyesine göre 50°C daha düşüktür ve %2 kalsine edilmiş kemik külü içeren porselenlerin kopma mukavemeti daha yüksektir. Sonuç olarak; Brezilya'da bol bulunan sığır kemikleri göz önüne alındığında porselen bünyesinde kalsine edilmiş kemik külü alternatif hammadde olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir [17].

Yin Zhang ve arkadaşları alümina katkılı bone china (kemik porselen) bünyesinin mekanik özellikleri ve ışık geçirgenlik özelliklerinin incelenmesi üzerine çalışmışlardır. Bu çalışmada kullanılan hammaddeler; %28 kil, %13 potasyum feldispat, %5 silika, %5 kalsit, %45 kemik külü ve %5 seramik tozu (sinterlenmiş bone china tozu) dur. Bu oluşan bone china bünyesine ağırlıkça %0, %1, %2 ve %3 oranında alümina eklemek üzere dört farklı reçete oluşturulmuştur. Yapılan analizler sonucunda, XRD analizine bakıldığında alümina miktarı arttıkça anortit ve alfa alümina miktarında artma ve beta trikalsiyum fosfat kristalinde azalma gözlenmiştir. Alumina miktarının artmasıyla birlikte sinterleme sıcaklığının arttığı ve kütlesel yoğunluğunun azaldığı tespit edilmiştir. Alümina miktarının artmasıyla beraber, ışık geçirgenliğinin maksimum seviyeye ulaştıktan sonra tekrar azalma gösterdiği ifade edilmiştir. Artan alümina miktarı ile birlikte beta trikalsiyum fosfat miktarının azalması ve camsı faz miktarının artması ısıl genleşme katsayısının kademeli olarak azalmasına neden olmuştur. Sonuç olarak; %1 alümina ilaveli bone china bünyesinin mukavemet, ışık geçirgenliği ve ısıl şok direnci açısından en iyi olduğu vurgulanmıştır [18].

Song Song Ran ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmalarında, bone china (kemik porselen) bünyesine sepiyolit nano fiber eklenmesinin mekanik özelliklerine etkisini araştırmayı amaçlamışlardır. Bone china bünyesinin tokluğunun düşük olması, dünyada üzerine ilgi çeken bir konu olmasına yol açmıştır. Geleneksel fiberlerle karşılaştırıldığında sepiolit nano fiberlerin iki ana avantajı vardır. Birincisi; sepiolit mineralinin kimyasal bileşimi ile bone china hammaddelerinin kimyasal bileşimi benzerdir. İkincisi; Sepiolit mineralinin ucuz mineral kaynağı olması seramik bünyelerin maliyetini düşürecektir. Kullanılan hammaddeler; kemik tozu, laiyang kil, albite, datong kil, lonyang kil, fangzi kil ve sepiolittir. Sepiyolit nano fiberleri bone china bünyesine basit mekanik karıştırma ile eklenmiştir. Klasik bone china bünyesine, ağırlıkça %0, %1, %2, %3 ve %4 oranında sepiolit fiberler eklenip bünyeler elde edilmiş ve bu bünyelerden hazırlanan ve sinterlenen numuneleri üzerinden mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, Sepiyolit mineral nano fiberinin uygun miktarda ilavesi, bone china bünyesinin kırılma tokluğunu ve eğme mukavemetini önemli ölçüde artırabildiği ifade edilmiştir. Sepiyolit nano fiberlerin ilave oranı %2 olduğunda, kırılma tokluğu ve eğme mukavemeti açısından en yüksek değerler elde edildiği rapor edilmiştir [19].

Yin Zhang ve arkadaşlarının gerçekleştirdikleri çalışmalarında, sentetik kemik külü kullanarak bone china (kemik porselen) bünyesi oluşturulması ve bünyelerin karakterize edilmesini amaçlamışlardır. Bu çalışmada kullanılan hammaddeler; ağırlıkça %31 kil, %14 potasyum feldispat, %5 silika, %5 kalsit, %41 kemik külü (aynı miktarlarda sentetik kemik külü ve doğal kemik külü) dür. Hazırlanan iki kompozisyon 1220°C ve 1245°C de sinterlenmiştir. Yapılan analizler sonucunda sentetik kemik külü kullanılmasıyla sinterleme sıcaklığının düşürüldüğü gözlenmiştir. Ayrıca, sentetik kemik külü kullanılması ısıl şok direnci, ışık geçirgenliği, eğilme mukavemeti özelliklerinde iyileşme sağladığı rapor edilmiştir. Sonuç olarak sentetik kemik külü, doğal kemik külünün yerine kullanılabileceği ifade edilmiştir [20].

Yukarıda literatüre dahil çalışmalardan anlaşılacağı üzere bone china (kemik porselen) üretimi üzerine ilgiyi hala sürdürmektedir. Klasik bone china bünyesinde kemik külü, kaolen ve korniş kayacı kullanılmaktadır. Korniş kayacı madenleri azaldığı ve tükenme noktasına geldiği için alternatif hammadde arayışları sürmektedir. Bu yüksek lisans tez çalışmasında; korniş kayacına alternatif olacak şekilde feldispat karışımlarından oluşturulacak sentetik bir karışımın bone china bünyesine katılması ve elde edilen bünyenin teknolojik ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

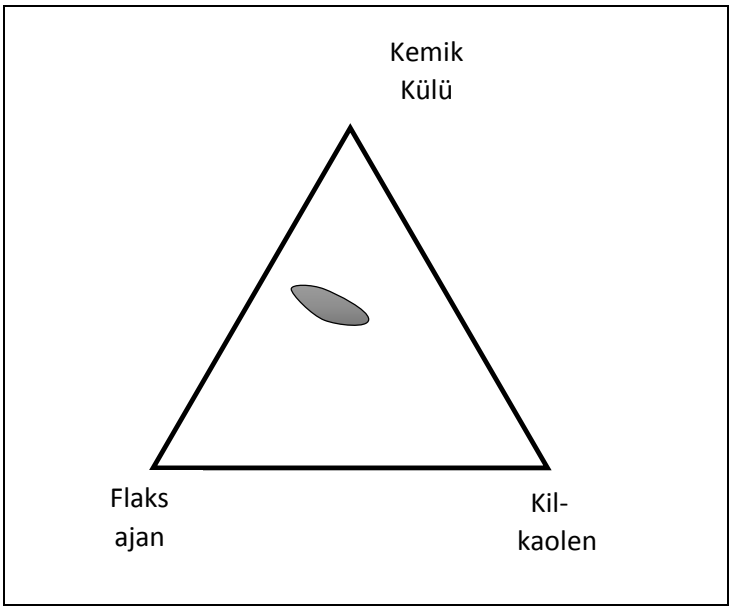
2.2. Bone China

Bone china; bünyesinde kemik külü, feldispat ve kaolin bulunduran yarı saydam, yüksek beyazlığa sahip bir porselen bünyesidir. 1789 yılında Josiah Spode tarafından karakteristik formülü İngiltere’de geliştirilmiş olup Staffordshire'da Spode fabrikasında üretilmeye başlanmıştır. Kemik porselen görsel özellikleri yanı sıra yüksek mekanik özelliklere de sahip olması ile kısa sürede birçok fabrikada üretilmeye başlanmıştır [3].

Birçok araştırmacıya göre farklı tanımlamalar oluşturulmuştur: ASTM (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu) C242’ye göre kemik porselen en az %25 kemik külü içeren şeffaf seramik eşyadır. Dinsdale (1967) kemik porseleni, İngiliz standardına göre "En az %30 hayvan kemiğinden üretilen trikalsiyum fosfat bulunduran bileşim" olarak tanımlar [4]. Kemik porselen, sert porselenlere göre daha şeffaf ve beyazdır. Sert porselene göre daha düşük vitrifikasyon sıcaklığına sahip

olmasına rağmen bünyesinde kil miktarının az olması nedeniyle plastisitesi ve kuru direnci düşüktür. Vitrifikasyon aralığı dar olması nedeniyle kolay deforme olmasına sebep olur ve aynı zamanda pişme küçülmeleri çok fazla olması gibi dezavantajlara sahiptir [4].

Bone china masaüstü ürün grupları içerisinde kendine has bileşimsel özelliklere sahip çok farklı bir sistemdir. Bone china bünyesinin üç temel bileşeni; kalsine kemik külü Cornish kayacı (feldispat ve mica karışım esaslı mineral) ve kil-kaolendir. Literatürde Şekil 2.1'de verilen alanın dışında kalan kompozisyonlara da sık olmamakla birlikte atıf yapılsa da kullanılabilecek kompozisyonları faz diyagramlarındaki alan ile sınırlandırılmıştır [4]. Görece düşük kil içeriğinin anlamı; bünyenin plastiklik özelliği açısından earthenware bünye ile karşılaştırıldığında daha az olumlu davranış sergilemesine neden olacağıdır. Bu yüzden bone china ürünlerin plastik şekil verme teknikleriyle şekillendirilmesinde karşılaşılacak problemler çok daha zor olacaktır. Ayrıca, bone chinanın üretimi titiz ve özel üretim şartlarını gerektirmesi nedeniyle diğer porselen çeşitlerinden maliyeti daha yüksek bir porselen çeşididir.



Şekil 2.1: Bone china genel kompozisyonunu temsil eden üçlü bileşen faz diyagramı.

Bu ürünlerin pişimi sırasında meydana gelen olaylar çok daha karmaşıktır. Fakat yapılan araştırmalar neticesinde elde edilen bilgilerle bu olaylar eskisine göre çok daha açıkça anlaşılır olmuştur [4]. Neredeyse bir asır önce, bünyeye az miktarlarda ilave edilen kemik külünün bir sıvılaştırıcı ajan olarak davrandığı ve maksimum sıvılaştırıcı etkisine %15 ile %17 düzeylerinde sahip olduğu bilinirdi. Daha yüksek oranlardaki ilave edilmesi durumunda kemik külü daha refrakter davranış sergileme eğilimindeydi. Ticari bone china bünyelerinde çok daha fazla miktarlarda kullanılması durumunda ise pişme sırasında hangi reaksiyonların oluştuğu açık değildi. Modern inceleme tekniklerinin kombinasyonu ile gizem aydınlatılmış oldu. Bone china bünyesini oluşturan üç bileşenin farklı kombinasyonları üzerinde gerçekleştirilen x-ışını çalışmaları ile pişmiş bünyenin ismen anortit ($CaO.Al_2O_3.2SiO_2$) ve beta-tri kalsiyum fosfat ($3CaO.P_2O_5$) olan ve önemli miktarda gelişen camsı faz içinde dağılan iki kristal fazından meydana geldiği ortaya konmuştur. Bünye içinde yer alan elementlerin dağılımı üzerine gerçekleştirilen diğer bir çalışmanın sonuçları da bu bulguları doğrular niteliktedir ve aynı zamanda 1500°C'ye kadar ısıl işlem görmüş bünyeler üzerinde gerçekleştirilen faz diyagramı çalışmaları da aynı sonucu vermiştir. İlave olarak, reaksiyonların başlangıç aşamasını temsil eden görece düşük ısıl işlem sıcaklıklarında pişirilen bünyeler üzerinden gerçekleştirilen x-ışını çalışmaları ile meydana gelen reaksiyonların doğası ortaya konmuştur. Özetle bu reaksiyonlar şu şekildedir. Kilden kaynaklı tüm metakaolin, kemik külünden açığa çıkan kalsiyum oksidin bir miktarı ile anortit kristallerini oluşturmak üzere reaksiyona girer. Kalsiyum oksidin geride kalanı ve bununla ilişkili olan fosfat beta-tri kalsiyum fosfat olarak

kalır. Arta kalan fosfat ise camsı matris fazını oluşturmak üzere ergiyen feldispat ile birleşir. Feldispat kil ile kemik külü arasındaki reaksiyonda herhangi bir rol almaz, fakat şekillendirme sırasında taneciklerin diziliminden dolayı oluşan porozitenin düşürülmesinde ve üründeki yarı saydamlığın gelişiminde çok önemli bir rol oynar. Camsı faz ve kristal fazları arasındaki ilişki ve pişim sırasında atmosfere açık porozitenin kademeli olarak yok edilmesi mukavemet ve yarı saydamlık gibi özellikler üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Elde edilen bilgiler ışığı altında pişmiş bünyenin mikroyapısında mevcut olan fazların nicel olarak tespit edilebileceğinin mümkün olduğu ifade edilmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen bir çalışma sonucunda; pişmiş bone china bünyesinin %28 anortit, %43 beta-tri kalsiyum fosfat kristal fazlarını ve %29 camsı fazı içerdiğini ortaya koymuştur. Mikroskop ve x-ışını çalışmalarının sonuçları da kabaca bu faz oranlarının doğruluğunu destekler niteliktedir. Ayrıca, bu çalışmalar bünyedeki fazların dağılımının homojen olmadığını, özellikle camsı fazın kompozisyonunun, bir bölgeden diğer bölgeye önemli oranda değişim gösterdiğini ortaya koymuştur.

2.3. Bone China Bünyesi Hammaddeleri

Kemik porselen bünyesinde kullanılan hammaddeler; kemik külü, kaolin, korniş kayacı veya feldispat kullanılır.

2.3.1. Kemik Külü

Bone china seramiği tamamıyla kemik külünden oluşmamıştır, bünye içinde kullanımı belirli oranlar ile sınırlandırılmıştır. Kemik külü bone china bünyesinde ergitici veya dolgu malzemesi olarak %40 veya %50'ye varan oranlarda kullanılmaktadır. Ayrıca, ham bünyede bağlayıcı görevi de görmektedir.

Kalsine kemik külünden elde edilen kirecin (CaO) fosfatın (P_2O_5) refrakterlik gücü çok eski zamanlardan beri bilinmektedir. Bu özelliğinden dolayı onun seramik sanat ürünlerinde ilk kez kullanımının izlerine ulaşmak dahi imkansız gibidir. Suchen'e göre kemik külü ilavesi ile üretilen bir "porselen camı" 1700'lerde Becher tarafından tanımlanmıştır [3]. Günümüze daha yakın zamanlarda ise kemik külünün stoneware ürün sırlarında, porselen bünyelerinde flaks olarak ve pudra ve kuvartit ile

birlikte özellikle düşük dielektrik kaybına sahip kemik külü-magnezya porseleninde kullanıldığı da rapor edilmiştir.

Kemik külü çoğunlukla tutkal üretiminin bir yan ürünüdür. Kemik külü üretiminde uygulanan basamaklar;

- Kemiğin temizlenmesi
- Kalsinasyon (800°C-1000°C)
- Öğütme
- Yaşlandırma
- Kurutma

şeklinde sıralanabilir. Kesim evlerinden elde edilen demir oranı düşük olan sığır kemikleri üzerinde kalan et, kıkırdak doku, yağ v.b gibi kalıntılar uygun bir çözücü içinde kaynatılarak giderilir. Daha sonra içerdiği jelatinin giderilmesi için genellikle buharda bekletilir. Bu işlem kemiğin içerdiği yağı uzaklaştırır ve kemik tutkalını çözünebilir bir hale dönüştürür ve kemiklerin iyice yıkanarak durulanmasından sonra kalsine edilirler.

Kalsinasyon işlemi; jelatini uzaklaştırılmış ve kırılmış kemiklerin bir ısıl işleme uğratılmasıdır. Bu ısıl işlemin ilk aşaması sırasında sıcaklığın arttırılması ile kalıntı organik içeriği uzaklaştırılır akabinde sinterleme ve kristal büyümesi meydana gelir. Isıl işlem sıcaklığı ne kadar yüksekse kristallerde o kadar büyük olur. Yapılan deneyler kemiğin kalsinasyonu için optimum ısıl işlem sıcaklığının 900°C ila 1000°C'nin üstüne çıkılmamasına işaret etmiştir. Kalsinasyon derecesinin kristal boyutu ve buna bağlı olarak da kalsinasyon işlemini takiben gerçekleştirilen öğütme işlemi sırasındaki tane boyut dağılımı üzerine önemli bir etkiye sahiptir. Kalsine kemik külü temel olarak hidroksi apatit ($Ca_5.(PO_4)_3.OH$) kristallerinden meydana gelse de genellikle önemli miktarlarda Na_2O, MgO ve karbonat ta içerir. Ca:P oranı 1,66'dır. Az miktarda olan ikincil madde içerikleri kalsine kemik külü içeren süspansiyonların akışkanlık davranışını etkilemesi açısından önemlidir.

Kemik külünün bone china bünyesindeki fonksiyonu; seramik bünyelerinde yer alan diğer dolgu malzemelerinden farklıdır. Bu tür bünyede yer alan dolgu malzemelerin çoğu pişim sırasında tamamen hiçbir şekilde reaksiyona girmeden kalırken veya kısmen reaksiyona girerken kemik külü bünyenin kil ve kayaç veya

feldispat gibi diğer bileşenleri ile camsı bir matris içerisinde dağılacak şekilde kristallerin yeni bir yapılanmasını oluşturmak üzere reaksiyona girer.

Kalsinasyon işleminden sonra kemikler kontrollü tane boyutunun temin edilmesi için sulu değirmenlerde öğütülürler. Kemik külü; büyük olasılıkla bir bağlayıcı olarak davranan kalıntı organik madde içeriği veya daha büyük olasılıkla kolloidal boyuta ulaşan aşırı derecede ince tane boyutu nedeniyle bone china bünyesinin plastisitesi üzerine bir miktar olumlu katkı yapar. Öğütme işlemi kalsinasyon sıcaklığı tarafından boyutları kontrol edilen kristal agregaların öğünmesini sağlar. Kemik külü tanelerinin incelik derecesi proses kontrolünün önemli bir parametresidir. Öğütme işleminden sonra öğütülen kemik külleri tanklarda belirli sürelerde tutularak yaşlanma işlemine bırakılırlar. Altı haftaya kadar sürebilen bu yaşlandırma prosesi kemik külü hazırlama işleminin önemli bir özelliğidir. Yaşlandırma işleminin tamamlanmasından sonra öğütülen kemikler %10-15 nem içerecek şekilde kurutulurlar.

2.3.2. Kaolin

Sedimanter kil oluşumlarıdır. Killerin oluşum yataklarında meydana gelen taşınım ile herhangi bir yere gitmeyen içinde herhangi bir metal oksit barındırmayan birincil kil olarak da adlandırılan minerallerdir.

Porselen bünyesinde plastisiteyi ve mukavemeti olumlu yönde etkiler.

2.3.3. Cornish Kayacı

Cornish kayacı bone china bünyesinde ergitici ajan olarak kullanılan bir hammaddedir. Dünya çapında seramik bünyelerinde ergitici veya sıvılaştırıcı ajan olarak feldispat mineralleri (sodyum, potasyum veya her ikisi birlikte) kullanılır. Bu feldispat mineral kaynakları İngiltere'de yaygın olarak bulunmadığı için bunun yerine geleneksel endüstri bone china bünyesinde daha ucuz olan ve cornish kayacı veya china kayacı olarak bilinen kaynakların kullanımı üzerine inşa edilmiştir. Bu malzeme açısından zengin olan yatakları İngiltere'nin Cornwall bölgesinde, granit kayaçlarının kaolinizasyonunun orta aşamasını temsil eden formunda bulunur. Kayaç; kil, feldispat, kuvars, dönüşmemiş granit ve değişik sayıdaki ikincil mineralleri düşük miktarlarda içerecek şekilde heterojen bir karışımdan oluşur. Piyasaya sürülen ve koyu erguvan

renginden beyaza veya ten rengine değişen farklı kalitedeki türevleri bu bileşenleri farklı oranlarda içerir. Normalde kayaç; yaklaşık %70-75 silika, %12-15 alumina ve %8 alkali içerir. Tablo 2.1'de potasyum ve sodyum feldispatlar ile Cornish kayacının sahip olduğu tipik kompozisyonlar listelenmiştir [21]. Alkali içerikleri %17 olan ortoklaz ve %12 olan albit ve yaklaşık %12 alkali içeren ticari feldispatlar ile karşılaştırıldığında Cornish kayacının içerdiği alkali içeriği düşük kalmaktadır. Bunun anlamı da Cornish kayacının sıvılaştırıcı ajan etkisinin saf feldispattan çok daha yavaş olduğudur. Bu durum pratikte birçok avantaj sağlar. Kayaç; açık maden yataklarından kaya şeklinde elde edilir ve bone china bünyelerinde kullanılabilecek şekilde tane boyut dağılımına sahip olana kadar öğütülür. Dolayısıyla, kil-kaolenin sahip olduğu tane boyut dağılımına göre kaba olan bu boyut dağılımı, şekillendirme sırasında bünyedeki farklı tanelerin iyi şekilde paketlenmesini de sağlar.

Tablo 2.1: Sıvılaştırıcı ajan olarak kullanılan farklı hammaddelerin kimyasal kompozisyonları.

Hammaddeler	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	K_2O+Na_2O
Potasyum feldispat	11,9	2,8	19,0	65,8	14,7
Sodyum feldispat	2,2	8,0	19,9	67,2	10,2
Cornish kayacı	4,6	3,7	12,0	76,0	8,3

Bu madde günümüzde İngiltere'de Devon-Cornwal yarımadasındaki St. Austell yatağında çıkarılır. Bu hammaddeye benzer bir madde ABD'de Carolina bölgesinde bulunmuştur.

Korniş kayacı, bünyesinde feldispat, kaolin, kuvars, mika ve az miktarda flor bulunan bir ergitici hammaddesidir. İçinde CaF_2 bulunan korniş kayacının ergime sıcaklığı 1100°C'ye sahiptir ve bu sıcaklıkta zehirli flor gazı yayar. Ayrıca, florun diğer bir etkisi de porselen bünyesinde cam yapıcı olarak davranmasıdır ve pişirim sırasında ürünün deforme miktarını da arttırır.

2.4. Bone Chinada Pişirim Sırasında Oluşan Reaksiyonlar

Şekillendirilen bone china ürünlerin ısıl işlemi; bisküvi pişirimi ve sır pişirimi olmak üzere iki aşamada gerçekleştirilir. Bone chinaya uygulanan bisküvi pişirimi porselen ve diğer geleneksel seramik bünyelere uygulanan bisküvi pişirimlerinden farklıdır. Geleneksel bisküvi pişirimlerinde ürün ham sırrın seramik ürün üzerine uygulamasına imkan verecek, %12-%15 arasında açık gözenek içerecek şekilde bir sıcaklıkta ısıl işlem uygulanırken bone china bisküvi pişiriminde seramik ürün sıfır su emmeye sahip olacak yani; hiç açık gözenek içermeyecek şekilde vitrifiye oluşumunu sağlayacak bir sıcaklıkta (1220°C-1250°C arasında) ısıl işleme tabi tutulur. Sır pişirimi ise yine geleneksel porselen pişirimlerin aksine bisküvi pişirim sıcaklığının önemli derecede altında (1100°C civarında) bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Dolayısıyla, bone china bünyesinde gelişmesi beklenen tüm reaksiyonların hemen hemen tamamı bisküvi pişirim sırasında gerçekleşmiş olur. 1220°C-1250°C arasında uygulanan ısıl işlem sırasında bone china bünyesinin bileşenleri beta-tri kalsiyum fosfat, anortit kristallerini ve camsı fazı oluşturmak üzere reaksiyona girer. Pişmiş bone chinanın mikroyapısında gelişen bileşenleri değişik zamanlarda Massazza, Beech ve Dinsdale gibi farklı ve öncül araştırmacılar tarafından incelenmiştir ve onların bulguları Tablo 2.2'de listelenmiştir [25].

Tablo 2.2: Pişmiş bone china mikroyapısının faz bileşenleri.

Fazlar	Dinsdale [4] (% ağr.)	Beech [23] (% ağr.)	Massazza [22] (% ağr.)
Anortit	25	27	30
β-tri kalsiyum fosfat	45	44	35
Kalsiyum pyrofosfat	---	---	3
Kuvars	---	---	5
Cam	30	29	27

Pişmiş bone chinanın mikroyapısında gelişen camsı fazın kompozisyonu da Dinsdale ve hem Massazza, hem de Klause tarafından belirlenmiştir [3] ve sonuçlar Tablo 2.3'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3: Pişmiş bone chinanın mikroyapısında gelişen camsı fazın kompozisyonu.

Oksit	Dinsdale (wt %) [4]	Massazza, Klause (wt %) [22], [24]
SiO_2	65	55,8
Al_2O_3	15	22,0
P_2O_5	5	-
CaO	-	11,6
MgO	-	1,6
K_2O	15	9,0
Alkaliler vb.	-	9,0

Farklı araştırmacılar tarafından belirlenen camsı faz kompozisyonları birbirinden çok farklıdır. Her iki kompozisyonda camsı faz içinde bone china bünyesinde mevcut ana bileşenin kompozisyonda bulunması açısından makul sonuçlar üretmemiştir. Dinsdale tarafından belirlenen kompozisyon CaO'in herhangi bir miktarda mevcudiyetini göstermezken Massazza ve Klause tarafından belirlenen kompozisyonda ise P_2O_5 mevcudiyetini göstermemiştir.

Bone chinanın ısıl işlemi; kaolin yapısında (china kili) ve kemikte (hidroksiapatit) mevcut olan hidroksil gruplarının (dihaydroksilasyon) giderilmesini ve kemiğin beta-tri kalsiyum fosfata parçalanmasını içerir. Belirli sıcaklıklarda başlayan reaksiyonlar sıcaklıklara göre aşağıdaki gibi gelişir [26]:

425˚C'nin üstünde

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \longrightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + 4H_2O \quad (2.1)$$

Kaolinit — Metakaolinit — Su

775˚C'nin üstünde

$$Ca(OH)_2.3Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow \beta\text{–}3Ca_3(PO_4)_2 + CaO + H_2O \quad (2.2)$$

Hidroksiapatit — β–trikalsiyum Fosfat — Kalsiyum Oksit — Su

$$Al_2O_3.2SiO_2 + CaO \longrightarrow CaO.Al_2O_3.2SiO_2 \quad (2.3)$$

Metakaolinit — Kalsiyum Oksit — Anortit

Bone china bünyesinde en yüksek pişim sıcaklığında meydana gelen reaksiyonlar ürünün önemli oranda yumuşamasına ve şekil bozumuna uğramasına neden olduğundan dolayı bone china ürünlerin bisküvi pişim sıcaklıkları (1220°C-1250°C arasında); çok kritiktir ve ±5°C tolerans aralığında dikkatlice kontrol edilmelidir. Bu yumuşamayı dengelemek ve ürünün şekil bozumunu engellemek için ürünler pişim sırasında özel fırın formikaları ile desteklenmek durumundadırlar. Bu durum ile diğer geleneksel seramik bünyelerin pişimi sırasında karşılaşılmaz. Görece düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen yetersiz pişim işlemi üründe açık gözenek bırakır ve arzu edilen derecede yarı saydamlığı sağlamaz. Gereğinden daha fazla yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen pişme işleminde ürün yapısındaki gözeneklerin büyümesine, şişmesine ve ürünün artan yumuşama nedeniyle kendi ağırlığı altında şekil bütünlüğünün bozulmasına neden olur.

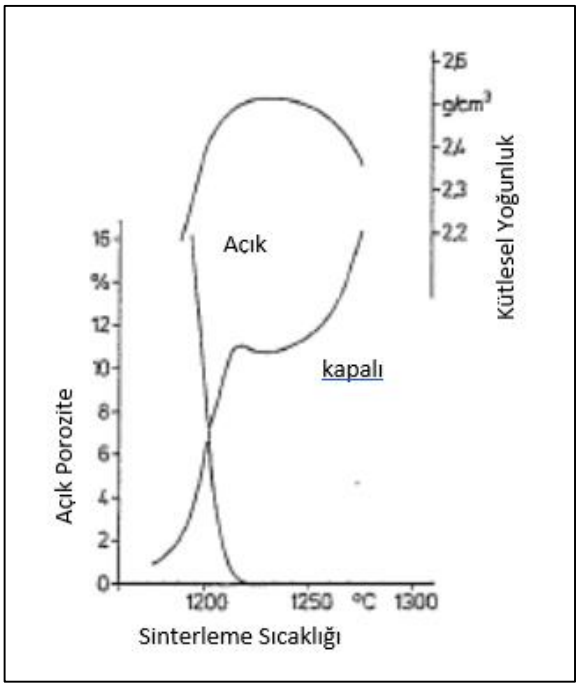
Taylor, diğer tür beyaz seramiklerin tersine bone china bünyesinin sinterlenmesinin iki aşamalı bir prosesle meydana geldiğini bulmuştur. Bu sinterleme aşamaları aşağıdaki şekilde açıklanabilir [27].

- Yaklaşık 700°C ile 800°C civarında başlayan katı-hal sinterlemesi; yüzey alanında belirgin bir düşme ve porozite miktarında ihmal edilebilir derecede bir değişim ile karakterize edilir.
- Yaklaşık 1000°C civarında başlayan sıvı-faz sinterlemesi (vitrifikasyon); beraberinde pişme çekmesini de getiren açık gözeneğin giderilmesi ve kütlesel yoğunluk değerindeki önemli orandaki artış ile karakterize edilir.

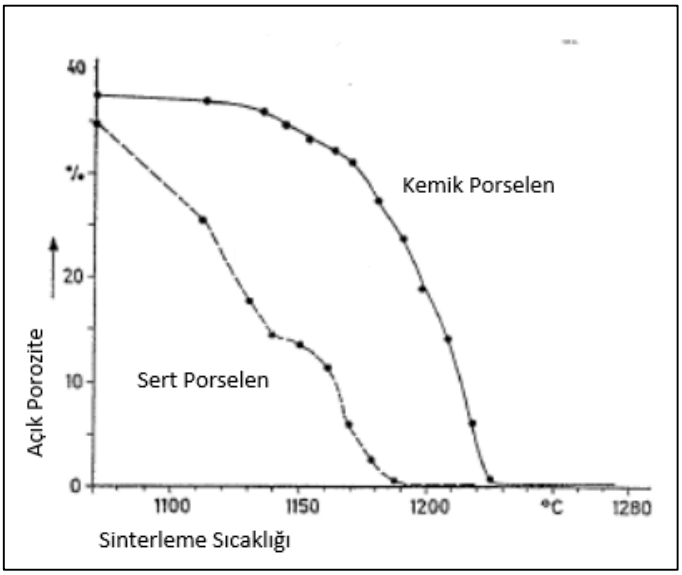
Şekil 2.2 tipik bir bone china bünyesinde sıcaklık artışına bağlı olarak aşikar (açık) gözenekteki, kapalı gözenekteki ve kütlesel yoğunluktaki değişiklikleri gösterir. Vitrifikasyonun tümden gerçekleşmesinden sonra yani; açık gözenek miktarı sıfır düzeyine ulaşınca, kapalı gözeneklerin hacmi, sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak tekrardan bir miktar artmasından önce azalır [3].

Şekil 2.3 standart bone china bünyesinin vitrifikasyon davranışını bir porselen bünyesi ile karşılaştırmalı olarak gösterir [3], [28]. Bu şekilden, porselen bünyesinin 1200°C'de vitrifiye olurken bu sıcaklıkta bone chinanın halen %20 açık gözeneğe sahip olduğu kolaylıkla görülebilir.

Bone china bünyesinde vitrifikasyonun başlaması ile minimum düzeyde gözeneğin sağlanması arasındaki sıcaklık aralığı aşırı derecede kısadır.



Şekil 2.2: Pişme sıcaklığının, bone chinanın açık gözenek, kapalı gözenek ve kütlesel yoğunluğu üzerine etkisi.



Şekil 2.3: Standart bir bone chinanın açık gözeneğinin bir porselen bünyesi ile karşılaştırılması.

2.5. Bone Chinanın Teknik Özellikleri

Bone china, teknik özellikleri başlığı altında mekanik, termal, kimyasal dayanım ve optik özelliklerine göre açıklanacaktır.

2.5.1. Mekanik Mukavemet

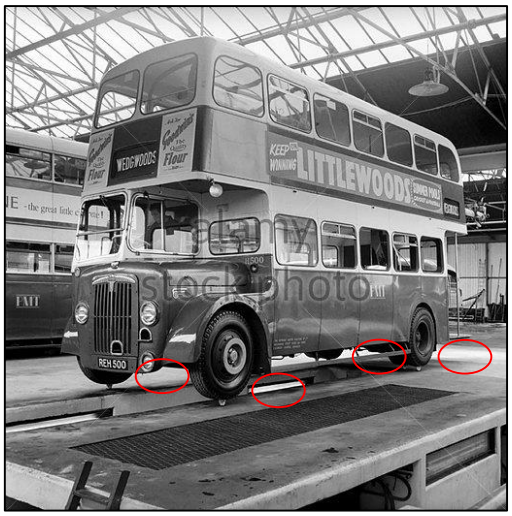
İsveç hükümetinin Stockholm'daki test enstitüsü tarafından tipik sert porselen ve bone china üzerinde gerçekleştirilen testlerde, bone chinanın darbe mukavemeti sert porselenin iki katı olduğu ve tabak kenarlarından pullaşarak dökülmeye karşı direncinin de dört kattan daha fazla olduğu bulunmuştur [29].

Bone china en yüksek mukavemetli, yarı saydam masa üstü ürünüdür. Seramik bünyelerde mekanik özellikler genellikle gözeneklilik, kristal/cam oranı, kristal tipine ve kristal büyüklüğüne bağlıdır. Bone chinanın mikroyapısında gelişen kristal/cam faz oranının 70/30 gibi yüksek oranda olması ve görece küçük boyutlu kristallerin varlığı bu yüksek mukavemet değerine önemli katkı sağlamaktadır [30], [31]. Mekanik mukavemet değerleri tarafından özetlenmiş ve liste Tablo 2.4'te görülebilmektedir [32].

Tablo 2.4: Tipik bir bone china ve sert porselen bünyelerinin mekanik mukavemet değerleri.

Fiziksel özellikler	Sert Porselen	Bone China
Kırılma modülü (MPa)	71,8	105,5
Darbe mukavemeti (Jcm^2)	0,118	0,219
Kenar pul atması (J)		
Fincan	0,163-0,230	0,392-0,622
Tabak	0,108-0,190	0,541-0,772

Bone china ürünlerin yüksek mukavemetini sergiler nitelikte iki katlı otobüsün tekerleri altına yerleştirilmiş kahve fincanların görüntüsü Şekil 2.4'te verilmiştir. Bu şekilden de görüleceği üzere otobüsün altı tekerinin altına birer kahve fincanı yerleştirilmiştir ve bu fincanlar kırılmadan o otobüsün yükünü taşıyabilmektedir [33].



Şekil 2.4: Bone china seramiğinin yüksek mukavemet değerini simgelemek üzere iki katlı otobüsün tekerleri altına yerleştirilmiş kahve fincanların görüntüsü.

2.5.2. Isıl Şok Direnci

Isıl dayanım, ani sıcaklık değişikleri altında malzemenin fiziksel yapısını koruma özelliğidir. Isıl şok dayanımı etkileyen faktörler, ısıl genleşme, elastik modülü, ısıl iletkenlik ve gözeneklilik gibi fiziksel özelliklerdir.

Bir bone china bünyesinin lineer ısıl genleşmesi sert porselenin yaklaşık iki katıdır (500°C'de %0,40 ile %45 arası, IGK=8,5x10^{-6}/°C). Bu genleşme katsayısı, düşük bir ısı iletim katsayısı ile birleştiğinde bone chinanın sert porselene göre daha düşük ısıl şok direncine sahip olmasının nedenidir.

2.5.3. Sır Kalitesi

Bone china ürünlerin yüzeyine kaplanan sırrın çizilme sertliği yani; çizilmeye karşı gösterdiği direnç, sert porselen yüzeylerindeki sırlara göre göre çok düşüktür ve bu durum bone china ürünlerin servis ömürlerini önemli oranda azaltmaktadır. Bu davranış; bone china ürünlerin bisküvi pişimlerinde açığa çıkan şekil bozumundan kaçınmak için sır pişiriminin bisküvi pişim sıcaklığına göre önemli derecede düşük sıcaklıkta gerçekleştirilmesinin bir sonucudur.

2.5.4. Kimyasal Direnç

Seramik ürünlerin kimyasal dayanımı oldukça yüksektir. Bünyesinde oksitli bileşiklere sahip olması nedeniyle oksitlenmezler ve rutubetlenmezler. Hidroklorik ve sülfür ve nitrik asitler gibi güçlü asitlerden bile etkilenmezler. Fakat kemik porselen tüm porselenlerden farklı olarak, bünyesindeki fosfat bileşimleri nedeniyle hidroklorik asit tarafından çözünebilir. Ancak bünyeyi kaplayan sır, bünye ile hidroklorik asit arasında etkileşimi engeller.

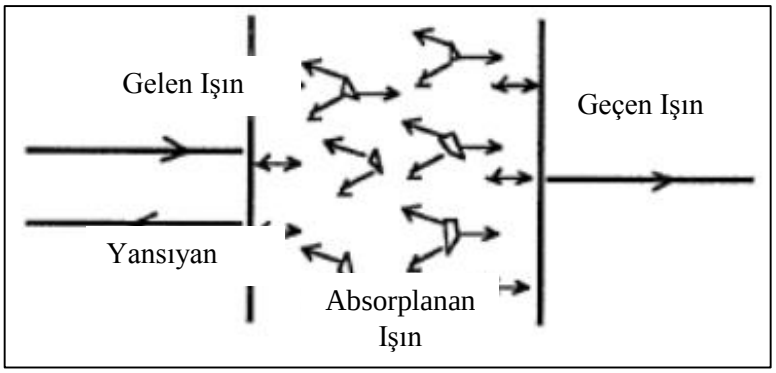
2.5.5. Optiksel Karakteristikler

Bone china, tüm masaüstü seramik ürün çeşitleri içinde en beyaz olanıdır ve beyazlığını kısmen P_2O_5'in renk açma, ağartma etkisine kısmen de bünyeyi oluşturan bileşenlerin demir oksit açısından düşük içeriğe sahip olmasına borçlu olduğuna inanılır. Geçirimli bir ışın demeti altında mavimsi-yeşil veya grimsi-sarı bir renk tonu etkisi gösteren sert porselenin aksine bone china aynı şartlar altında beyazlığını korur [34].

Seramik bünyelerdeki beyazlığı etkileyen parametre bünyedeki kullanılan bileşenlerin saflığı ile ilgilidir. Safsızlığı etkileyen en önemli empüriteler, demiroksit ve titanyum dioksittir. Bünyede beyazlığı arttıracak en önemli hammaddelerden biri de kaolindir. Kaolin hammaddesinde demiroksit oranı oldukça düşüktür. Ayrıca, bone chinada kullanılan kemik külü, demir oranı düşük kemiklerden yani sığır kemiklerinden elde edilir. Bone chinanın diğer porselenlerden daha yüksek beyazlığa sahip olması içindeki fosfor miktarıyla da orantılıdır.

2.6.6. Yarı Saydamlık

Bir bone china veya porselen masaüstü ürünün ışığı belirli oranda geçirmesi özelliği yarı saydamlık olarak adlandırılır. Işık, iki farklı bölge arasındaki her bir sınırda şiddetini kaybeder ve Şekil 2.5'te gösterildiği gibi camsı matris veya gözenekler ya da kristaller arasındaki gibi tüm ara yüzeylerde saçılıma uğrar ve bir absorpsiyon oluşur [34].



Şekil 2.5: Bir seramik bünye boylu boyunca ışığın geçiş yolu.

Bir seramik numunenin ışık geçirimi, T, ışığın ortama giriş şiddeti, I_o, ile ortamdan geçen ışığın şiddeti, I, arasındaki oran ile belirlenir:

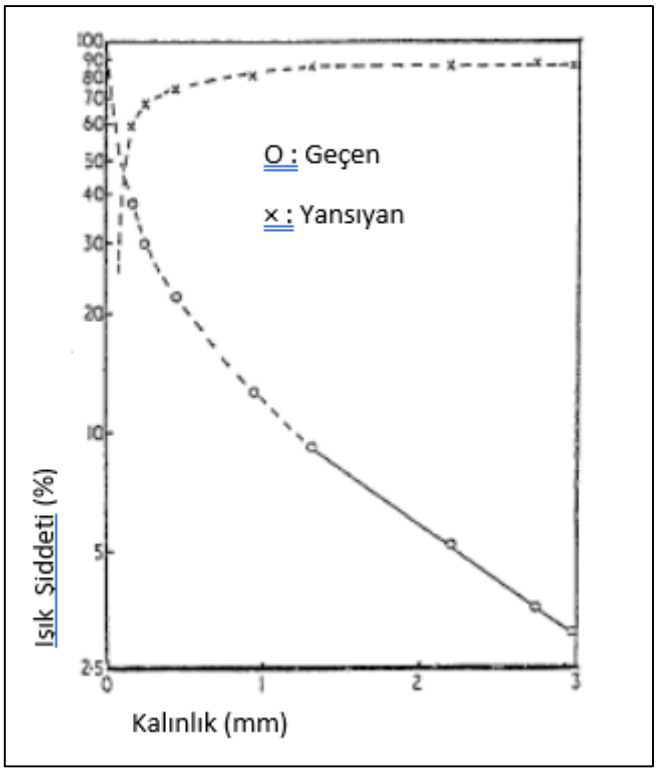
$$T=I / I_0 \tag{2.4}$$

Işık geçirimi, *T*, aşağıda gösterildiği gibi numunenin kalınlığına, *x*, bağlıdır.

$$I / I_0 = \exp(-\beta x) \text{ or } I=I_0^{(-\beta x)} \tag{2.5}$$

Yukarıdaki eşitlikte *x*, optiksel yol uzunluğu ve β ise absorpsiyon katsayısıdır.

Şekil 2.6 aşındırma işlemiyle aşama aşama bir seri farklı kalınlıklara indirilen tipik bir bone china parçası üzerinden gerçekleştirilen ölçümlerin sonuçlarını göstermektedir [35]. Ortamdan geçen ışık; belirli ölçülebilir kalınlıktaki ortama giren ışığın sadece çok düşük bir yüzdesidir. Daha kalın ortam aralıklarında, ortamdan geçen ışığın şiddetinin logaritması ile kalınlık arasında lineer bir ilişki olmasının gerekliliğini vurgulayan yukarıda verilen eşitliğe (Lambert kanunu) göre absorpsiyon, kalınlıkla değişir.



Şekil 2.6: Bir bone china bünyesi tarafından geçirilen ve yansıtılan ışık.

Yarı saydamlık bone china ürünlerin önemli bir kalite göstergesidir. Sert porselen yüksek bir yarı saydamlık derecesine ve düşük mukavemete sahip iken bone china hem yüksek yarı saydamlık derecesine ve yüksek mukavemet değerine sahiptir. Bone china bünye bileşenlerinin değişiminin yarı saydamlık üzerine etkisi German (1950, 1952 & 1958) tarafından çalışılmıştır. Onun çalışmalarından aşağıdaki sonuçlar ortaya konmuştur [36]-[38].

- Yarı saydamlık, bünyedeki china kil (kaolin) içeriğinin azaltılması ile artmıştır
- Topak (sedimenter) kili ilavesi yarı saydamlık derecesini düşürmüştür. Ancak, ticari üretimlerde kullanılan kompozisyonlar için etki düşük olmuştur
- Daha ince tane boyutlarına öğütme yarı saydamlığı arttırmıştır.

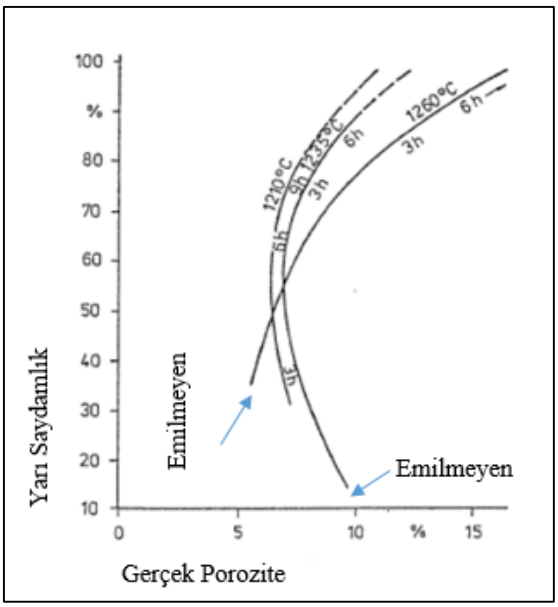
Bone chinanın yarı saydamlığını kuvvetlice etkileyen bir faktör mikroyapı içindeki gerçek gözenek miktarı, şekli, boyutları ve yapı içindeki dağılımıdır. Dinsdale (1986) bu durumda aşağıdaki noktaları vurgulamaktadır [21].

• Yarı saydamlık, gözenek miktarı bir minimum düzeye ulaşana kadar gözeneğin azalmasıyla artar.

• Sıcaklıktaki daha fazla artışlar tekrar gözenek miktarı artacaktır ve aynı zamanda yarı saydamlığı da arttıracaktır. Bu duruma sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak daha fazla miktarda camsı fazın oluşumu, geniş gözeneklerin çok sayıdaki daha küçük boyutlu gözenekleri yok edecek daha da büyümesi ve dolayısıyla toplam gözenek sayısının ve buna bağlı olarak ışığı yansıtan sınırların azalması neden olur.

Yarı saydamlığın standart bir numune ile karşılaştırmalı olarak ölçülmesi ile elde edilen sonuçlar Şekil 2.7'de görülebilir [4].

Bone china ürünler çok daha az cam içeriklerine sahip olmalarına rağmen birçok sert porselen ürünlerden çok daha fazla yarı saydamlığa sahiptir. Bu durum; Tablo 2.5'te verilen listeden de görülebileceği gibi, bone china mikroyapı içerisinde var olan bileşen fazların kırınım indis değerleri arasındaki farkın sert porselen mikroyapısı içerisinde var olan bileşen fazların kırınım indis değerleri arasındaki farktan daha düşük olması gerçeği ile kısmen açıklanabilir [39]. Diğer önemli bir farkta; kristallerin boyutu daha büyüktür ve dolayısıyla, onların bone chinada birim hacim başına düşen sayısı daha düşüktür.



Şekil 2.7: Bone china bünyesinin içerdiği gerçek gözenek miktarı ile saydamlık arasındaki ilişki.

Tablo 2.5: Bone china ve sert porselen bünyelerinde mevcut fazların kırınım indis değerleri.

Fazlar	Bone China		Sert Porselen
	Dinsdale	Klein	Weyl
Camsı faz	1,50	1,53	1,48
Müllit	-	-	1,64
Kuvars	-	-	1,54
Anortit	1,58	-	-
β-trikalsiyum fosfat	1,62	-	-
Aralık	0,12	0,09	0,16

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada hazırlanan üç farklı kompozisyon kullanılarak kemik porselen bünyesinde kullanılan korniş kayacına alternatif hammadde olarak hazırlanan feldispat karışımı kullanılarak kemik porselen bünyesinin mekanik davranış ve optik özellikleri incelenmesi amaçlanmıştır.

Kemik porselen bünyesi için süper standart porselen kaolen, kemik külü ve feldispat karışımı hammaddeleri kullanılmıştır. Bu hammaddelere ait kimyasal analizler Tablo 3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.1: Kemik porselen bünyesinde kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.

Hammadde	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	P_2O_5	Fe_2O_3	TiO_2	A. Z
% SSP Kaolen	48,00	37,00	0,10	1,60	0,10	0,30	---	0,60	0,03	12,40
%Feldispat karışımı	73,50	17,40	3,30	5,03	0,37	0,07	---	0,03	0,03	0,27
% Kemik külü	0,36	1,35	1,53	---	57,37	1,77	37,34	----	----	----

3.1. Karışımların Hazırlanması

Kemik porselen bünyesi için üç farklı kompozisyon hazırlanmıştır. Çalışılan kemik porselen bünye çalışmalarına ait kompozisyon bileşenleri ve ağırlık yüzde değerleri Tablo 3.2'de listelenmiştir. Tablo 3.2'den de görüldüğü üzere her üç kompozisyonda da kemik külü miktarı sabit tutularak feldispat karışımı ve kaolen miktarları değiştirilmiştir. Hazırlanan kompozisyonlar; içerdikleri hammadde miktarlarına bağlı olarak sırasıyla, 50-25-25 (%25 feldispat karışımı ilaveli), 50-20-30 (%20 feldispat karışımı ilaveli) ve 50-15-35 (%15 feldispat karışımı ilaveli) şeklinde kodlanmıştır ve grafiklerde bu kodlamalar kullanılmıştır.

Tablo 3.2: Çalışılan kemik porselen bünye kompozisyonlarının ağırlıkça yüzdeleri.

Kod Gösterimi	1. (50-25-25)	2. (50-20-30)	3. (50-15-35)
(%) Kemik Külü	50	50	50
(%) Feldispat Karışımı	25	20	15
(%) SSP Kaolen	25	30	35

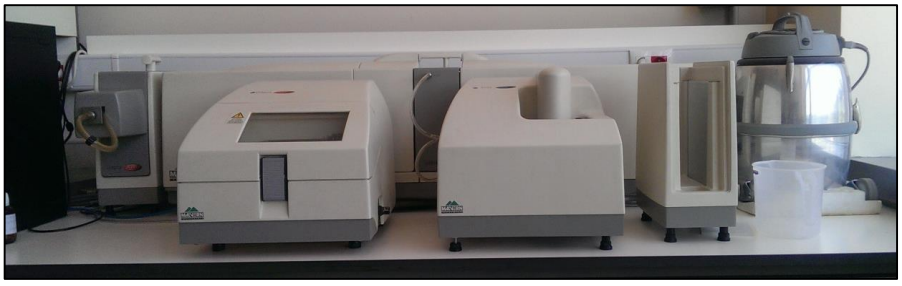
3.2. Öğütme

Tablo 3.2'de verilen değerlere göre hazırlanılan kompozisyonlarda bileşenlerin homojen karışmalarının sağlanması için öğütme/karıştırma işlemi uygulanmıştır. Bu işlem sulu olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun için değirmen kabına belirli oranlarda su ve alümina bilye ilave edilmiştir. Değirmen kabının içine hammaddeler, su ve alümina bilyeler eklendikten sonra 24 saat süre ile Şekil 3.1'de gösterilen bilyeli değirmende öğütme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.1: Bilyalı değirmen kabı ve düzeneği.

3.3. Tane Boyut Analizi

Öğütme işleminden sonra tane boyut analizi için değirmenden plastik pipet vasıtası ile bir miktar numune alınır. Öğünmüş ve homojen şekilde karıştırılmış tozlar bir sıvı içinde süspansiyon halinde bulunurlar. Süspansiyon içindeki tozların tane boyut dağılımının belirlenmesi için uygulanacak metot, Lazer kırınımlı metodudur. Bu metot ile partiküllerin lazer ışınlarına tabi tutulması, bu ışınların partiküllerle etkileşime girmesi ve bu etkileşime olan tepkilerine göre boyutları analiz edilmesinden ibarettir. Lazer ışınları partiküllere çarptıktan sonra ya geri yansırlar ya kırılarak yollarına devam ederler ya da absorbe edilirler. Parçacık boyutu değişmesiyle birlikte kırılmanın boyutu da değişir. Parçacık boyutu ne kadar küçükse kırılmanın miktarı o kadar büyük olacaktır. Böylelikle parçacık boyut dağılımları elde edilir. Öğütme işleminden sonra karışımların tane boyutu değerleri için Şekil 3.2'de gösterilen 0,02µm ile 2000µm arası tane boyut analizi yapabilen Malvern Mastersizer marka lazer kırınımlı parçacık boyut cihazı kullanılmıştır.



Şekil 3.2: Tane boyut analiz cihazı.

3.4. Kurutma

Öğütme işleminden sonra sulu karışım kurutma işlemine tabi tutulmak üzere değirmen kabından plastik bir kaba aktarılır. Sulu karışımda kayıp yaşamamak ve değirmen öğütücü bilyalarından ayrılması için sulu karışım süzgeç yardımıyla kaba aktarılır. Süzgeç üzerinde kalan karışımı oluşturan tanecikleri de geri kazanmak için üzerlerine su spreylenerek kaba aktarılmaları sağlanır. Aynı su püskürtme işlemi öğütme kabı içinde kalan tanecikler için de uygulanır.

Daha sonra kabın içindeki karışım 105°C 'deki WTC Binder marka etüvün içine koyulur ve karışımın kuruması için 24 saat beklenir. Karışımların kurutulmasında kullanılan etüv Şekil 3.3'te gösterilmektedir.

Şekil 3.3: WTC Binder marka kurutucu etüv.

3.5. Granül Hazırlama

Granül, bilerek gerçekleştirilen topaklanma işlemidir. Granülasyon, tozun akışkanlığını, şeklini, homojen kütlenin yoğunluğunu arttırır.

Granülleme işlemi plastik kap içerisindeki toz karışımına %5-6 oranında nem içermesi için üzerlerine su püskürtülerek topaklanma sağlanır. Topak haline getirildikten sonra karışımlar 100 ve 35 mesh numaralı eleklerden geçirilirler. 100 ve 35 mesh numaralı elekler sırasıyla, 150µm ve 500µm çapında granüllerin alt kısma geçmesini sağlayacak boşluklara sahiptir. Elekten geçemeyen büyük topaklar ve 100 mesh nolu elek altına geçen ve toplama kabında biriken küçük boyutlu granüller ise tekrar plastik kaba aktarılarak spatula yardımı ile kap içerisinde ezilip elek aralıklarında kalacak boyutta granüller oluşturulduktan sonra yeniden eleklerden geçirilerek bu tozlarda istenilen boyutta granüller haline getirilir. Bu işlem tüm toz karışımların belirlenen elek aralıklarında granül oluşturana kadar devam edilir. Bu çalışmada kullanılan elekler Şekil 3.4'te gösterilmektedir.

Şekil 3.4: Granülleme işleminde kullanılan elekler.

3.6. Numunelerin Şekillendirilmesi

Hazırlanan kompozisyonların sinterleme davranışı ile mekanik özelliklerinin belirlenmesi çalışmaları; silindir pelet şekilli ve dikdörtgen kesitli çubuk numuneler üzerinden gerçekleştirilmiştir. Granül haline getirilerek eleklerden geçirilmiş karışımlardan tartılan granüller; her birinin ağırlığı yaklaşık 5gr olacak şekilde ve 75mm*5mm*7mm boyutlarında çubuklar elde etmek üzere çelik kalıp içine yerleştirilerek bir hidrolik pres kullanımı ile 30 MPa basınç altında preslenmişlerdir. Aynı işlem, 31,5mm çapındaki peletleri oluşturmak için de uygulanmıştır. Şekil 3.5'de kullanılan Carver marka hidrolik pres gösterilemektedir.

İstenilen boyutlardaki kalıplar kullanılarak presleme için hesaplamalar Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: Presleme için hesaplanan değerler.

Çubuk için	Pelet için
$\sigma = F / A = F / (a \times b)$	$\sigma = F / A = F / (\pi \times r^2)$
$\sigma = 30$ MPa	$\sigma = 30$ MPa
$A = 7$ mm $\times$ 75 mm	$R = 31{,}5$ mm
$F = 15750$ N	$A = (\pi \times (31{,}5 / 2)^2)$
$F = m \times g$	$F = 23379$ N
$15750 \text{ N} = m \times 9{,}81$	$F = m \times g$
$m = 1{,}6 - 1{,}7$ ton	$23379 = m \times 9{,}81$
	$m = 2{,}3$ ton

Şekil 3.5: Carver hidrolik pres makinesi.

3.7. Optik Dilatometre

Şekillendirilen numunelerin sinterleme davranışı hakkında bir öngörü elde etmek üzere granül haline getirilmiş tozlardan üretilen bir numunenin optik dilatometre analizi; Misura marka Optik Dilatometre ve Isı Mikroskobu cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bunun için her bir karışımdan birer gram ağırlığında tozlardan dikdörtgen prizma şeklinde 15x5x5 mm boyutlarında küçük çubuklar basılmıştır ve cihazın fırın bölgesine yerleştirilmiştir. Analizler 1300°C'ye kadar yapılmıştır. Kullanılan Misura 3 ODHT optik dilatometre ve ısı mikroskobu Şekil 3.6'da gösterilmektedir.

Şekil 3.6: Misura 3 ODHT optik dilatometre ve ısı mikroskobu cihazı.

3.8. Numunelerin Sinterlenmesi

Hidrolik presleme yöntemiyle şekillendirilen numuneler; Nabertherm marka laboratuvar tipi elektrik ısıtmalı kutu fırında farklı sıcaklıklarda sinterlenmişlerdir. Kullanılan laboratuvar tipi kutu fırın Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

Sinterleme ısıl işlem rejimi, üç kompozisyon için de oda sıcaklığından istenilen sıcaklığa 7 saatte çıkıp 2 saat beklendikten sonra 7 saatte oda sıcaklığına inecek şekilde uygulanmıştır.

Birinci kompozisyon için sinterleme sıcaklıkları; 1050˚C ile 1225˚C arası.

İkinci kompozisyon için sinterleme sıcaklıkları; 1050˚C ile 1125˚C arası.

Üçüncü kompozisyon için sinterleme sıcaklıkları; 1050˚C ile 1125˚C arası.

Şekil 3.7: Nabertherm kutu fırın.

3.9. Karakterizasyon Teknikleri

3.9.1. Kütlesel Yoğunluk

Sinterlenen numunelerin kütlesel yoğunluk ölçümü yapılırken her bir sinterleme sıcaklığı için hazırlanan sekiz adet çubuğun uzunluk, kalınlık ve genişlik değerleri kumpas yardımı ile numunelerin sekiz farklı yerinden ölçülür ve ortalamaları alınır. Peletlerin boyutları da çubuklarda olduğu gibi kalınlıkları mikrometre ve çapları kumpas yardımı ile sekiz farklı yerden ölçülüp ortalaması alınarak hesaplanır. Daha

sonra hassas terazi ile tüm numunelerin ağırlıkları ölçülür. Numunelerin kütlesel yoğunluğuk değerleri; numunelerin ölçülmüş kütle, hesaplanmış hacim değerleri ve Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Formülde görülen d (gr/cm^3) yoğunluk, m (gr) kütle ve V (cm^3) ise hacmi ifade etmektedir.

$$d = m / V \tag{3.1}$$

3.9.2. Su Emme Testi

Sinterlenen numunelerde açık porozitenin varlığını ve miktarını tespit etmek için kullanılır. Her bir sinterleme sıcaklığı için üçer adet pelet şeklindeki numuneler su dolu bir behere su ile temasları engellenmeyecek şekilde yerleştirilir. Beher ve içeriği, elektrikli bir ısıtıcı üzerine konur ve yaklaşık 5 saat, 105°C'de kaynatılır. Buradaki su ile kaynatmanın amacı; sıcaklık artışına bağlı olarak yüzey gerilim değeri düşen suyun mevcut olan açık gözenekleri tamamen doldurmasını sağlamaktır. Toplam 24 saat geçtikten sonra peletler beherden çıkarılır. Hafif nemli kalacak şekilde kurutulurlar. Hassas terazide ağırlık ölçümleri yapılır. Sonrasında yüzde su emme değerinin hesaplanması için yaş ağırlık ve kuru ağırlıklarıyla ilgili Eşitlik 3.2'de verilen formül kullanılır.

$$\%\ \text{Su Emme} = (\text{yaş ağırlık} - \text{kuru ağırlık}) / \text{kuru ağırlık} \times 100 \tag{3.2}$$

3.9.3. Pişme Küçülmesi

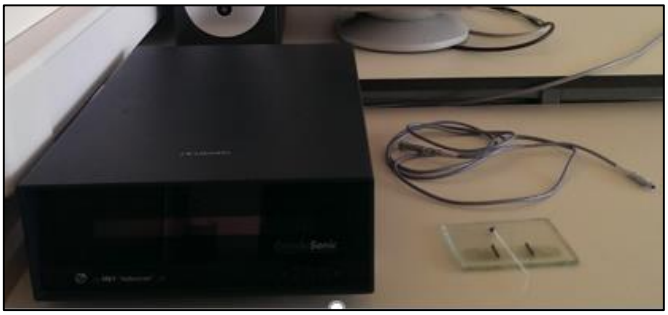
Pişme çekmesi; sinterleme sonrası numunelerde boyutsal değişimlerin olup olmadığının ve miktarının belirlenmesi için hesaplanır. Bunun için her bir peletin sinterleme öncesi çap ile sinterleme sonrası çap değerleri belirlenir ve Eşitlik 3.3'de verilen formül gereğince hesaplanır. Her sinterleme öncesi için numune çap değeri 31,5mm olarak alınır.

$$\%\ \text{Pişme Çekmesi} = (\text{ilk çap} - \text{son çap}) / \text{ilk çap} \times 100 \tag{3.3}$$

3.9.4. Elastik Modül

Malzemenin elastik modülü, o malzemenin atomlar arasındaki kimyasal bağ mukavemeti ile ilgilidir. Elastik modül malzemenin mekanik özelliklerini etkileyen bir parametredir. Elastik modül (E) gerilim-gerinme eğrisinin eğimi ile ifade edilir. Elastik uzama miktarı, malzemenin atomik bağ mukavemetine, sıcaklığa ve gerinmeye bağlıdır. Sıcaklık artışıyla elastik modül değerinde azalmaya neden olur. Bunun nedeni termal genleşme ile birlikte atomlar arasındaki mesafenin artmasıdır. Malzemenin yoğunluk değeri elastik modül değerini etkiler. Yapının gözenek içermesi elastik modülün düşmesine neden olur.

Sinterlenmiş numunelerin elastisite modülü ortam sıcaklığında ASTM C1259-94 standartlarına dayanarak rezonans frekans modeliyle Grindo-Sonic model cihaz kullanılarak hesaplanmıştır. Kullanılan Grindo Sonic frekans ölçüm cihazı Şekil 3.8'de gösterilmiştir. Bu cihaz ile elastisite modülü ölçümü ve değerin hesaplanması, numuneler üzerinde oluşturulan sesin frekansının tespit edilmesi ve hesaplama ile geliştirilen eşitlikte numuneler ile ilgili diğer parametrelerin kullanılması ile gerçekleştirilmektedir.



Şekil 3.8: Grindo sonic frekans ölçüm cihazı.

Numune uzunluğuna bağlı olarak değişim gösteren çubukların üzerine koyulacağı destekler arasındaki mesafe Eşitlik 3.4'te verilen formül kullanılarak hesaplanır ve mesafe o değere karşılık gelecek şekilde ayarlanır, numune destekler üzerine yerleştirilir. Çubuk şeklindeki numunelere; küçük salınımlar yapabilen ve ucunda metal bir bilye bulunan bir çubukla hafif vuruşlar yaparak, cihaz üzerindeki ekranda beliren birbirine yakın 10 frekans değerinin ortalaması alınır. Daha sonra bu frekans değerleri, bilgisayarda bir program ile birlikte; çubuğun, boy, kalınlık, genişlik, frekans değerleri girilerek elastik modülü değeri hesaplanır.

$$X_{TB} = L_{TB} - (L_{TB} \times 0{,}244 \times 2) - 3{,}1 \quad (3.4)$$

X_{TB}: Destekler arası mesafe

L_{TB}: Çubuğun uzunluğu

Frekans değeri ölçüldükten sonra Eşitlik 3.5 ile elastik modülü değerleri hesaplanır.

$$E = 0{,}9465\ ((m\ x\ f_2) / b)\ x\ (l^3 / t^3)\ x\ T_1 \quad (3.5)$$

E elastik modulü (GPa), f frekans (Hz), m çubuk kütlesi (gr), l çubuğun uzunluğunu (mm), t çubuğun kalınlığını (mm) ve T_1 ise geometrik faktörü olarak ifade edilir.

3.9.5. Üç Nokta Eğme Testi

Numunelerin eğme mukavemet değerleri, genelde üç nokta eğme testi ile belirlenir. Her bir sinterleme sıcaklığı için 8 adet hazırlanan numunelerin eğme mukavemetleri; Şekil 3.9'da gösterilen 5569 model Instron cihazına bağlı düzenek ile ölçülmüş ve ortalamaları alınmıştır. ASTM C1161-90 standartlarına dayanarak, numunenin üzerine yerleştirileceği desteklerin arasındaki mesafe 50mm olarak belirlenmiştir. Malzemenin uygulandığı orta noktada eğilmeye karşı direnç daha fazla olduğundan elastik şekil değişimine başlaması ilk bu noktada oluşmaktadır. Numunenin kırıldığı andaki maksimum yük, kırılma yükü olarak kabul edilir ve numunenin eğme mukavemeti de bu yük değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. Eğme mukavemet değerlerinin hesaplanmasında kullanılan formül Eşitlik 3.6'da gösterilmektedir.

$$\sigma = (3 \times F \times L) / (2 \times a^2 \times b) \quad (3.6)$$

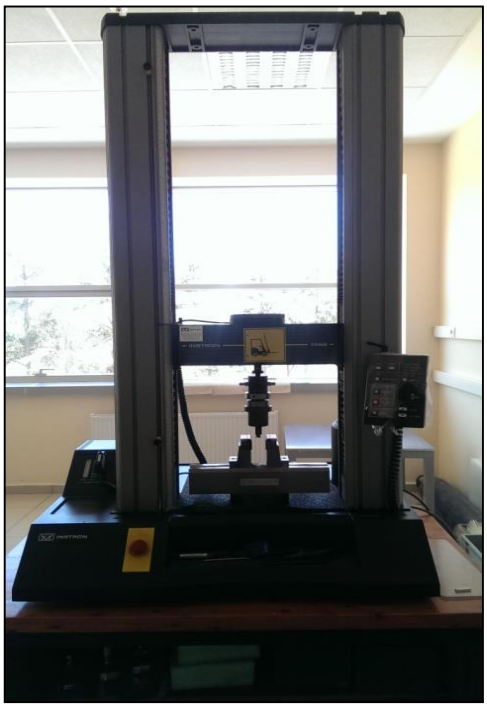
σ: Eğme Mukavemeti (MPa)

F: Uygulanan kuvvet (N)

L: Destekler arası mesafe (mm)

a: Numunenin kalınlığı (mm)

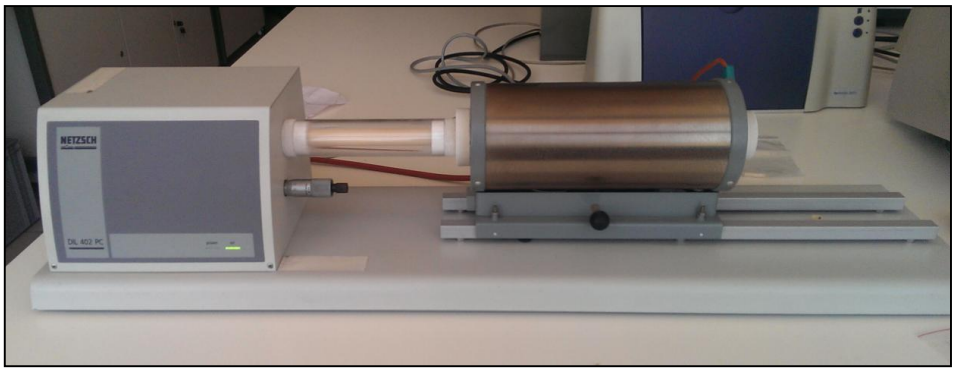
b: Numunenin genişliği (mm)



Şekil 3.9: 5569 Model instron cihazı ve üç nokta eğme düzeneği.

3.9.6. Isıl Genleşme

Isıl genleşme katsayısı; bir malzemenin ısının etkisiyle ne kadar genleştiğinin miktarının belirlenebilmesi için kullanılan katsayıdır. Isıl genleşme; bir malzemenin birim hacminin, birim sıcaklık başına boyutsal değişim miktarı olarak tanımlanabilir. Dışarıdan ısı alan taneciklerin titreşim hızı artar ve böylece tanecikler birbirinden uzaklaşmaya başlar. Bu olaya genleşme adı verilir. Boyca genleşme, yüzeyce genleşme ve hacimce genleşme olmak üzere üç farklı genleşme mevcuttur. Ancak, deneyler sırasında, malzemedeki genleşme davranışının izotropik olduğu varsayılarak, ısı genleşme katsayısı numunenin uzunluğundaki değişim olarak belirlenmiştir. Numunelerin ısıl genleşme miktarını Netzsch dıl 402 marka dilatometre yardımıyla ölçülmüştür ve bu cihaz Şekil 3.10'de gösterilmiştir.



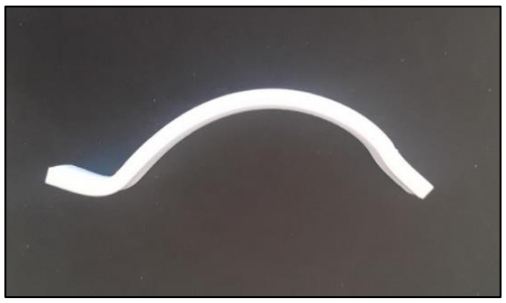
Şekil 3.10: Netzsch dıl 402 ısıl genleşme cihazı.

Ölçüm için daha önce şekillendirme işleminde hazırlanmış olan 8 gramlık dikdörtgen kesitli çubuk numuneler kullanılmıştır. Çubuklar SiC'lü (Silisyum karbür) zımpara kâğıtları yardımıyla kenarları yuvarlanarak 5-6mm arasında bir çapa sahip silindir şekline getirilmişlerdir. Boyları ise deney cihazının şartlarına uyması için 25-26mm arasına indirilmiştir.

Test sonuçlarının minimum hatayla çıkması amacıyla çubuğun her iki ucu da birbirine paralel olacak şekilde zımparalanmıştır. Numunelerin ısıl genleşme davranışı 10°C/dk ısıtma hızıyla oda sıcaklığı ile 800°C arasında belirlenmiştir ve elde edilen grafik üzerinden ısıl genleşme katsayıları 800°C arası için eğrinin eğimi esas alınarak hesaplanmıştır.

3.9.7. Pyroplastik Deformasyon

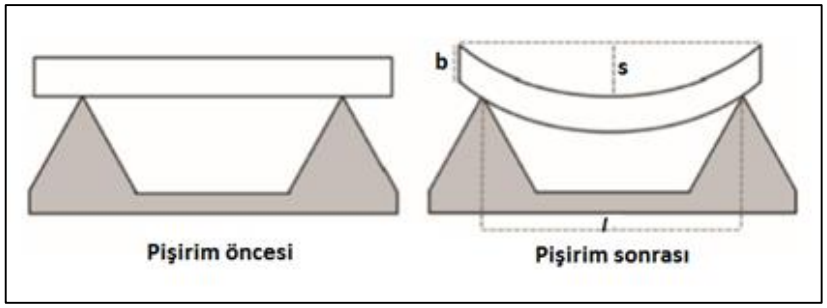
Pyroplastik deformasyon, ısı uygulaması süresince seramik bünyesinde gelişen camsı fazın viskozite değişiminin ve yer çekiminin etkisi ile numunenin kendi ağırlığı altında şekil bütünlüğünü koruyamamasıdır. Bone china ürünlerin üretiminde açığa çıkan pyroplastik deformasyon davranışı sadece bu tür ürünlere has bir davranış olmayıp genelde sinterleme sırasında mikroyapısında önemli miktarda sıvı faz geliştiren seramiklerde gözlemlenen bir durumdur. Şekil 3.11'de pyroplastik deformasyon sonucu şekil değişimine uğramış bone china çubuğu gösterilmiştir.



Şekil 3.11: Bone china numunelerinin sinterlenmesi sırasında açığa çıkan deformasyon.

Yüksek sıcaklıklarda istenmeyen deformasyon değişimlerine karşı elde edilen direnç tamamen malzemenin mikro yapısı ile ilgilidir. Kristal fazlar amorf fazlara karşı pyroplastik deformasyona karşı daha dirençlidir. Bu nedenle amorf faz miktarı minimize edilmelidir. Bu amorf fazların kristalin fazları iyi ıslatmasından dolayı, bu tip tane sınırlarının yüzey enerjisi genellikle kristal/kristal sınırına göre daha düşük olduğu bilinir. Bu yüzden amorf faz miktarı çok küçük olsa bile, tüm mikro yapıda süreklidir. Bu da tanelerin kolayca kaymasına neden olarak pyroplastik deformasyonu ortaya çıkarır.

Pyroplastik deformasyonun boyutu; ısıl işlemi sırasında yerçekimine maruz kalan belirli boyutlara sahip bir numunenin deformasyona olan eğilimini vurgulayan pyroplastiklik miktarı ile belirlenir. Bu çalışmada pyroplastik deformasyon, 120x20x20mm boyutundaki numunelerin iki ucundan refrakter destekleyiciler ile desteklenerek sinterlenmiş ve deney sonunda elde edilen numunede meydana gelen deformasyon Şekil 3.12'de gösterildiği şekilde ölçülerek belirlenmiştir.



Şekil 3.12: Pyroplastik deformasyona uğramış numunede deformasyonun tespiti.

3.9.8. Renk (Beyazlık Derecesi) Analizi

Önceki bölümlerde ifade edildiği üzere bone china seramiğinin beyazlık derecesinin bilinmesi önemlidir. Bu çalışmada farklı kompozisyona sahip karışımlardan üretilen numunelerin değişik sıcaklıklarda sinterlenmeleri sonrasında renk değerlerindeki olası değişimler SP60 Portable Sphere Spectrophotometer marka renk ölçüm cihazıyla tespit edilmiştir. Bu ölçümlerden elde edilen L, a, b değerlerinin tanımları şu şekildedir;

- L: (L = 0 siyah, L = 100 beyaz)
- a: (a < 0 yeşillik, a > 0 kırmızılık)
- b: (b < 0 mavilik, b > 0 sarılık)

3.9.9. Işık Geçirgenliği Analizi

Bone china ürünün ışığı belirli oranda geçirmesi özelliği yarı saydamlık olarak adlandırılır. Işık, iki farklı bölge arasındaki her bir sınırda şiddetini kaybeder ve camsı matris veya gözenekler ya da kristaller arasındaki gibi tüm ara yüzeylerde saçılıma uğrar ve bir absorpsiyon oluşur. Yarı saydamlık bone china ürünlerin önemli bir kalite göstergesidir. Bu çalışmada geliştirilen kompozisyonlardan üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin yarı saydamlık derecesi, ışığı geçirim kabiliyeti (%transmisyon) cinsinden tespit edilmiştir. Bu amaçla Şişecam Bilim Teknoloji ve Ar-Ge merkezinde mevcut olan ve resmi Şekil 3.13'te verilen Perkin Elmer marka ve Lambda 950 model spektrofotometre cihazı kullanılmıştır. Üzerinden ölçüm gerçekleştirilecek tüm sinterlenmiş numunelerin kalınlıkları ölçüm öncesi SiC zımpara kağıtları aşındırılarak 1,5mm'ye düşürülmüştür. Ölçümler 380-780nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 3.13: Perkinelmer lambda 950 marka ışık geçirgenlik cihazı.

3.9.10. X Işınları ile Faz Analizi

Sinterleme sonrasında kemik porseleni bünyelerinin mikroyapısında gelişen kristal fazların analizi için x-ışını kırınım metodu ile gerçekleştirilmiştir. Monokromatik x-ışınları; bilinmeyen malzemelerin düzlemler arası mesafelerini bulmak için kullanılır. X ışınları bakır bir hedefe çarptığı zaman üretilir. X ışını kaynağı tarafından radyasyon etkisine maruz bırakılan numunelerin yapısındaki farklı fazlar karakteristik bir kırınım indis deseni üretirler. Elde edilen kırınım indis desenlerindeki pikler malzemenin ne olduğunun belirlenmesinde kullanılır. Kristaller tarafından yansıtılan x-ışını kırınımları Eşitlik 3.7'de verilen Bragg yasası gereğince çözümlenebilirler.

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.7}$$

d = kristal düzlemler arası mesafe

λ = X-ışınları dalga boyu

n = yansıma derecesi

θ = kırınım açısı

Uygulanan her bir sinterleme sıcaklığı için bir numune havanda toz haline getirilerek (100µm olacak şekilde) Rigaku D-max marka ve 2200 serisi cihazında x-ışınları ile analiz edilmiştir. Analiz boyunca Cu-Kα radyasyonu kullanılan tüpün voltajı 40 kV ve akımı 40 mA olarak ayarlanmıştır. Kullanılan numuneler; 2°/dk tarama hızında ve 0,1 tarama kademesinde 10-70° arasında taramaya tabi tutulmuştur. Kullanılan Rigaku D-max 2200 marka cihaz Şekil 3.14'de gösterilmiştir.

Şekil 3.14: a) Rigaku D-max 2200 serisi difraktometre, b) XRD cihazı.

3.9.11. SEM Analizi İçin Numune Hazırlanması

Sinterleme sonrası numunelerin mikroyapılarında oluşan fazların tiplerini, şekillerini, miktarını, mikroyapıdaki dağılımını ve gözenek yapısını (dağılımı, miktarı) incelemek için taramalı elektron mikroskobunda analiz yapılmıştır.

Sinterlenmiş numunelerin mikroyapı analizi için önce numunelerin yüzeylerinin hazırlanması gerekir. Bu işlem için belirlenen numuneler; üç nokta eğme testinde kırılan numunelerden seçilmişlerdir ve reçine-sertleştirici kalıbına alma işleminde, kalıba sığmaları için kırılan çubukların boyları hassas testerede uygun biçimde kısaltılmıştır. Numuneler kalıp içerisine yerleştirildikten sonra kalıba almak için polyester ve sertleştiriciden meydana gelen bir karışım hazırlanmıştır. 12gr polyester ve 1,5gr sertleştirici kullanılmıştır. Kalıp malzemeleri homojen bir şekilde karıştırıldıktan sonra kalıba dökülmüştür. Sertleşmesi için 24 saat süre ile bekletilmiş ve akabinde kalıbın şeklini alan numuneler kalıptan çıkarılmıştır. Daha sonra numunelerin yüzeyi mikroyapı analizi için uygun hale getirilmesi amacıyla zımparalama ve parlatma işlemlerine tabi tutulmuştur. Numuneler Şekil 3.15'te gösterilen Struers Labopol-5 marka zımpara parlatma cihazı ile zımparalanmıştır.

Şekil 3.15: Struers labopol-5 marka zımpara parlatma cihazı.

80 numaralı kaba zımpara ile başlayıp sırasıyla, 120, 240, 400, 500, 600, 800, 1000 ve 1200 numaralı zımpara ile zımparalanmıştır. Kaba zımparadan ince zımparaya doğru gidildikçe zımpara kâğıtları üzerinde bulunan SiC tanelerinin boyutları gittikçe küçülmektedir. Kaba zımpara ile oluşturulmuş olan daha derin çizikleri ortadan kaldırmak için kademeli olarak daha ince zımparalar kullanılmıştır. Bu nedenle her zımpara değiştirdiğinde 90 dereceli açı ile numune yönü değiştirilir. Numunelerdeki çiziklerden kurtulduğunun anlaşılması için her bir zımpara aşamasından sonra numune yüzeyi, basınçlı hava ile kurutulduktan sonra Şekil 3.16'da gösterilen Olympus marka optik mikroskop yardımıyla incelenmiştir.

Şekil 3.16: Olympus GX51 marka optik mikroskop.

Numune zımparalama işlemi sonunda eğer yüzeyin yeteri kadar düzgün olduğu ve çiziklerinden giderildiği sonucuna varılırsa numunelere parlatma işlemi uygulanır. Bu aşamada parlatma için parlatma çuhası, elmas tozu içeren solüsyon ve çuha üzerinde homojen temasın sağlanabilmesi ve ısınmanın önlenmesi amacıyla yağlı organik bir sıvı kullanılır. Çuha zımpara makinesine yerleştirildikten sonra üzerine elmas tozlu solüsyon ve sıvı ilave edilir ve sonra numunelere parlatma işlemi uygulanır. Çuhada kuruma gözlemlendikçe yağlı sıvı karışımı ilave edilir. Yeterli süre boyunca parlatma işlemi yapıldıktan sonra numunelerin yüzeyi etanol yardımıyla temizlenir ve basınçlı hava ile kurutulma işlemi gerçekleştirilir. Son olarak numune yüzeyinde gözenek dağılımı ve mikroyapı da bulunan kristal fazları görebilmek için numune yüzeyinin bir bölümüne dağlama işlemi uygulanır. Bu amaçla, her bir numunenin yarısı bantlanır ve dağlama reaktifinden etkilenmesi önlenmiş olur. Numunenin yapısına uygun olan %3 HF asit içeren sulu çözelti hazırlandıktan sonra numuneler asitli sulu çözeltinin içerisine yerleştirilir ve yeterli süre bekletilir. Daha sonrasında numuneler asitli çözeltiden çıkartılıp saf su içerisinde bir süre bekletilir ve akan su ile de temizlendikten sonra yüzeydeki bantlar çıkartılır. Yüzeydeki bant kalıntılarını gidermek için de numune ultrasonik titreşimli banyoda alkol içinde yıkanır.

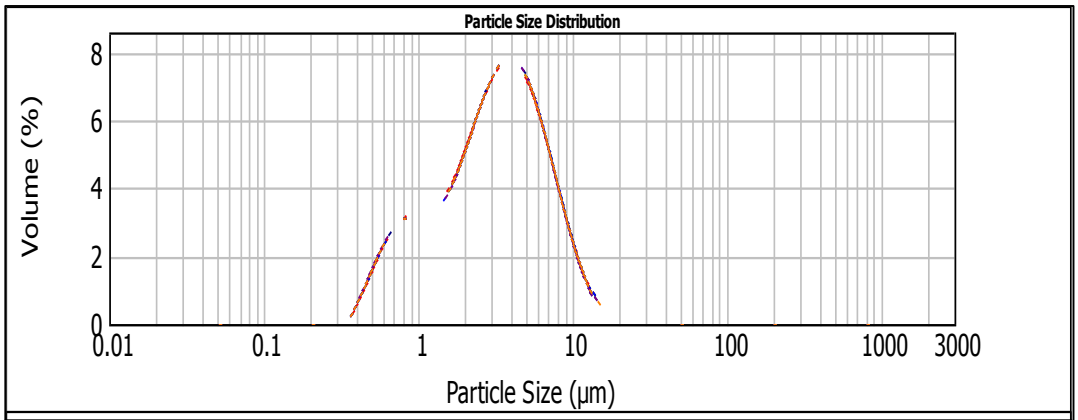
SEM analizi yapılarak numunelerin gözenek, kristallerin boyut ve şekillerinin karakterize edilmesinden sonra numunelere EDS dedektörü ile elementel analiz ve haritalama işlemi yapılmıştır.

4. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde, temelde cornish kayacını temsil eder şekilde feldispat karışımların bir girdi hammaddesi olarak kullanımı ile hazırlanan üç farklı bone china bünyesi üzerinde, önceki bölümde detaylarıyla açıklanan karakterizasyon metotları kullanılarak yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlar arasında ilişki kurulmasına dair yorumlara yer verilecektir.

4.1. Tane Boyut Analizi

Hazırlanan üç farklı bone china seramik bünyesinin 24 saat süreyle sulu öğütme/karıştırma işlemini takiben gerçekleştirilen tane boyut analiz dağılımı sonuçları birbirine benzer sonuçlar vermiştir. Bone china seramik bünyelerinin ortalama tane boyut değerlerinin içerdikleri feldispat miktarlarıyla pek değişmediği gözlemlenmiş olup, %20 feldispat içerikli kompozisyona ait tane boyut dağılım grafiği Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



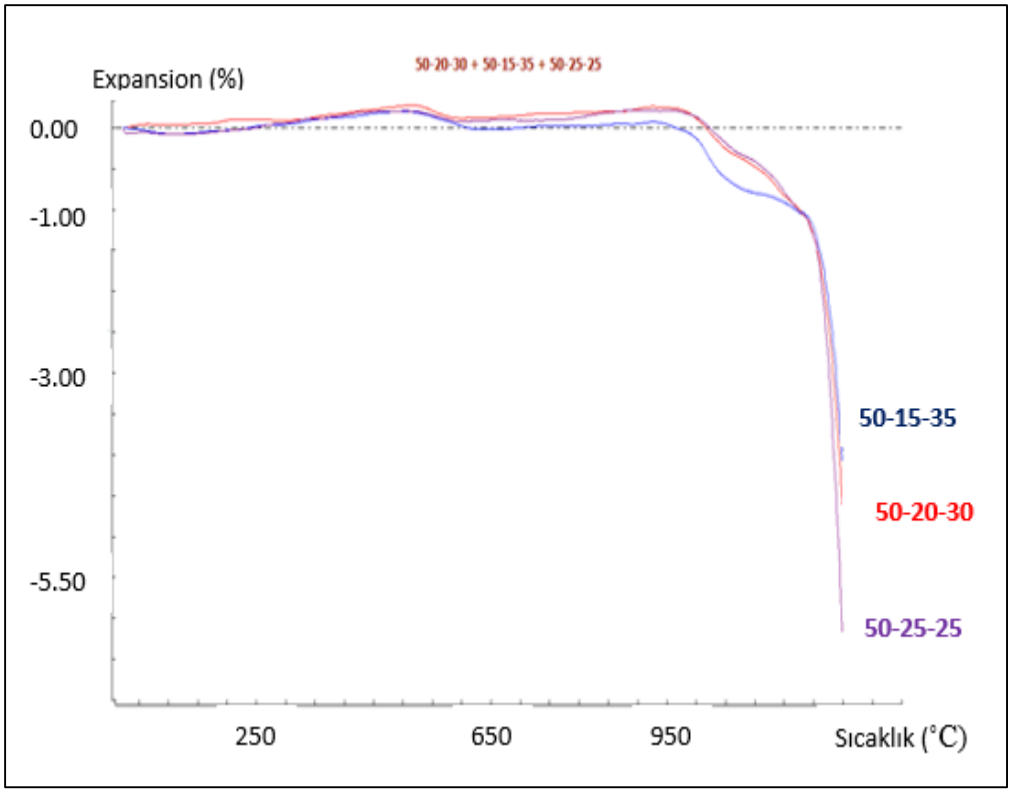
Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %	Size (µm)	Volume In %
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	2.99	11.482	1.17	120.226	0.00	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	3.16	13.183	0.65	138.038	0.00	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	3.49	15.136	0.32	158.489	0.00	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	4.01	17.378	0.11	181.970	0.00	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	4.66	19.953	0.04	208.930	0.00	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	5.37	22.909	0.01	239.883	0.00	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	6.06	26.303	0.00	275.423	0.00	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	6.62	30.200	0.01	316.228	0.00	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.07	3.311	6.96	34.674	0.00	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.43	3.802	7.02	39.811	0.00	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.95	4.365	6.78	45.709	0.00	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	1.52	5.012	6.26	52.481	0.00	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	2.06	5.754	5.50	60.256	0.00	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	2.47	6.607	4.61	69.183	0.00	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	2.73	7.586	3.64	79.433	0.00	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	2.86	8.710	2.71	91.201	0.00	954.993	0.00	10000.000	
0.091	0.00	0.955	2.92	10.000	1.86	104.713	0.00	1096.478	0.00		
0.105		1.096		11.482		120.226		1258.925			

Şekil 4.1: %20 Feldispat ilaveli bone china seramik bünyesinin tane boyut analizi.

Öğütülen karışımların ortalama tane boyutu 3µm civarındadır ve öğütülen tanelerin ikili (bimodal) dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir. Karışımdaki taneleri ince ve kaba olarak iki bölüme ayırmak mümkündür. İnce bölümü oluşturan taneler ortalama 0,7µm'da öbekleşirken kaba bölümü oluşturan taneler de 4µm civarında öbeklenmiştir. İnce ve kaba taneler arasındaki oran maalesef ideal tanecik paketlenmesi olan 1/10 değerini sağlayamamıştır. Bu değer ince tane boyutunun kaba tane boyutuna oranı olarak hesaplanır. Bu durum sinterleme sırasında yapı içindeki gözeneklerin giderilmesi hususunda olumsuzlukların nedeni olabilir.

4.2. Optik Dilatometre

Hazırlanan kompozisyonlardan elde edilen optik dilatometre grafikleri topluca Şekil 4.2'de verilmiştir. Şekilden de görüleceği üzere her üç kompozisyonda benzer grafik davranışı sergilemiştir. Sıcaklığın artması ile beraber özellikle 250˚C'den itibaren numunelerde bir genleşme gözlenmektedir. Bu genleşme davranışı 650˚C'ye kadar devam etmektedir. Bu davranışın nedeni; numunenin gözenek yapısında mevcut olan fiziksel ve tozların kristal yapısındaki kimyasal bağlı suyun yapıyı terk ederken oluşturduğu bir etkidir. Sıcaklığın 950˚C'ye kadar yükseltilmesinde herhangi bir büzülme veya genleşme davranışı gözlenmezken sıcaklığın 950˚C'yi aşmasıyla beraber hızlı şekilde gelişen bir büzülme davranışı tespit edilmiştir. Bu davranış büyük olasılıkla yapıda mevcut olan alkalilerin camsı fazı oluşturmasına bağlı olarak yoğunluk kazanımının aktive olması nedeniyledir. Bu grafiklerden değişen oranlarda cornish kayacı içeren bünyeler için optimum sinterleme sıcaklıklarının 1100˚C ile 1150˚C arasında değiştiği bulunmuştur.



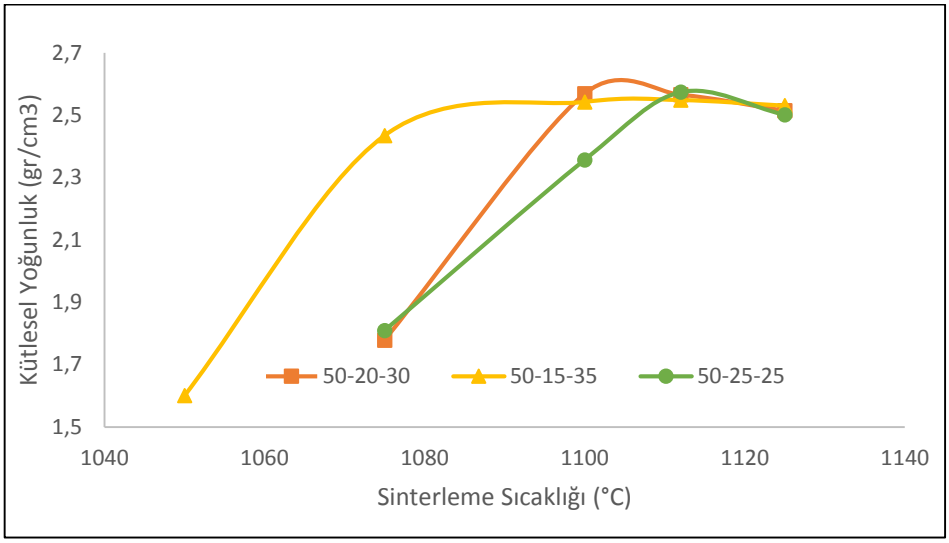
Şekil 4.2: Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin optik dilatometre değerleri.

4.3. Yoğunluk Kazanımı

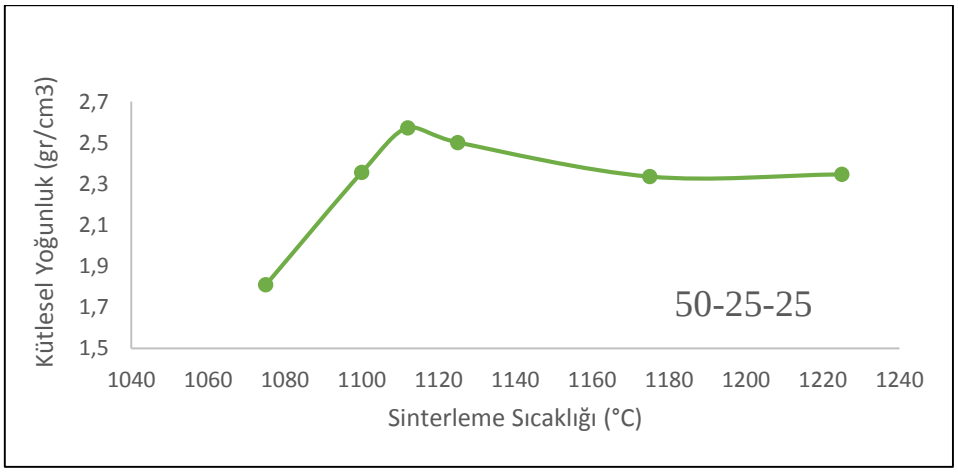
Farklı hammadde oranlarında hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı yoğunluk kazanımı; bu bünyelerden üretilen pelet şeklindeki numunelerin farklı sinterleme sıcaklıklarında ulaştıkları kütlesel yoğunluk değerlerinin ölçülmesi ile belirlenmiştir. Üç adet pelet numuneden elde edilen kütlesel yoğunluk değerlerinin ortalamalarının alınması ve sinterleme sıcaklığına bağlı olarak grafik haline getirilmesi ile elde edilen bünyelerin yoğunluk kazanımı davranışı Şekil 4.3'te verilmiştir. Bünyelerin yoğunluk kazanımı; sinterleme sıcaklığının artmasıyla, özellikle düşük sıcaklıklarda, hızla yükselirken daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında sabit bir değere ulaşmış tavrı sergilemiştir. Tipik olarak elde edilen maksimum yoğunluk değeri 2,5 gr/cm^3 civarındadır. Yoğunluk kazanım grafiklerin özellikle yüksek sıcaklık bölgeleri incelendiğinde 50-20-30 ve 50-15-35 kodlu iki kompozisyonun yoğunluk değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmez iken 50-25-25 kodlu kompozisyonun yoğunluk değerinde ani bir düşüş ve devamında tekrar toparlanma söz konusudur. 50-25-25 kodlu kompozisyondaki bu davranışın detaylı incelenmesi için daha yüksek sıcaklıklarda da sinterleme çalışması gerçekleştirilmiştir ve bu çalışmadan elde edilen verilerle oluşturulan yoğunluk kazanım grafiği Şekil 4.4'te sergilenmektedir. Bu şekilden de görüleceği üzere yoğunluk değerinin maksimum değere ulaştıktan sonra aniden düşmesi davranışı daha yüksek sinterleme sıcaklıklarında gözlenmemiştir. Sıcaklığın yükselmesiyle bir miktar yoğunluk kazanımında bir azalma vardır. Ancak, bu azalma çok yüksek değerlerde değildir. Sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle birlikte yoğunluk değerlerinde azalma davranışı porselen ürünlerde karşılaşılan tipik bir durumdur. Bu durum; numune içinde oluşan gazların açık gözeneklerin tamamıyla kapanması öncesinde yapıdan uzaklaştırılamaması ve bu gazların yüksek sıcaklıklarda basıncının artması ve viskozitesi düşen camsı faz nedeniyle sinterlenen ürünün hacminde bir artmaya neden olması ve bloating olarak adlandırılan olayın neticesidir. Dolayısıyla, 50-25-25 kodlu kompozisyonun 1112°C'de sergilediği tavrın; peletlerin preslenmesi sırasında farklı basınç uygulanması gibi nedenlerle numunede farklı bir ham yoğunluk veya tanecik paketlenmesi gibi nedenlerle oluşabilecek deneysel hata neticesiyle oluştuğu düşünülmüştür.

Şekil 4.3'te verilen kompozisyona bağlı yoğunluk kazanım grafikleri incelendiğinde feldispat karışım miktarının %25'ten %20'ye düşürülmesi sinterleme

davranışı üzerinde çok fazla bir etki yapmaz iken feldispat karışım miktarının %15'e düşürülmesi maksimum yoğunluk değerinin elde edildiği sinterleme sıcaklığını yaklaşık 25°C düşürmüştür. Yani; %20 ve %25 feldispat ilaveli bünyeler için en ideal sinterleme sıcaklığı 1100°C olarak belirlenirken %15 feldispat ilaveli bünye için ise 1075°C olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.3: Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk kazanım davranışı.



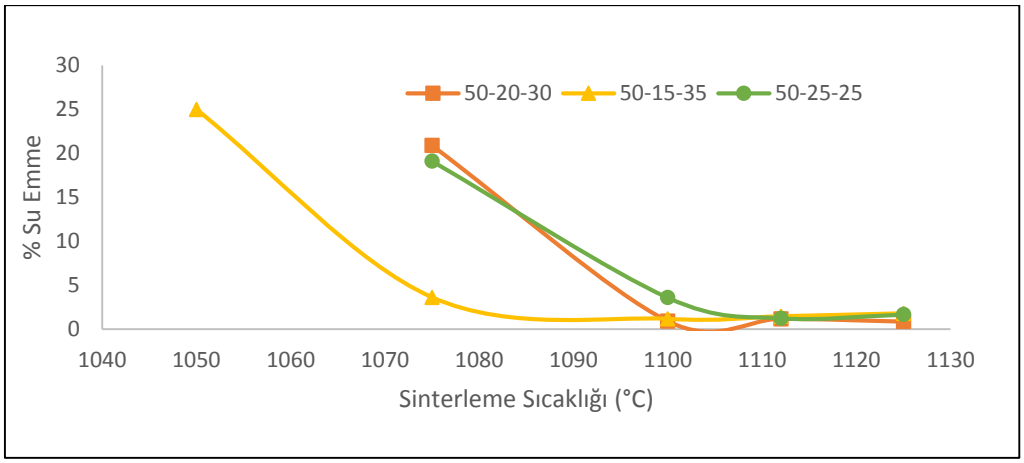
Şekil 4.4: Ağırlıkça %25 feldispat karışımına sahip bünyenin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak yoğunluk kazanım davranışı.

Aslında, cornish kayacı yerine feldispat karışımının kullanımı tek başına bone china seramiğinin sinterleme sıcaklığı üzerinde önemli bir düşüş etkisi oluşturmuştur. Normalde klasik bone china bünyesi maksimum yoğunluğu elde edecek şekilde 1225°C-1250°C arasında sinterlenir. Bu çalışma göstermiştir ki; feldispat karışımları

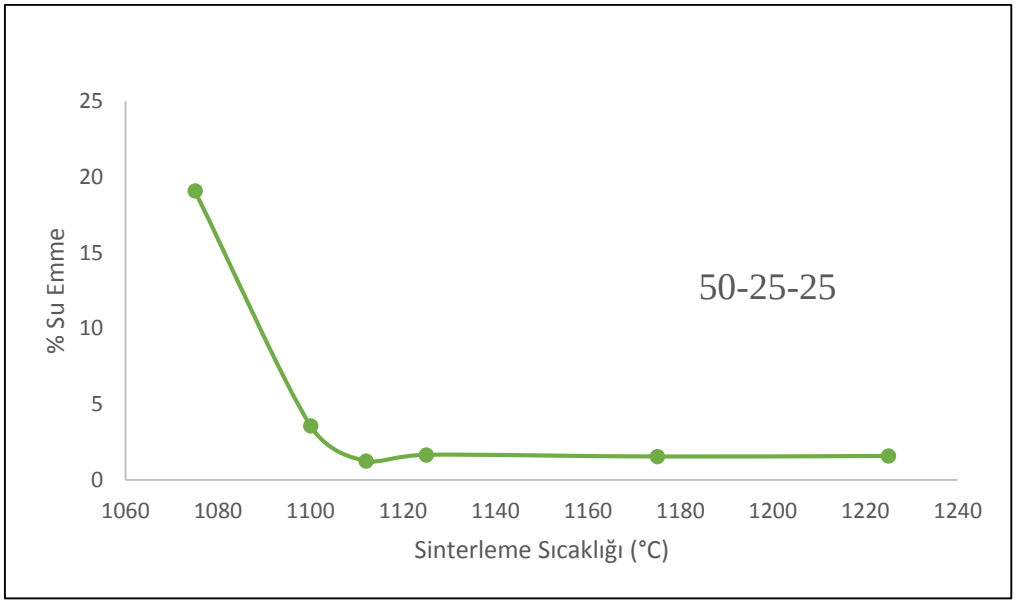
ile oluşturulan bone china bünyeleri klasik bone chinanın sinterleme sıcaklığına göre 125°C daha düşük sıcaklıklarda maksimum yoğunluğu elde edecek şekilde sinterlenebilmektedir [3].

4.4. Su Emme Testi

Pelet şeklindeki numunelere su emme testi uygulanmıştır. Su emme sonuçları malzemenin ne kadar miktarda açık gözenek miktarına sahip olduğunu gösterir. Ayrıca, su emme değerinin sıfır olduğu sıcaklık derecesinde o seramik bünyesinde önemli oranda vitrifikasyonun gerçekleştiği anlamı da taşır. Üç farklı kompozisyonda üretilen ve değişik sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin sergilediği su emme değerleri grafikler halinde Şekil 4.5'te görülmektedir. Ayrıca, %25 feldispat karışımı içeren kompozisyona ait bireysel su emme grafiği de Şekil 4.6'da verilmiştir. Su emme grafikleri; tersi yönü yani; sıcaklığa bağlı olarak azalma eğilimi gösterse de genel manada yoğunluk kazanım eğrilerinin sergilediği davranışa benzer bir durum sergilemiştir. Her üç kompozisyon için de sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte su emme değerleri hızlıca minimum değere ulaşmaktadır. Daha sonra sinterleme sıcaklığının bir miktar yükselmesi ile su emme değeri artış göstermiş olsa da artan sıcaklık ile su emme değeri minimum düzeyde sabitlenmiş durumdadır. Bünyenin feldispat karışım içeriği %25'ten %20 düzeyine düşürüldüğünde su emmenin sıcaklığa bağlı değişiminde çok farklı bir davranış gözlenmezken, feldispat karışım içeriği %15 seviyesinde tutulduğunda minumum su emme değerine ulaşımın sinterleme sıcaklığı diğer bünyelere göre yaklaşık 25°C azalma göstermiştir. Bu durum görece düşük feldispat içeriğinde vitrifikasyonun daha düşük sinterleme sıcaklığında gerçekleştiğine işaret eder.



Şekil 4.5: Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % su emme davranışı.

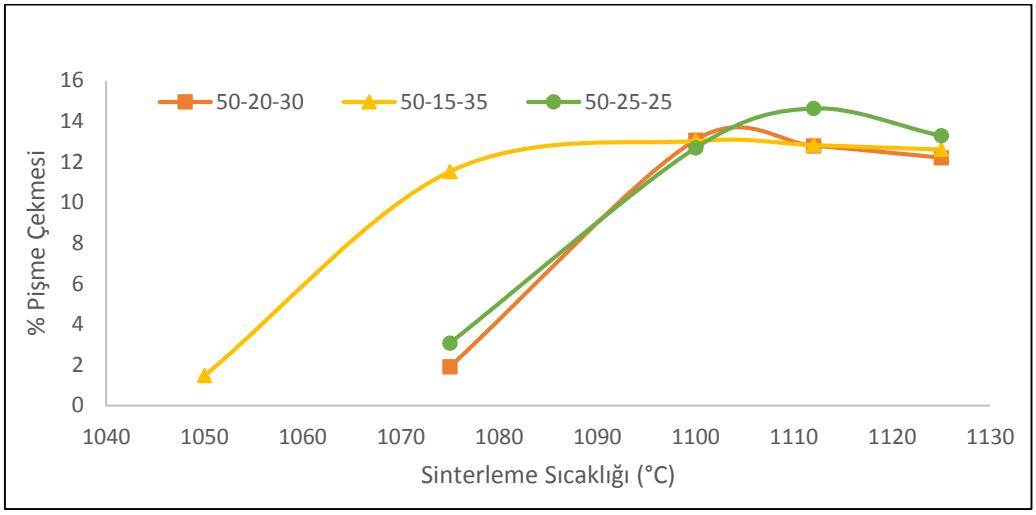


Şekil 4.6: Ağırlıkça %25 feldispat karışımına sahip bünyenin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak su emme davranışı.

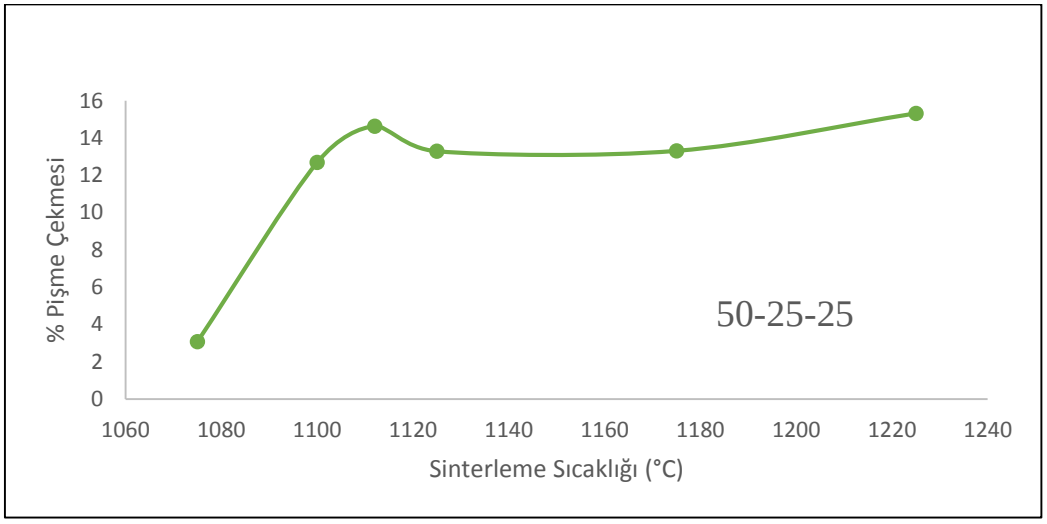
4.5. Pişme Küçülmesi

Pişme çekmesi, sinterleme öncesi şekillendirilen numunelerdei oluşturan ve farklı boyut dağılımlarına sahip taneciklerin uygulanan basınç altında oluşturduğu paketlenme oranına ve kompozisyonda kullanılan hammaddelerin içeriklerine bağlı olarak sinterleme sırasında meydana gelen reaksiyonlar neticesinde uğradıkları ağırlık kayıplarına ve vitrifikasyon derecesine de bağlı olarak değişen sıcaklıklarda farklı oranda meydana gelebilir. Sinterleme sırasında silindirik pelet şekilli numunelerin

çaplarında meydana gelen küçülme miktarı, numunelerin sinterleme öncesi ve sinterleme sonrası çaplarının ölçülmesiyle hesaplanmıştır. Buna bağlı olarak da oluşturulan % pişme çekme grafikleri Şekil 4.7'de gösterilmektedir. Ayrıca, %25 feldispat karışımı içeren kompozisyona ait bireysel % pişme çekme grafiği de Şekil 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.7: Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % pişme çekmesi davranışı.



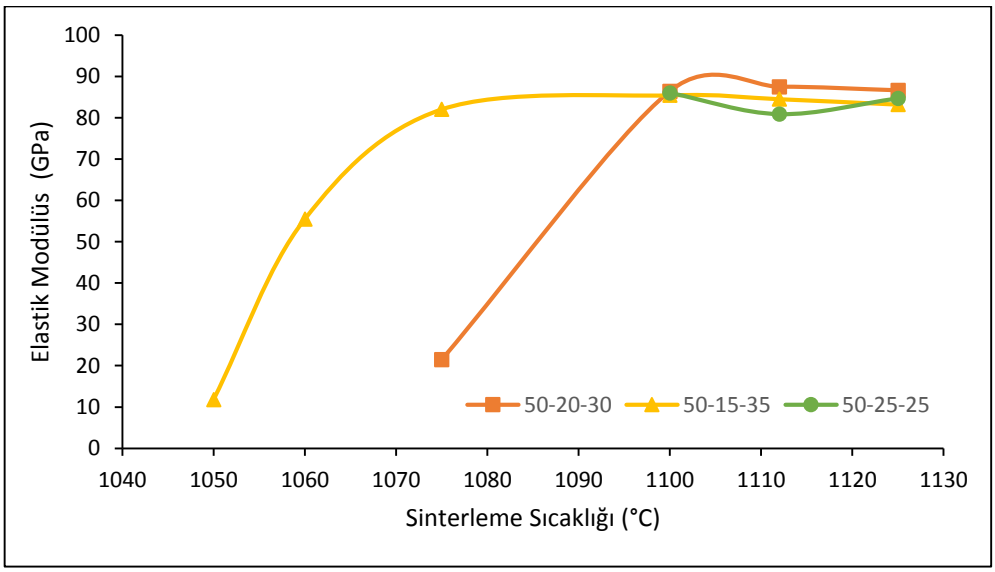
Şekil 4.8: Ağırlıkça %25 feldispat karışımına sahip bünyenin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak pişme çekmesi davranışı.

Sinterlenen numunelerin pişme çekme davranışı da yoğunluk kazanım grafiğine benzerdir. Yani; sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber pişme çekmesi hızla artmakta maksimum değere ulaşmakta ve bu değerde yaklaşık olarak sabit

kalmaktadır. %15 feldispat karışım ilaveli bünyenin pişme çekmesi değeri sinterleme sıcaklığının artmasıyla beraber artmakta ve 1075°C de maksimum değere ulaşırken %20 ve 25 feldispat karışım ilaveli bünyelerin maksimum pişme çekmesine ulaştığı sinterleme sıcaklığı 1100°C olmuştur. Bünyelere ait pişme çekmesi değerleri birbirine benzerdir ve yaklaşık olarak %14 düzeyindedir. Bu durum her üç bünyenin de benzer tane boyut dağılımına ve tanecik paketlenmesi yoğunluğuna sahip olduğuna işaret eder. %14 pişme çekmesi değeri endüstriyel üretimlerde karşılaşılan değerlerden bir miktar yüksektir. Ancak, kontrollü olarak gerçekleştirilecek bir öğütme işlemi ile bu değer uygun şekilde optimize edilebilir.

4.6. Elastik Modül Sonuçları

Üç farklı kompozisyonda hazırlanan bünyelerden üretilen dikdörtgen kesitli ve çubuk şekilli farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numuneler üzerinden oda sıcaklığında ölçülerek elde edilen değerlerin sergiledikleri elastik modülüs değişim grafikleri Şekil 4.9'da gösterilmiştir.



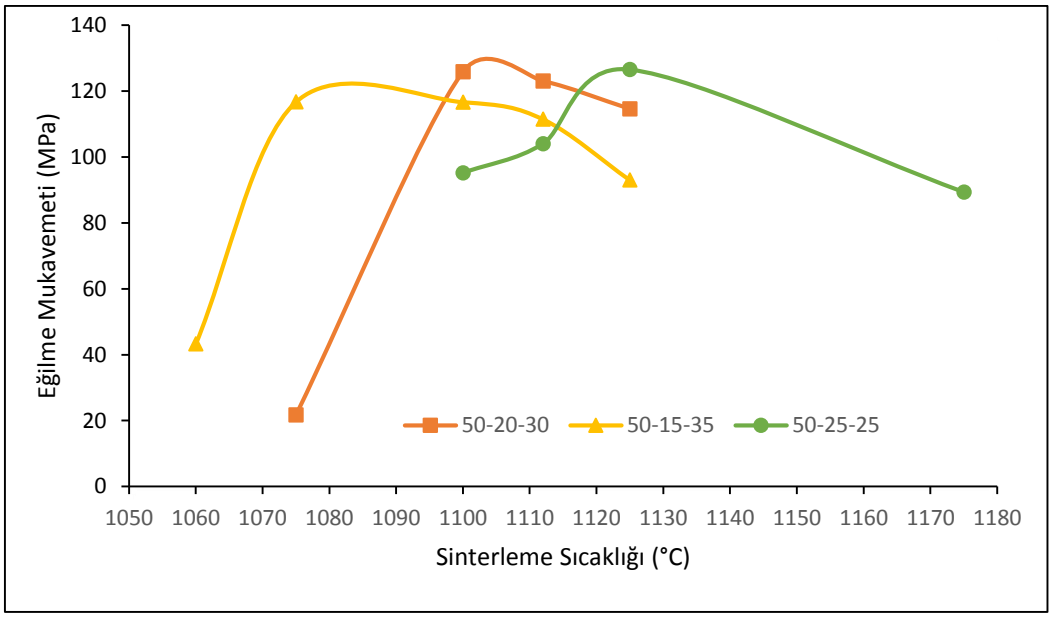
Şekil 4.9: Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak % elastik modülüs davranışı.

Elastik modül grafikleri yoğunluk kazanım grafiklerine paralellik göstermiştir. Sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte elastik modül değerleri artmakta ve maksimum bir değere ulaşmaktadır. %20 ve 25 feldispat karışım ilaveli bünyelerden

üretilen numunelerden 1100°C'de sinterlenmeleri sonrasında 86GPa maksimum elastik modül değeri ölçülmüştür ve daha yüksek sinterleme sıcaklıklarına gidildiğinde bu değerde çok az bir düşüş gözlenmiştir. %15 feldispat karışım ilaveli kompozisyondan 85 GPa olarak ölçülen maksimum elastik modül değeri 1075°C'de sinterlenen numunelerden elde edilmiştir.

4.7. Üç Nokta Eğme Testi Sonuçları

Çubuk şekilli sinterlenmiş numuneler üzerinden elastik modül gibi tahribatsız deneyler gerçekleştirildikten sonra mukavemetlerinin ölçülebilmesi için üç nokta eğme testi uygulanmıştır. Böylece numunelerin üzerine kırılmadan önce ne kadar yük uygulanabileceği belirlenmiştir. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen çubuk numunelerinden elde edilen mukavemet değerlerinin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak değişim grafikleri Şekil 4.10'da gösterilmektedir.



Şekil 4.10: Farklı feldispat karışım içeriklerinde hazırlanan bünyelerin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak eğme mukavemet davranışı.

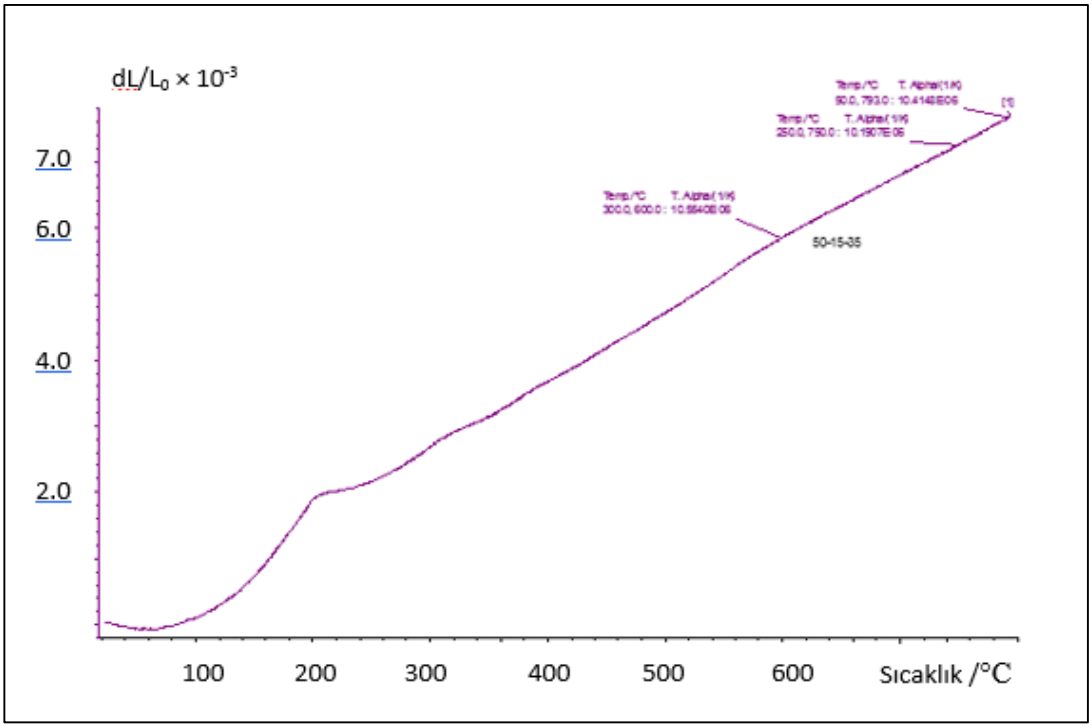
Eğme mukavemeti ölçüm çubuklarından elde edilen sonuçlara göre alkali ilavesinin etkisi çok net şekilde görülmektedir. Sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak eğilme mukavemet değerlerinde artış gözlemlenmiştir ve maksimum değere ulaştıktan sonra sıcaklığın arttırılmasına bağlı olarak belirgin bir azalma

görülmektedir. Sinterleme sırasında yapıda oluşan gazlar açık gözeneklerin kapanması nedeniyle yapıdan tamamıyla giderilemediğinden kalıntı gözenekler oluştururlar. Bu gözenekler içinde hapsolmuş gazların basıncı sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle birlikte artar. Aynı zamanda, sinterleme sıcaklığının yükselmesiyle beraber yapıda oluşan camsı fazın viskozitesi de düşer ve özellikle küçük boyutlu gözenekler içinde hapsolmuş basıncı yükselen gazlar gaz basıncının görece düşük olduğu daha büyük gözeneklere doğru hareket ederler. Bu durum yapıdaki gözeneklerin boyutunun artmasına ve dolayısıyla yük taşıma kapasitesi olmayan boşluk hacminin yükselmesine ve ürünün mukavemetinin düşmesine neden olur. Yüksek sinterleme sıcaklıklarında mukavemetin düşmesinin nedeni gözenek şişmesi (bloating) olarak adlandırılan olaydır. Maksimum mukavemetin elde edildiği sıcaklıklar, feldispat karışımının miktarının artmasıyla daha yüksek sıcaklıklara yükselmiştir. Maksimum mukavemet her üç kompozisyon içinde 120 ile 140 MPa arasındadır. Maksimum mukavemet değeri kompozisyona bağlı olarak çok fazla değişmemekte ancak bu mukavemetlere ulaşım sıcaklıkları değişmektedir. Feldispat miktarı arttıkça maksimum mukavemete ulaşım sıcaklığı da artmaktadır. Bu değerler sırasıyla %15 feldispat karışım ilaveli kompozisyon için maksimum mukavemet değeri 1075°C de 116,7 MPa, %20 feldispat karışım ilaveli kompozisyon için maksimum mukavemet değeri 1100°C de 125,8 MPa, %25 feldispat ilaveli kompozisyon için maksimum mukavemet değeri 1125°C de 126,5 MPa olarak ölçülmüştür. Bu maksimum değerler literatürde verilen bone china seramik bünyelerin mukavemet değerlerinden yaklaşık olarak %25 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir [3].

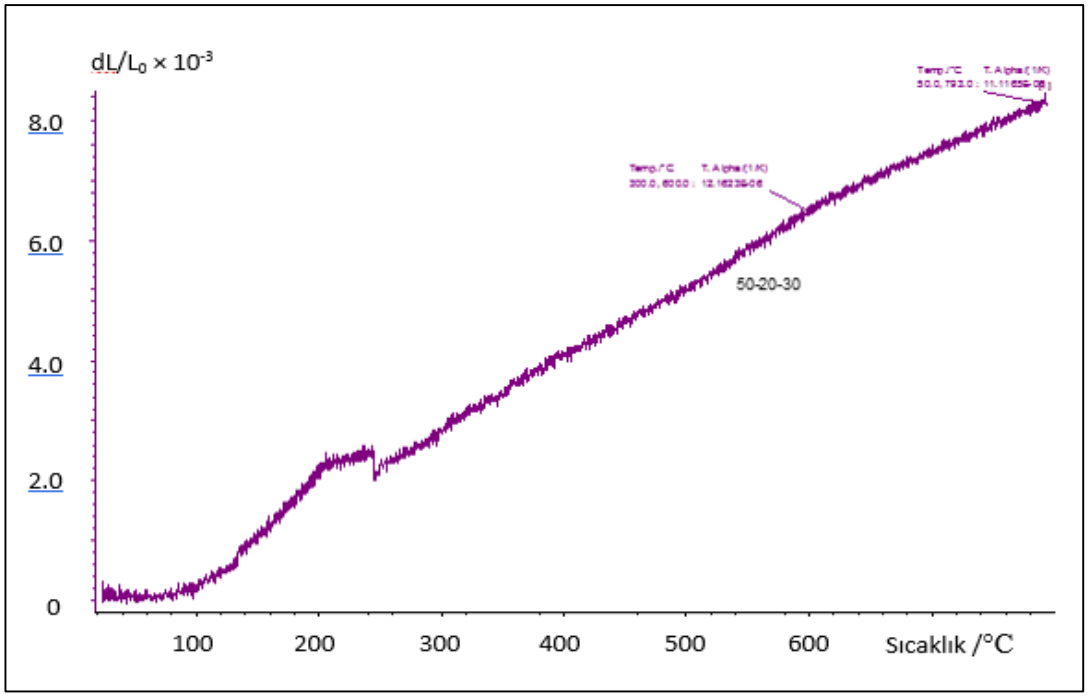
4.8. Isıl Genleşme Katsayısı Sonuçları

Farklı bünyelerden üretilen ve maksimum yoğunluğun elde edildiği sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin; mekanik ve fiziksel özelliklerinin karakterizasyonunun dışında aynı zamanda sıcaklığa bağlı olarak nasıl bir genleşme davranışı göstereceğinin anlaşılması için oda sıcaklığı ile 800°C arasında ısıl genleşme analizi uygulanmıştır. Her bir bünye için elde edilmiş genleşme grafikleri Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmiştir. Analiz sonucunda elde edilen genleşme eğrileri üzerinden her bir kompozisyon için belirli sıcaklık aralıkları için hesaplanmış ısıl genleşme katsayısı değerleri de Tablo 4.1'de listelenmiştir. Isıl genleşme katsayısı

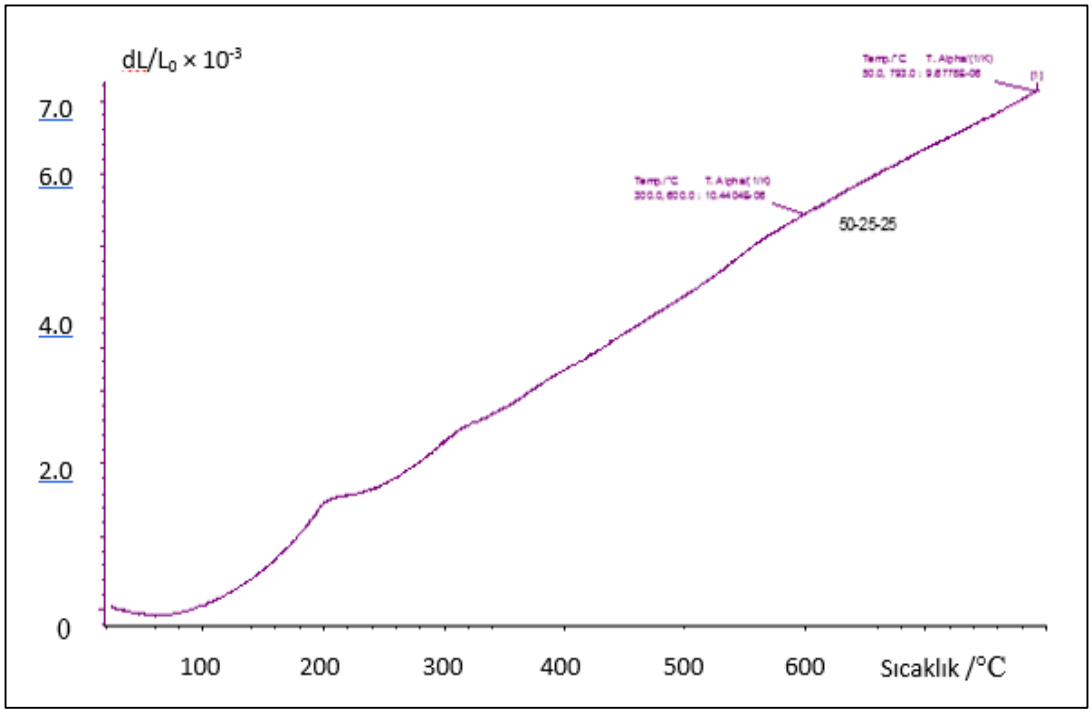
değerleri; her bir bünye için Şekil 4.11, 4.12 ve 4.13'te verilen sıcaklığa bağlı uzama eğrilerinin belirlenen sıcaklık aralıklarında eğimlerinin alınması ($(\Delta L/L_o)/\Delta T$) ile hesaplanmıştır.



Şekil 4.11: %15 Feldispat ilaveli kompozisyonun ısıl genleşme grafiği.



Şekil 4.12: %20 Feldispat ilaveli kompozisyonun ısıl genleşme grafiği.



Şekil 4.13: %25 Feldispat ilaveli kompozisyonun ısıl genleşme grafiği.

Tablo 4.1: Hesaplanan ısıl genleşme değerleri.

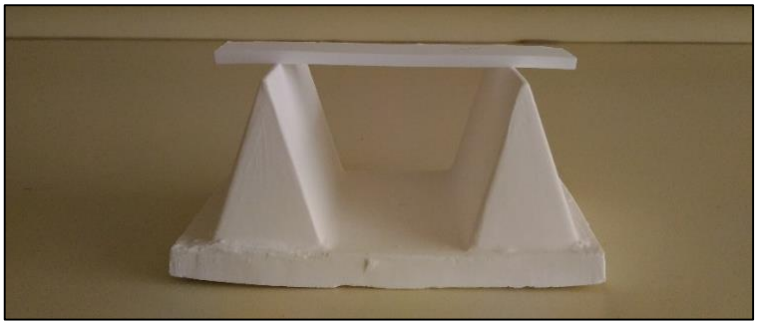
	Hesaplanan TEC Değerleri ($\times 10^{-6}$/°C)	
Kompozisyon Kodu	300-600˚C	50-793˚C
50-15-35	10,55	10,41
50-20-30	12,16	11,11
50-25-25	10,44	9,67

4.9. Pyroplastik Deformasyon Sonuçları

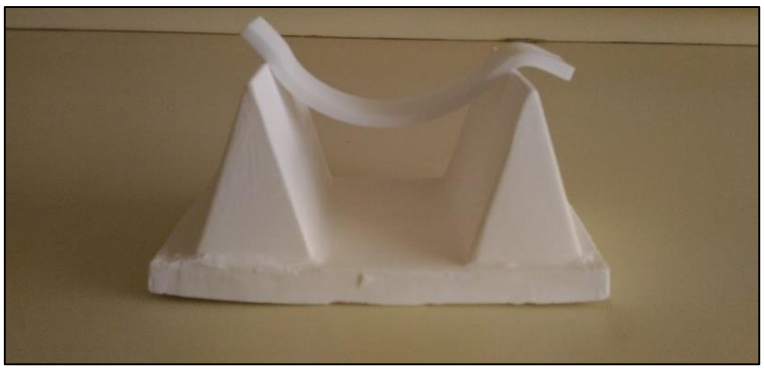
Sinterleme işlemi öncesi pyroplastik deformasyona uğramamış ve sonrası pyroplastik deformasyona uğramış tipik bir numunenin görünümü sırasıyla Şekil 4.14 ve 4.15'te verilmiştir. Pyroplastik deformasyona uğramış bir numunenin deformasyon miktarının ölçülmesi için, pişim sırasında uçlarından desteklenmek üzere kullanılan tuğlanın desteklenmeyen kısmının uzunluğunda (D mesafesi) bir çelik plaka hazırlanmıştır. Bu plaka ölçüm sırasında numunenin desteklendiği mesafeler üzerine yerleştirilmiş ve çubuk ile eğilmenin oluştuğu en dip nokta arasındaki mesafe kumpas

yardımı ile mm cinsinden ölçülmüştür. Ölçülen deformasyon değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Ölçülen deformasyon miktarlarına göre sinterleme sıcaklığı artmasıyla birlikte deformasyon miktarları değerleri arttığı görülmüştür. Ayrıca kompozisyondaki korniş kayacı yerine kullanılan feldispat miktarlarının artmasıyla deformasyon değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Bunun nedeninin feldispat miktarının artmasına rağmen, umulanın tersine, bünyedeki camsı fazın viskozitesinin çok düşmemesi nedeniyle oluştuğu düşünülmektedir.



Şekil 4.14: Sinterleme öncesi deformasyon mekanizması.



Şekil 4.15: Sinterleme sonrası deformasyon mekanizması.

Tablo 4.2: Hesaplanan deformasyon miktarları.

	Deformasyon Miktarları (mm)			
Sinterleme Sıcaklığı (˚C)	1125˚C	1112˚C	1100˚C	1088˚C
50-15-35	18,02	12,62	10,80	9,45
50-20-30	16,43	13,08	7,26	8,57
50-25-25	14,54	9,95	6,42	

4.10. Renk Analiz Sonuçları

Sinterlenen bone china seramiğinin beyazlık derecesi önemlidir. Porselen çeşitleri içerisinde beyazlığı en yüksek ürün bone chinadır. Bu çalışmada, bone china seramiği üretmek üzere kullanılan feldispat karışımlarının üretilen seramiğin beyazlığı üzerine etkisi; sinterlenen pelet şekilli numuneler üzerinden L, a, b cinsinden beyazlık ve renk koordinat değerlerinin spektrofotometre ile ölçülmesi ile tespit edilmiştir. Ölçümler; sırasıyla %15 ve %20 feldispat karışımı içeren bünyelerden üretilen ve 1112°C sinterlenen üçer adet pelet şekilli numuneleri üzerinden gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucunda elde edilen renk değerleri Tablo 4.3'te listelenmiştir.

Tablo 4.3 %15 ve %20 Feldispat karışımı içeren bünyelerden üretilen ve 1112°C sinterlenen numuneler üzerinden ölçülen L, a, b değerleri.

	% 15-1	% 15-2	% 15-3	% 20-1	% 20-2	% 20-3
L	96,41	96,50	96,35	96,56	96,22	96,51
a	-0,69	-0,69	-0,72	-0,77	-0,76	-0,75
b	1,88	1,90	1,98	2,05	2,02	1,96

Tablodan da açıkça görüleceği üzere bu çalışmada üretilen numunelerin beyazlık derecesi ortalama 96 civarındadır. Bu değer hazırlanan kompozisyonlardan üretilen numunelerin kağıt beyazı oranında olduğuna işaret etmektedir.

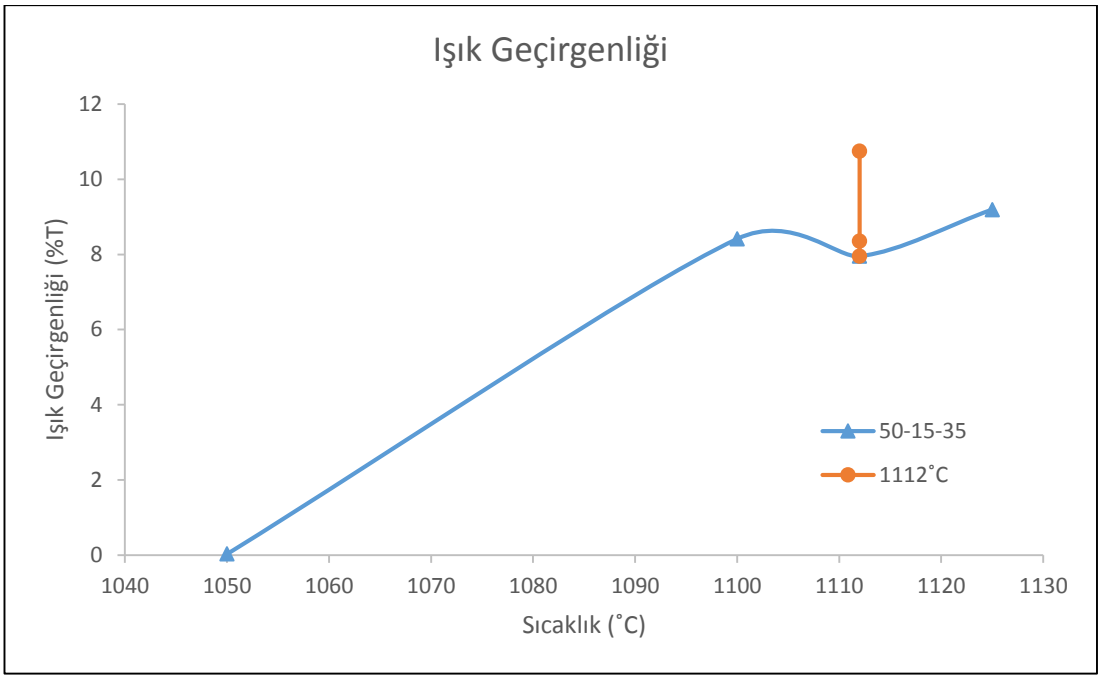
4.11. Işık Geçirgenliği Analiz Sonuçları

Işık geçirgenliği değerlerini ölçmek için Perkin Elmer Lambda 950 marka ışık geçirgenlik cihazı kullanılmıştır. Ölçüm için hazırlanan pelet şeklindeki bone china numuneleri cihaz içindeki yuvaya yerleştirilir. 380nm ile 780nm arasındaki dalga boyuna sahip ışınlar numunenin yüzeyine gönderilir ve gönderilen ışınlar numune içinden geçerek kullanılan cihaz ile ışık geçirgenlik (%T) değerleri hesaplanır. %T değeri kaynaktan gelen ışık şiddetinin (I_0) seramik bünyesinden çıkan ışık şiddetine (I) oranı olarak hesaplanır. Bu kullanılan formül Eşitlik 2.4'de verilmiştir.

Ölçülen değerler neticesinde sinterleme sıcaklığına bağlı olarak doğru orantılı olduğu görülmüştür. Kompozisyonda kullanılan feldispat karışımları miktarı artmasıyla birlikte ışık geçirgenlik değerleri az miktarda da olsa artma gözlemlenmiştir.

Işık geçirgenlik sonuçları incelendiğinde sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte ışık geçirgenliği artmıştır. Bunun nedeni sinterleme sıcaklığının artmasıyla birlikte bünyenin yoğunluk kazanımı sağladığı gözlemlenmiştir. Işık yoğunluğunun maksimum olduğu durumda yoğunluk kazanım değerinin maksimum olduğu durumdur. Bu yoğunluk değeri 2,5gr/cm^3 civarındadır. 1112˚C'de sinterlenen üç kompozisyon için ışık geçirgenlikleri incelendiğinde kompozisyondaki feldispat karışımına bağlı olarak değişmektedir. Kompozisyondaki feldispat karışımı ilavesi arttıkça ışık geçirgenlik değerinin de arttığı gözlemlenmektedir. Bunun nedeninin sinterlenen numunelerin mikroyapısında gelişen ve ışığı soğurma özelliği sergileyen kalıntı gözeneklerin miktarının ve boyutunun azalmasından dolayı olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca Zhang Y. [15] ve arkadaşlarının maksimum geçirgenlik değeri olan %11,2 değerlerine 1220˚C'de ulaştığı görülmüştür. %25 feldispat ilaveli bone china bünyesinde 1112˚C'de sinterlenen numunede maksimum değer %10,75 olarak ölçülmüştür.



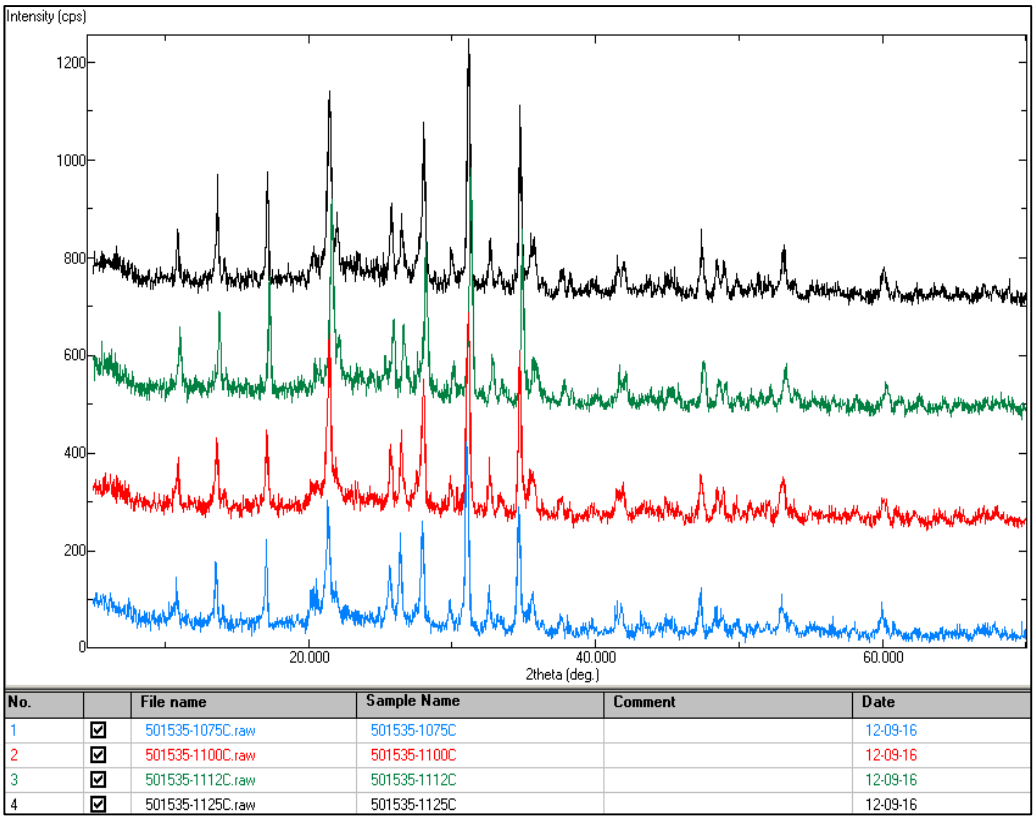
Şekil 4.16: Ağırlıkça %15 feldispat karışımına sahip bünyenin sinterleme sıcaklığına bağlı olarak ışık geçirgenlik davranışı.

Tablo 4.4: Hesaplanan ışık geçirgenlik değerleri.

Işık Geçirgenlik Değerleri (%T)	
50-15-35 (1050˚C)	0,029
50-15-35 (1100˚C)	8,41
50-15-35 (1112˚C)	7,95
50-15-35 (1125˚C)	9,19
50-20-30 (1112˚C)	8,35
50-25-25 (1112˚C)	10,75

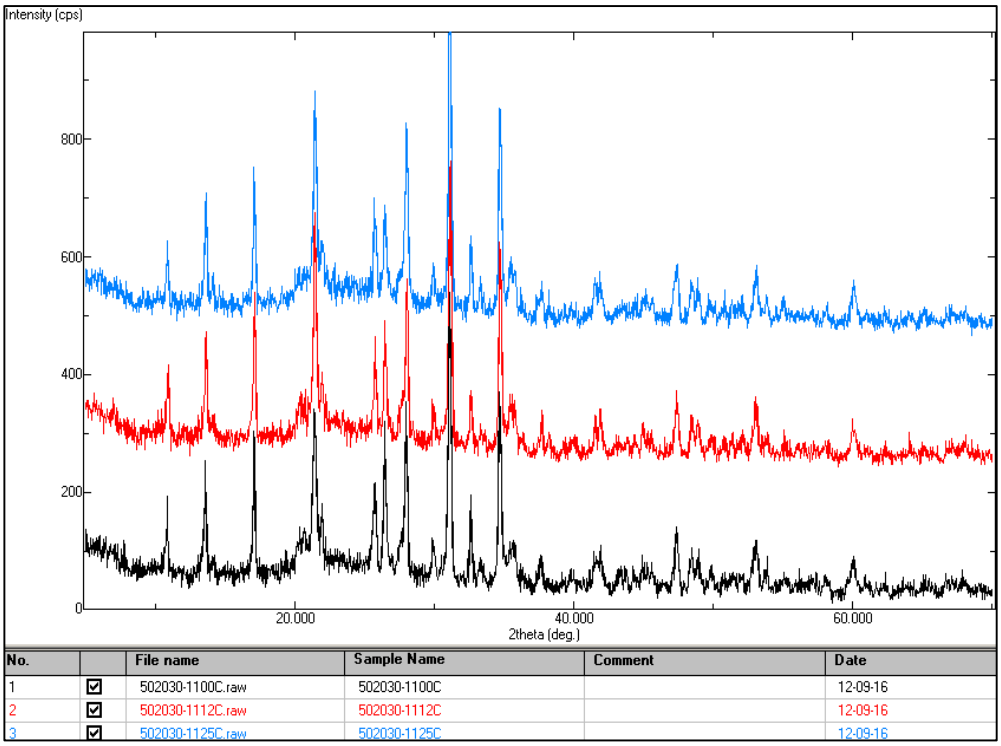
4.12. X-Işınları Analizi

Farklı bünyelerden üretilen ve değişik sıcaklıklarda sinterlenen numunelerin mikroyapısında gelişen kristal fazların varlığı X-ışını kırınımı metodu ile belirlenmiştir. Numuneler üzerinden elde edilen kırınım indis desenleri her bir bünye için sinterleme sıcaklığına bağlı olarak sırasıyla Şekil 4.17, Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da verilmiştir.

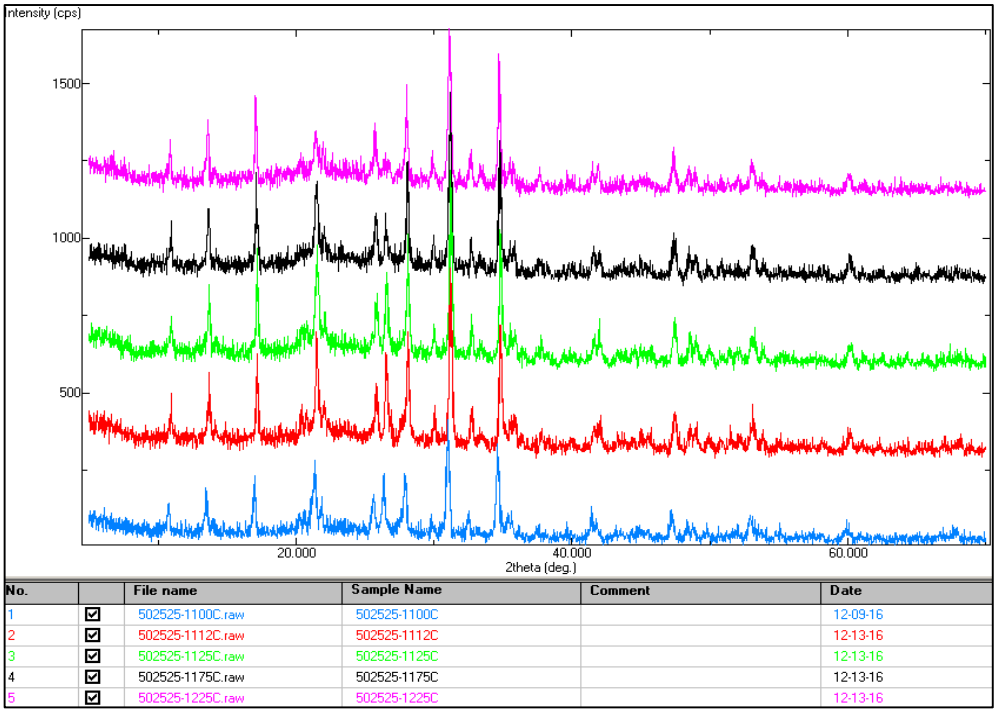


Şekil 4.17: %15 Feldispat karışımı ilaveli bünyeden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen kırınım indis desenleri.

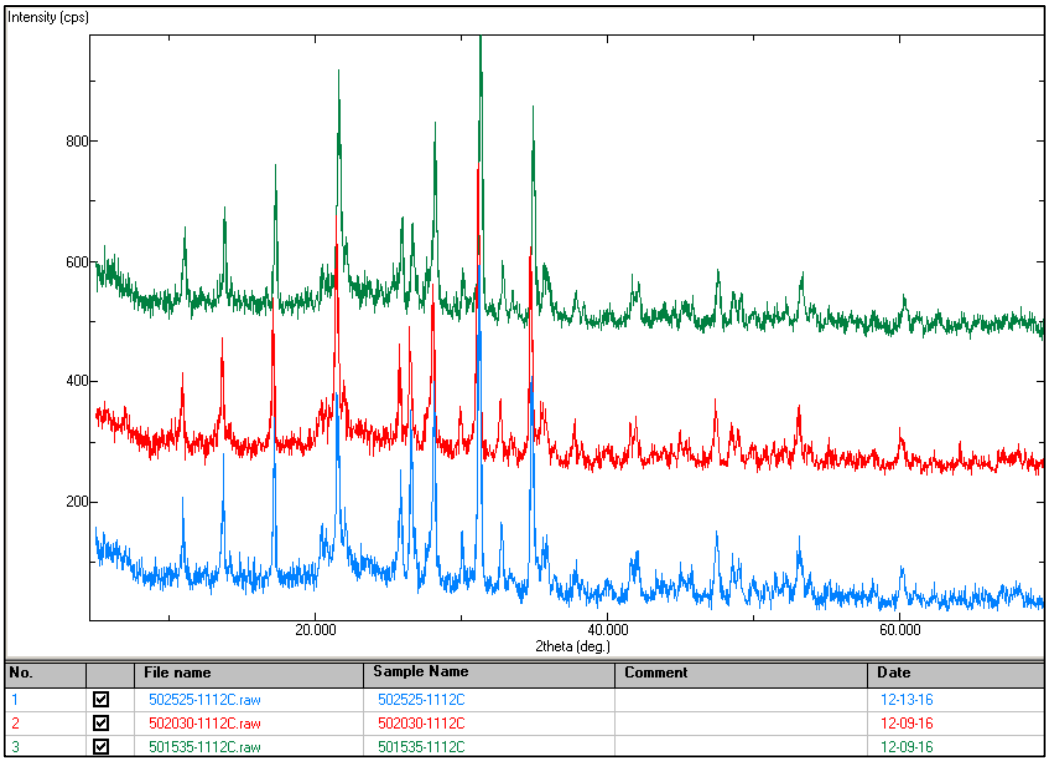
Ayrıca, sinterlenen numunelerde kompozisyon değişimine bağlı olarak faz değişimi olup olmadığının açıkça görülebilmesi için de farklı feldispat karışım içerikli bünyelerden üretilen ve aynı sıcaklıkta sinterlenen numunelerden elde edilen kırınım indis desenleri birlikte Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.18: %20 Feldispat karışımı ilaveli bünyeden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen kırınım indis desenleri.

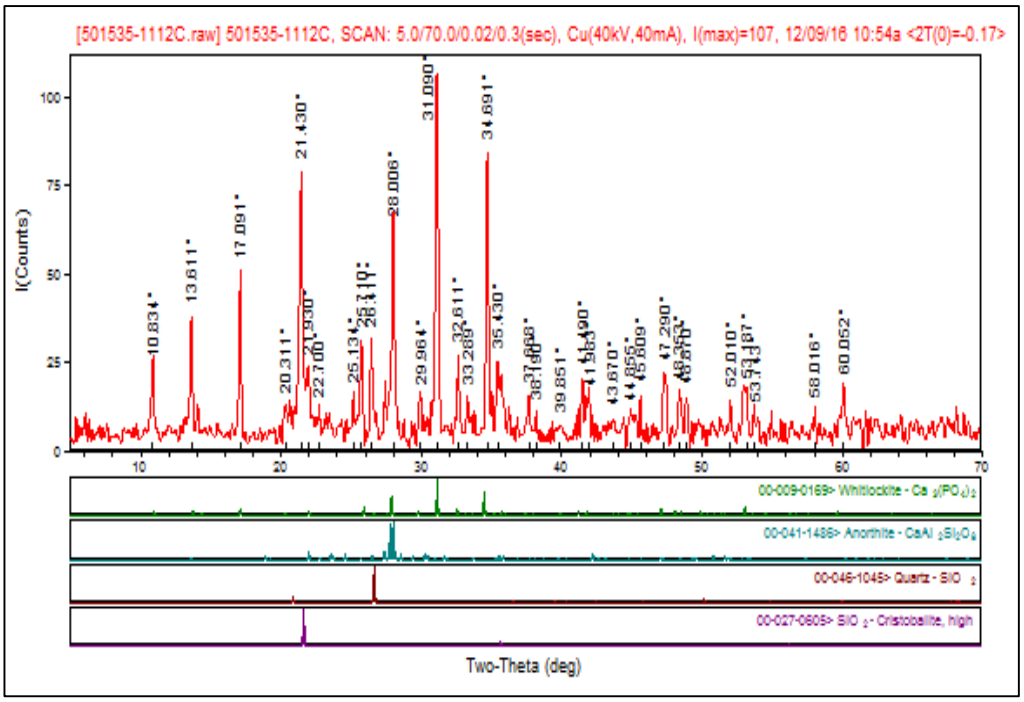


Şekil 4.19: %25 Feldispat karışımı ilaveli bünyeden üretilen ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelerden elde edilen kırınım indis desenleri.



Şekil 4.20: Farklı feldispat karışımı içeren bünyelerin 1112°C'de sinterlenen numunelerinden elde edilen kırınım indis desenleri.

Karşılaştırmalı grafikler haline getirilen kırınım indis desenleri detaylı incelendiğinde, numunelerin mikroyapısında gelişen kristal fazların tiplerinin kompozisyon ve sinterleme sıcaklığının değişimine bağlı olarak değişmediği tespit edilmiştir. Tüm numunelerden benzer kırınım indis desenleri elde edilmiştir. Dolayısıyla, bu desenlerden birinin çözümü (Şekil 4.21) numunelerin mikroyapısında gelişen kristal fazların neler olduğu hakkında net bilgiler verecektir. Örnek olarak %15 feldispat karışım ilaveli kompozisyondan üretilen ve 1112°C de sinterlenen numunede bu oluşan fazlar; beta trikalsiyum fosfat (whitlockite, JCPDS: 009-0169, β-$Ca_3(PO_4)_2$), anortit (anorthite, JCPDS: 041-1486, ($CaAl_2Si_2O_8$)), kalıntı kuvarz (Quartz, JCPDS: 046-1045, (SiO_2)), ve silikanın kristobalit (Cristobalite, JCPDS: 027-0605, (SiO_2)), polimorf kristalleri gözlemlenmiştir. Kalıntı kuvarz ve kristobalit miktarı sinterleme sıcaklığının artması ile birlikte bir miktar azalmaktadır.



Şekil 4.21: %15 Feldispat karışımı ilaveli kompozisyondan üretilen ve 1112°C sinterlenen numuneden elde edilen kırınım indis deseninin çözümü.

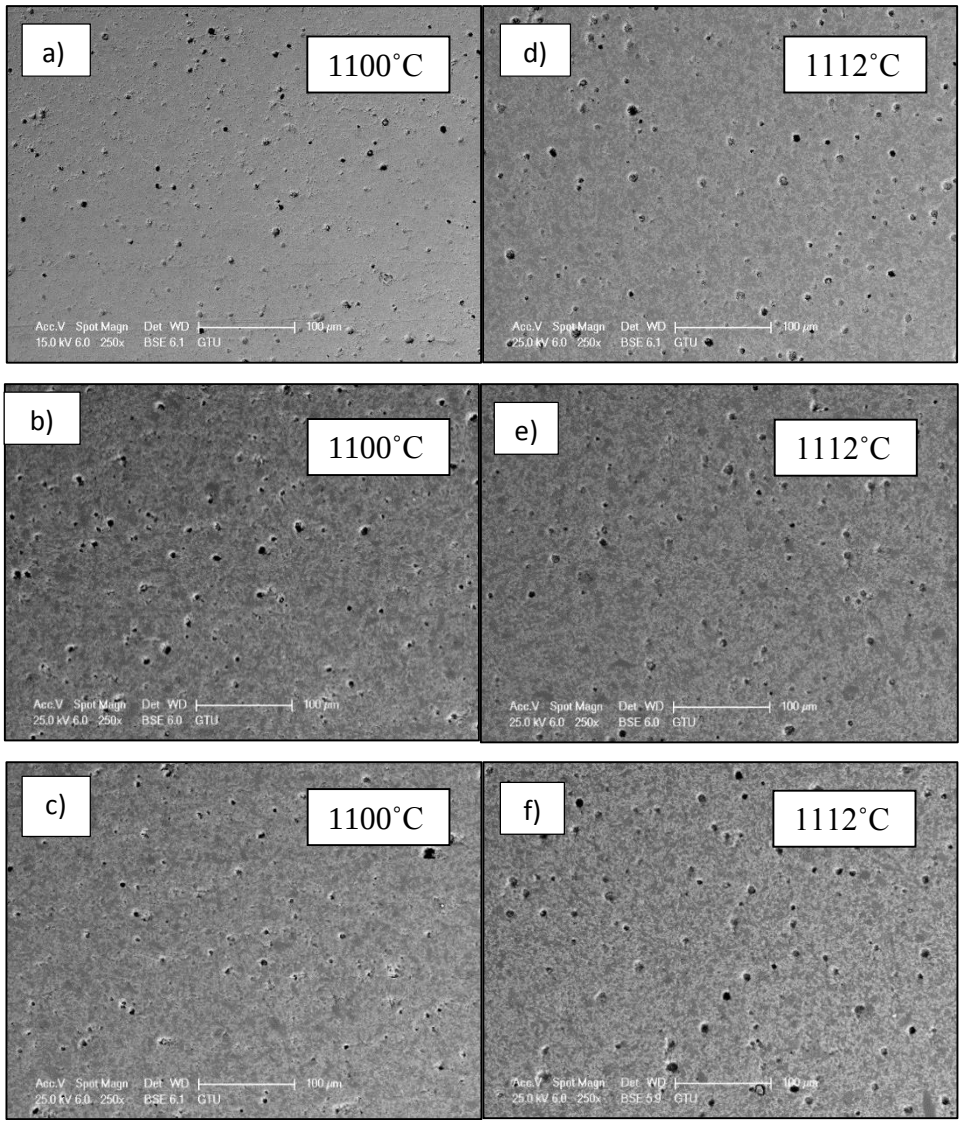
4.13. SEM Analizi

Mikroyapı analizleri için sinterlenen numunelere SEM analizleri uygulanmıştır. 1100˚C ve 1112˚C'de sinterlenen numunelerin dağlanmamış bölgelerinden 250X büyütme değerinde elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir. 1125˚C'de sinterlenen numunelerin dağlanmamış bölgelerinden 250X büyütme değerinde elde edilen mikroyapı görüntüleri Şekil 4.23'te verilmiştir. 1112°C'de sinterlenen numunelerin dağlanmış SEM görüntüler Şekil 4.24'de verilmiştir. Dağlanmamış bölgeden elde edilen görüntüler mikroyapıdaki gözeneklerin boyutu, şekli ve yapı içindeki dağılımı hakkında ve dağlanmış bölgeden elde edilen görüntüler ile de mikroyapıda gelişen kristal fazların morfolojileri hakkında bilgiler edinilmeye çalışılmıştır.

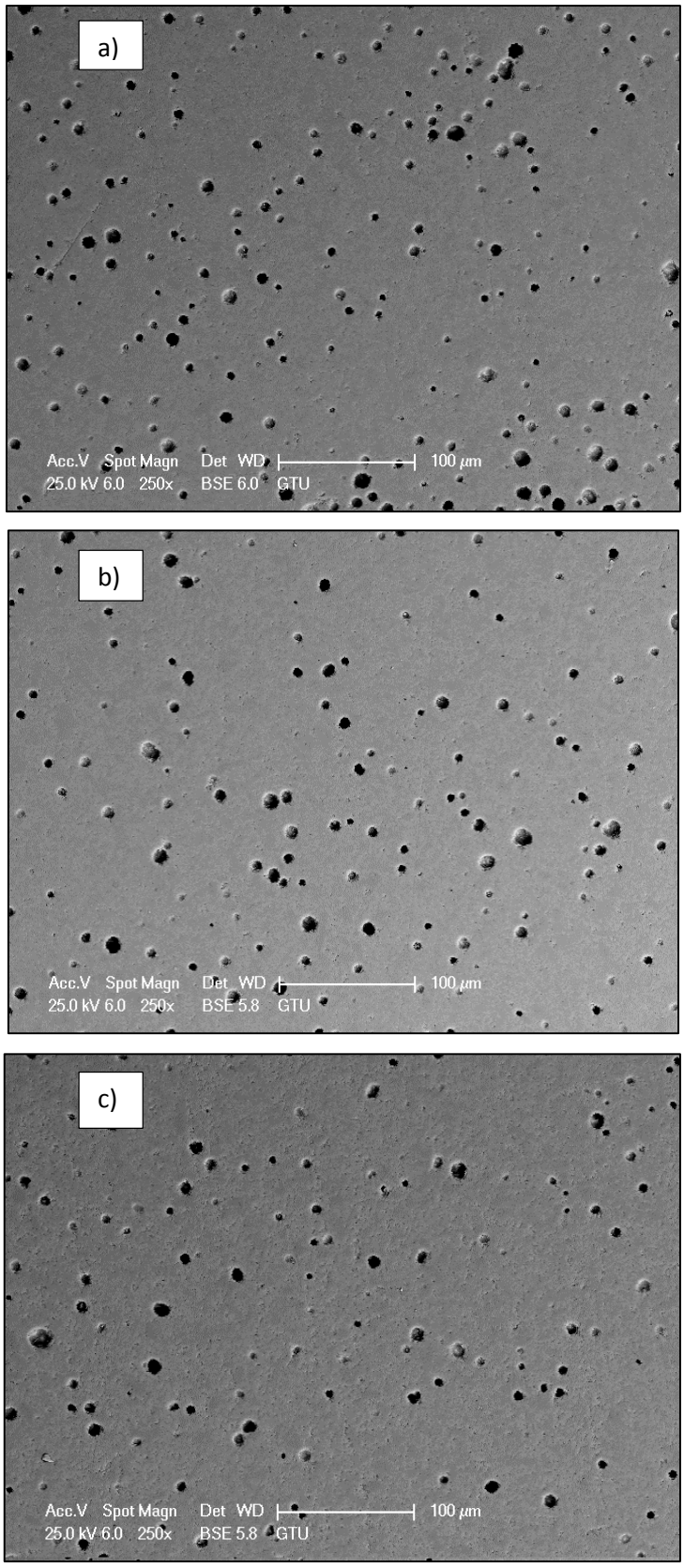
Dağlanmamış numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde; farklı sinterleme sıcaklığına sahip numuneler sinterleme sıcaklığının artışına bağlı olarak mikroyapıda meydana gelen gözeneklerin miktarı azalmakta olduğu görülmüştür. Gözenekler birbirinden izole olmuş halde yaklaşık olarak dairesel (üç boyutta küresel) şekillidir ve büyüklükleri yaklaşık 10-20 mikron arasında değişmektedir. Ayrıca, gözeneklerin

çaplarının sinterleme sıcaklığı arttıkça kümeleşerek az miktarda büyüdükleri ve sayısal olarak da azaldığı gözlemlenmiştir.

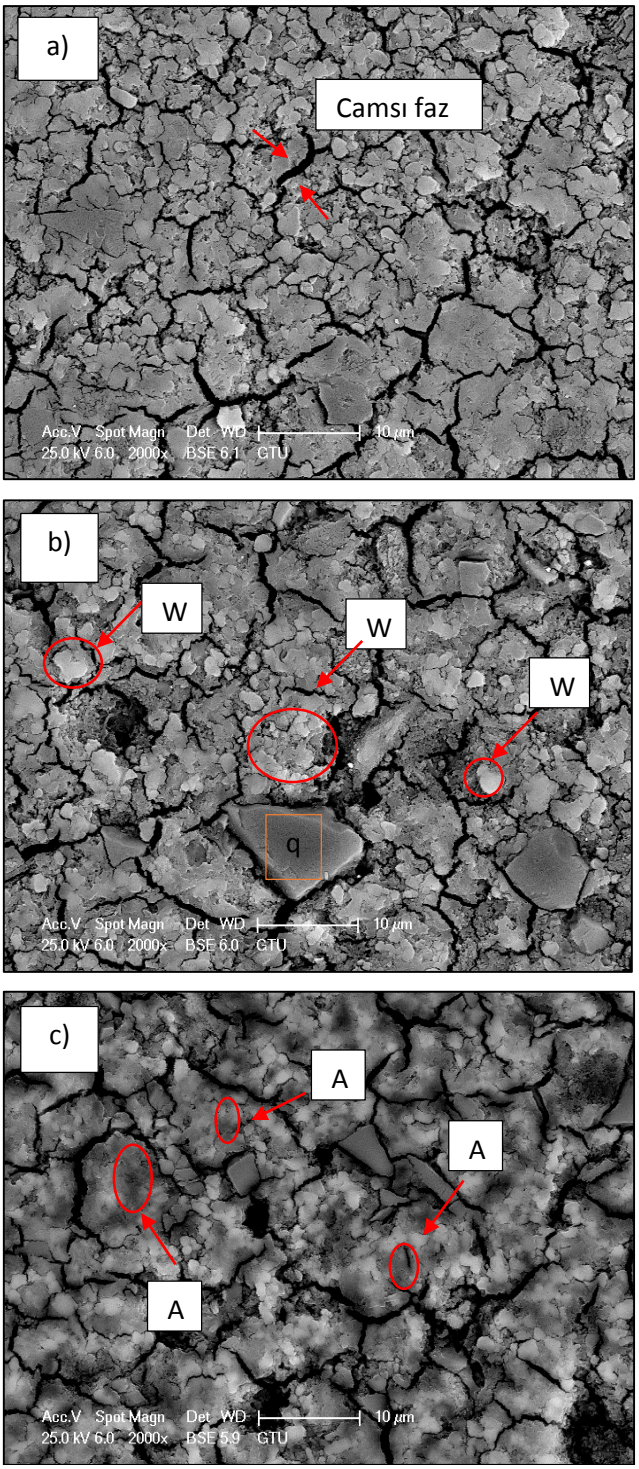
Dağlanmış bölgeden alınan SEM görüntüleri incelendiğinde; elde edilen mikroyapı görüntülerindeki yapı morfolojisinin tüm sinterleme sıcaklıkları için benzer mikroyapı gelişimi sergilediği gözlemlenmiştir. Özellikle backscattered modda çekilen mikroyapı görüntülerinde, atom ağırlıkları farkından dolayı farklı renk ve tonlara sahip fazlar belirlenmiştir. Bu görüntüler analiz EDS yöntemi (Şekil 4.25) ile analiz edildiğinde Şekil 4.24'te gösterildiği üzere siyah kanalların asitle giderilmiş camsı faz bölgesi; açık gri bölgelerin β-tricalcium phosphate (Whitlockite, β-$Ca_3(PO_4)_2$); koyu gri bölgelerin ise anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$); ve kalıntı kuvarz (SiO_2) kristalleri olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.26).



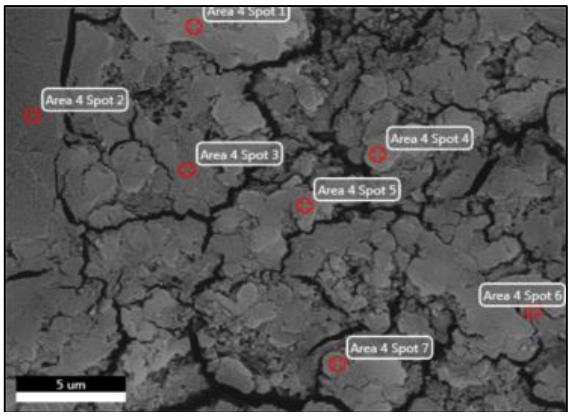
Şekil 4.22: 1100°C ve 1112°C'de sinterlenen numunelerin dağlanmamış SEM görüntüleri a) %15 feldispat ilaveli, b) %20 feldispat ilaveli, c) %25 feldispat ilaveli, d) %15 feldispat ilaveli, e)%20 feldispat ilaveli, f) %25 feldispat ilaveli.



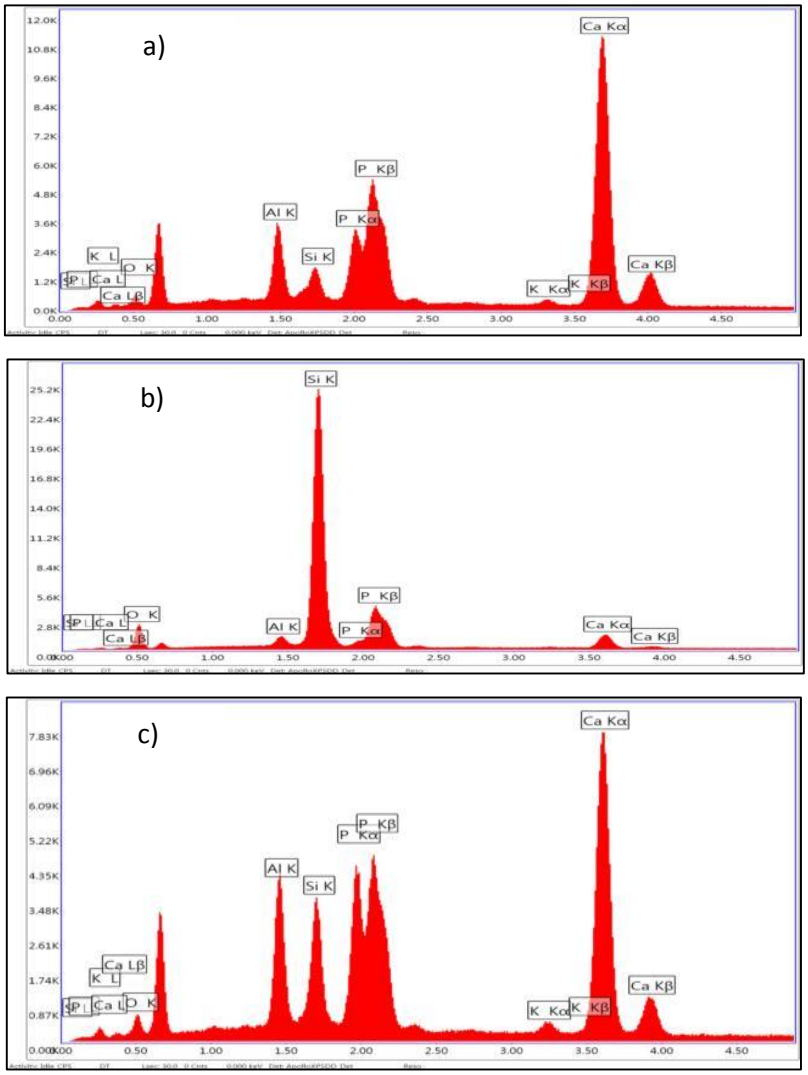
Şekil 4.23: 1125°C Sinterlenen numunelerin dağlanmamış SEM görüntüleri (a) %15 feldispat ilaveli, b) %20 feldispat ilaveli, c) %25 feldispat ilaveli).



Şekil 4.24: 1112°C Sinterlenen numunelerin dağlanmış SEM görüntüleri a) %15 feldispat ilaveli, b) %20 feldispat ilaveli, c) %25 feldispat ilaveli.



Şekil 4.25: 1112°C'de Sinterlenen %15 feldispat karışımlı kompozisyonun EDS görüntüsü.



Şekil 4.26: 1112°C'de Sinterlenen %15 feldispat karışımlı kompozisyonun EDS faz analizleri a) spot 1, b) spot 2, c) spot 3.

5. GENEL SONUÇLAR

Projenin amacı; cornish kayacını kimyasal kompozisyon açısından temsil edecek şekilde alkali feldipsatların karışımı ile oluşturulan sentetik bir hammaddenin bone china bünyesine ilave edilmesiyle oluşturulan bünyenin klasik bone chinanın sahip olduğu davranış özelliklerini taşıyıp taşımadığının araştırılmasıdır.

Bu amaç doğrultusunda gerçekleştirilen çalışmalarda üç farklı kompozisyon oluşturulmuştur. Bu oluşturulan kompozisyonlar ağırlıkça %15 feldispat karışımı ilaveli, %20 feldispat karışımı ilaveli ve %25 feldispat karışımı ilaveli kompozisyonlardır. Oluşturulan kompozisyonlar bone china seramik özelliklerine sahip olduğunu ölçmek için yoğunluk kazanımı, su emme, mekanik özellikler, ısıl özellikler ve optik özellikler karakterize edilmiştir.

Uygulanan karakterizasyonlar sonucunda en önemli bulgu sinterleme sıcaklığındaki düşüştür. Normal bone china bünyesi 1200˚C ile 1250˚C civarında maksimum yoğunluk kazanımına sahip olur iken bu çalışmada kullanılan sentetik karışımın ilave edilmesiyle oluşturulan bünyenin maksimum yoğunluğa ait pişirim sıcaklığı 1100˚C civarındadır. Sinterleme sıcaklığında yaklaşık 100˚C ile 150˚C'lik bir düşüş elde edilmiştir. Bu düşüşün sebebi oluşan camsı fazın viskozitesinin düşük sıcaklıkta viskoz akışa olanak sağlamasıdır. Bu sonucun elde edilmesinde sentetik karışım ilavesinin optimum miktarı %15 olarak tespit edilmiştir.

Mekanik özellikler incelendiğinde her üç kompozisyon içinde maksimum yoğunluğun elde edildiği sıcaklıklarda 120 MPa gibi bir mukavemet değeri elde edilmiştir. Bu değer klasik bone china seramiğine ait mukavemet değerinden %20 daha yüksektir. Mekanik özellikler ile yoğunluk kazanım değerleri birbirine paralellik göstermektedir. Mekanik özellikleri etkileyen en önemli etkenler mikroyapıdaki kristal ve camsı fazların miktarı kristal boyutu ve gözenek miktarı, boyutu ve bu fazların mikroyapıdaki dağılımlarıdır. Mukavemet sonuçları mikroyapıdaki fazların morfolojisi ile karşılaştırıldığında sonuçlar birbiriyle paralellik göstermektedir. Hem x-ışını kırınım indis sonuçları hem de SEM ile gerçekleştirilen mikroyapı görüntüleri incelendiğinde; sentetik karışım içeren bünyelerden üretilen numuneler yoğunluk kazanımı için 1100˚C civarında sinterlenmesine rağmen numunelerin mikroyapısında; klasik bone china seramiğinin mikroyapısında sahip olduğu anorthite ve whitlockite kristallerinin geliştiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, mekanik özelliklere katkı sağlayan

kristalinite oranı yaklaşık olarak her üç kompozisyon içinde geçerli olduğu gözlenmiştir. Yapılan mikroyapı analizlerinde whitlockite kristallerinin eş eksenli küresel şekilli kristaller olduğu ve 1 µm civarı kristaller olduğu tespit edilmiştir. Anortit kristalleri, Kara A., Stevens R., yayınladıkları makalelerinde vurguladıkları üzere dikdörtgen şeklinde ve maksimum 3 µm civarındadır [11]. Gözenekler yapıya homojen olarak dağılmış yapıdadır. Dolayısıyla yüksek oranda kristallinite düşük oranda gözenek miktarı ile yüksek mukavemet değerleri elde edilmiştir.

Bone china seramiğinin en önemli özelliklerinden biride beyazlık ve yarı saydamlık derecesidir. Beyazlık özelliğini etkileyen en önemli faktör kullanılan doğal hammaddelerdeki empürite (demiroksit, titanya gibi) içeriğidir. XRF kimyasal analizlerinden anlaşılacağı üzere gerek alkali sentetik karışım gerekse kullanılan sentetik kemik külü bu tür oksitlerce fakirdir. Dolayısıyla ölçülen beyazlık derecesinde L değeri olarak 96 gibi yüksek bir değer elde edilmiştir. Bulunan L değeri klasik bone china seramiğinden de daha yüksek bir değerdir. Yarı saydamlık derecesi Perkin Elmer Lambda 950 marka ışık geçirgenlik cihazı ile ölçülmüştür. Ölçümler sonucunda %10'a yakın bir geçirim elde edilmiştir. Bu değer literatürde rapor edilen değerlere çok yakındır.

Sonuç olarak; alkali feldispatlarının karışımı ile oluşturulan bone china kompozisyonları gerek yoğunluk kazanımı gerek mekanik özellikler ve gerekse mikroyapı özellikleri ve diğer optik özellikleri açısından klasik bone china seramiğine ait tüm özellikleri bünyesinde taşıdığı bu çalışma ile gösterilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Türkan A., (2014), ‘‘Anortit Esaslı Porselenin Bünyesine MgO, K_2O ve Na_2O İlavesinin Sinterleme Davranışı Üzerine Etkisi’’, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

[2] Yeşilay S., (2006), ‘‘Sentetik Hidroksiapatitin Kemik Porseleni Bünyesinde Kullanımı’’, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi.

[3] Rado P., (1981), ‘‘Ceramic Monographs - Handbook of Ceramics’’, Verlag Schmid GmbH Freiburg Germany, 1-10.

[4] Dinsdale, A., (1967). ‘‘The constitution of Bone China’’, in Science of Ceramics, ed. G. H. Stewart, 323–333.

[5] Franklin, C. E. L. and Forrester, A. J., (1975), ‘‘The development of Bone China Parts I and II’’, Trans. Br. Ceram. Soc. 74(4), 141–145.

[6] Cooper, J. J., (1995), ‘‘Bone for Bone China’’, Br. Ceram. Trans. 94(4), 165–168.

[7] Pierre P. D. S. ST., (1954), ‘‘Constitution of Bone China: I, High-Temperature Phase Equilibrium Studies in the System Tricalcium Phosphate-Alumina-Silica’’, Journal of the American Ceramic Society 37 (6).

[8] Pierre P. D. S. ST., (1955), ‘‘Constitution of Bone China: It, Reactions in Bone China Bodies’’, Journal of the American Ceramic Society 38 (6).

[9] Pierre P. D. S. ST., (1956), ‘‘Constitution of Bone China: Ill, High-Temperature Phase Equilibrium Studies in the System Tricalcium Phosphate-Anorthite-Silica’’, Journal of the American Ceramic Society 39 (6).

[10] Kara A., Stevens R., (2002), ‘‘Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases’’, Journeal of European Ceramic Society 22, 731-736.

[11] Kara A., Stevens R., (2002), ‘‘Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part II: Transmission electron microscopy (TEM) of glassy matrix’’, Journeal of European Ceramic Society 22, 737-743.

[12] Y. Iqbal, P. F. Messer, and W. E. Lee, (2000), “Non-equilibrium Microstructure of Bone China”, Brit. Ceram. Trans. 99 (3), 110–116.

[13] Mudhopadhyay T. K., Ghosh S., Ghatak S., (2011), ‘‘Phase Analysis and Microstructure Evolution of a Bone China Body Modified With Scrap Addition’’, Ceramics International 37, 1615-1623.

[14] Capoglu A., (2005), ‘‘Elimination of Discolouration in Reformulated Bone China Bodies’’, Journel of European Ceramic Society 25, 3157-3164.

[15] Carus L. A., Braganca S. R., (2013), ‘‘Investigation of Spodumene-Bearing Rock as a Flux for Bone China Production’’, Material Research 16 (6), 1398-1404.

[16] Carus L. A., Braganca S. R., (2013), ‘‘Bone China Formulated with Waste Glass’’, Advances in Applied Ceramics 112 (3), 169-175.

[17] Gouvea D., Kaneko T. T., Kahn H., Conceiçao E. S., Antoniassi J. L., (2015), ‘‘Using Bone Ash as an Additive in Porcelain Sintering’’, Ceramics International 41, 487-496.

[18] Zhang Y., Yang Y. and Li W., Ren Y., (2015), ‘‘Effect of Al_2O_3 Addition on the Flexural Strength and Light- Transmission Properties of Bone China’’, International Journal of Applied Ceramic Technology 12 (4), 875-884.

[19] Ran S. S., Wang L. J., Zhang Y. D., Liang J. S., (2016), ‘‘Reinforcement of Bone China by the Addition of Sepiolite Nano Fibers’’, Ceramics International 42, 13485-13490.

[20] Zhang Y., Zhou N., Li W., Li J., Nian S., Li X., Sui J., (2016), ‘‘Fabrication and Characterization of Bone China Using Synthetic Bone Powder as Raw Materials’’, Ceramics International 42, 14910-14917.

[21] Dinsdale A., (1986), ‘‘Pottery Science: Materials, Process, and Products’’, Ellis Horwood Ltd., John Wiley & Sons.

[22] Massazza F., (1954), ‘‘The Constituents of Bone China’’ or ‘‘[in Rado P., ‘‘Bone China Ceramic Monographs 1-10 (1981)], La Ceramica 9, 43.

[23] Beech D. G., (1959), ‘‘The Constituent of Bone China’’, The A. T. Green Book, British Ceramic Research Association, Stoke – on – Trent, 49-54.

[24] Klause H., (1956), ‘‘Bone China & Its Constitution’’, Keram Z. 8, 331.

[25] Kravisova Z. M., (1972), ‘‘Certification of Porcelain’’, Glass Ceram. 29, 634.

[26] Budworth D. W., Smith M. S., and Rose M. E., (1974), ‘‘Some Investigations Into The Firing of Bone China Glaze’’, Br. Ceram. Trans. J., 73 (2), 57-59.

[27] Schüller H. K., (1979), ‘‘Ceramic Monographs – A Handbook of Ceramics’’, Verlag Schmid GmbH Freiburg Germany.

[28] Rigterink M. D., and Grisdale R. O., (1947), ‘‘Alkaline Earth Porcelains Pocessing Low Dielectric Loss’’, J. Amer. Ceram. Soc. 30, 78-81.

[29] Franklin C. E. L., and Forrester A. J., (1974), ‘‘The Development of Bone China, Part I and II’’, J. Brit. Ceram. Soc., 141-5.

[30] Dinsdale A., (1961), ‘‘A Note On The Strength of Bone China’’, Bull. Amer. Ceram. Soc. 40, 32-33.

[31] Dinsdale A., and Wilkinson W. T., (1965), ‘‘In two Parts: I, Mechanical Properties of Whiteware Bodies; II, Strength of Whiteware Bodies’’, Trans. Brit. Ceram. Soc., 65, 119-36.

[32] Dinsdale A., and Wilkinson W. T., (1966), ‘‘In two Parts: I, Mechanical Properties of Whiteware Bodies; II, Strength of Whiteware Bodies’’, Trans. Brit. Ceram. Soc., 65, 391.

[33] Web 1, (2017), http:// http://www.alamy.com, (Erişim Tarihi: 17/05/2017).

[34] Forrester A. J., (1986), ‘‘Impact of Raw Material Changes on Bone China Manufacture’’, J. Britt. Ceram. Soc., 85, 180-3.

[35] Dinsdale A., (1976), ‘‘Translucency of Tableware Bodies’’, Bull. Am. Ceram. Soc., (55), 993.

[36] German W. L., (1950), ‘‘Parts I, Some Observations on Bone China’’, Ceramics, 2 (15), 145-149.

[37] German W. L., (1952), ‘‘Part II, Its preparation and Use In The Bone China Body’’, Ceramics 4 (43), 56-62.

[38] German W. L., (1958), ‘‘Parts III, Chemically Prepared Phosphates In A Bone China Body’’, Ceramics 9 (112), 12-16.

[39] Webster A. V., Cooper J. J., Hampson C. J., and Cubbon R. C. P., (1987), ‘‘The Properties of Milled Bone’’, Trans. & J. Brit. Ceram. Soc., 86, 91-98.

ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Balıkesir’de doğdu. Lise öğrenimini 2010 yılında Bandırma Ayyıldız Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2015 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği bölümünden mezun oldu. 2016 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı.