

Kemik Porselen Üretiminde Kemik Külüne Alternatif Malzeme Kullanım İmkanlarının Araştırılması

Ahmet Buğra KEYVANKLI^{1,2}, Zuhul KARAAĞAÇ², Şenol YILMAZ¹

¹ Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54187, Sakarya.

² Porland Porselen Sanayi Ticaret A.Ş., Ar-Ge Merkezi, Bilecik, Türkiye.

Sorumlu Yazar / Corresponding Author

Ahmet Buğra KEYVANKLI
bugra.keyvankli@ogr.sakarya.edu.tr

Makale Bilgisi / Article Info

Sunulma / Received: 15.09.2020

Düzeltilme / Revised: 16.02.2021

Kabul / Accepted: 19.03.2021

Anahtar Kelimeler

Porselen
Kemik Porselen
Vollastonit
Alümina
Deformasyon

Keywords

Porcelain
Bone China
Wollastonite
Alumina
Deformation

Özet

Bu çalışmada kemik porselen bileşiminde yer alan kemik külü, kaolin ve feldspat üçlüsünde, kemik külü yerine vollastonitin kullanılabilirliği araştırılmıştır. Kemik külü azaltılarak % 2.5, 5, 7.5 ve 10 oranlarında vollastonit ilave edilmiştir. Deformasyon ve ışık geçirgenliği sonuçları dikkate alınarak % 5 ile % 7.5 arasında % 6 vollastonit içeren bir birleşim oluşturulmuş ve deformasyon değerlerin iyileştirilmesi için % 3 alümina (Al_2O_3) ilave edilmiştir. Elde edilen porselen çamurlar slip döküm ile şekillendirilerek 1260 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle sinterlenmiştir. Daha sonra sinterlenmiş numunelerin pişme küçülmesi, eğme mukavemeti, deformasyon, su emme, termal genleşme, ışık geçirgenliği, renk değerleri gibi fiziksel ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca X ışını difraksiyonu (XRD) ile de sinterlenen numuneler de faz analizi gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile de sinterlenen numuneler karakterize edilmiştir. SEM mikroyapısında nokta analizler şeklinde enerji dağılımı X-ışınları spektroskopisi (EDS) ölçümü de gerçekleştirilmiştir. Kemik külü yerine vollastonit ilavesiyle kemik porselen malzemelerin ışık geçirgenlik değerlerinde iyileşme görülmesine rağmen deformasyonlarında artma gözlenmiştir. % 6 vollastonit içeren bileşime % 3 alümina ilave edilmesiyle deformasyonlarında iyileştirilme sağlanırken ışık geçirgenliğinde bir miktar düşüş gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan kemik porselen bileşiminde bulunan kemik külü yerine % 6 vollastonitin kullanılabileceği görülmüştür. Reçete maliyetinde %8-12 arasında düşüş görülmüştür.

The Investigation of Using Possible Alternative Materials to Bone Ash in Bone China Production

Abstract

In this study, the usability of wollastonite instead of bone ash compound in bone china, which is one of the soft porcelain types, containing bone ash, kaolin and feldspar was investigated. Wollastonite was gradually added at the rates of 2.5, 5, 7.5 and 10 wt. % instead of bone ash. Considering the deformation and light transmittance results, a combination of 5 to 7.5 wt. % wollastonite was formed and 3 wt. % alumina (Al_2O_3) was added to improve deformation properties. The prepared muds were shaped by slip casting and sintering was carried out at 1260°C for 1h. Physical and mechanical properties of sintered samples such as firing shrinkage, bending strength, deformation, water absorption, thermal expansion, light transmittance, color values were determined. Furthermore, sintered samples were also characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. An increase in deformation despite the increase in the light transmittance values of bone china products was observed due to wollastonite addition. While the deformation was improved by adding 3 wt. % alumina to the composition containing 6 wt. % wollastonite, decrease in light transmission was observed. The results showed that 6 wt. % wollastonite can be used instead of bone ash in bone china porcelain composition. The cost was decreased between %8-12 with adding the wollastonite.

1. GİRİŞ

BS EN 8654:2015 standardına göre en az % 35 oranında kemik külü içeren seramik bünyeden meydana gelen ve trikalsiyum fosfat olarak tanımlanan ürüne kemik porselen denir.¹ Olağan dışı beyazlık ve saydamlığı özelliğinden dolayı dünya pazarında sofraya eşyaların en pahalısı olarak kendine yer bulmaktadır. Tipik kemik porselen bileşimi yaklaşık olarak %50 hayvan kemik külü, %25 kil ve %25 korniş taşı veya feldspattan oluşmaktadır.² Kemik porselenler birçok parametrenin dikkatlice kontrol edilmesiyle üretilir. Hangi kalitede hammaddenin kullanılacağı, kemik külünün üretimi ve özellikleri, pişirme atmosferi, maksimum sıcaklığı ve bu sıcaklıkta bekleme süresi termomekanik özellikleri etkileyen mikroyapıları üzerinde çok önemli etkiye sahiptir. Genellikle 15-25°C sıcaklıklar arasında vitrifikasyon için dar sıcaklık aralığına sahiptir. Dolayısıyla bisküvi pişirimi çok kritik ve dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir. Kimyasal bileşimine bağlı olarak kemik porselenlerin bisküvi pişirimi 1220-1250°C sıcaklıklar arasında değişmektedir.³⁻⁴ Sır pişirimi ise 1000°C ile 1100°C arasındadır. Kemik porselen sinterlenme sonrası, pişmiş bünyede % 40 küresel β -trikalsiyum fosfat (β -Ca₃(PO₄)₂), %30 iğne gibi anortit (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) ve % 30 kalsiyum alümina silikat cam fazlarını içerir. Dolayısıyla % 70 kristal faz içeren kemik porselen kenar tanecik kopmasına dirençli ve yaklaşık 100 MPa mukavemet değerine sahiptir.²⁻⁵⁻⁶ Son zamanlarda, birçok araştırmacı kemik porselen oluşturan kemik külü, kaolen ve feldspat yerine alternatif hammaddeler üzerine çalışmalar gerçekleştirmiştir. Mathur ve ark. vollastonitin kemik porselenlerin fiziksel-mekanik ve optik özellikleri üzerine etkisini incelemiştir. Feldspat azaltılarak % 5, % 10 ve % 15 oranlarında vollastonit ilave edilmiştir. Mathurun gerçekleştirdiği test sonuçlarına göre, vollastonit miktarı artış gösterdikçe görünür porozite düşüş, bulk yoğunluk değerlerinde artış gözlenmiştir, ancak % 10 vollastonit içeren kemik porselen en yüksek eğme mukavemetine ulaşmıştır.⁷ Ghosh ve Samaddar, sırsız kemik porselen bünyenin ışık geçirgenliği üzerine çalışma yapmıştır. % 40 kemik külü içeren bünyeyi farklı sıcaklık ve sürelerde sinterlemiştir. Sinterleme sıcaklığı ve süresinde artışıyla kemik porselenlerin ışık geçirgenlik değerlerinde artış elde etmiştir.⁸ Çapoğlu geleneksel kemik porselen reçeteye göre kemik külü oranını daha düşük olduğu yeni reçeteler düzenlemiştir. Yeni reçetelerini pres yöntemiyle şekillendirmiş ve sinterlemiştir. Kemik külü oranını düşük olduğu porselenlerde β -TCP fazı ve CTE değerleri düşüş gözlemiştir.⁹ Zhang da farklı bir çalışma gerçekleştirmiştir. Zhang çalışmalarında kemik porselen bünyeye % 1, % 2 ve % 3 oranlarında alümina ilave etmiştir. Çalışmalarını slip döküm ile şekillendirmiş ve 1220°C ile 1300°C sıcaklıklar arasında sinterlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, alümina ilavesiyle bulk yoğunluğunda düşüş görülmüş ve eğme mukavemeti gelişme sağlamıştır. En iyi sonucu % 1 alümina içeren porselende elde etmiştir. Işık geçirgenlik değeri % 1 alümina içeren bünyede artış gösterirken, % 2 ve % 3 porselenlerde düşüş göstermiştir.⁵

Bu çalışmada kemik külünün üretimin ve maliyetinin yüksek olmasından dolayı kemik külü yerine vollastonit kullanılmıştır. Böylece maliyetlerin azaltılarak pazarda yer bulabilecek rekabetçi ürün elde edilmesine çalışılmıştır. Bu amaçla kemik külüne göre daha ekonomik olan vollastonit kemik porselen reçetelerinde kullanılmış ve karakterize edilmiştir.

2. YÖNTEM

Deneyel çalışmalarda; kemik porselen reçeteleri hazırlarken % 49 kemik külü içeren bir standart reçete temel alınmış ve bu reçete V0 olarak kodlanmıştır. Diğer reçetelerde % 2.5, % 5, % 5.5, % 6, % 6.5, % 7, % 7.5 ve % 10 oranlarında kemik külü azaltılarak aynı oranda vollastonit ilave edilerek V2.5, V5, V5.5, V6, , V6.5, V7, V7.5 ve V10 olarak isimlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ışık geçirgenliği iyi olan V6 reçetesi üzerinde çalışılmasına karar verilmiştir. Bununla birlikte V6'da görülen deformasyondan dolayı bu reçetede % 3 feldspat yerine % 3 alümina kullanılmış ve nihai reçete V6A13 olarak kodlanmıştır. Kemik porselen reçetelerinin hammadde oranları Tablo 1.'de gösterilmiştir. Belirli oranlarda karıştırılarak hazırlanan kemik porselen bileşimler alümina bilyeli değirmende sulu ortamda iki saat öğütülüp 60 DIN (105 mikron) elekten süzülmuştür. Reçete bileşimini oluşturan hammaddelerin ve hazırlanan çamurların Malvern Master Sizer 2000G cihazında tane boyut ve dağılımı ölçülmüştür ve çamurların D(90)'a göre tane dağılımının 18-20 μ m arasında olduğu görülmüştür. Çamurların litre ağırlıkları 1790 ile 1810 g/l arasında ayarlanmıştır. İstenilen litre ağırlık değerleri elde edildikten sonra çamurun viskozitesinin 300-320° arasında ayarlayabilmek için elektrolit ilave edilmiştir. Viskozite değerleri ölçülmüş (Gallenkamp viskozmetre) ve istenilen çamur reolojik değerlerinden sonra hazırlanan çamur slip döküm ile şekillendirilmiştir. Üç saat ortam sıcaklığında bekletilen yaş ürünler bünyesinde barındırdığı fiziksel suyun uçurulması için etüvde 110°C'de 8 saat bekletilerek kurutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Kurutma sonrası porselenler 1260°C sıcaklıkta 1 saat süre ile oksidatif atmosferde 2.5 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak sinterlenip oda sıcaklığına soğutulmuştur ve işlem soğuktan soğuya 14 saat olarak gerçekleşmiştir. Numunelerin kurutma ve pişme küçülmeleri sinterleme sonrası küçülme çubuklarından ölçüm alınarak ASTM C-236 standardındaki formüllere göre hesaplanmalar yapılmıştır.

$$Sd = \frac{Lp-Ld}{Lp} \times 100 \quad (1)$$

Burada; Sd kuru küçülme yüzdesi (%), Lp yaş test ürünün boyu (mm) ve Ld kurutma sonrası test numunenin boyunu (mm) temsil etmektedir.

$$St = \frac{Lp-Lf}{Lp} \times 100 \quad (2)$$

Burada; St pişirim küçülme yüzdesi (%) ve Lf pişirim sonrası test numunenin boyu (mm) göstermektedir.¹⁰ Sinterlenen numunelerin mukavemet ölçümleri üç noktalı eğme deneyi ile hesaplanmıştır. Mukavemet değerlerin hesaplanmasında ASTM C 974 standardındaki dikkörtgen eğme mukavemet formülü kullanılmıştır.

$$M = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (3)$$

Burada; M eğme mukavemetini (MPa), P uygulanan yük (N), L mesnetler arası uzaklık (mm), b numune genişliğini (mm) ve d numune kalınlığını (m) temsil etmektedir.¹¹ Deformasyon sinterlenme sırasında sıcaklığa ve süreye bağlı olarak çubukta meydana gelen eğilmedir. Sinterlenme sonrası deformasyon çubukları milimetrik kâğıt üzerine konularak deformasyon miktarı hesaplanır. Kemik porselen ürünlerde su emmenin % 0.5 veya daha düşük olması istenmektedir.¹ Su emme testi BS EN 1217 standardı metot A'ya göre gerçekleştirilip hesaplamalar yapılmıştır.

$$Su\ emme\ (\%) = \left(\frac{m_2 - m_1}{m_1} \right) \times 100 \quad (4)$$

Burada; m₂ su emme testi sonra numunenin ağırlığı (gr) ve m₁ su emme testi öncesi numunenin ağırlığını göstermektedir.¹²

Tablo 1. Hazırlanan kemik porselen reçeteleri ve kodlama sistemi

Numune Kodu	Kemik Porselen Reçeteleri (% ağırlık)								
	Kaolin	Ortoklas	Albit	Kuvars	Kemik külü	Vollastonit	Alümina	Ball Clay	Bentonite
V0	20-25	5-10	5-10	7-10	49	0	0	3	0,5
V2.5	20-25	5-10	5-10	7-10	46,5	2,5	0	3	0,5
V5	20-25	5-10	5-10	7-10	44	5	0	3	0,5
V5.5	20-25	5-10	5-10	7-10	43,5	5,5	0	3	0,5
V6	20-25	5-10	5-10	7-10	43	6	0	3	0,5
V6.5	20-25	5-10	5-10	7-10	42,5	6,5	0	3	0,5
V7	20-25	5-10	5-10	7-10	42	7	0	3	0,5
V7.5	20-25	5-10	5-10	7-10	41,5	7,5	0	3	0,5
V10	20-25	5-10	5-10	7-10	39	10	0	3	0,5
V6A13	20-25	3-7	3-7	7-10	43	6	3	3	0,5

Işık geçirgenlik ölçümleri BS EN 1184 standardı metot A'ya göre yapılmış olup bu standarda göre porselenin ışık geçirme yeteneğine yarı saydamlık denir. Renk ölçümleri CIE L*a*b* renk uzayına göre gerçekleştirilmiştir. Sinterlenen tüm ürünlerin CIE L*a*b* değerleri (Konica Monilta M-2600d) belirlenmiştir. Sinterlenmiş kemik porselenlerin termal genişleme katsayıları (CTE) dilatometre cihazı (Linseis L75 platinum series) ile ölçülmüştür. Sinterlenmiş kemik porselenlerin ilave edilen vollastonit oranlarına bağlı olarak oluşan fazların tespit edilebilmesi için X-ışınları difraksiyon (XRD) analizi yapılmıştır. Kemik porselenler, dalga boyu $\lambda=1.54056$ olan $\text{CuK}\alpha$ ışın demeti kullanılarak 10-90°C 2 θ açısı aralığında (RIGAKU XRD D/MAX/2200/PC XRD) cihazında taranmıştır.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1 % Kuruma ve Pişme Küçülme Değerleri

Hazırlanan her bir birleşimin kurutma ve sinterleme sonrası yapılan ölçümlerden (Tablo 2.) kuru ve pişme küçülme değerleri hesaplanmıştır. Vollastonit miktarı arttıkça kuru küçülme ve pişme küçülme değerleri düşmektedir. Bu durumun düşük ısı genişleme katsayısına sahip olan vollastonitin bünyenin küçülme değerlerini düşürmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.¹³⁻¹⁴ % 3 Alümina içeren V6A13 numunesinde ise V6 numunesine göre % kuru küçülme ve yüzde pişme küçülmesinde bir miktar azalma görülmektedir.

3.2 Üç Nokta Eğme Mukavemeti

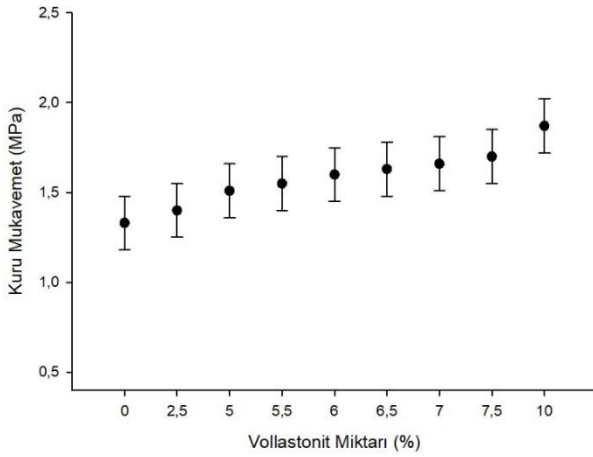
Deneylerde kullanılan her bir bileşimdeki porselen numune pişirme sonrası üç nokta eğme deneyine tabi tutulmuş ve değerleri hesaplanmıştır (Tablo 3.). Vollastonit miktarının artışı ile birlikte kuru mukavemet değerlerinde artış, pişme mukavemetinde az da olsa düşüş görülmektedir (Şekil 1-2.). Bu durum muhtemelen sinterlenme sırasında ergitici görevi de gören vollastonitin kristal/cam oranında düşüşe neden olmasından kaynaklanabilir. Kristal faz oranı arttıkça kemik porselenlerin mukavemet değerleri artış göstermektedir.¹⁵ % 3 Alümina ilavesi kuru ve pişme mukavemetinde artışa yol açmaktadır (Şekil 3-4.). Standart V0 reçetesinde pişme mukavemeti 77.0 ± 1.5 MPa iken nihai V6A13 reçetesinde ise 81.1 ± 1.5 MPa değerlerine ulaşılmıştır. Bu durum Al_2O_3 'ün genel olarak porselen bünyelerde mukavemet artırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır.¹⁶⁻¹⁷⁻¹⁸

Tablo 2. Kuru ve pişme küçülme oranları

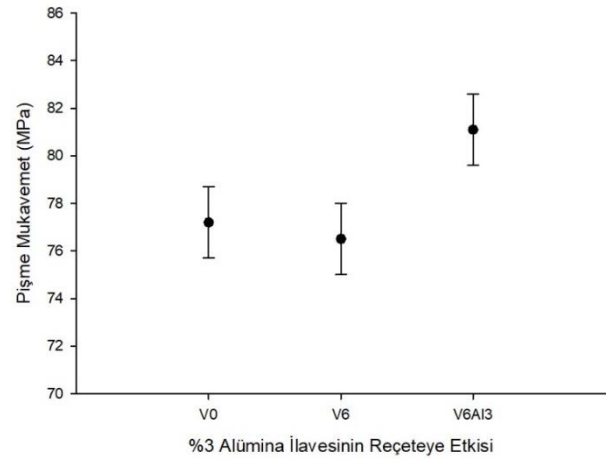
Reçete Kodu	% Kuruma	% Pişme
	Küçülmesi	Küçülmesi
V0	1,50 ± 0,5	11,70 ± 1
V2.5	1,45 ± 0,5	11,50 ± 1
V5	1,40 ± 0,5	11,00 ± 1
V5.5	1,37 ± 0,5	10,85 ± 1
V6	1,30 ± 0,5	10,70 ± 1
V6A13	1,20 ± 0,5	10,50 ± 1
V6.5	0,97 ± 0,5	10,00 ± 1
V7	0,96 ± 0,5	9,80 ± 1
V7.5	0,96 ± 0,5	10,50 ± 1
V10	0,96 ± 0,5	9,30 ± 1

Tablo 3. Kuru ve pişme mukavemet değerleri

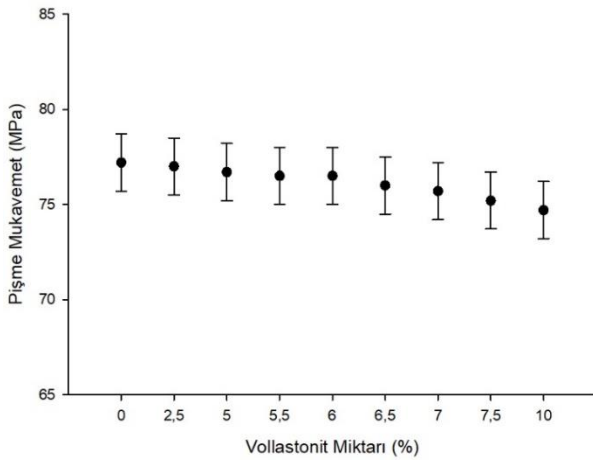
Reçete Kodu	Kuru Mukavemet	Pişme Mukavemet
	(MPa)	(MPa)
V0	1,33 ± 0,15	77,2 ± 1,5
V2.5	1,40 ± 0,15	77,0 ± 1,5
V5	1,51 ± 0,15	76,7 ± 1,5
V5.5	1,55 ± 0,15	76,5 ± 1,5
V6	1,60 ± 0,15	76,5 ± 1,5
V6A13	2,30 ± 0,15	81,1 ± 1,5
V6.5	1,63 ± 0,15	76,0 ± 1,5
V7	1,66 ± 0,15	75,7 ± 1,5
V7.5	1,70 ± 0,15	75,2 ± 1,5
V10	1,87 ± 0,15	74,7 ± 1,5



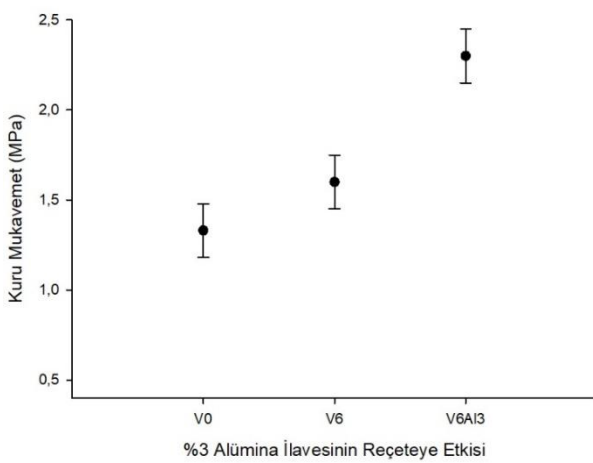
Şekil 1. Vollastonit miktarının artışına bağlı olarak kuru mukavemet değerlerinin değişimi



Şekil 4. %3 Alümina ilavesinin pişme mukavemetine etkisi



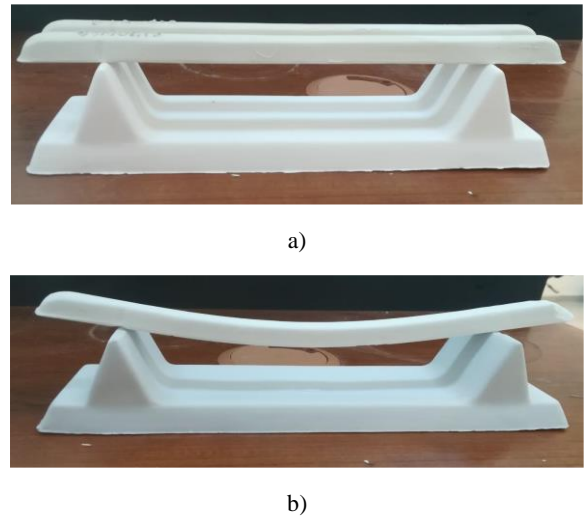
Şekil 2. Vollastonit miktarının artışına bağlı olarak pişme mukavemet değerlerinin değişimi



Şekil 3. %3 Alümina ilavesinin kuru mukavemete etkisi

3.3 Deformasyon Miktarı

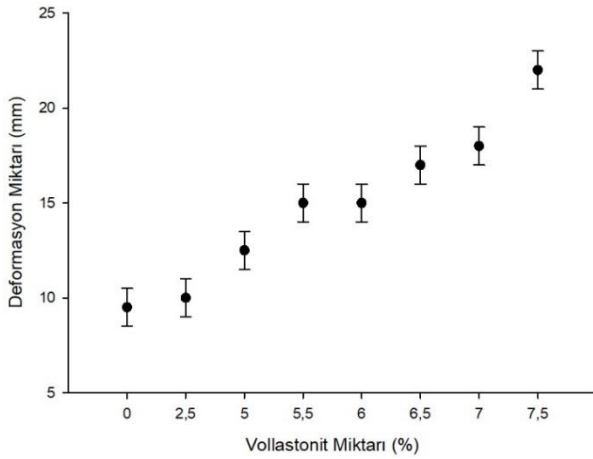
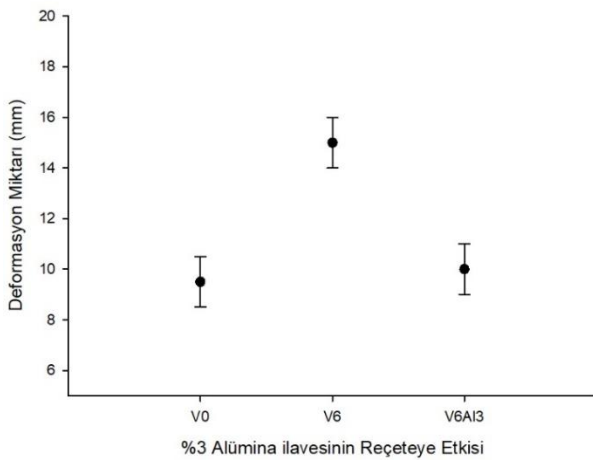
1260°C sıcaklıkta sinterlenen numunelerde deformasyon miktarları milimetrik kâğıt üzerinden ölçülmüştür (Tablo 4 ve Şekil 6). % 49 Kemik külü içeren V0 reçetesinde deformasyon miktarı $9,5 \pm 1$ mm iken vollastonit miktarı arttıkça deformasyon direnci düşmektedir. Ergitici malzemesi olarak da kullanılan vollastonit artışı ile birlikte kristal/cam faz oranında meydana gelen azalmanın bir sonucu olarak deformasyon miktarının arttığı düşünülmektedir.⁸ V7.5 reçetesinin ışık geçirgenliği iyi olmasına rağmen deformasyonu fazladır, bu yüzden ışık geçirgenliği iyi olan V6 reçetesinin deformasyonunu, azaltmak amacıyla bu bileşimde % 3 feldspat yerine % 3 alümina kullanılmıştır. V6 reçetesine % 3 alümina ilave edilerek deformasyon direncinde artış meydana geldiği görülmüştür ve deformasyon miktarının 10 ± 1 mm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7.). Işık geçirgenliğinde düşüş meydana getirebileceğinden dolayı daha yüksek alümina kullanılmamıştır.



Şekil 5. a) Sinterlenme öncesi deformasyon çubuğu b) deformasyon sonrası deformasyon çubuğu

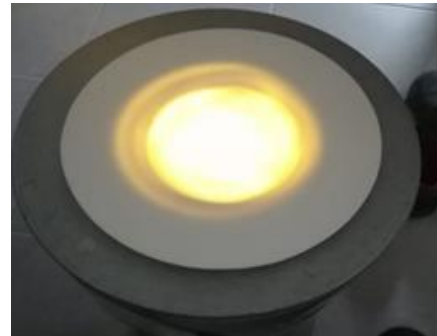
Tablo 4. Deformasyon miktarı sonuçları

Reçete Kodu	Deformasyon miktarı (mm)
V0	9,5 ± 1
V2.5	10 ± 1
V5	12,5 ± 1
V5.5	15 ± 1
V6	15 ± 1
V6A13	10 ± 1
V6.5	17 ± 1
V7	18 ± 1
V7.5	22 ± 1
V10	Ölçülemeyen Aşırı Deformasyon


Şekil 6. Vollastonit miktarının artışına bağlı olarak deformasyonun değişimi

Şekil 7. % 3 Alüminanın V6 reçetesinde deformasyon miktarına etkisi

3.4 Su Emme ve Işık Geçirgenliği

Su emme testleri BS EN 1217 standardına göre yapılmıştır. Yapılan testlere göre tüm reçetelerimizin su emme değeri % 0,001'in altındadır. Kemik porselenlerden arzu edilen en önemli özellik ışık geçirgenliğinin yüksek olmasıdır. Kemik porselen ışık geçirgen değerleri genellikle %6.7 ile %7.5 arasındadır.⁵ Kemik porselenlerde ışık geçirgenliğini sağlayan fazlar cam ve anortit fazıdır. Anortit fazının kırılma indeksi (1,58) cam fazının kırılma indeksi (1,51) yakındır. Bu nedenle porselenlerin ışık geçirgenliğinde artışa sebep olmaktadır.² Çalışmalar sırasında V10 reçetenin porselen tabağında sinterlenme sırasında yüksek deformasyon meydana gelmesinden dolayı kasetlere yapışma olduğu için ışık geçirgenliği ölçülememiştir. En yüksek ışık geçirgenliği % 7.5 vollastonit içeren V7.5 reçetesinde ölçülmüştür. Bu durumun vollastonit miktarındaki artışla birlikte artan cam fazından kaynaklandığı düşünülmektedir. Cam faz oranı arttıkça ışık geçirgenliğini olumsuz etkileyen ve 1,62 kırılma indisi sahip β -TCP kristal fazının oranı da düşmektedir.³⁻⁵ Fakat V7.5 reçetesi yüksek deformasyon verdiği için deformasyon oranının daha düşük olup ışık geçirgenliğinin standarda göre yine yüksek değer gösteren V6 reçetesi geliştirilmesine karar verilmiştir. V6 reçetesinde meydana gelen deformasyonu düşürmek amacıyla da reçeteye % 3 alümina eklenmiştir. Fakat alüminanın kırılma indisinin 1,76 olmasının yanı sıra kristallenme miktarında da artışa neden olabileceğinden dolayı ışık geçirgenliğinde azalma görülmüştür.⁵ (Tablo 5.) V6A13 ışık geçirgenlik değerleri standart kemik porselen ışık geçirgen değerleri arasında olduğu belirlenmiştir. V6A13 reçetesinin ışık geçirgenliği Şekil 8.'de gösterilmektedir.


Şekil 8. V6A13 kemik porselenin ışık geçirgenliği

3.5. Renk Değerleri

Literatürde bulunan kemik porselen ürünlerin renk değerleri L*:93.15, a*:-0,43 ve b*:3,17⁶. CIE L*a*b* renk ölçüm değerlerine göre vollastonit miktarı arttıkça kemik porselen numunelerin L değerinde düşüş meydana gelirken b değerinde yani sarı değerinde artış meydana gelmektedir (Tablo 6). Böylece V6A13 kemik porselen reçetesinin standart kemik porselen renk değerlerine yakın olduğu gözlenmiştir. Bu durum vollastonitin miktarı arttıkça beyazlatıcı bir etki yapan kemik külündeki fosfat (P₂O₅) oranının düşmesinden dolayıdır. Fosforik asidin bünyeye içerisinde bulunan demir oksidi renksizleştirir.¹⁵

Tablo 5. Işık geçirgenlik değerleri

Reçete Kodu	Işık Geçirgenliği (%)
V0	6,76
V2.5	7,35
V5	7,30
V5.5	7,20
V6	8,70
V6Al3	7,41
V6.5	8,00
V7	7,55
V7.5	10,20
V10	Ölçüm Alınmadı.

Tablo 6. Kemik porselen bileşimlerin CIE L*a*b* değerleri

Reçete Kodu	L	a	b
V0	95,41	0,77	2,10
V2.5	94,76	0,81	2,62
V5	93,43	0,84	3,25
V5.5	93,70	0,82	3,30
V6	93,61	0,80	3,60
V6Al3	93,40	0,80	3,90
V6.5	93,60	0,80	3,65
V7	93,60	0,81	3,70
V7.5	93,70	0,80	3,75
V10	93,48	0,60	4,13

3.6. Termal Genleşme

Standart kemik porselen ürünlerin termal genleşme değerleri $84 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ civarları arasında olduğu bilinmektedir⁹. 1260°C 'de sinterlenen kemik porselenlerde, reçetedeki vollastonit miktarı arttıkça termal genleşme katsayılarında düşüş gözlenmiştir. Vollastonit oranı arttıkça kristal/cam oranı da düştüğü için termal genleşme katsayılarında azalma olmaktadır. Vollastonit miktarı arttıkça termal genleşme katsayısına negatif etki eden β -TCP faz oranını azaltmakta ve böylece termal genleşme katsayısında da düşüş görülmektedir (Tablo 7.).²

3.7. X-ışınları Analizi

Standart kemik porselen reçetesinin XRD analizinde (V0) anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), kuvars (SiO_2) ve cam fazı içerdiği tespit edilmiştir. Işık geçirgenliği veren fazlar cam ve anortit fazıdır. β -TCP fazı ise ışık geçirgenliğini düşürmektedir, fakat fosfor demir ile birleşerek demirin sarımsı rengini engelleyip porselende

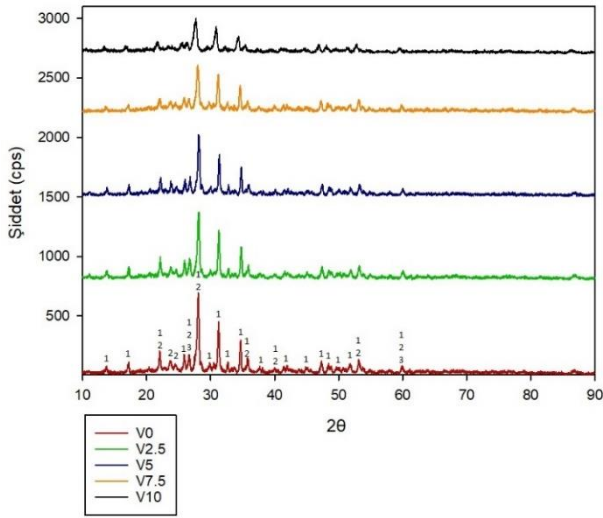
daha beyaz bir görünüm sağlamaktadır.³⁻¹⁵ Sinterlenmiş kemik porselen reçetelerde vollastonit miktarının artışıyla ilgili olarak oluşan kristal fazlar XRD analizleri ile belirlenmiştir (Şekil 9.). Reçetelerin yapılan XRD sonuçlarına göre vollastonit miktarı artış gösterdikçe kristal faz şiddetlerinde azalma göze çapmakta olup bu da cam fazın arttığına işaret etmektedir. Genel olarak vollastonit artışıyla kristal pik şiddetlerinde görülen azalma β -TCP'de de gözlenmektedir. XRD sonuçlarına göre kristallenmenin azalması cam fazın artış göstermesi ışık geçirgenlik değerlerinin artışıyla desteklenmektedir. Diğer piklerle birlikte β -TCP kristal pikinin düşüş göstermesi ise renk değerlerinde düşüşün normal olduğunu ve onu desteklediğinin bir göstergesidir. Işık geçirgenliği sonuçları dikkate alınarak hazırlanan V6 reçetesinin XRD analizinde anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ve kuvars (SiO_2) fazları tespit edilmiş olup ayrıca kristal/cam oranının V5 ile V7.5 arasında olduğu görülmüştür. V6 reçetesinin deformasyon miktarlarını iyileştirilmesi için % 3 feldspat yerine ilave edilen % 3 alümina ilaveli V6Al3 reçetesinin XRD analizinde anortit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), β -TCP ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), kuvars (SiO_2), ve korundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) fazı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, V6Al3 reçetesinin XRD analizinden kristal/cam faz oranında artış gözlenmiştir (V6 reçetesine göre). V6Al3 reçetesinin XRD analizinde (Şekil 10.) gözlenen kristal pik şiddetlerinin azalma eğilimi ışık geçirgenlik değerlerinin düşüşünü desteklemektedir. Işık geçirgenliğindeki bu azalmanın sebebi; cam fazı (1,50), anortit (1,58) ve β -TCP (1,62) fazlarına göre alüminanın daha yüksek kırılma indisine (1,765) sahip olmasıdır.⁵ Ayrıca tespit edilen fazların JPDS card # numaraları Tablo 8. de gösterilmektedir.

Tablo 7. Reçetelerin termal genleşme katsayı değerleri ($\times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$)

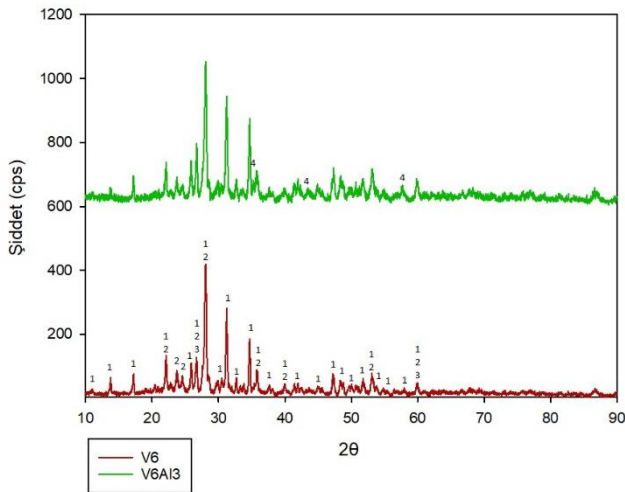
Reçete Kodu	CTE (400°C)
V0	90,43
V2.5	88,72
V5	86,71
V5.5	86,26
V6	85,85
V6Al3	84,10
V6.5	85,44
V7	85,13
V7.5	84,80
V10	83,52

Tablo 8. Tespit Edilen Fazların JCPDS# Kart Numaraları

Faz İsmi	JCPDS #
Kuvars	46-1045
Anortit	41-1486
β -TCP	09-0169
Korundum	10-0173



Şekil 9. Vollastonitin artışına bağlı olarak XRD grafiği değişimi, 1: β -TCP 2: Anortit 3: Kuvars



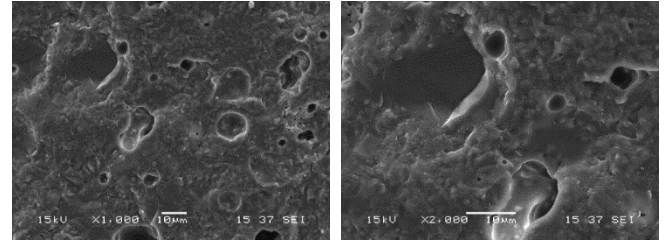
Şekil 10. %3 Alüminanın V6 reçetesinde XRD grafiğine etkisi 1: β -TCP, 2: Anortit, 3: Kuvars, 4: Korund

3.8. SEM ve EDS analizi

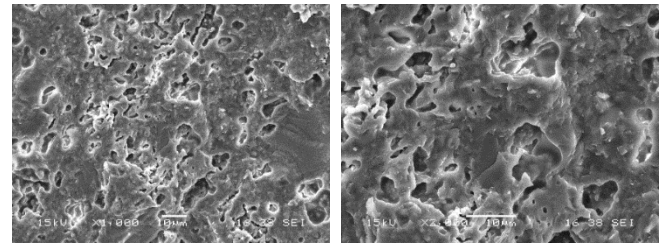
V6 porselen reçetesinin SEM mikroyapısında (Şekil 11.) geniş karanlık alanın serbest kuvars fazı, küresel parlak tanelerin β -TCP fazı olduğu düşünülmektedir.^{4,19} V6Al3 porselen reçetesinin SEM mikroyapısında (Şekil 12.) ise %3 Al_2O_3 ilavesiyle birlikte geniş serbest SiO_2 'nin Al_2O_3 ve CaO ile reaksiyona girerek anortit fazını oluşumuna katkı yaptığı, kristal oluşumlarının arttığı ve kuvars tane boyutunun küçüldüğü görülmektedir.^{5,19}

SEM analizlerine paralel olarak V6 kemik porselen reçetesinin SEM mikroyapısında nokta ve genel analizler şeklinde EDS ölçümü de gerçekleştirilmiştir (Şekil 13.) Şekil 13'deki bir nolu bölgede Si, O, Ca ve Al pikleri fazla olduğundan muhtemelen Anortit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) fazına ait olduğu düşünülmektedir. 2 nolu bölgede sadece Si ve O olması Kuvarsın (SiO_2) mevcut olduğunu göstermektedir. 3 nolu bölge de ise Si, O, Ca, Al ve P piklerinin şiddetli olduğundan muhtemelen

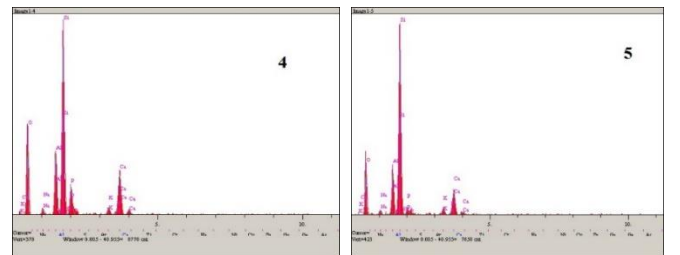
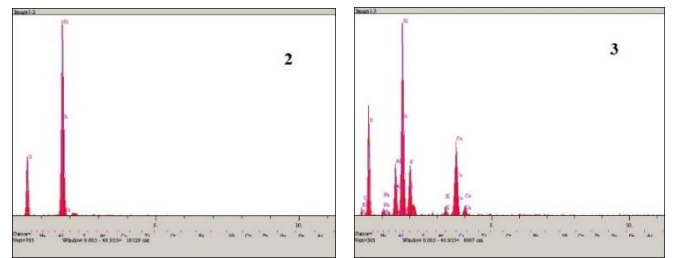
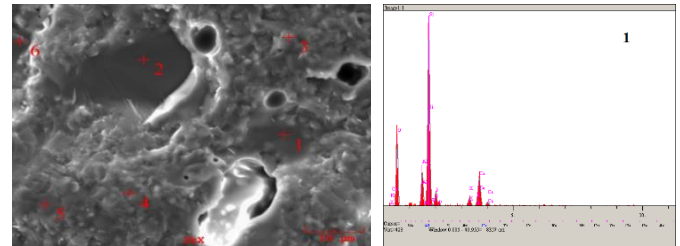
Anortit ve β -TCP ($\beta-Ca_3(PO_4)_2$) fazlarını işaret etmektedir. 5 nolu bölgenin 1 nolu bölgeyle benzer olduğu görülüp, Anortit ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$) fazının olabileceğini göstermektedir. 6 nolu bölgenin de 2 nolu bölgeyle benzer olduğu görülmekte olup, Kuvars (SiO_2) fazının olduğuna işaret etmektedir.



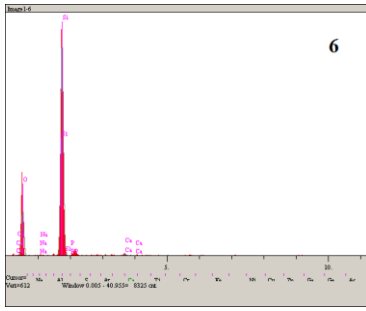
Şekil 11. V6 kemik porselen reçetesinin SEM mikroyapı görüntüleri



Şekil 12. V6Al3 kemik porselen reçetesinin SEM mikroyapı görüntüleri

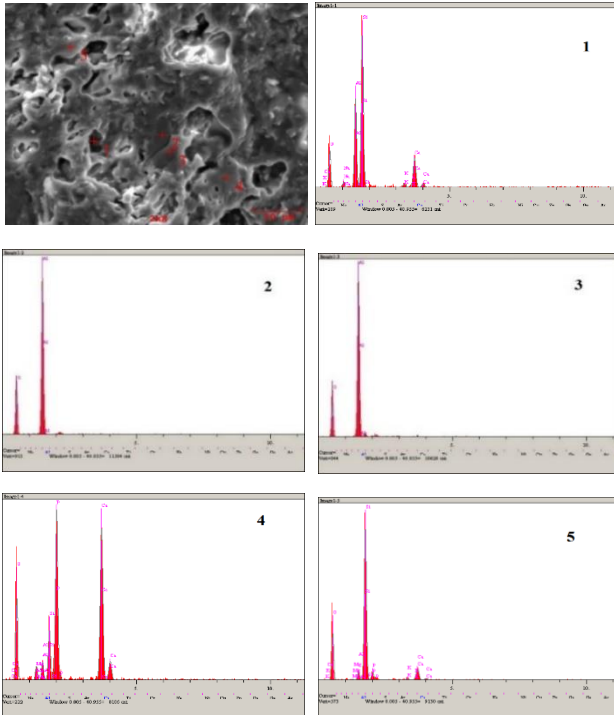


Şekil 13. V6 kemik porselen reçetesinin EDS analizleri



Şekil 13. V6 kemik porselen reçetesinin EDS analizleri (devam)

V6A13 porselendeki EDS analizleri aşağıda verilen SEM mikroyapısındaki değişik noktalardan alınmıştır (Şekil 14). 1 nolu bölgede Si, O, Al ve Ca pikleri çok şiddetli olduğundan muhtemelen Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) fazının yoğun olduğu bölgedir. 2 ve 3 nolu bölgelerde Al ve O pikleri şiddetli olduğundan Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) fazına işaret etmektedir. 2 ve 3 nolu bölgedeki EDS sonuçları XRD sonuçlarını desteklemektedir. 4 nolu bölgede ise, Ca, O ve P olması muhtemelen $\beta\text{-TCP}$ ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) olduğunu göstermektedir. 5 nolu bölgede ise çok şiddetli derecede Si ve O olması Kuvarsin (SiO_2) mevcut olduğuna işaret ettiği düşünülmektedir.



Şekil 14. V6A13 kemik porselen reçetesinin EDS analizleri

3.9. Maliyet

Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda %6 vollastonit ve %3 alümina içeren V6A13 kodlu kemik porselen reçetesinin maliyeti standart kemik porselen reçetesine göre %8-12 düşüş göstermiştir.

4. SONUÇ

Kemik porselen reçetelerinde kemik külü yerine vollastonit kullanımıyla birlikte vollastonit ilavesiyle kemik porselenlerin kuru ve pişme küçülme değerleri düşmektedir. Kuru küçülme değerleri % 1,5 – 0,96, pişme küçülmeleri de % 11,7 – 9,3 arasındadır. Vollastonit miktarı artışı ile kuru mukavemet değerlerinde artış, pişme mukavemet değerlerinde ise azalma meydana gelmektedir.

Kuru mukavemet değerleri 1,33 – 1,87 MPa, pişmiş mukavemet değerleri de $77,2 \pm 1,5$ – $74,7 \pm 1,5$ MPa arasındadır. En yüksek kuru mukavemet (2,30 MPa) ve pişme mukavemeti (81,1 MPa) % 6 Vollastonit + % 3 Alümina içeren V6A13 reçetesinde tespit edilmiştir. Vollastonit miktarı artışı ile birlikte deformasyon direnci değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. Deformasyon miktarları $9,5 \pm 1$ ile 22 ± 1 mm arasında ölçülmüş, V10 yapıştığı için ölçüm alınamamıştır. % 3 Alümina ilavesiyle (V6A13 reçetesi) deformasyon direncinde artış olduğu görülmüştür (10 ± 1 mm). Su emme değerleri kemik porselen standartları ile uyum göstermektedir. İncelenen tüm vollastonit içeren kemik porselen reçetelerinin su emme değeri % 0,001'in altında belirlenmiştir. Kemik porselen reçetelerin ışık geçirgenlik değerleri vollastonitin artışı ile birlikte % 6,70 ile 10,20 arasında tespit edilmiştir (V10 yapıştığı için ölçüm alınamamıştır). V6A13 reçetesinin ışın geçirgenlik değeri % 7,41 olarak ölçülmüştür. Vollastonit miktarı artışı ile birlikte L değerlerinde azalma, b değerlerinde artış ve daha sarımsı renk gözlenmiştir.

Kemik porselen reçetelerinde vollastonit miktarı arttıkça $\beta\text{-TCP}$ faz oranı azaldığı için termal genleşme katsayılarında düşüş gözlenmiştir ($90,43 - 83,52 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). Farklı oranlarda vollastonit katkısı içeren deney numunelerin XRD analizi sonucunda Anortit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), $\beta\text{-TCP}$ ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), ve Kuvarsin (SiO_2) fazlarından meydana geldiği tespit edilmiştir. Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) fazı ise % 3 Al_2O_3 ilavesiyle ortaya çıkmıştır. Kemik porselen reçetelerinde reçetede ki vollastonit miktarı arttıkça ışık geçirgenliği artıran cam faz miktarında artış, $\beta\text{-TCP}$ 'de azalma görülmüştür. V6A13 reçetesinde kristal/cam faz oranında artış gözlenmiştir. 1,76 kırılma indisine sahip korund fazının oluşmasıyla birlikte ışık geçirgenlik değerlerinde düşüş tespit edilmiştir. 1260°C sıcaklıkta sinterlenen V6 ve V6A13 kemik analizlerinde tespit edilen fazların mevcudiyeti belirlenmiştir. 1260°C sıcaklıkta sinterlenen V6 ve V6A13 porselen reçeteleri SEM mikroyapı ve EDS incelemelerinde XRD analizlerinde tespit edilen fazların mevcudiyeti belirlenmiştir. %3 Al_2O_3 ilavesiyle serbest kuvarsin tanelerin boyutları küçülmüştür.

Bu çalışmanın sonunda;

- Kemik porselen bileşiminde bulunan kemik külü yerine % 6 vollastonitin kullanılabileceği
- Böylece % 8-12 arasında maliyet düşüşünün olabileceği görülmüştür.

Kaynakça

- [1] [1] "Domestic and hospitality use ceramic tableware articles intended for contact with foodstuffs-Specification", *BSI Standarts Publication*, **BS 8654:2015**.
- [2] S. Ke, Cheng, X., Wang, Y., Wang, O., Wang, H., "Dolomite, wollastonite and calcite as different CaO sources in anorthite-based porcelain", *Ceramics International*, **39** (5) 4953-4960 (2013).
- [3] Y. Zhang, Zhou, N., Li, W., Li, J., Nian, S., Li, X., Sui, J., "Fabrication and characterization of bone china using synthetic bone powder as raw material", *Ceramics International*, **42** (13) 14910-14917 (2016).
- [4] A. Kara, Stevens, R., "Characterisation of biscuit fired bone china body microstructure. Part I: XRD and SEM of crystalline phases", *Journal of the European Ceramic Society*, **22** (5) 731-736 (2002).
- [5] Y. Zhang, Y. Yang, W. Li, Y. Ren, "Effect of Al₂O₃ addition on the flexural strength and ligh-transmission properties of bone china", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **12** (4) 875-884 (2015).
- [6] A. Çapoğlu, "A novel low-clay translucent whiteware based on anorthite", *Journal of the European Ceramic Society*, **31** (3) 321-329 (2011).
- [7] L. Mathur, Hossain S., Bhardwaj, A., Pyare, R., "Effect of wollastonite on the physico-mechanical and optical properties of bone-china ceramics" *Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, **3** (4), 206-213 (2016).
- [8] G. Ghosh, Samaddar, N. B., "A note on translucency of unglazed bone-china body", *Transactions of the Indian Ceramic Society*, **43** (5) 132-134 (2014).
- [9] A. Çapoğlu, "Elimination of discolouration in reformulated bone china bodies", *Journal of the European Ceramic Society*, **25** (13) 3157-3164 (2005).
- [10] "Standart test for drying and firing shrinkages of ceramics whiteware clays", *American Society For Testing and Materials*, **ASTM C 326**.
- [11] "Standart test for flexural properties of ceramics whiteware materials", *American Society For Testing and Materials*, **ASTM C 674**.
- [12] "Materials and articles in contact with foodstuffs- Test method for water absorption of ceramics articles", *BSI Standarts Publication*, **BS EN 1217** (1998).
- [13] G. Azarov, M., Maiorova, E. V., Obirina, M. A., Belyakov, V. A., "Wollastonite raw materials and their applications", *Glass and Ceramics*, **52** (9) 237-240 (1995).
- [14] S. Haner, Çuhadaroğlu, D., "Vollastonit: Bir Gözden Geçirme", *Jeoloji Mühendisliği Dergisi*, **37** (1), 63-82 (2013).
- [15] F.A. Çakır, "Kemik porselen üretiminin incelenmesi, sanatsal çalışmalarda uygulanabilirliğinin araştırılması ve estetik niteliklerinin değerlendirilmesi", *Hacettepe Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Seramik Anasanat Dalı, Yüksek Lisans Tezi* (2004).
- [16] R.D. Askeland, Fulay, P. P., Wright, J. W., *The Science and Engineering of Materials*, 6th Edition, CL Engineering (2010).
- [17] M. Burleson, *The Ceramic Glaze Handbook Materials, Techniques, Formulas*, Lark Books (2003).
- [18] N. Montoya, Serrano, J. F., Reventos, M. M., Amigo, M. J., Alarcon, J., "Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain", *Journal of the European Ceramic Society*, **30** (4) 839-846 (2010).
- [19] A. Keyvanklı, Karaağaç, Z., Yılmaz, Ş., "Kemik Porselen Üretiminde Alüminanın Mikroyapıya Etkisi", *5. International Conference on Material Science and Technology (IMSTEC 2020)*, 241 (2020).