



MAZIDAĞI FOSFATININ KARAKTERİZASYONU VE KEMİK PORSELEN

ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Pınar BİÇİCİ ÇETİNKAYA

Doktora Tezi

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalı

Şubat - 2019

MAZIDAĞI FOSFATININ KARAKTERİZASYONU VE KEMİK PORSELEN
ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Pınar BİÇİCİ ÇETİNKAYA

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında
DOKTORA TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. İskender IŞIK

Şubat– 2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Pınar BİÇİCİ ÇETİNKAYA'nın Doktora tezi olarak hazırladığı “Mazıdağı Fosfatının Karakterizasyonu Ve Kemik Porselen Üretiminde Kullanımının Araştırılması” başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

07/ 02/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. İskender IŞIK
Anabilim Dalı Başkanı, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü

Prof. Dr. İskender IŞIK
Danışman, Malzeme Bilimi ve Müh. Bölümü

.....
.....
.....
.....

Sınav Komitesi Üyeleri

Prof. Dr. İskender IŞIK
Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Veli UZ
Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

Prof. Dr. Münevver ÇAKI
Güzel Sanatlar Fakültesi, Seramik Bölümü, Anadolu Üniversitesi

Prof. Dr. Alpagut KARA
Malzeme Bilimi ve Müh. Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Erhan AYAS
Malzeme Bilimi ve Müh. Bölümü, Eskişehir Teknik Üniversitesi

.....
.....
.....
.....
.....

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 15 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Prof. Dr. İskender IŞIK

Pınar Biçici ÇETİNKAYA

MAZIDAĞI FOSFATININ KARAKTERİZASYONU VE KEMİK PORSELEN ÜRETİMİNDE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Pınar BİÇİCİ ÇETİNKAYA

Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Doktora Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İskender IŞIK

ÖZET

Kemik porseleni günümüzde kalite, ışık geçirgenliği ve görsel görünümüyle diğer porselen ürünlere göre tercih edilmektedir. Normal porselenden daha ince ve zarif bir görüntüye sahiptir. Yumuşak veya kemik porseleni adını; bileşiminde % 50–65 oranlarında bulunan kemik tozu veya fosfattan almaktadır. Kalan % 15–30'u ise çoğunlukla kuvars ve feldspattan oluşmaktadır. Bu tez çalışmasında, kemik porselen üretiminde kullanılan kemik külü maliyetlerinin düşürülmesi ve ışık geçirgenliği ana hedefleri doğrultusunda Mazıdağı Fosfatı kullanılarak kemik porselen üretilebilirliği incelenmiştir. Kemik külünün yerine kullanılacak olan apatit Mardin Mazıdağı'ndan temin edilmiştir. Öncelikle Mazıdağı yöresi fosfatının XRD, XRF, TG/DTA, Optik Dilatometre, FT-IR, SEM ve tane boyut dağılımı analizleri gerçekleştirilmiştir. Daha sonra reçete araştırmaları yapılarak uygun reçete belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bünyede Ukrayna kaoleni ve nefelin siyenitin kullanılması uygun bulunmuştur. Üretimi gerçekleştirilen porselen bünyesi XRD, XRF, DTA, Optik Dilatometre, FT-IR ve SEM gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. Ayrıca tane boyut dağılımı, su emme, renk, yoğunluk ve ışık geçirgenliği gibi temel analizler gerçekleştirilmiştir.

Sonuç olarak, %25 Mazıdağı fosfatı kullanılarak laboratuvar ortamında döküm metodu ile yapılan kemik porselenin ışık geçirgenlik (şeffaflık), sırlanma ve renk tonu bakımından kabul edilebilir olduğu saptanmıştır. Ancak yapılan büyük ebatlardaki örneklerde deformasyon ve renk tonu bozukluğu görülmüştür. Ayrıca presle şekillendirme ile olumlu sonuç alınamamıştır. Maliyet açısından değerlendirildiğinde Mazıdağı fosfatı katkılı kemik porselenin pazarda satılan ticari kemik porselenlere göre 4 kat daha ekonomik olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bone china, Mazıdağı fosfatı, Porselen, Yarı şeffaf.

THE CHARACTERIZATION OF MAZIDAĞI PHOSPHATE AND RESEARCHING ITS UTILIZATION IN BONE PORCELAIN PRODUCTION

Pınar BİÇİCİ ÇETİNKAYA

Department of Materials Science and Engineering, Ph. D. Thesis, 2019

Thesis Advisor: Prof. Dr. İskender IŞIK

SUMMARY

Bone porcelain is the highest quality porcelain variety today. It has a sleeker appearance than the normal porcelain. Bone porcelain is known as the most attractive and most expensive ceramic tableware due to its whiteness, high light transmission and high strength. It is called soft or bone porcelain as 50-65 % bone powder or phosphates constitute its blend. The remaining 15-30% made up of pegmatite and kaolin consisting of quartz and feldspar. In this thesis study, the practicability of bone china using Mazıdağı Phosphate was searched according to the main targets of reducing the bone ash costs used in the production of bone porcelain and light transmittance. Apatite to be used instead of bone ash was obtained from Mardin Mazıdağı. First, XRD, XRF, TG / DTA, Optical Dilatometer, FT-IR, SEM and Grain Size Distribution analysis of the Mazıdağı region phosphate were performed. Then, prescription studies were made and appropriate prescriptions were determined. As a result of the studies carried out, it was found appropriate to use Ukraine kaolin instead of clay and nepheline syenite instead of feldspar in the structure. The porcelain structure produced is characterized by techniques such as XRD, XRF, DTA, Optical Dilatometer, FT-IR and SEM. In addition, basic analyzes such as particle size distribution, water absorption, color, density and light transmittance were performed.

As a result, it was determined that the bone porcelain made by casting method using 25% Mazıdağı phosphate is acceptable in terms of light permeability, glazing and color tone. However, deformations and hues of color were observed in the large samples. In addition, positive results were not obtained by press forming. When evaluated in terms of cost, it is determined that Mazıdağı phosphate added bone porcelain is 4 times more economical than commercial bone china sold in the market.

Key Words: Bone china, Mazıdağı phosphate, Porcelain, Semi transparent.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca, bilgi ve tecrübesiyle çalışmalarımı yönlendiren, desteğini esirgemeyen Prof. Dr. İskender IŞIK'a en derin şükranlarımı sunarım. Çalışmalarım yönlendirilmesinde ve değerlendirilmesinde değerli görüşleriyle bana yol gösteren tez izleme jürimdeki hocalarım Prof. Dr. Münevver ÇAKI ve Prof. Dr. Veli UZ'a teşekkürü bir borç bilirim. Çalışmalarım sırasında beni destekleyen ve çalışma ortamı sağlayan Altın Çini ve Seramik Sanayii A.Ş. yönetim kurulu başkanı Mustafa KIRATLI, Çini bölümü Üretim Müdürü Mehmet KOÇER, AR-GE Mühendisi İsmail Özden ALP ve çalışmada başta Celal YILMAZ ve Ali AKARSU olmak emeği geçen tüm Altın Çini ve Seramik San. A.Ş. çalışanlarına çok teşekkür ederim. Değerli görüşlerini ve desteğini benden esirgemeyen çalışmalarım sırasında beni hep yüreklendiren, cesaret veren arkadaşım Doç. Dr. Zahide BAYER'e, analizlerimde yardımcı olan Pervin DAĞ GENÇOĞLU'ya, değerli bilgilerini esirgemeyen her zaman bana yardımcı olmaya çalışan Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye ve yardımlarından dolayı Dr. Okan LEVENT'e çok teşekkür ederim.

Maddi manevi olarak her zaman yanımda olan, beni her zaman cesaretlendirip inancımı kuvvetlendiren, tüm sıkıntılarında sevgi, emek, destek ve dualarımı benden bir an olsun eksik etmeyen, evlatları olmaktan gurur duyduğum sevgili annem ve babama; sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bana her bakımdan yardımcı olan eşim, varlığı ile yaşamıma anlam ve mutluluk katan sevgili oğlum Göktuğ'a sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xv
1. GİRİŞ	1
2. PORSELEN	4
2.1. Porselenlerin Özellikleri ve Sınıflandırılması.....	5
2.1.1. Sert porselen.....	6
2.1.2. Yumuşak porselen.....	6
2.2. Porselen Hammaddeleri.....	7
2.2.1. Killer	7
2.2.2. Ergiticiler.....	8
2.2.3. Dolgu malzemeleri	9
3. KEMİK PORSELENİ.....	10
3.1. Kemik Porselenin Tarihçesi	10
3.2. Kemik Porselenin Özellikleri.....	10
3.3. Geleneksel Kemik Porselen Hammaddeleri	13
3.3.1. Kemik külü.....	15
3.3.2. Porselen kili.....	16
3.3.3. Ergiticiler.....	17
3.4. Kemik Porseleninde Pişirim Sırasında Oluşan Reaksiyonlar	17
3.5. Porselende Yarı Şeffaf Özellik	18
3.6. Kemik Porselen Üretimi	20
3.6.1. Bünye hazırlama.....	20
3.6.2. Şekillendirme	20
3.6.3. Kurutma.....	21
3.6.4. Bisküvi Pişirimi.....	21
3.6.5. Sırlama	22
3.6.6. Dekor uygulamaları.....	22
4. FOSFAT	23

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
4.1. Türkiye’de Fosfat Kullanımı	23
4.2. Mazıdağı Fosfat Yatakları	24
4.3. Fosfat Kayaçları- Apatitlerin Özellikleri $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl, OH)$	27
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
5.1. Kullanılan Hammaddeler	31
5.2. Kullanılan Cihazlar	32
5.3. Mazıdağı Fosfatının ve Yarı Şeffaf Porselenin Karakterizasyon Yöntemleri	33
5.3.1. X ışınları difraktometresi ile karakterizasyon	33
5.3.2. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA).....	33
5.3.3. Küçülme değerlerinin belirlenmesi	33
5.3.4. Mukavemet değerleri.....	34
5.3.5. Su emme, yığınsal yoğunluk ve porozite tayini	34
5.3.6. Kromatik koordinat ($L^*a^*b^*$) tayini	35
5.3.7. Işık geçirgenliği tayini.....	36
5.3.8. Yoğunluk ölçüm deneyi.....	38
5.3.9. Sinterleme davranışının belirlenmesi	38
5.3.10. Taramalı elektron spetrometresi (SEM)	38
5.3.11. İnfrared (kızılötesi) spektrometresi (IR).....	39
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	40
6.1. Mazıdağı fosfatının karakterizasyon sonuçları	40
6.1.1. XRD ve XRF analiz sonuçları.....	40
6.1.2. Mazıdağı fosfatının FT-IR analizi	41
6.1.3. TG/DTA analiz sonuçları.....	42
6.1.4. Sinterleme davranışı (Optik dilatometre).....	43
6.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX sonucu.....	45
6.2. Uygun Reçete Araştırılması	46
6.3. KP13 nolu Reçetenin Reolojik Özellikleri	52
6.5. KP13 Nolu Reçetenin Termal Analiz Sonuçları	55
6.6. KP13 Nolu Reçetenin Optik Dilatometre Sonuçları	57
6.7. KP13 nolu Reçetenin Faz Analiz Sonuçları.....	58
6.8. KP13 Nolu Reçetenin FT-IR Analizi Sonucu.....	61
6.9. KP13 Nolu Reçetenin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Sonucu	62
6.10. KP13 Nolu Reçetenin Fiziksel Özellikleri.....	77
6.10.1. Su emme ve yoğunluk ölçüm sonuçları	77
6.10.2. Renk analizi sonuçları	78

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
7. EKONOMİK ANALİZ	80
8. GENEL SONUÇLAR	81
8.1. Öneriler	82
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	83
EKLER	
Ek 1. TS 10850 Porselen Sofra Eşyaları Standardı	
Ek 2. ASTM C 242 Standardı	
Ek 3. TS EN 1184, Gıda Maddeleriyle Temas Eden Malzemeler-Seramik Malzemelerin Yarı Şeffaflığı İçin Deney Yöntemleri	
Ek 4. Mardin İli Maden ve Enerji Kaynakları	
ÖZGEÇMİŞ	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. Kemik porselen yemek takımı	11
3.2. Kemik porseleni.	11
3.3. Bone china ve seramik ürün görseli.	12
3.4. Işık geçirgenliği yüksek fincan örneği.	13
3.5. Kemik porselen bünye kompozisyonu.	14
3.6. Düzlemsel ve difüze yansıma ve geçirim (a) ürün üzerindeki sır tabakası (b) yarı geçirgen porselen plaka.....	19
3.7. Işık geçirgenliği yüksek bir porselen.	20
4.1. Mazıdağ'dan elde edilmiş fosfat kayacı	23
4.2. Mazıdağlı fosfat yataklarının yer bulduru haritası	25
4.3. Apatit'in kristal yapısı (0001) düzlemindeki görünüş.....	28
4.4. Apatitin simetrik yapısı	29
4.5. Apatit kristalleri.....	30
5.1. (L*a*b*) renk alanı.	35
5.2. Standartlara göre ışık geçirgenliği şeması.....	36
6.1. Mazıdağlı fosfatının XRD analizi.	41
6.2. Mazıdağlı fosfatının FT-IR analizi	41
6.3. Mazıdağlı Fosfatının TG/DTA eğrisi.....	43
6.4. Mazıdağlı fosfatının optik dilatometre eğrisi.	45
6.5. Mazıdağlı fosfatının mikroyapısı.	46
6.6. Mazıdağlı fosfatının Şekil 6.5'deki alanının EDS analizi.	46
6.7. Reçete KP1-KP2-KP3-KP4 no.lu reçete çalışmalarına ait görüntüler.	48
6.8. Reçete KP5-KP6-KP7-KP8 nolu reçete çalışmalarına ait görüntüler	48
6.9. KP8 nolu reçeteye ait görüntü.....	48
6.10. Reçete KP9-KP12-KP13 no.lu reçete çalışmalarına ait görüntüler.....	49
6.11. KP13 no.lu reçete çalışmasına ait ürün görseli.	49
6.12. Yüksek ışık geçirimi gösteren ürün görseli	49
6.13. Çalışılması uygun bulunan KP 13 kodlu kemik porselen reçetesinin bileşimi	51
6.14. Üretim denemelerinde yapılan ışık geçirgenliğini gösteren kemik porselen örnekleri.	52
6.15. Porselen çamurunun tane boyut dağılım grafiği.	53
6.16. KP 13 örneğinden fiziksel analizler için hazırlanan numuneler.	55
6.17. Standart kemik porselenine ait DTA ve TG sonuçları.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.18. KP 13 reçetesinden hazırlanan örnek kemik porselen bünyesine ait DTA sonuçlarını gösteren grafik.....	57
6.19. KP 13 reçetesinden hazırlanan kemik porselen bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterlenme davranışı.....	58
6.20. 1100 °C ve 1180°C’ de pişen bünyelerin X - ışınları difraktogramı.....	59
6.21. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen KP13 reçetesinin XRD paternleri.....	60
6.22. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen KP 13 bünyesinin FT-IR Spektrofotometresi.....	62
6.23. Mardin Mazıdağı Fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan KP13 kemik porselen yapısının SEM görüntüsü.....	63
6.24. Mardin Mazıdağı Fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan KP13 kemik porselen yapısının SEM görüntüsü.....	64
6.25. Mardin Mazıdağı Fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının SEM görüntüsü.....	65
6.26. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının SEM görüntüsü.....	66
6.27. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.....	67
6.28. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.....	68
6.29. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.....	69
6.30. Mardin mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısına ait yüzey sırlı ve içyapı EDX spektrumları.....	70
6.31. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısına ait kırık yüzey SEM görüntüsü.....	71
6.32. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.....	72
6.33. Porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.32’de 1. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.....	73
6.34. Porselen bünyesinin seçilmiş seçilmiş Şekil 6.32’de 2. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.....	73
6.35. KP13 porselen bünyesinin seçilmiş şekil 6.32’de 3. alan EDX grafiği ve elementel analizi.....	75
6.36. Porselen bünyesinin seçilmiş seçilmiş Şekil 6.31’de 4. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.....	74
6.37. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.....	75
6.38. Porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.36’de 1. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.....	75

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.39. Porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.36'de 2. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.	76
6.40. Porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.36'de 3. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.	76
6.41. KP13 nolu porselen reçetesinin su emme değerleri.	77
6.42. KP13 nolu porslen reçetesinin teorik yoğunluk değerleri.	78



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge

Sayfa

2.1.Sofra Eşyası bünyesinde kullanılan hammaddelerin yaş ürüne ve pişirim sürecine etkileri... 7	
3.1. Kemik porseleninde kullanılan hammaddeler. 14	14
3.2. Kemik porselen bünye kompozisyonları..... 15	15
3.3. Kemiğe ait kimyasal kompozisyon. 16	16
3.4. Pişmiş kemik porseleni bünyesinde oluşan fazlar..... 18	18
4.1. Türkiye fosfat rezervleri..... 26	26
4.2. Mardin-Mazıdağı bölgesindeki fosfat rezervleri..... 27	27
4.3. Bazı ülkelerde üretilen fosfat konsantrelerinin major kimyasal analiz sonuçları..... 27	27
5.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri..... 32	32
6.1. Mazıdağı fosfatının XRF metodu ile SAM'da yapılan kimyasal analizi. 40	40
6.2. Hazırlanan reçete bileşimleri..... 47	47
6.3. Hazırlanan reçetelerin XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları (% ağırlık). 50	50
6.4. Hazırlanan reçetelerin seger formülleri..... 50	50
6.5. Kemik porselen reçetesinin döküm özellikleri..... 54	54
6.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen bünyenin L*, a*, b* sonuçları..... 79	79
7.1. KP13 kemik porselen reçete maliyetleri. 80	80
7.2. Ticari Kemik porselen maliyeti. 80	80

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
m	Metre
cm	Santimetre
mm	Milimetre
μm	Nanometre
l	Litre
stdm ³	Standart metre küp
kg	Kilogram
g	Gram
MPa	Mega paskal
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
K	Kelvin
O	Oksijen
Si	Silisyum
Al	Alüminyum
Na	Sodyum
K	Potasyum
Mg	Magnezyum
Ca	Kalsiyum
G	Üç fazlı, kafes rotorlu asenkron motor
M	Tam kapalı, dış yüzeyden soğutmalı
L	Gövde uzunluğu
C	Motor kapak genişliği
Fe	Demir
Li	Lityum
Ba	Baryum
H ₂ O	Su
SiO ₂	Silika
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
Fe ₂ O ₃	Demir oksit

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklamalar</u>
Na ₂ O	Sodyum oksit
K ₂ O	Potasyum oksit
CaO	Kalsiyum oksit
MgO	Magnezyum oksit
Na ₂ SiO ₃	Sodyum silikat
PO ₄	Fosfat
Cl	Klor
P	Fosfor
CaAl ₂ O ₃ 2SiO ₂	Anortit

1. GİRİŞ

Porselen, geleneksel seramikler içindeki elde edilen en başarılı ürünlerden birisidir. Mukavemetin yanı sıra yarı ışık geçirgenliğine sahip, yüksek mukavemetli, teknik veya sanatsal amaçlı kullanılabilen sırlı veya sırsız bir seramik malzemedir. Geleneksel seramik ürünlerin en önemli ve en değerlisi olan porselen, geleneksel hammaddeleri içerdiği gibi geleneksel olmayan hammaddeleri de (vollastonit, profilit vb.) içerebilir. Kompozisyona bağlı pişirim sıcaklıklarının düşürülmesi ya da arttırılması, hammaddelerin ve kullanım oranlarının neden bu kadar önemli olduğunu vurgulamaktadır.

Porselen, kaolen-feldspat-kuvars üçlü sisteminin içinde yer alan, gözeneksiz, beyaz ve yarı saydam seramik bir malzemedir (Arcasoy, 1995). Porselen, çeşidine bağlı olarak pişme sıcaklığı 1200–1400 °C arasında değişmektedir ve pişirim sıcaklığına bağlı olarak bünyede camsı yapı ve mullit mineralinden oluşur. Düşük ışık geçirgenliği, elastisite, yüksek mukavemet, sertlik, camsı yapı, kırılgenlik, beyazlık, yarı saydamlık, kimyasal ve termal çok dayanımı porselenin vazgeçilmez bir malzeme olmasını sağlayan özelliklerindedir.

1800'lü yıllarda yeni buluşlarla birlikte şekil değiştirmeye başlayan porselen, bone china'nın ortaya çıkmasıyla birlikte hem daha dayanıklı, daha saydam ve daha ince bir görüntü yakaladı; hem de daha şık, zarif ve estetik çizgilere büründü. İlk olarak İngiltere'de ortaya çıkan bone china, üretimde hayvan kemiğinden elde edilen kemik külünün kullanılmasıyla oluşuyordu.

Porselenin ışığı daha çok geçirebilmesi ve daha özel bir renge sahip olmasını sağlayan kemik külü ile yapılan tasarımların yapım ve şekil verme aşaması diğerlerine göre daha zorlu olduğundan ve daha çok emek gerektirdiğinden dolayı, bone china'lar dünyanın en değerli, en sanatsal ve en pahalı porselenleri arasında yer alır. Bone China Porselen diğer adıyla kemik porseleni, günümüzde en kaliteli porselen çeşidi olarak karşımıza çıkmaktadır. Normal porselenden daha ince ve zarif bir görüntüye sahiptir.

Kemik porseleni, yumuşak porselen sınıfına girer. Fosfat porseleni olarak da tanımlanan bu porselenin esas yapısını kemik külü (bone ash) oluşturur. Kemik külü yaklaşık olarak % 85 oranında kalsiyum fosfat, az miktarda kalsiyum karbonat, magnezyum karbonat ve silis içerir. Bu tez çalışmasında, kemik porseleni üretiminde temel hammadde olarak kullanılan kemik külünün yerine hidroksiapatit kullanımının etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Kemik porseleninde, büyükbaş hayvan kemiklerinden elde edilen kemik külünün yerine sentetik alternatiflerinin kullanılması ile ilgili günümüze çok az çalışma mevcuttur. Son

zamanlarda yapılan çalışmalarda, doğal fosfat kayaçları ya da sentetik kalsiyum fosfatların kemik külü ile yer değiştirmesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Literatürde doğal fosfat kaynağının kullanımıyla ilgili bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Ülkemizin gereksinme duyduğu hammadde kaynakları içinde, yüksek fırınların ana girdisi olan demir cevherleri ile tarım alanındaki kullanımı dolayısı ile açığı her yıl dış alımla kapatılan fosfat yatakları önemli bir yer tutmaktadır. Bu fosfat cevherlerinin olduğu yerlerden birisi de Mardin iline bağlı Mazıdağı ilçesidir.

Mazıdağı, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin Dicle Bölümünde Mardin ilinin 47km kuzeybatısında, 1030-1090 metre yükseklikte ve adını aldığı dairevi dağlar serisinin orta yerindeki düzlükte kurulmuştur. Mardin'de Mazıdağı'nda zengin fosfat yatakları bulunmaktadır. Fosfat kayası, yeteri kadar (bir veya birden fazla) fosfat minerali içeren ve sadece fosfor veya fosforlu bileşenlerin kaynağı olarak ekonomik değere sahip olan bir kayaç çeşididir.

Porselen ürünlerin satış maliyetinin belirlenmesinde, her ne kadar fiziksel özellikleri etkili olsa da, fiyat tespitinde temel parametre üretim maliyetidir. Bu nedenle oluşan rekabetçi ortam, gerek üreticileri, gerekse araştırmacıları üretim teknolojilerinin geliştirilmesi ve maliyet düşürücü çalışmaların yapılmasına yönlendirmektedir. Günümüzde maliyet önemlidir. Doğal hammaddeleri üretimde kullanmak her açıdan avantajlı olmaktadır. Türkiye'de bulunan fosfatı sadece gübre değil yüksek katma değerli ürüne döndürülmesi ile de ülkemiz ekonomisine katkıda bulunacaktır. Bugüne kadar Mazıdağı fosfatının kemik porselen bünyeye uygulanması ile ilgili çalışma yapılmamıştır. Bu amaçla Mardin Mazıdağı'ndan fosfat temin edilerek bone china üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Doğal fosfatın porselen bünyede kullanılmasıyla hem Mardin Mazıdağı'nın fosfatını değerlendirmek hem de ithal kemik külü yerine kullanılarak maliyetin düşürülmesi bilinciyle hazırlanmıştır.

Porselenin pazar payının artırılması artık günümüzde diğer üreticilerden farklı ürünlerin üretilmesiyle mümkün olmaktadır. Bunun bilincinde olan üreticilerde; ürünlerinde farklılık ve ilk olma çabasıyla araştırma ve geliştirme faaliyetlerini sürekli dinamik halde tutmaktadır. Bu çalışmada, tüketicide görsel olarak bir doğallık duygusu uyandırabilecek, göze hitap eden Bone China porselen oluşturulması amaçlanmıştır. Kemik külü yerine fosfat ham haliyle kullanılarak mümkün olduğunca düşük sıcaklıkta, düşük maliyetli ve ışık geçirgenliği yüksek olan bir malzeme üretmek hedeflenmiştir. Öncelikli olarak kemik porseleni üretiminde temel hammadde olarak kullanılan kemik külünün yerine hidroksiapatit kullanımının etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Kemik külünün yerine kullanılacak olan apatit Mardin Mazı

Dağı'ndan temin edilmiştir. Çalışmada hidroksiapatitin XRF, XRD, DTA, TG, tane boyut dağılımı gibi analizlerinin yorumlarına yer verilerek malzeme karakterize edilmiştir.

Mardin Mazıdağı'ndan elde edilen fosfat ile bazı reçete araştırmaları yapılmış ve standarta uygun bir reçete elde edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bünyede Ukrayna kaoleni ve nefelin siyenit kullanılmıştır. Reçete araştırmalarında ışık geçirgenliği öncelikli olarak araştırılmış ve sonuçta ışık geçirgenliği yüksek nisbeten küçük ebatta bünye örnekleri elde edilmiştir. Yapılan örnek ürünler sadece döküm yoluyla şekillendirilebilmiştir. Büyük ebatta olanlarda kuruma sırasında çatlama, pişirim sonucunda da deformasyon gözlenmiştir. Üretilen ürünlerin sırlı etkisini gözlemek amacıyla ticari porselen sırları ile sırlanmış ve olumlu etkiler gözlenmiştir. Standart olarak belirlenen reçetenin bünye analizleri yapılarak yorumlanmıştır. Amacımız porselen bünyesinde olmasını istediğimiz şeffaflık özelliğini yakalamaktır. Bu amaçla farklı katkıları ve temelde kullanılacak malzeme seçimi için çalışmalar yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Buda göstermiştir ki çalışma ticari ürünlere yakın bir sonuç vermiştir ve bünyenin TSEN standartlarını sağlayan ürün eldesi için KP-13 no.lu reçete üzerinde çalışılmaya uygundur. Doğal hammadde olarak kullanılan apatit laboratuvar çalışmalarında muadil hammaddelere yakın sonuçlar sergilemiştir.

Bu çalışmanın amacı Mazıdağı fosfat yataklarından alınan hammaddeyi karakterize etmek ve bu fosfatların kemik porselen üretiminde kullanılıp kullanılmayacağını araştırmaktır.

2. PORSELEN

İnsanoğlu yerleşik hayata geçtiği dönemlerde yeryüzünü oluşturan ve kolay bulunabilen toprağı incelemiş ve biçimlendirilebileceğini fark etmiştir. Kilin en önemli özelliği olan plastisitesi, biçimlendirildikten sonra yapısını koruması, kuruduktan sonra sertleşmesi ve pişikten sonra direnç kazanması önemli bir niteliktir.

Seramik insanın ortaya koyduğu ilk sentetik malzemedir. Seramik bünyeler içinde porselen plastik bir malzeme olmanın ötesinde teknolojik ve estetik özellikleri geliştirilmiş bir seramik türüdür. Günümüz modern seramik teknolojisine kadar sayısız araştırmalarla çeşitlilik kazanmıştır.

Porselenin tanımıyla ilgili farklı kaynaklarda yapılan tanımlar, iki ana karakteristiğini yani porselenin beyazlığı ve vitrifiye özelliğini vurgulamaktadır. Bünyesinde ne tür madde olursa olsun ve ne amaçla kullanılırsa kullanılsın sonuç olarak porselen beyaz ve yarı şeffaf olan tüm seramik eşyalar için kullanılan ortak bir terimdir (Çakır, 2004).

Porselen beyaz pişen killer, kaolen ve kuvarstan üretilmiş; geçirgen, camsı yapıda elde edilmiş ürüne verilen isimdir. Porselen kaolen- feldspat- kuvars üçlü sisteminde yer almakta; beyaz, camsı ve yarı saydam olması ile karakterize edilmektedir (Fraser, 2010). Porselenler kullanımına göre sofraya eşyası, sağlık gereçleri, kimyasal, teknik ve elektrik porselenleri olarak sınıflandırılırlar. Pişirim sıcaklığına göre yapılan diğer sınıflandırmada porselen ürünler, sert ve yumuşak porselen olmak üzere ticari olarak ikiye ayrılır. Sert porselenler 1380-1400 °C'de pişirilirken, yumuşak porselenlerin pişirim sıcaklığı yaklaşık 1200-1250 °C civarındadır ve enerji maliyetinin düşük olması nedeniyle üretim maliyeti sert porselenden daha düşüktür (Tulyaganov vd., 2007).

Seramik sofraya eşyalarını bone china (kemik porselen) az, porselen, stoneware ve earthenware olarak dört ana başlıkta inceleyebiliriz. Bunları birbirinden ayıran en önemli özellikleri pişirim sıcaklıkları ve pişirimden sonraki poroziteleridir. Porselen, pek çok yönü ile bone china ürünlere benzese de hem daha ucuzdur hem de içeriğinde kemik külü yoktur. Bone china gibi, porselen ürünler de su emmezler ve az da olsa transparan özelliğe sahiptir. Stoneware ise porselen ve earthenware arasındaki ara bir üründür, Earthenwareden daha fazla içeriğinde kuvars vardır. Daha yüksek sıcaklıklarda pişirilip, earthenware üründen daha fazla vitrifikasyona uğramış bir üründür. Earthenware, enerji maliyetlerinin az olması nedeniyle seramik sofraya eşyalarının en ucuz formudur ve diğerlerinden farklı olarak çok daha fazla poroz, düşük sıcaklık ürünüdür (Güngör, 2013).

Porselen terimi yaygın ve teknik kullanımda kapsadığı alanlar ve anlam bakımından nitelendirmelerde farklılıklar taşıyabilir: Avrupa'da 'porselen' ve 'china' farklı ya da aynı anlamda kullanılabilen iki farklı terimdir (Çakır, 2004). İlk porselenin büyük olasılıkla yumuşak porselen olduğu sanılmaktadır. Porselen, Çin ile rekabet eden Kore yoluyla ülke sınırları dışına çıkarılarak Japonya'ya ulaşmıştır. Küçük Asya'ya yayılmış olan Çin porselen örneklerinin Avrupa'da tanınmasına Haçlı Seferleri neden olmuştur (Kara ve Stevens, 2002).

Porseleni diğer seramik ürünlerden ayıran en önemli özellikler yüksek mekaniksel kuvvet, 1350°C üzerindeki sıcaklıklarda pişirilebilme, %3'ün altında poroziteye sahip olma ve yüksek beyazlık ve saydamlıktır (Carty ve Senapati, 1998). Yine ışık geçirgenliği porseleni diğer seramik türlerinden ayıran önemli parametrelerden biridir. Porselen yapısındaki cam fazı ışık geçirgenliğini iki şekilde sağlar. Birincisi, Frit porselende olduğu gibi kendisi camı oluşturması ve diğer hammaddelerle birleşmesi ile gerçekleşir. İkincisi ise, kemik porselen ya da sert porselende olduğu gibi feldspat ve kemik külünü etkileyerek ışık geçirgenliği sağlanır (Rado, 1988).

Seramik tarihinde porselen bünyelerinin safsızlaştırılması için çok sayıda araştırmalar yapılmıştır. Beyaz bir bünye elde etmek için astarlar ya da beyaz opak sırlar kullanılmıştır. Beyaz bünyelerin üretilmesini sağlayan ana faktör beyaz kaolinin keşfidir. Sert porselenin beyazlığı yapıdaki kaolinden meydana gelmektedir. Kemik porselenin kompozisyonunda kullanılan kemik külü bünyenin beyazlığını sağlamaktadır. Ayrıca kemik külü içerisinde yer alan fosfatın (P_2O_5) beyazlatıcı etkisi olduğu saptanmıştır (Weyl, 1992).

2.1. Porselenlerin Özellikleri ve Sınıflandırılması

Porselenler, birçok üstün niteliklere sahip önemli malzemelerdir. Bunlar;

- Beyazlık,
- Yarı saydamlık,
- Dekoratif kalite,
- Gaz ve sıvıları geçirmeme,
- Sertlik,
- Isıya mukavemet,
- Mekanik mukavemet,
- Termal soka mukavemet,
- Dielektrik mukavemet
- Asitlere karşı yüksek korozif direnç özelliği öncelikli sırada yer alırlar (Özer, 2009).

Kullanım amaçlarına göre bu özelliklerden bir veya daha fazla önem verilmek suretiyle porselen üretilebilir. Porselen hangi amaç için üretiliyorsa, o özellik dikkate alınarak yapılmalıdır. Örneğin, yumuşak porselenden genellikle sofraya ve süs eşyaları üretilir. Bu amaçla bu ürünlerde beyazlık, saydamlık ve dekoratiflik ön plandadır. Sert porselenden ise izolator, kimyasal porselen, laboratuvar porseleni, farklı sanayi porselenleri ve mutfak eşyaları üretilir (Özer, 2009).

Pişirme sıcaklıklarına göre porselenler sert ve yumuşak porselen olmak üzere ikiye ayrılır. Her iki tip porselen de kaolen- feldispat- kuvars üçlü sisteminde yer alır.

2.1.1. Sert porselen

İlk sert porselen 1709 yılında Meissen fabrikasında sır altı mavi ve düşük tranparantlıkta üretilmiştir (Uda ve ark., 1999). Sert porselen ürünler yüksek aşınma direncine ve kimyasal dayanıma sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı sofraya eşyası olarak kullanımlarının yanı sıra laboratuvar gereçleri ve ısı şok direncinin yüksek olması nedeniyle fırın kabı olarak da kullanılırlar.

Sert porselenin bisküvisi %50 kaolen, %25 kuvars ve %25 feldispat karışımından oluşur. Bisküvi, sırlama işleminden sonra ise 1350-1450°C'de, indirgeyici atmosferde pişirilir (Singer ve Singer, 1963). Şeffaflık, beyazlık, mukavemetli yapı ve dayanıklılık en önemli özelliklerindedir. Çoğunlukla sofraya eşyası, teknik ve elektroporselen ürünler sert porselen grubunda yer alırlar. Özellikle, elektroteknik amaçlar için kullanılan çamurların Al₂O₃ oranı, kalsine kaolen veya çok ince öğütülmüş korund ile yükseltilir. Bu tür çamurların sıcaklık değişikliklerine direnci de yüksek olur (Özer, 2009).

2.1.2. Yumuşak porselen

Yarı saydam, genel olarak beyaz renkli ve 1320 °C altında vitrifiye olmuş porselenlerdir (Arcasoy, 1995). Yumuşak porselen ilk kez 1575 yılında çalışılmaya başlansa da başarılı bir sonuç alınamamıştır (Ryan ve Radford, 1997). Yumuşak porselen ise adını mekanik dayanımından ziyade, sert porselen ile kıyaslandığında daha düşük pişirme sıcaklığına sahip olması nedeniyle almıştır. Sert porselen gibi pişirme rengi beyaz, yarı saydam, kırılmalı olan bir özelliğe sahiptir (Arcasoy, 1995). İlk kez Avrupa'da 1738 yılında keşfedilmiştir.

Yumuşak porselenler genellikle 4 bölümde incelenir:

- Kemik Porseleni (Bone China)
- Seger Porseleni

- Sırçalı Porselen
- Ötektik Ergiticili Porselen

Bu porselen türlerinin ortak yönü bisküvi pişirimlerinin yaklaşık 1150-1300°C olması ve oksitleyici atmosfer kullanılmasıdır. Sert porselene göre pişme sıcaklığı her zaman daha düşüktür.

2.2. Porselen Hammaddeleri

Porselenler genel olarak 3 tip bileşenden oluşmaktadırlar. Bu bileşikler killer, ergiticiler ve dolgu malzemeleridir (Ryan ve Radford, 1997). Porselen üretiminde kullanılan hammaddeler ve pişirim sürecine etkileri Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

Çizelge 2.1.Sofra Eşyası bünyesinde kullanılan hammaddelerin yaş ürüne ve pişirim sürecine etkileri (Güngör, 2013).

<i>HAMMADDE</i>	<i>YAŞ ÜRÜNE ETKİSİ</i>	<i>PİŞİRİM SÜRESİNCE ETKİSİ</i>
<u>KİL - KAOLEN</u>	Bünyeye plastiklik vererek kolay şekillendirme sağlarlar, ayrıca yaş mukavemeti arttırlar.	Bünyenin pişme rengini verirler, istenen mikroyapı eldesinde başlangıç noktasıdır.
<u>FELDSPAT</u>	Tane boyutları killere kıyasla daha büyük olduğu için paketlenme davranışını arttırlar. Kuruma küçülmesini ve kuruma hatalarını azaltırlar.	Alkali oksitler nedeni ile bünyede ilk sıvı fazı oluştururlar, vizkoziteyi düşürüp yoğunlaşmayı sağlarlar.
<u>KUVARS</u>	Tane boyutları killere kıyasla daha büyük olduğu için paketlenme davranışını arttırlar. Kuruma küçülmesini ve kuruma hatalarını azaltırlar.	Bünyenin eğrilmesini ve deformasyonunu önler. Pişme küçülmesini düşürür.

2.2.1. Killer

AIPEA (Association Internationale Pour L'étude Des Argiles; Internatioanal Association) komitesine göre kil, doğal olarak oluşan, iri taneli, uygun miktarda su ile karıştırıldığında plastikleşen ve kurduğunda ve piştiğinde sertleşen mineraller olarak tanımlanmıştır (Işık, 1996; Bergaya, 2008). Killer oluşumlarına ve yüklerine göre iki grupta

incelenirler. Ana kayaçlardan fiziksel erozyon ile oluşanlar birincil kil, kimyasal ayrışma ile oluşanlar ise ikincil killer olmak üzere oluşumlarına göre iki kısımda incelenirler (Fagel ve Boes, 2008). Yüklerine göre killer ise yüksüz, negatif yüklü ve pozitif yüklü olmak üzere üç kısımdan oluşurlar (Bergaya, 2008).

Seramik bünyelerde uygun killerin kullanımı plastikliği ve mukavemeti sağlar. Porselen üretiminde yaygın olarak kaolinitik yapıda olan kaolen ve bağlama killeri kullanılmaktadır. Killerin tane boyutları kaolene göre daha incedir ve bu nedenle bağlama killeri bünyeye daha fazla plastiklik sağlamaktadır (Das vd., 2005).

Porselen bünyelerde plastik kil kullanımı transparan özelliğini bozar, kullanılmaması halinde ise bünyenin ham mukavemeti ve kuruma küçülmesi azalır, ham mukavemeti ve plastikliği artırmak için bentonit veya organik plastikleştiriciler kullanılır (Fraser, 2010). Bir Çin atasözü, ‘kil bir seramiğin eti ise kuvars da iskeletidir’ (Işık, 1996).

Porselen bünye reçetesi hazırlanırken birden fazla kaolen kullanılabilir. Bunun nedeni kullanılan kaolenlerden biri çok iyi beyazlık değeri verirken, mukavemetinin düşük olması durumunda daha yüksek kuru mukavemete sahip kaolenin kullanımı gerekebilir ya da deformasyon değerini azaltmak için bir miktar deformasyonu düşük ama pişme rengi biraz koyu kaolen kullanmak gerekebilir. Tüm özelliklerin tek bir kaolende toplanması mümkün olmadığı için birden fazla kaolen ile kompozisyon oluşturulabilir (Güngör, 2013)

2.2.2. Ergiticiler

Ergiticiler yüksek oranda alkali ve toprak alkalileri içeren bileşiklerdir. Alkali miktarı arttıkça ergitme yeteneği artış göstermektedir (Kibici, 2002). Feldspatlar alkali içeriklerine göre potasyum feldspat, sodyum feldspat olarak adlandırılırlar (Ryan ve Radford, 1997).

Seramik bünyelerde feldspat oluşumu camsı fazın oluşumu ile vitrifikasyonu sağlar kil minerallerinden müllit oluşumunu tetikler. %10-15 civarı alkali (K_2O veya Na_2O) içerirler ve düşük sıcaklıkta ergirler ve ekonomik bir flux kaynağıdır. Seramik bünyelerin mukavemetini, tokluğunu ve kararlılığını değiştirir. Seramik ve cam sektörü için feldspatların erime derecelerinin büyük önemi vardır. Yayınlarda kesin rakamlar bulunmamakla birlikte çok az miktarda da olsa içlerinde diğer feldspat kristallerinin izomorf halde bulunmaları erime derecelerini değiştirmektedir.

Sodyum feldspat içerikli porselen bünyelerin, potasyum feldspat içerikli bünyelerden daha düşük sıcaklıklarda sinterleştiği belirlenmiştir (Das ve Dana, 2003).

2.2.3. Dolgu malzemeleri

Seramik bünyede plastik olmayan ve ergitici olarak görev yapmayan hammaddeler dolgu malzemeleri olarak tanımlanmaktadır (Ryan ve Radford, 1997). Porselen üretiminde yaygın olarak kuvars ve alümina dolgu maddeleri kullanılmaktadır. Kuvars bünye reçetesinde kullanımına belirli bir sıcaklığa kadar (1150-1200 °C) genleşme katsayısını yükseltici yönde etki sağlamaktadır ancak camsı faza geçtikçe tersinir bir etki yaratarak genleşme katsayısını azaltıcı etki yapmaktadır. Kuvars- feldspat- kil ile oluşan porselen bünyede, sıcaklığın artması ile kil ve feldspat taneleri bozulmakta ve ergime reaksiyonuna başlamaktadır. Burada ilginç olan ise kuvars tanelerinin tane boyutlarına göre göstermiş oldukları deformasyonu etkileyen davranışlarıdır (Güngör, 2013).

Porselen bünyede kullanılan kuvars, çok ince tane boyutlu olduğunda cam faz oluşumunu hızlandırarak düşük genleşmeye, büyük tane boyutlu olduğunda ise yeterli miktarda kristobalit fazı oluşamaz. Bu nedenle kuvarsin tane büyüklüğüne önem verilmelidir (Fraser, 2010)

3. KEMİK PORSELENİ

3.1. Kemik Porselenin Tarihçesi

1789 yılında Josiah Spode II tarafından ortaya atılan kemik porseleni 1794 yılında İngiltere’de üretilmiştir. 1800’lü yılların başında İngiltere’de kısa sürede pek çok fabrikada üretilmeye başlanmıştır. Josiah Spode II’nin kemik porseleni üretmeye başlamasıyla bu porselen türü kısa sürede yaygınlaşmış ve İngiltere ‘de sert porselen üretimi için araştırmalara ihtiyaç kalmamıştır (Çakır, 2004).

Günümüzde bu ürün genellikle İngiliz porseleni olarak da bilinmektedir. O dönemlerde İngilizler tarafından Çin ‘de üretilen beyaz pişen, mukavemetli ve yüksek kaliteli sofraya eşyaları üretilmesi bu inancı desteklemektedir (Rado, 1981).

Günümüzde İngiltere’de Spode fabrikasının yanı sıra çoğu fabrika kemik porselen üretmektedir. İngiltere dışında ilk kemik porselen fabrikası Gustavberg’de kurulmuş, 19. yüzyılın sonlarında Amerika Birleşik Devletleri’nde de ilgi duyulmaya başlanmıştır. Çakır (2004), Binns ve Watts’ın çalışmalarından sonra Lenox fabrikası kemik porselen üretimine başladığını bildirmiştir. Almanya’da Villeroy – Boch, Mettlach ve Wallerfangen 1920 yıllarında kemik porselen üretmiştir. İngiltere ve İsveç’ten sonra en önemli üreticilerden birinin de Japonya olduğunu ifade edilmiştir. (Çakır, 2004).

Türkiye’de Yıldız Porselen fabrikasında küçük çaplı araştırma yapıldığı bilinmektedir. Ancak seri üretimde karşılaşılan güçlükler ve yüksek maliyet nedeniyle devam edilmemiştir. İlk kez 2006 yılında bone porselen üreterek, ‘Türkiye’nin ilk yerli bone porseleni üreticisi’ unvanını Güral Porselen almış ve daha sonra ürün çeşitliliği bakımından ilerlemiştir. Ayrıca, farklı firmalar da kemik porselen üretimine devam etmiştir (Çakır, 2004) .

3.2. Kemik Porselenin Özellikleri

Kemik porselenin tanımı birkaç farklı şekilde yapılmaktadır. İlk tanım Amerikan ASTM C242 standartları tarafından yapılmış ve bu ürün, herhangi bir beyaz pişen geçirgen seramiğe en az %25 kemik külü eklenerek elde edilen ürün olarak tanımlanmıştır (Şekil 3.1). İngiliz standartlarına göre ise kalsiyum fosfat olarak yapıda kalmak üzere hayvan kemiklerinden elde edilen en az %30 fosfat içerikli beyaz pişen seramik ürün olarak tanımlanmaktadır (Özbek, 2004).



Şekil 3.1. Kemik porselen yemek takımı (<https://eurasia-concept.com/product/>).

Kemik porselenin tanımı Dinsdale'e göre en az %30 hayvan kemiğinden üretilen tri-kalsiyum fosfat içeren bileşimdir (Dinsdale, 1990) (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Kemik porseleni (<https://severshowroom.wordpress.com/tag/kemik-tozu-porselen/>).

Kemik porseleni günümüzde en tercih edilen porselen çeşidi olarak karşımıza çıkmaktadır. Normal porselenden daha ince ve zarif bir görünüme sahiptir. Üretiminde kemik tozu olarak sadece sığır kemiklerinin pişirilmesi ile elde edilen malzemede, özellikle ve sadece sığır kemikleri kullanılmaktadır. Bu kemiklerde demir elementinin bulunmaması ise tercih edilmesinde en önemli sebeplerden biridir. Kemik porseleni beyazlığı, yüksek ışık geçirimi ve yüksek mukavemeti nedeniyle en çekici ve en pahalı seramik sofraya eşyası olarak bilinmektedir. Kemik Porselen, teknolojik üstünlük ve hassasiyet gerektiren çalışma şartları ve üretim sıcaklığı nedeniyle diğer geleneksel sofraya eşyası ürünlerine kıyasla üretimi nisbeten zor bir üründür. Kemik porselenin şekillendirilmesinde karşılaşılan en büyük güçlük, özgülüğüdür. Çamura

belirli bir özlülük kazandırmak amacıyla bentonit ve organik katkılardan yararlanır. Kemik porselenin üretiminde karşılaşılan en önemli güçlük çamurun pişme aralığının dar ve pisme küçülmesinin çok büyük olmasıdır (Rado, 1981). İnce ve zarif yapıya sahip olması nedeniyle kontrolü zor pişirim eğrisine sahip olan kemik porseleninde, yüksek ışık geçirgenliğinin sağlanması ve aynı zamanda da ürün deformasyonuna engel olunması gerekmektedir.

Sofra porseleni üretiminde kullanılan kemik porselen, yüksek beyazlığa sahip, pürüzsüz, yüksek dekorasyon kalitesi ve ışık geçirgenliğine sahip dünyanın en çekici ve pahalı bir bünye türüdür (Kara ve Stevens, 2002). Sert porselene göre daha beyaz ve şeffaftır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Bone china ve seramik ürün görseli (<http://citymag.co/let/>).

Porselenin ışık geçirgenliği (yarı şeffaflık) özelliği estetik bir başarıdır (Şekil 3.4). Cam fazı iki şekilde bu özelliği sağlamaktadır. Frit, porselende olduğu gibi kendisi camı oluşturarak diğer hammaddelerle birleşir veya kemik ya da sert porselende olduğu gibi feldspat ve kemik külünü etkileyerek ışık geçirgenliğini sağlar (Rado, 1988). Fritli porselenlerde reçetedeki feldspat, kil ve kuvarsın yerine borakslı frit, cam kırığı ve kemik külü kullanılır (Fraser, 2010).

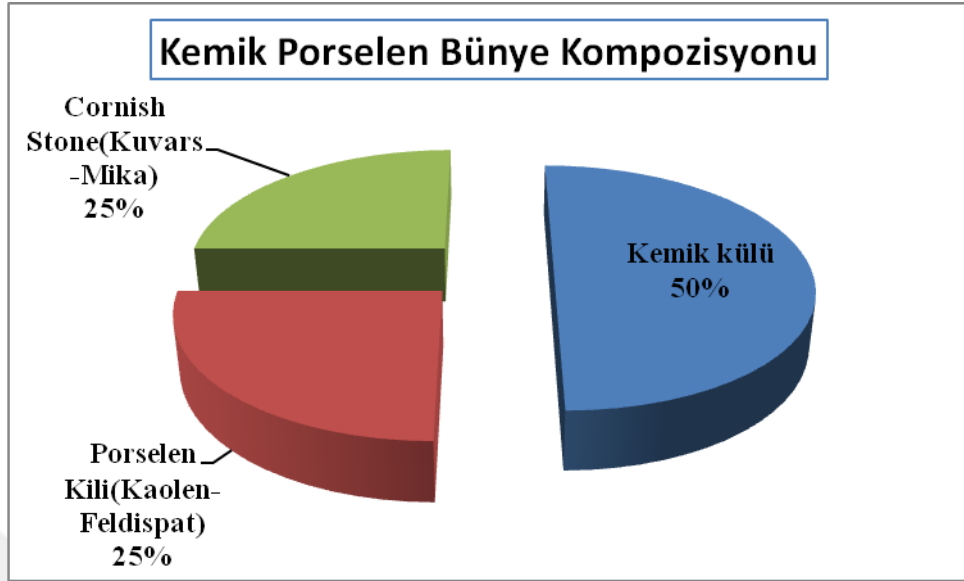


Şekil 3.4. Işık geçirgenliği yüksek fincan örneği, (<https://tr.aliexpress.com/item/British-Brief-Bone-China-Coffee-Cup-Saucer-Set-Europe-Elegant-Ceramic-Mug-200ml-Advanced-Porcelain-Black/32810691428.html>).

3.3. Geleneksel Kemik Porselen Hammaddeleri

Yumuşak veya kemik porseleni adını; harmanında % 50–65 oranlarında bulunan kemik tozu veya fosfattan almaktadır. Kalan % 15–30'u ise kuvars ve feldspattan oluşan pegmatit ve kaolen oluşturmaktadır. Kemik porseleni çamurunun yapısında %20-45 kaolen, %7-30 pegmatit veya cornish Stone adını alan CaF içeren bir tür feldispat, %60-30 kemik külü bulunur. Kemik porselenin en etkili özelliği çok saydam oluşu ve beyazlığıdır.

Literatürde farklı kompozisyon değerlerine yer verilmiş ise de, kemik porseleni temel olarak kemik külü, porselen kili ve Cornish taşının kullanılması ile üretilmektedir (Şekil 3.4). Çizelge 3.1'de ise kemik porselenine ait genel kompozisyon değerleri ve kullanılan minerallere ait oksit formları yer almaktadır (Fattah vd., 1998).



Şekil 3.5. Kemik porselen bünye kompozisyonu (Mostari vd. 2017).

Çizelge 3.1. Kemik porseleninde kullanılan hammaddeler (Yeşilay, 2006).

Hammade	Mineral	Oksit	% (Ağırlıkça)
Kemik Külü	Hidroksiapatit	$\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	45-50
Porselen Kili	Kaolen	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	25-30
	Feldispat	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	
Cornish Stone	Kuars	SiO_2	25-30
	Mika	$\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	

Çeşitli araştırmacılara göre kemik porselenin üç ana maddesinin farklı oranlardaki bileşimleri Çizelge 3.2’de verilmiştir (Çakır, 2004).

Çizelge 3.2. Kemik porselen bünye kompozisyonları (Çakır, 2004).

Araştırmacılar	Kemik Külü (%)	China Clay (%)	Cornish Stone (%)
Dodd	45-50	25-30	25-30
Rieke	40-50	20-30	20-30
Schüller	25-50	20-30	25-30
Searle	27-46	20-30	20-32
Bourry	41-50	23-30	7-30
Hecht	30-60	20-45	7-30
Berdel	10-40	25-40	25-60

3.3.1. Kemik külü

Fosfat porseleni olarak da tanımlanan bu porselenin esas yapısını kemik külü (bone ash) oluşturur. Kemikler (genellikle sığır kemiği) su buharı ile yağlarından arındırılır, yıkanır ve bol havalı olarak beyaz bir kül oluşuncaya kadar kızdırılırlar. Kemik külü yaklaşık olarak % 85 oranında kalsiyum fosfat – $Ca_3(PO_4)_2$ - az da olsa $CaCO_3$, $MgCO_3$ ve SiO_2 içerir.

Kemik külü kemik porselen hamuruna bir miktar plastiklik sağlar, bu da muhtemelen organik maddelerin bağlayıcı rolüyle olur, ancak plastikliğin koloidal dağılımında çok daha ince tane iriliğine ulaşılması ile olması muhtemeldir (Rado, 1981).

Seramik ürünlerde kemik külünün kullanılması 1748 yılında Thomas tarafından başlanmıştır. Bu denemelerde kullanılan kemik küllerinin miktarı yetersiz olması nedeniyle üretim başarısızlıkla sonuçlanmıştır.

Bünyenin beyazlığında etkili olan kemik külü özellikle demir oranı en düşük kemiklerden elde edilir. Ayrıca kemik külündeki Fosfat (P_2O_5) içeriğinin beyazlatıcı bir etkiye ve fosforik asitin bünyeye karışmış olabilen demiroksidi renksizleştirdiği saptanmıştır (Weyl,1992). Tüm seramik türleriyle kemik porselen karşılaştırıldığında beyazlığının yüksek olmasının nedeni fosfordur.

Canlıların temel yapıtaşını oluşturan kemikler sahip oldukları karmaşık mikro yapıları ile seramik organik kompozitler olarak adlandırılabilirler. Kemik yaklaşık olarak ağırlıkça % 20 kollajen, %69 kalsiyum fosfat ve %9 oranında su içermektedir. Çizelge 3.3.'de kemiğe ait kimyasal kompozisyon değerleri verilmiştir (Suchanek ve Yoshimura, 1998).

Çizelge 3.3. Kemiğe ait kimyasal kompozisyon (Suchanek ve Yoshimura, 1998).

Kompozisyon	% (Ağırlıkça)
Kalsiyum (Ca ⁺²)	34,8
Fosfor (P)	15,2
Sodyum (Na ⁺)	0,9
Magnezyum (Mg ⁺²)	0,72
Potasyum (K ⁺)	0,03
Karbonat CO ₃ ⁻²	7,4
Flor F ⁻	0,03
Klor Cl ⁻	0,13
Pirofosfat P ₂ O ₇ ⁻⁴	0,07
Toplam İnorganikler	65,0
Toplam Organikler	25,0
H ₂ O	10,0

Kemik porselende büyükbaş hayvan kemiklerinden elde edilen kemik külünün yerine sentetik alternatiflerinin kullanılması ile ilgili günümüzde çok az çalışma mevcuttur. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda doğal fosfat kayalar ya da sentetik kalsiyum fosfatların kemik külü ile yer değiştirmesinin uygulanabilirliği araştırılmıştır. Ancak fosfat kayalarının kemik külü yerine kullanımı sonucunda yetersiz pişme rengi, sentetik kalsiyum fosfat kullanımında ise yüksek pişme küçülmesi, düşük vitrifikasyon sıcaklıkları, daha kısa pişme aralıkları ve kurutma sırasında çatlama şeklinde sorunlarla karşılaşmıştır (Yeşilay, 2006).

3.3.2. Porselen kili

Kemik külü belli oranda plastikliğe sahiptir ve bu hammaddenin bünye içerisinde bulunmasının en temel nedeni bünyeye kazandırdığı plastikliktir. Kemik külü kaolen esaslı bir malzeme olmasına rağmen daha fazla yaş mukavemetin gerekli olduğu durumlarda plastik döküm kili ya da düşük miktarlardaki bentonit plastikliğe yardımcı olmaktadır. Kil, porselen üretiminin şekillendirme aşamalarında plastiklik, mukavemet ve pişmiş ürün rengi bakımından katkıda bulunmaktadır.

En yaygın kil minerali kaolinittir. [Si₂O₅]⁻² ve [Al₂(OH)₄]⁺² tabakalarından oluşmuştur. Kaolinitin teorik formülü Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O şeklindedir. Minarolojik ve kimyasal yönden plastik kil ve kaolen arasındaki fark çok azdır. Doğada ikisi de kaolinit yapıdadır ve içerdikleri safsızlıkla ise en büyük oranda kuvars, en düşük oranda demir ve titanyumdur (Rado,1981).

Kaolenler, yaygın bir şekilde porselen bünyenin plastikliği ve reolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahip olan montmorillonit ve smektit içerirler. Ortalama tane boyutu kil için yaklaşık 0,3 ile 0,5 µm'dir. Tabakalı silikat yapısı killeri diğer seramik tozlarından ayırır. Tabakalı yapı benzer tane boyutundaki diğer tozlarla karşılaştırıldığında, yüksek yüzey alanına neden olur (18-30 m²/g). Yüksek yüzey alanının, kil-su sistemlerinde plastikliği arttırdığına inanılır (Rado, 1981).

3.3.3. Ergiticiler

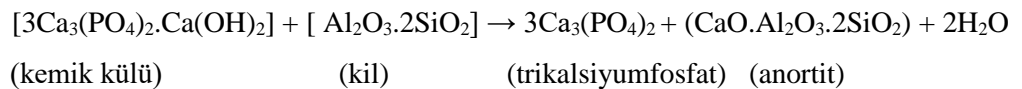
Cornish taşı temelde pegmatitin bir türüdür. Minerolojik açıdan feldispat, kuvars ve mika içerip bünyede ergitici olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle bu hammadde yerine feldspatik hammaddeler tercih edilir (Rado,1981). Potasyum feldispatlar, porselende en çok kullanılan akışkanlaştırıcılardır. Seyrek olarak saftır, genelde albit (Na-feldispat) ve anortit (Ca-feldispat) mineralleri içerir. Albit ticari porselenlerde bazen akışkanlaştırıcı olarak kullanılmasına rağmen, anortit ender bulunduğu için pek fazla kullanılmamaktadır. Nefelin siyenit, pek çok bünye reçetesinde feldispatın yerini almıştır.

Pişme sıcaklığını düşüren ve camsı fazda alkali düzeyini arttıran nefelin siyenitte alkali: silika oranı (4:9) olup feldispatlardan (1:6) yüksektir. Nefelin siyenit albit, nefelin ve mikroklin minerallerinden oluşmuştur (Muralithran ve Ramesh, 2000). Sodyumlu feldispatlardan, plajjoklas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi albit olup, formülü NaAlSi₃O₈'dir. Doğada albit, K-feldspat ile katı çözültü oluşturmayıp, bir miktar K-feldispat ile birlikte bulunur. Albitlerin seramik ve cam hammaddesi yönünden önemi çok fazladır.

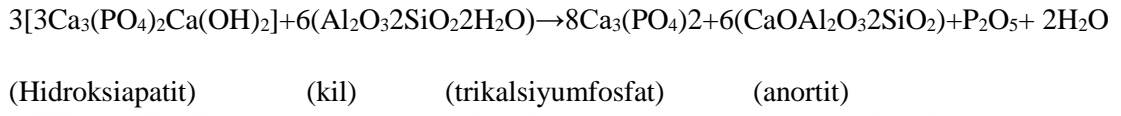
3.4. Kemik Porseleninde Pişirim Sırasında Oluşan Reaksiyonlar

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

İlk hipoteze göre, anortit; kemik külü ile birlikte yapıya katılan fosfat pentaoksitin kalsiyum ile birlikte oluşturdukları trikalsiyumfosfat fazının artanından kalan CaO tarafından oluşturulduğu belirtilmiştir. Bu hipotez fosfat içerikli cam hipotezi olarak adlandırılmakta ve aşağıda belirtilen eşitlikle tanımlanmaktadır (Hoppe vd., 2011).



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



Diğer beyaz pişen sofrta ürünlerinin sinterleme davranışlarının belirlenmesinin yanı sıra kemik porselenine ait sinterlenme davranışları da belirlenmiş ve bu ürüne ait sinterlemenin iki farklı aşamada gerçekleştiği belirtilmiştir. Buna göre, porozitedeki kayda değer değişimler ve yüzey alanındaki indirgenme uyarınca 700-800°C aralığında katı hal sinterlemesinin varlığından söz edilirken, 1000-1150°C aralığında ise oluşan çekme ve kütle yoğunluğun artmasına paralel olarak uzaklaşan açık porlarla açıklanan sıvı faz sinterlemesinin varlığından bahsedilmiştir (Das vd. 2005).

Çizelge 3.4.'te pişmiş kemik porseleni bünyesinde oluşan fazlar ifade edilmiştir. Oluşan fazlar anortit, Trikalsiyum fosfat, serbest kuvars ve camsı fazdır.

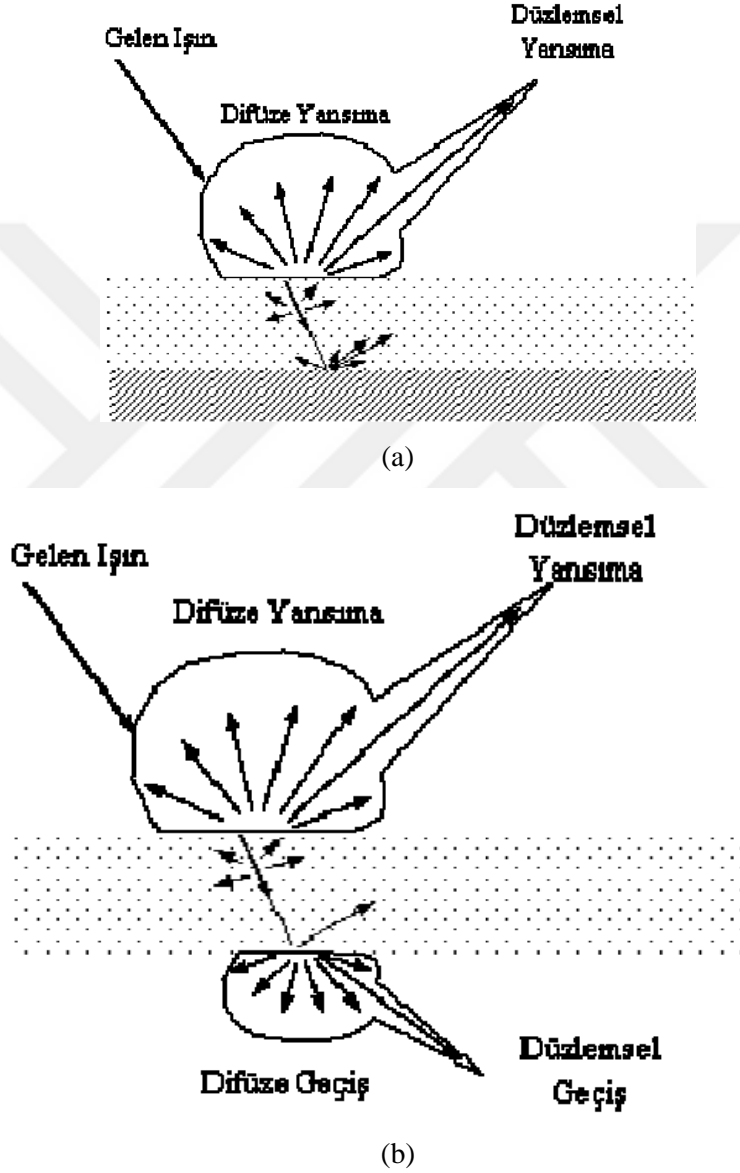
Çizelge 3.4. Pişmiş kemik porseleni bünyesinde oluşan fazlar (Yeşilay, 2006)

Oluşan Fazlar	Kimyasal Bileşimi
Anortit	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$
Trikalsiyum Fosfat	$\beta - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Serbest Kuvars	SiO_2
Camsı Faz	Fosfat olmayan cam Fosfat camı

3.5. Porselende Yarı Şeffaf Özellik

Işık bir enerji formudur, dalgalar veya fotonlar halinde yayılmaktadır. Her atom, nöron, proton ve çekirdeğin etrafında dönen elektronlardan oluşur. Elektronların bazıları çekirdeğe yakın veya uzak olabilirler. En uzakta bulunan elektronlar malzemenin özelliğini belirlemesi açısından önem teşkil etmektedir. Işık dalgaları veya fotonları malzemedeki elektronlar ile etkileşebilir. Malzemedeki elektronlar ışığı absorbe edebilir ve böylelikle ışık malzemedden

geçemez (Şekil 3.6). Metaller, elektronlar hareketli olduklarından ışığı absorbe ederek enerjisini yükseltebilirler, seramikler ise elektronlar serbestçe hareket edemediklerinden dolayı iki komşu atom tarafından paylaşılırlar. Böylelikle gelen ışığın enerjisini absorbe edemediklerinden ışık malzemeden geçer ve yarı şeffaf görülür (Richerson,1999; Kadioğlu, 2009).



Şekil 3.6. Düzlemsel ve difüze yansıtma ve geçirim (a) ürün üzerindeki sır tabakası (b) yarı geçirgen porselen plaka (Kingery ve ark. 1976, Kadioğlu, 2009).

İkincil müllit kristalleri seramik bünyelerde eriyiğin daha az viskoz olmasına, böylece camsı fazın daha fazla kuvars çözmesine neden olmaktadır. Tepe sıcaklığında Kuvars ve ikincil

müllit kısmen çözünürken, birincil müllit taneleri irileşerek bu da malzemenin geçirgenliğini sağlamaktadır (Batista ve ark. 2001) (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. Işık geçirgenliği yüksek bir porselen (Kadioğlu, 2009).

3.6. Kemik Porselen Üretimi

3.6.1. Bünye hazırlama

Geleneksel yöntemlerde olduğu gibi hammaddeler, belirtilen oranlarda hazırlanmaktadır. Bünye hazırlık aşamasında hammaddeler ve süreç kontrolünün göreceli olarak düşük plastiklik ve çok dar pişirim aralığı nedeniyle dikkatlice yapılması gerekmektedir (Tindal, 1979).

3.6.2. Şekillendirme

Kemik porseleninin düşük plastiklik göstermesi nedeniyle ürünlerin şekillendirilmesi zaman zaman sorunlar doğurmaktadır. Torna yöntemi sağladığı yüksek üretim kapasitesi nedeniyle uzun zamandır kitlemel üretimlerde kullanılan, hala tercih edilen bir yöntemdir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta özellikle kupa gibi yüksek cidarlı mamullerin üretimi esnasında ürünün dış yüzeyinde oluşabilecek pürüzlenmelerdir. Düşük plastiklik davranışı gereği oluşan bu pürüzler kullanılacak kimyasal ilaveler ile ortadan kaldırılabilmektedir (Yeşilay, 2006).

Kemik porseleni için diğer porselen türlerinden farklı özel presleme teknikleri kullanılmaktadır. Kemik porseleninden beklenen geçirgenlik özelliği yanında yüzeyden beklenen düzgünlük gereği, porselen üretiminde sıklıkla kullanılan poliüretan esaslı membran malzemelerin yerine yapılan çalışmalar alüminyum ya da yüksek sertlikteki PU kalıpların kullanılmasını doğurmuştur. Topaklanma ve granülün kalıba yapışması problemlerinin giderilmesi için de yine farklı kalıp temizleme teknikleri kullanılmaya başlanmıştır (Suchanek,1998).

3.6.3. Kurutma

Şekillendirme işleminden sonra uygulanan yöntemlere göre uygun zaman ve şartlarda kurutma işlemi gerçekleştirilmektedir. Ürün verimliliğinin artırılması açısından bu kurutma aşamasının oldukça yavaş geçilmesi sonraki süreçlerde ortaya çıkabilecek yapısal hataların minimize edilebilmesi açısından önem taşımaktadır. Yaklaşık olarak 100-110°C’ de gerçekleştirilen işlem uyarınca yine ürün şekli ve üretim metoduna göre 8 ila 24 saat arasında kurutma işlemi uygulanmaktadır (Thangamani, 2002).

3.6.4. Bisküvi Pişirimi

Kemik porseleninin bisküvi pişirimi, diğer porselen ya da stoneware ürünlerinden farklıdır ve sırlı pişirim sıcaklığından daha yüksek değerlerdedir. Uygulamada maksimum bisküvi pişirimi 1220-1250°C olarak gerçekleştirilmektedir. Yapıda bulunabilecek açık gözenekler tam geçirimi kısıtlayan en belirgin parametrelerdendir. Optimum pişirim sıcaklığının altında uygulanan pişirimlerde kalıcı deliklenmeler ve en kötü şekliyle bünyede deformasyonlar gerçekleşebileceğinden pişirim sıcaklığı kritik ve son ürün performansı açısından önem kazanmaktadır (Raynaud, 2002.).

Pişirim atmosferi için uygulanan yöntem oksidan atmosferdir. Pişirim sırasındaki düşük hava içeriği yapılan veya indirgen atmosfer pişirim sonucundaki ürünün yeşilimsi bir görüntüye ulaşmasını sağlamaktadır. Fırın içerisinde bulunan ulaşılabilir havanın ise gereğinden fazla bulunması başta ısı dağılımının uygun koşullarda yapılamamasını doğururken, fırın içi hava akımlarının farklılığı nedeniyle mamuller arası farklı sinterleme davranışlarının sergilenmesini doğurabilmektedir. Dolayısıyla % 6-9 CO₂ ve %9-11 O₂ ‘lik fırın atmosferi içeriği bünyedeki farklı renklenmelerin oluşmaması ve uygun ısı dağılımlarının gerçekleşmesi için uygun değerlerdir. Doğalgaz ve LPG endüstride en çok kullanılan enerji kaynakları olup yer yer elektriğin enerji kaynağı olarak kullanımına rastlanmaktadır (Yeşilay, 2006).

3.6.5. Sırlama

Kemik porseleni sahip olduğu düşük sır pişirimi nedeniyle düşük ergimeli frit yüzdesi yüksek olmak üzere hazırlanan sırlarla üretilmekteydi. Bu özelliğın kazandırılması için kullanılan en yaygın fritler kurşun borosilikat esaslı fritlerdir. Zaman ilerledikçe sofrta eşyaları için belirlenmiş kurşunsuzluk istemi ile bu ihtiyaç kurşunsuz fritlere doğru kaymıştır. Sır kompozisyonu içine frit yanında düşük miktarlarda kil/kaolen ilavesinin yanında İhtiyaç durumunda diğler sır ilaveleri olan beyazlatıcılar, feldispat ya da nefelin siyenit ilave edilebilmektedir.

Kemik porselenine ait sır uygulamalarında gerekli en önemli özelliklerden biri diğler sofrta eşyalarına oranla kemik porseleni bünyesinin daha yoğun olduğu gözden kaçırılmamalıdır. Bu yüzden sır uygulamalarında sıranın yoğunluğu ve reolojisi çok önemlidir. Bu amaçla sır kompozisyonu içine uygun oranlarda sertleştiriciler ve bağlayıcılar ilave edilmektedir. Sır akış özellikleri açısından camlaşma değeri yüksek kemik porseleninde sert porselene oranla daha yüksek viskoziteye sahip sır özelliğı gerekmektedir (Yeşilay, 2006).

3.6.6. Dekor uygulamaları

Kemik porseleni yumuşak sır karakteristiğine sahiptir ve pratikte çok geniş aralıkta sır üstü, sır altı dekor uygulamalarını mümkün kılmaktadır. Sır üstü uygulamaları için sıklıkla uygulanan pişirim sıcaklığı 740-840°C aralığındadır (Wild, 1961).

4. FOSFAT

Atom numarası 15, atom ağırlığı 30,97 olan fosfor, periyodik Çizelgede 5. Grupta bulunmaktadır. C, H, N, O gibi canlı bünyelerin önemli bir yapı elementi olmasından dolayı biyolojik önemi de vardır. Bu nedenle doğada asla serbest halde bulunmaz. Yeterli saflık ve miktarda fosfatlı mineraller içeren kayalara fosfat kayası veya fosfat denir. Bu kayalarda sınıflama içindeki P_2O_5 yüzdesinin değerine göre yapılır ve bu değer % 4-42 arasında değişmektedir. Ancak %20 ve üzerinde P_2O_5 içeren kayalara fosfat kayacı denir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Mazıdağından elde edilmiş fosfat kayacı (www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/fosfat).

4.1. Türkiye’de Fosfat Kullanımı

Canlıların gelişmesinde etkin bir madde olan fosfata, açlıkla mücadele bağlamında stratejik bir hammadde olarak da bakılmaktadır. Dünyada fosfat kayasının % 85’lik kısmı gübre üretiminde, % 15’lik kısmı ise yem, gıda, deterjan, alaşım metalürjisi, kağıt, fotoğrafçılıkta, kibrit ve kimya sanayinde kullanılmaktadır.

Türkiye’de üretilen ve ithal edilen fosfatın tamamına yakın kısmı gübre sanayinde tüketilmektedir. Fosfatın yerine ikame olacak herhangi bir madde bulunamadığından, özellikle sulanabilir tarım arazimizin artmasına paralel olarak (özellikle GAP Bölgesinde) fosfat tüketiminin önümüzdeki yıllarda da artacağı söylenebilir. Deterjan, ilaç ve kimya sanayilerinde de çok az miktarda fosfat kullanılmaktadır. Türkiye’de fosfat kayası ithalatının tamamına yakın kısmı yurtiçi gübre sektörü tarafından tüketilmektedir. Türkiye’de toplam gübre üretiminin ana

girdisi bir madencilik ürünü olan fosfat kayasıdır. Ancak, yerli fosfat üretim maliyetlerinin ithal maliyetlerinin oldukça üzerinde olması nedeniyle yurtiçi madenciliğin gübre sanayine katkısı sınırlı düzeyde kalmaktadır. Buna karşılık, yerli üretimin rekabet gücünün artırılması için uygun tedbirlerin alınması durumunda, söz konusu katkının önemli düzeylere yükseltilebilmesi mümkün görünmektedir.

Mardin Mazıdağı'ndaki tesisin en büyük özeliği öz kaynakları kullanılarak üretim yapmasıdır (Mazıdağı ve Fosfat Gerçeği Raporu, 2006). Ülkemizde gübrenin önemli hammaddelerinden biri olan fosfatın tamamına yakını Mazıdağı, Mardin bölgesinde yer almaktadır.

4.2. Mazıdağı Fosfat Yatakları

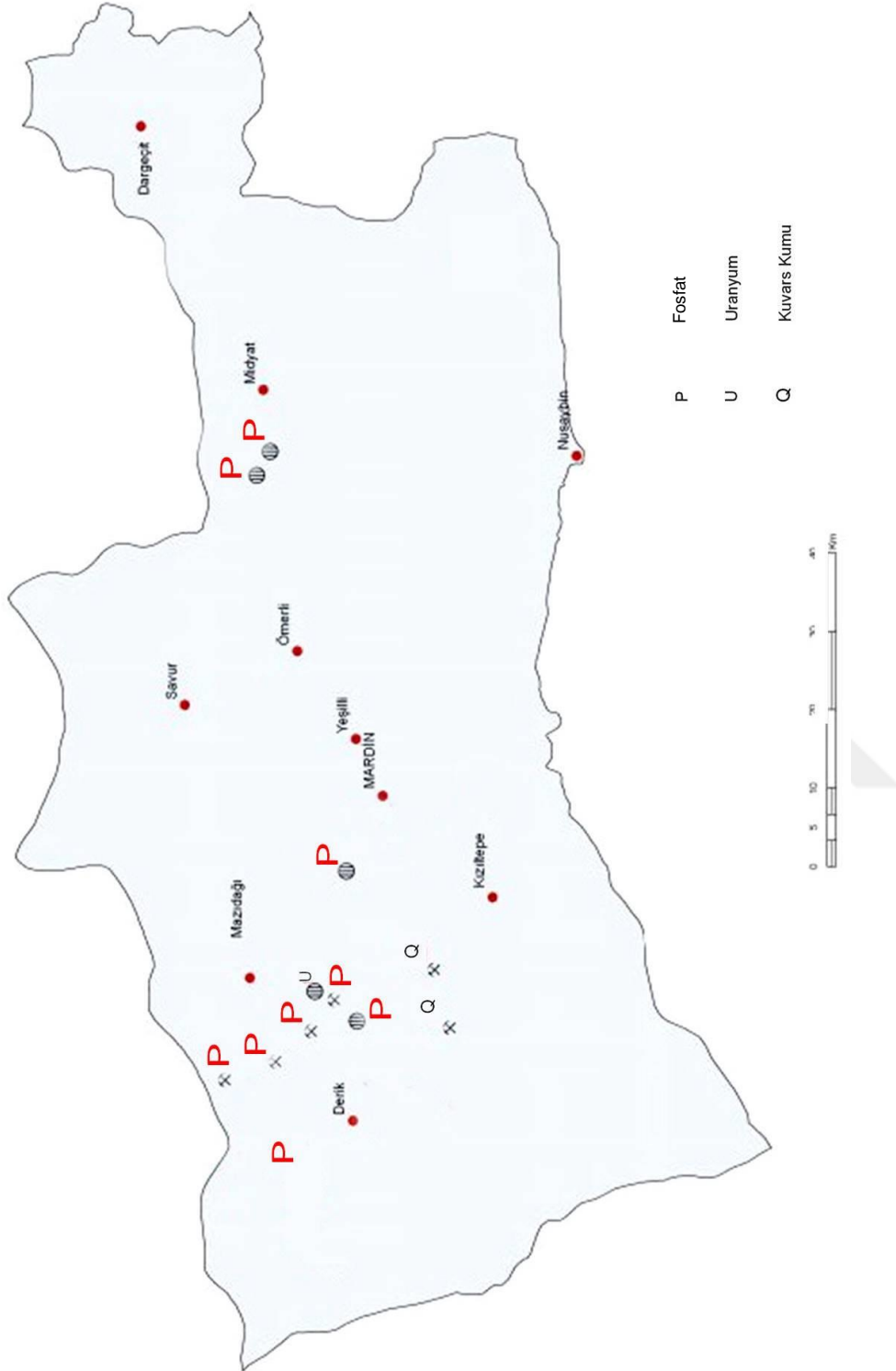
Mazıdağı fosfat havzası, tarım sektöründe kimyasal gübre teminiyle ilgili güçlüklerin aşılmasında bütün dikkatleri üzerine toplayan bir bölge olmuştur (Seyhan vd, 1972).

Mazıdağı, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nin Dicle Bölümünde Mardin ilinin 47 Km kuzeybatısında, 1030-1090 metre yükseklikte ve adını aldığı dairevi dağlar serisinin orta yerindeki düzlüktedir. Daha önceleri Savur ve Derik ilçelerine bağlı bir bucak iken 9 Haziran 1937 tarihinde ilçe statüsünü almıştır. İlçe 869 km²' lik bir alana sahip olup, 50 köy ve 14 mezrası bulunmaktadır.

Mardin-Mazıdağı bölgesinde, 1961 yılından itibaren yapılan çalışmalar sonucunda, yaklaşık 20 km²'lik bir alan tabandan tavana doğru Taşıt, Kasrık, Şemikan ve Akras fosfat seviyeleri olarak sıralanmıştır (Aydın, 2011).

Dünya fosfat üretiminin yaklaşık % 85-90'ı gübre, geri kalanı da yem, gıda, deterjan, alaşım metalürjisi, kâğıt, kibrit, su tasfiyesi gibi sanayi dallarında kullanılmaktadır. Gelişmiş ülkelerde tüketimin % 15'ine yakın kısmı gübre sanayi dışında kullanılmasına karşılık az gelişmiş ülkelerde bu oran % 0-4 değerindedir. Ülkemizde bu oran tam olarak bilinmemekle beraber çok düşük olduğu tahmin edilmektedir (Çetin, 2005).

Mardin'de Mazıdağı'nda zengin fosfat yatakları bulunmaktadır. Bu alanda fosfat yataklarında 70.500.000 ton işletilebilir fosfat rezervi vardır. Bu yataklardan 1978-93 yılları arasında 2.296 ton cevher üretimi yapılmıştır. Yüksek maliyet nedeni ile 1993 yılsonunda üretime ara verilmiştir. Çıkarılan fosfat ham halde % 6,06 - 24,6 P₂O₅ tenörlüdür (Aydın, 2011). Mardin-Mazıdağı fosfat yatakları, Kasrık köyünden başlayarak Kuzey batıya doğru Lüküs köyü yöresine kadar dördü serilerle; Kasrık köyünde ve daha doğuya doğru ise kalker ve kalkerli marnlara dönüşerek devam etmektedir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Mazıdağı fosfat yataklarının yer bulduru haritası, (http://www.mta.gov.tr/sayfalar/maden_potansiyel_2010/Mardin_Madenler.pdften değiştirilerek alınmıştır, Ek 3).

Mazıdağı Fosfat Tesisleri'nde % 19 P₂O₅ tenörlü ham cevher zenginleştirme sonucu % 30,5 P₂O₅ tenor seviyesine ulaşmaktadır. Bu değer de Dünya'da başlıca fosfat ihracatçısı konumunda olan ülkelerin ihraç ettiği fosfat değerleriyle rekabet edebilecek ölçüdedir.

Ayrıca bölgedeki fosfat kayasının, dünyanın en kaliteli fosfat rezervlerine sahip olan Ürdün, Fas, Cezayir ve Tunus fosfat kayaları ile rekabet edebilecek seviyelerde olduğu, yapılan geçmiş çalışmalarda ve güncel araştırmalarda ortaya konmuştur. Özellikle 70 milyon tonluk Şemikan bölgesi fosfat kayalarının, Kuzey Afrika ülkelerinin fosfat zenginliğinden bazı parametrelerde daha kaliteli ya da bu ülkelerle aynı değerlere sahip olduğu, yapılan bazı akademik araştırmaların sonucunda ortaya konmuştur (Aydın, 2011).

Fosfat yatakları oluşumlarına göre değerlendirildiğinde ise iki kısma ayrılmaktadır.

1. Endojen Fosfat Yatakları veya Magmatik Yataklar: magmadan meydana gelen oluşumların nerdeyse tümünde P₂O₅ bulunmaktadır.
2. Eksojen Fosfat Yatakları: denizlerde 0-200 m arasında fosfat çökelmeleriyle, bazı ada ve kıyılarda deniz kuşlarının dışkı birikimleriyle ve fosfatlı kayaların yıkanıp taşınmasıyla bu fosfat yatakları oluşmaktadır.

Ülkemizin bilinen fosfat potansiyelinin hemen hepsi, Güneydoğu Anadolu'daki üç bölgede yer almaktadır. Bu bölgeler ve fosfat rezervleri Çizelge 4.1'de verilmektedir (Çetin, 2005).

Çizelge 4.1. Türkiye fosfat rezervleri (Çetin, 2005).

Bölge Adı	Toplam Fosfat Rezervi (milyon ton)	Görünür Rezerv (milyon ton)	Oluşum Tipi
Mardin-Mazıdağı	333	180	Sedimanter
Bingöl-Bitlis	70	40	Magmatik
Aşağı Fırat	90	-	Sedimanter
TOPLAM	493	220	

Mardin-Mazıdağı bölgesinde faaliyet gösteren 3 fosfat yatağı bulunmaktadır. Mazıdağı bölgesindeki fosfat rezervleri ise Çizelge 4.2.'de gösterilmiştir (Çetin, 2005).

Çizelge 4.2. Mardin-Mazıdağı bölgesindeki fosfat rezervleri (Çetin, 2005).

Yatak Adı	Fosfat Potansiyeli (milyon ton)	Görünür Rezerv (milyon ton)	Görünür Rezerv Tenörü (%P ₂ O <)
Kastık	70,5	40	21,7
Taşıt	259,6	140	10,8
Akras	3,0	-	5,0-12,0
TOPLAM	333,1	180	

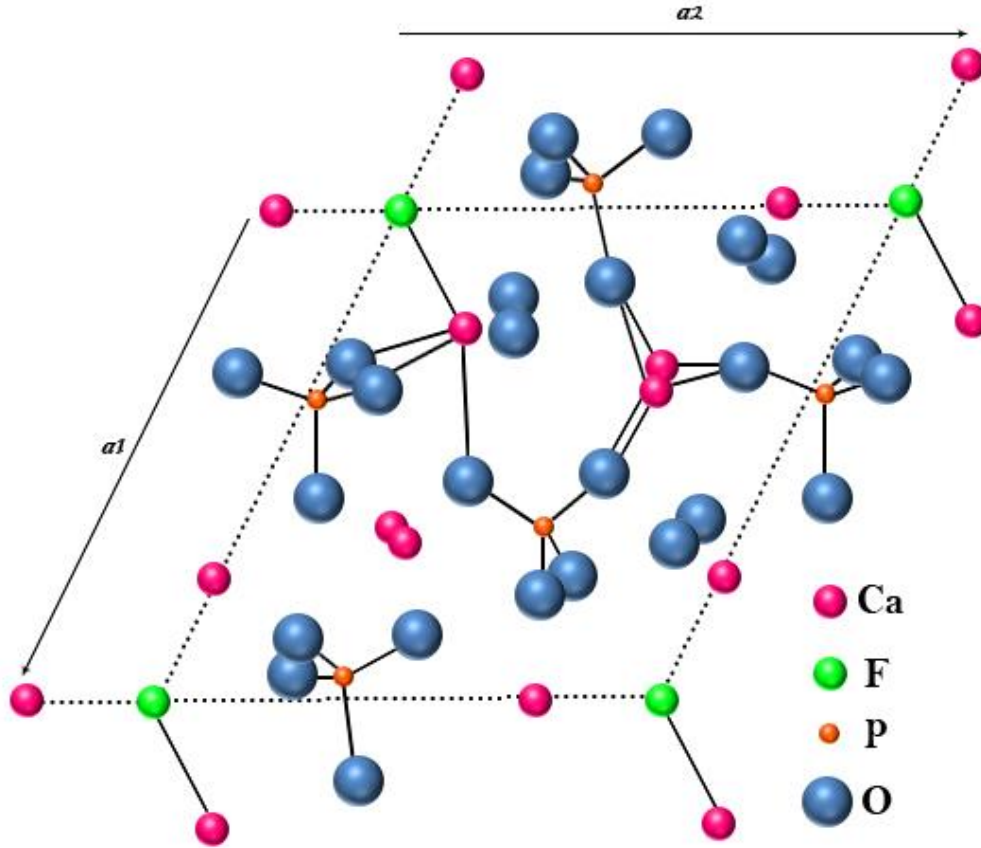
Bazı ülkelerde üretilen fosfat konsantrlerinin major kimyasal bileşimleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir. Çizelge 4.3 incelendiğinde Mazıdağı konsantresi en düşük F içeriklidir. Bu gübre fabrikaları için önemlidir. Gübre üretiminde, asit tüketimini artıran CaO, organik C açısından en avantajlısıdır. Ayrıca yaptırılan bazı çalışmalarda Mazıdağı konsantresinin fosforik asit üretimindeki performansının Tunus ürününden daha iyi olduğu tespit etmiştir (Çetin, 2005).

Çizelge 4.3. Bazı ülkelerde üretilen fosfat konsantrlerinin major kimyasal analiz sonuçları (Çetin, 2005).

Bileşenler (%)	Fas	Cezayir	Tunus	Mısır	Ürdün	Mazıdağı
P ₂ O ₅	32,8	34,0	29,3	28,3	32,7	30,55
F	3,78	4,53	3,61	2,93	3,49	2,05
SiO ₂	2,42	0,30	1,10	8,30	1,52	2,37
CO ₂	4,35	3,25	5,64	5,06	5,35	7,30
Organik C	1,37	0,64	2,27	1,45	1,32	0,20
CaO	51,10	56,0	48,0	45,7	52,6	51,83
MgO	0,32	1,16	0,61	0,27	0,27	0,30
Na ₂ O	1,38	1,08	2,91	1,34	1,32	0,62
K ₂ O	0,14	0,07	0,13	0,04	0,11	0,01
Al ₂ O ₃	0,13	0,32	0,42	0,42	0,35	0,32
Fe ₂ O ₃	0,15	0,32	0,32	1,23	0,19	0,32
Toplam	97,94	101,67	94,31	95,04	99,22	95,87

4.3. Fosfat Kayaçları- Apatitlerin Özellikleri Ca₅(PO₄)₃(F,Cl, OH)

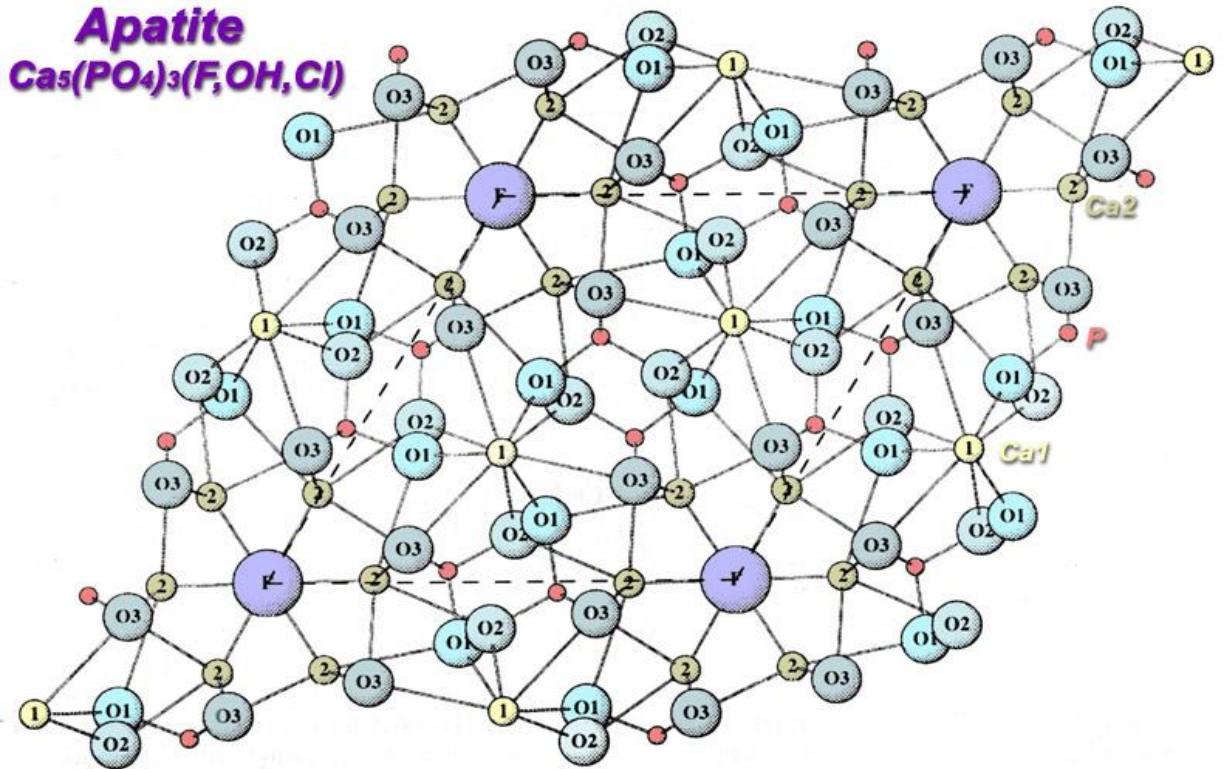
Başlıca Fosfatlardan meydana gelen bu mineral sınıfının çok büyük olmasına rağmen üyelerinin çoğu çok seyrek olarak bulunur. Bunlardan en yaygın bulunanı apatittir (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Apatit'in kristal yapısı (0001) düzlemindeki görünüş (Gündoğmaz ve Güler, 2008; Yeniyo, 2004).

Hidroksiapatit omurgalı organizmaların iskelet sistemlerinin başlıca yapı taşlarından biri olup, kemik ve diş yapısında bulunan en önemli kalsiyum fosfat mineralidir. Hidroksi apatite benzer diğer apatitlere örnek florapatit, $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2]$ ve klorapatit, $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2]$ verilebilir. Apatit yapıdaki OH^- grupları F^- ve Cl^- iyonları ile yer değiştirmişlerdir. Apatit yapısı değişikliklere çok ilgilidir. Hidroksiapatitin bu gibi iyonlarla yer değiştirmesi halinde kristal yapı örgüsü parametreleri, morfoloji, kristal yapı, termal şartlar ve çözünürlükte birçok önemli değişiklik meydana gelir. CO_3^{2-} iyonlarının her biri teorik olarak (OH^-) ya da fosfat (PO_4^{3-}) grupları ile yer değiştirirler. Buna A-tipi ya da B tipi katılma denir. CO_3^{2-} iyonunun PO_4^{3-} grubu ile yer değiştirmesi B-tipi katılmadır (Leroy ve Bres., 1994).

Tekrar emilen kalsiyum fosfat seramiklerinin (trikalsiyum fosfat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fonksiyonu mineralize bir kemik modeli yapısı için doğal kemik yapısı sonuçlarına çok yakındır (Şekil 4.4).



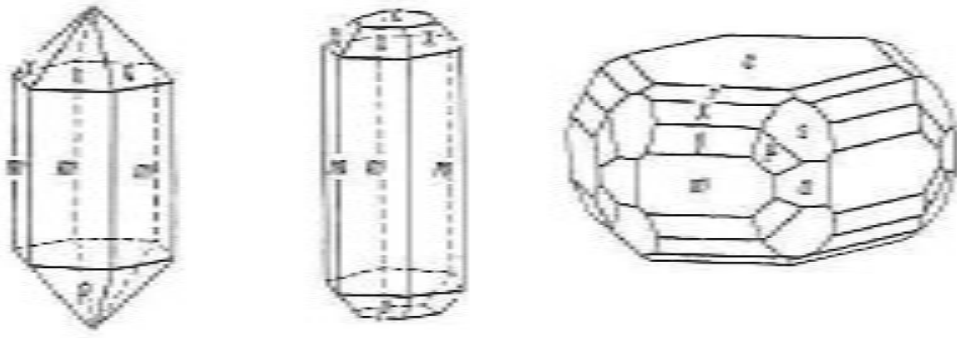
Şekil 4.4. Apatitin simetrik yapısı (<http://www.geol.lsu.edu/henry/Geology7900/Apatite/Apatite.htm>),

Yapıda her bir F atomu bir düzlemde üç Ca atomu ile çevrelenmiştir. Ca–O sütunları hekzagonal çerçeve oluşturacak şekilde PO_4 grupları oluşturur (Şekil 4.4).

Apatit birçok kayaç grubunda az miktarda çok yaygın olarak bulunur ve asidikten bazıge kadar bütün magmatik kayaçlarda normal olarak % 0,1 – 1 arasında, bazen de % 5 miktarında bulunabilir. Birçok magmatik apatitlerde flor apatit yaygındır, sık sık OH iyonunun ilavesi sonucu hidroksil – flor apatit oluşabilir. Sertliği 5, yoğunluğu 3,10 – 3,35, yarı saydam, opaktır (Karakaya ve Karakaya, 2007).

Fosfat yatakları esasen kalsiyum fosfat olan kemiklerin uzun jeolojik devirler boyunca yığılması ve denizde çökelmeleriyle gelişirler. Ekonomik değerdeki fosfat yatakları Kuzey Fransa, Belçika, İspanya, Kuzey Afrika (Tunus, Cezayir, Fas), Orta Doğu, Ürdün, Türkiye ‘de ise Mazıdağı, Derik, Besni, Çelikhan (Adıyaman), Genç, Bingöl (Servi), Bitlis (Ünalı), Hatay (Yayladağ) ve Urfa (Bozova) ‘da görülür (Karakaya ve Karakaya 2007).

Kristalografisi incelendiğinde, Hekzagonal; 6/m. Genellikle uzun prizmatik bazen de kısa prizmatik veya tablamsı kristallidir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Apatit kristalleri (Yeniyol, 2004).

Apatitin rengi oldukça değişkendir ve rengi genellikle yeşil veya kahve tonlarında ayrıca mavi, mor veya renksiz de olabilir. Rengin koyuluğu Mn içeriğinin artması ile artar. Manganezin oksidasyonu da rengi koyulaştırmaktadır. Mn^{2+} pembe ve mavi tonlar, Mn^{3+} mavi ve Mn^{4+} mor renk oluşumuna neden olur. Böylece renk, yeşil veya kahverenginin tonları, mavi, mor ve renksizdir (Karakaya ve Karakaya, 2007).

Apatit kristalleri, rengi ve sertliği ile tanınır. Çeşitli kayalarda aksesuar ve saçılmış olarak bulunmaktadır. Ayrıca pegmatitlerde ve muhtemelen hidrotermal damarlarda, titanlı magnetitlerde ve bazen alkali kayalarda büyük yataklar veya damarlar halinde bulunmaktadır. Bunun dışında apatit metamorfik kayalarda da bulunabilmektedir. Kemik ve dişlerdeki fosfat apatit grubuna girmektedir (Yeniyol, 2004).

Kristalize apatit gübre kaynağı olarak da kullanılmaktadır. Bu ihtiyaç günümüzde başlıca fosforitten karşılanmaktadır. Kalsiyum fosfat, sülfirik asitle birleştirilerek topraklardaki sulu asitlerde daha kolay çözülebilen süper fosfata dönüştürülür. Ayrıca fosforik asit üretiminde, deterjanlarda, bazı böcek ilaçlarında, diş macunlarında, kibrit ve bazı plastik maddelerin yapımında da kullanılmaktadır (Yeniyol, 2004).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Kemik porselende ana hammadde olan kemik külünün işlenmesi ve kullanılabilir hale getirilmesi işlemlerinin yüksek maliyeti, porselen üretiminde de ürün maliyetini artırmaktadır. Ancak kemik porselenin sert porselenden daha düşük sıcaklıkta pişirilmesi üretimini avantajlı hale getirmektedir. Mukavemeti ve ışık geçirgenliği de sert porselenden daha yüksek olan bir üründür. Çalışmada üretim maliyetlerinin düşürülmesi ve ışık geçirgenliği ana hedef olduğu için kemik porseleni gibi ışık geçirgenliği yüksek, açık krem renkli, düşük sıcaklıkta pişirilen, aynı zamanda reçete maliyeti yüksek olmayan bir ürün geliştirilmesi hedeflenmiştir.

Bu çalışmanın başlangıcında öncelikli olarak Mardin Mazıdağı'ndan elde edilen fosfat XRF, XRD, DTA, TG, SEM, FT-IR, tane boyut dağılımı gibi analizlerinin yorumlarına yer verilerek malzeme karakterizasyonu yapılmıştır. Karakterizasyon işleminden sonra standart kemik porselen reçetesi olan % 50 kemik külü, % 25 kaolen ve % 25 feldspat karışımı temel alınarak farklı sıcaklıklarda pişirimleri ve elde edilen ürün özelliklerine göre reçete geliştirme çalışmaları yapılmıştır.

Mardin Mazıdağı'ndan elde edilen fosfat ile bazı reçete araştırmaları yapıldıktan sonra en uygun reçete elde edilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda bünyede kil yerine Ukrayna kaoleni, feldspat yerine de nefelin siyenitin kullanılması uygun bulunmuştur. Reçete araştırmalarında sodyum ve potasyumlu nefelin siyenit ayrı ayrı kullanılarak denemeler yapılmıştır. Örnek çalışmalar 500 gr üzerinden hazırlanmıştır.

5.1. Kullanılan Hammaddeler

Porselen bünyesi reçetesinin oluşturulması için kullanılan hammaddelerden apatit yapısındaki fosfat minerali, Eti Bakır A.Ş. Mazıdağı Fosfat Tesisinden, Ukrayna Kaoleni Kütahya Porselen A.Ş.'den, Nefelin Siyenit B&S Yatırım A.Ş. 'den, Kuvars, Bentonit ve Dolomit Hammaddesi de Altın Çini ve Seramik Sanayii A.Ş.'den temin edilmiştir. Reçete denemeleri ve pişirimleri Altın Çini ve Seramik Sanayii A.Ş.'de mevcut laboratuvar imkânlarıyla gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri Çizelge 5.1.'de verilmiştir.

Mardin Mazıdağı'ndan temin edilen fosfat kullanılarak kemik porselen reçeteleri hazırlanmıştır. Hazırlanan reçetelerde ilk olarak fosfat ve farklı kaolenlerin (% 70 fosfat, % 30 kaolen) karışımları hazırlanarak 1200 °C'de pişirilmiştir. Pişirilen fosfat ve kaolen karışımlarından renk değerlerine göre görsel olarak beyazlığı Ukrayna kaoleninin sağladığı

olduğu belirlenmiştir. Reçetede hangi kaolenin kullanılacağı belirlendikten sonra feldspat ve nefelin siyenit ve fosfat kullanılarak reçete çalışmaları yapılmıştır. 1200 °C’de pişirilerek bünyede Ukrayna kaoleni ve nefelin siyenitin kullanılabilirliği tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1. Çalışmada kullanılan hammaddelerin kimyasal analizleri.

Hammadde	CaO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	TiO ₂	SO ₃	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	*A.Z (Ateş Zaiyatı)	Toplam
Ukrayna kaoleni ¹	0.32	36.30	1.20	-	0.20	0.16	0.72	-	-	0.51	47.80	12.64	99,85
SN-6925 ² (Sodyumlu Nefelin Siyenit)	1.11	23.48	6.25	-	9.43	0.04	0.01	-	-	0.22	58.43	0.75	99,72
PN-1410 ² (Potasyumlu Nefelin Siyenit)	0.15	21.05	10.45	-	4.40	0.07	0.03	-	-	0.12	62.70	0.70	99,67
Kuvars ³	0,04	0,55	0,10	-	0,12	0,01	0,02	-	-	0,03	99,01	0,12	100
Dolomit ³	31,57	-	0,01	-	0,00	20,92	-	-	-	0,23	0,54	46,69	99,96
Bentonit ³	1,10	13,60	1,10	-	0,25	3,00	0,05	-	-	0,70	73,50	6,70	100
Apatit	53.90	0.50	0.04	27.8	0.97	0.32	-	0.62	0.04	0.33	5.77	10.07	100,36
1: Kütahya Porselenden temin edilmiştir.													
2: B&S Yatırım A.Ş.													
3: Altın Çini ve Seramik Sanayii A.Ş													

5.2. Kullanılan Cihazlar

Porselen bünyelerinin hazırlanmasında ve karakterizasyonunda kullanılan cihazlar aşağıda listelenmiştir.

Terazi: Tartımlar Sartorius /Almanya marka 0,01 gr hassasiyetli elektronik terazide yapılmıştır.

Çamur Hazırlama: Öğütme işlemi Altın Çini markalı 2 kg’lık jet değirmeninde gerçekleştirilmiştir. İKA marka laboratuvar tipi mikser kullanılarak döküm çamuru hazırlanmıştır.

Kurutma ve Pişirme: Numuneler Nüve / Türkiye Marka etüvde 110°C 'de ($\pm 5^{\circ}\text{C}$) kurutulmuştur. Pişirimler Fabrika deneme fırınında (1200°C , 8 saat) gerçekleştirilmiş ve kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır.

Test Cihazları: Hazırlanan döküm çamurlarının viskozite değerleri fortcup viskozimetresiyle, faz analizi Rikagu/Japonya Rint 2000 Difraktometresiyle (XRD), kromatik koordinatlar ($L^*a^*b^*$) değerleri Data Color marka renk ölçüm cihazıyla, ışık geçirgenliği TES/Türkiye marka 1330A Model dijital lüksmetreyle, SEM görüntüleri Zeiss Supratam 50 VP cihazıyla ölçülmüştür.

5.3. Mazıdağı Fosfatının ve Yarı Şeffaf Porselenin Karakterizasyon Yöntemleri

5.3.1. X ışınları difraktometresi ile karakterizasyon

X- ışını difraktometresi kullanılarak çok kısa dalga boyuna sahip olan x ışın demetinin numune üzerine gönderilmesiyle üç boyutlu kristal kafeslerinden kırınımına uğrar. Her mineralin farklı kırılma açıları vermesiyle sonuçlar analiz edilerek faz tespiti yapılmaktadır.

Farklı pişirim sıcaklıklarının bünyedeki ne gibi fazların oluşumuna yol açtığına tespiti için numunelerin ve Mazıdağı Fosfatının XRD analizleri Rigaku Miniflex cihazı ile $\text{Cu-K}\alpha$ 5-70 2θ aralığında 2° /dakika hızda taranmıştır.

5.3.2. Diferansiyel termal analiz (DTA) ve termogravimetrik analiz (TGA)

DTA olarak tanımlanan bu yöntem en çok kullanılan ve en önemli tekniklerden biridir (Mackenzie, 1970). Bu analiz yöntemi iki veya daha fazla analiz tekniğinin aynı anda tek bir numune üzerine uygulanmasıdır. TGA yönteminde kontrollü bir oranda ısıtılan veya soğutulan numunenin sürekli olarak ağırlığında meydana gelen değişim miktarı ölçülür ve bir eğri halinde grafiği alınır (Karakaya, 2006). TG-DTA analizi ile kütle değişimi, ısıl kararlılık, dekompozisyon, kristalizasyon, cam geçiş sıcaklığı vb. analizler yapılmaktadır. Elde edilen bünyenin ve Mazıdağı Fosfatının TG-DTA analizi Seteram Labsys Evo cihazı ile 10° /dakika hızla oksidatif oda sıcaklığı 1200°C sıcaklıkta yapılmıştır.

5.3.3. Küçülme değerlerinin belirlenmesi

Küçülme değerlerinin tespiti için elde edilen bünyenin $110 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulan numunelerin çapları ölçülmüştür. Belirtilen sıcaklıkta pişirimi gerçekleştirilen numunelerin tekrar ölçümleri yapılmıştır ve küçülme değerleri hesaplanmıştır.

5.3.4. Mukavemet değerleri

Standart olarak belirlenen bünyenin farklı sıcaklıklardaki mukavemetleri 3 nokta eğme yöntemi ile ölçülmüştür. Çubuk şeklinde şekillendirilen numuneler ölçümden önce sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Mukavemet cihazına yerleştirilen numuneye basınç kuvveti uygulanarak kırıldığı kuvvet tespit edilmiş ve aşağıdaki formüle göre hesaplama yapılmıştır.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bd^2}$$

Burada σ : kırılma mukavemeti (N/mm²), P: kırılma kuvveti (N), L: mesnetler arası mesafe (mm), b: numunenin kırılan yüzeyinin uzunluğu (mm), d: numunenin kırılan bölgesinin kalınlığıdır (mm).

5.3.5. Su emme, yığınsal yoğunluk ve porozite tayini

Pişen ürünün açık porlarının alabildiğince su ile dolması su emme tayini ile belirlenir. Su emmeyi etkileyen faktörler, yapıda bulunan alkali miktarı, şekillendirme metodu ve ürünün pişme sıcaklığı şeklinde sıralanabilir.

Pişirme sonrası numunelerin su emme, yığınsal yoğunluk ve açık porozite değerleri Archimedes prensibine göre ölçülmüştür. Su emme tayini için pişmiş bünyenin elektronik terazi yardımıyla ilk tartım değerleri tespit edilmiş ve numuneler 4 saat boyunca su içerisinde kaynatıldıktan sonra 24 saat suda bekletilmiştir. Yüzey kurutulduktan sonra yeniden tartım yapılmış ve numunelerin yığınsal yoğunluk, % açık porozite ve % su emme değerleri aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır.

Yaş tartım ile kuru tartım arasındaki fark, numunenin emdiği su miktarını vermekte olup yüzde cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanmıştır;

$$Su\ emme = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100$$

$$Yığınsal\ yoğunluk = \frac{m_1 \times d_{su}}{m_2 - m_a} \times 100$$

$$Açık\ porozite = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_a} \times 100$$

Burada ;

m_1 = Numunenin kuru ağırlığı (gr)

m_2 = Numunenin su emmiş ağırlığı (gr).

m_a = Numunenin su içerisindeki (askıda) ağırlığı (gr).

d_{su} = Suyun özgül ağırlığı (gr).

5.3.6. Kromatik koordinat ($L^*a^*b^*$) tayini

Numunelerin L^* a^* b^* değerleri Data Color marka renk tayin cihazıyla belirlenmiştir. Numunelere 3 farklı bölgeden renk okutulmuştur.

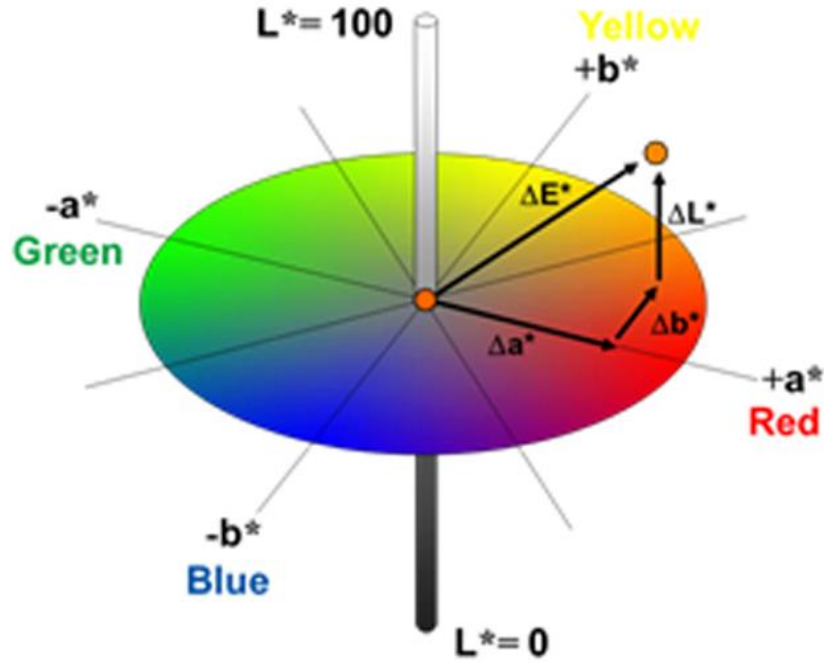
L = siyahlık, beyazlık

$a \rightarrow$ - a : yeşillik

+ a : kızıllık

$b \rightarrow$ - b : mavilik

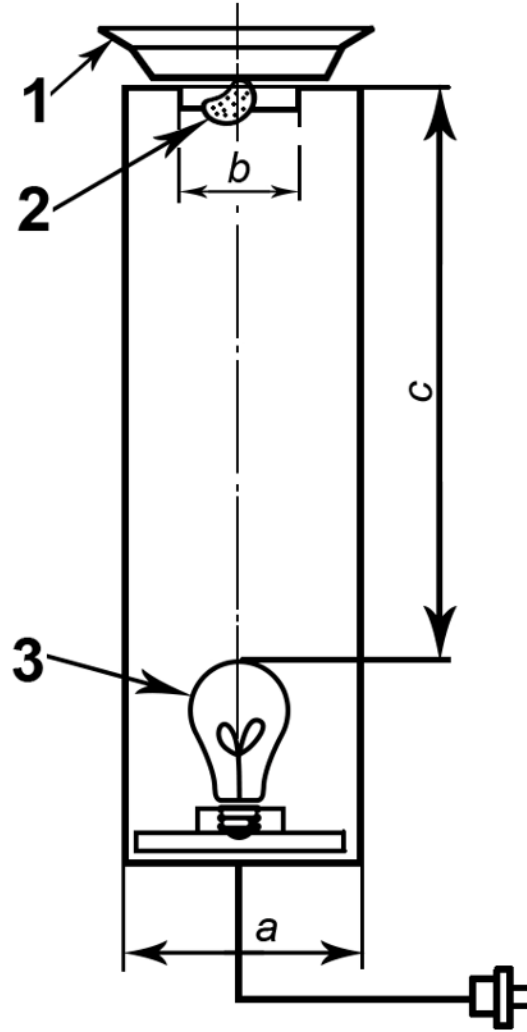
+ b : sarılık, olarak tespit edilir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. ($L^*a^*b^*$) renk alanı, (<https://hakkisenkeser.blogspot.com/2018/01/renk-ve-boyar-madde-nedir.html>).

5.3.7. Işık geçirgenliği tayini

Reçete geliştirme çalışmalarında ışık geçirgenliği yüksek olan bünye hedeflenmiştir. Numune kalınlığının ışık geçirgenliğinde etkisi fazla olduğundan dolayı numunelere ince döküm yapılmıştır. Sinterlenmiş olan numunelere lüksmetre kullanılarak geçen ışığın şiddeti ölçülmüştür. Bu sebeple reçete geliştirme çalışmalarında ticari bünye ile kıyaslama yapma amacıyla sırlı, sırsız ve ticari bünyelerin ışık geçirgenlikleri tespit edilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Standartlara göre ışık geçirgenliği şeması. (1- Deney numunesi, 2- Opak nesne, 3- Lamba, a= Yaklaşık olarak 200 mm x 200 mm, b= Yaklaşık olarak 100 mm çapında c= 500 mm±5 mm).

“TS EN 1184 – Seramik Malzemelerin Yarı Şeffaflığının Tayini İçin Deney Yöntemleri Metot A” daki tanımda 2 mm kalınlığındaki seramik malzemenin ışık geçirgenliği fotometre yardımıyla tespit edildiği belirtilmiştir (Şekil 5.2). Zhang ve Benham, (2004) ise renk

tain cihazı kullanarak malzemenin ışık geçirgenliğini kıyaslanabileceğini belirtmişler, numune kalınlığı ve ışık geçirgenliği arasında lineer bir ilişki olduğunu ifade etmişlerdir. Kadioğlu (2009), çalışmasında standarttaki tanıma uygun olacak şekilde yeni bir yöntem geliştirmiştir ve numune kalınlıkları en fazla 0,4 mm değişiklik gösterdiğinden ilişkiyi lineer olarak kabul ederek formül geliştirmiştir.

Bu tanımdan yola çıkarak sinterlenmiş ürünler Şekil 5.3.'de gösterildiği gibi 150 watt (akkor Lamba) üzerine ışık geçirmeyecek şekilde siyah fon karton ile bir düzenek hazırlanmıştır. Işıkla alıcı arasındaki bağlantı 50 cm olarak ayarlanmıştır. Renk geçirgenliği ölçümü UNI-T marka UT382 model lüksmetre ile yapılmıştır. Aşağıdaki formüle göre hesaplama yapılmıştır.

Geçirgenlik = Cihazda Ölçülen Değer (lüks) \times Numune Kalınlığı (mm) / 2 (mm) (Kadioğlu, 2009).



Şekil 5.3. Işık geçirgenliği ölçümü için hazırlanmış düzenek.

5.3.8. Yoğunluk ölçüm deneyi

Yoğunluk ölçümünün yapılması için ham bünyeden 10m x 10m x10 m. boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunenin boyutları kumpas ile ölçülmüştür. Hazırlanan numunelerin yoğunluk değerleri aşağıdaki formülde belirtilen hesaplama yapılarak belirlenmiştir.

$$D = M / V$$

Burada,

D: Numune Yoğunluğu

M: Hassas terazi ile ölçüm ile belirlenen ağırlık

V: Numunenin hacmi ($1000 \text{ mm}^3 = 1 \text{ cm}^3$)

5.3.9. Sinterleme davranışının belirlenmesi

Optik dilatometrenin kullanılabildiği alanlar; geleneksel seramikler, ileri teknoloji seramikleri, cam, metalik tozlar, metallerdeki sert seramik kaplamalar, endüstriyel atıkların kontrolü gibi çeşitli endüstriyel alanda çalışan araştırma laboratuvar ve firmalardır. Düşük çözünürlüklü geleneksel dilatometrelere göre optik dilatometrelerde ölçüm mutlak ve ölçümleme eğrisine gerek duyulmadan gerçekleşmektedir.

Optik dilatometrede malzemenin şişme ve aşırı sinterleme riski olmadan en kısa sürede sinterlemenin tamamlandığı en uygun sıcaklığı tanımlayabilmesi sinterleme eğrilerinin uygulamasındaki ilginç bir noktadır (Paganelli, 2004).

Bünyenin sinterleme davranışları Misura 3.32–ODHT-HSM 1600/80 marka ve model optik dilatometre cihazı kullanılarak incelenmiştir. Sinterleme davranışını incelemek üzere ham bünyelerden $1.5 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$ boyutlarında numuneler hazırlanmıştır. Numunelerin sinterleme davranışları endüstriyel pişirim rejimi uygulanarak incelenmiştir.

5.3.10. Taramalı elektron spetrometresi (SEM)

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen yapılarını inceleyerek mikro yapı oluşumunu tayin etmek, elektron mikroskopuyla mümkündür. Bünyeler elektron mikroskopuyla incelenmeden önce küçük boyutlarda kesilmiş ve kalıba alınarak parlatılmıştır. Parlatılan numuneler altın-paladyum karışımı ince bir film ile kaplanmıştır.

Bünyenin ve Mazıdağı Fosfatının mikroyapı incelemeleri enerji saçılımlı x-ışını (EDX) bağlantılı Zeiss EVO 50 EP ve Zeiss SUPRA 50 VP taramalı elektron mikroskoplarıyla 20

kV'da yapılmıştır. Ayrıca EDX analizi ile elektron mikroskopuyla görüntülenen kristal yapıların elementsel analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.3.11 İnfrared (kızılötesi) spektrometresi (IR)

İnfrared absorpsiyonu (IR) hızlı, ekonomik ve yıkıcı olmayan fiziksel bir yöntemdir. IR tekniği kristal kafes tanımlamalarının fiziksel parametrelerinin kaynağı ve numuneler arasında saf deneysel nitel ilişkilerin açığa çıkarılması bakımından çok yönlüdür (Karakaya, 2006: 541). Fosfatların tanımlanmasında ve özelliklerinin ortaya konulmasında IR spektrumu önemli bir rol oynamaktadır. Fosfatların IR incelenmesi üzerine çok sayıda literatür bulunmaktadır (Lehr vd., 1967). Nihai ürünün FT-IR analizi için Perkin Elmer spektrometresi kullanılmıştır.



6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Mazıdağı fosfatının karakterizasyon sonuçları

6.1.1. XRD ve XRF analiz sonuçları

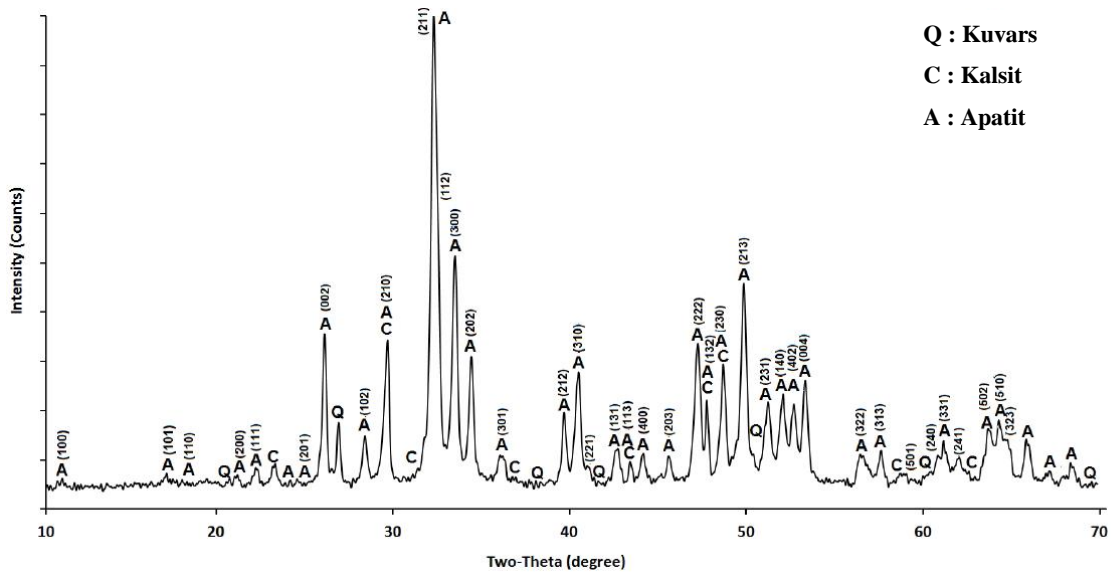
Apatitin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.1.'de verilmiştir. Apatitte yaklaşık olarak % 54 CaO, % 28 P₂O₅ and % 5,8 SiO₂ içermektedir. Ateş kaybı % 10,7. MgO, TiO and Fe₂O₃ gibi diğer oksitlerin yüzdesi % 1'den daha az olarak tespit edilmiştir. CO₂ oranı ise yaklaşık % 7, flor % 2, organik karbon oranı ise % 0,2'dir.

Çizelge 6.1. Mazıdağı fosfatının XRF metodu ile SAM'da yapılan kimyasal analiz sonuçları.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	A.K	Toplam
5,76	0,40	0,33	53,70	0,32	0,96	0,04	27,75	0,60	0,04	10,10	100

Champion (2013),’un araştırması sonucunda Silika ikamesini kullanarak, apatite eşlik eden SiO₂, apatitin sinter yeteneğini azalttığını ve artan silika içeriği ile yoğunlaşma ısısının yükseldiğini parçacık büyüklüğünün büyümesinin azaldığını ifade etmiştir. Yapısal deformasyon gelişirken, kalsiyumun desteklediği metal iyonları olarak apatit yapısının termal stabilitesinin azaldığı belirtilmiştir. Kalsiyum ile karşılaştırıldığında, daha büyük bir katyon boyutu, daha düşük bir ayrışma sıcaklığını mümkün kılar (Tonsuaadu, K, vd. 2012; Hoppe, A. vd. 2011). Buna ek olarak, ikame iyonlarının hidroksiapatitin sinterleme davranışını ve termal stabilitesini değiştirebildiği ve Bi, K, Mg, Sr, Zn, Y'nin hidroksiapatit yapısına katıldığı ve bu incelemelerin çoğunda değiştirildiği belirlenmiştir. Sinterleme 1250 °C'nin üzerinde gerçekleşmiştir (Hope, A. vd.2011). Mg içeriğinin artmasıyla sıcaklığın azaldığı ve Sr'nın apatit yapısında tamamen Ca'nın yerini alabileceği belirtilmiştir (Gibson, I.R., ve Bonfield, 2002, Cacciotti, I., vd., 2009). Mardin / Mazıdağı fosfatın içeriğinde bulunan oksitlerin belirli bir miktarda sinterleme davranışını etkileyebildiği de tespit edilmiştir.

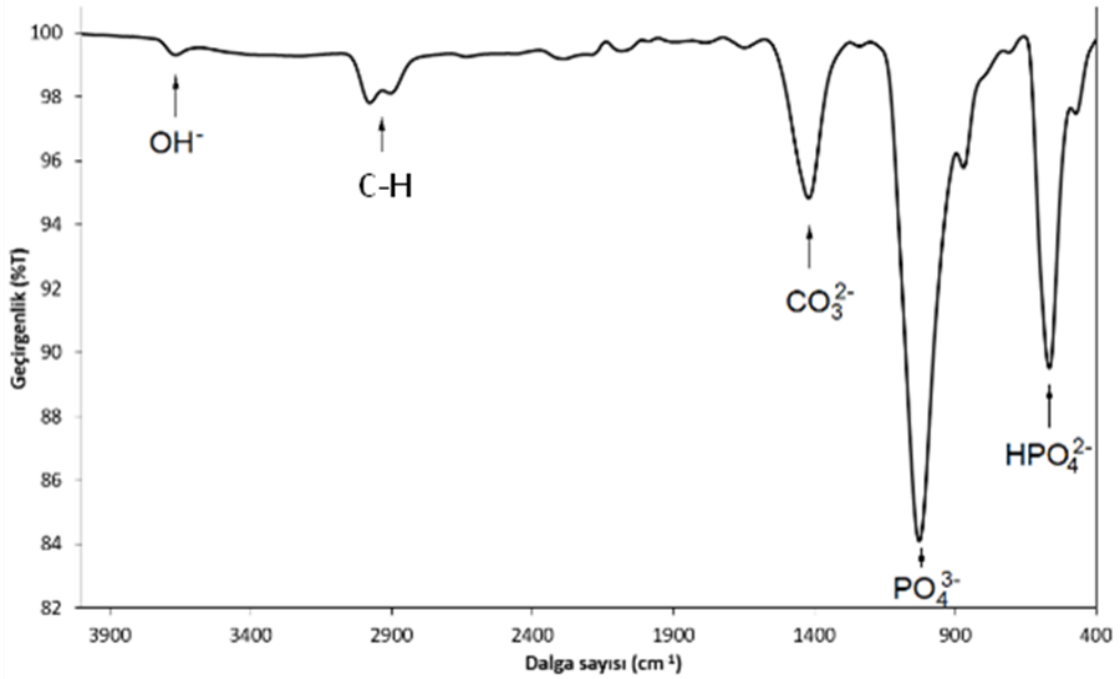
Mazıdağı Fosfatının X ışını kırınım pikleri Şekil 6.1.'de verilmiştir. Karbonatlı apatit ve fluorapatit tepelerinin birbiriyle çakışması nedeniyle apatitin içerdiği hidroksiapatiti ayırt etmek zordur. Bu nedenle apatit, tek bir sembol ile gösterilir. Karbon dioksit % 7 ve flor % 1.9 olduğundan karbonatlı apatit ve fluorapatit ağırlıklı yapıdır.



Şekil 6.1. Mazıdağı fosfatının XRD analizi.

6.1.2. Mazıdağı fosfatının FT-IR analizi

Şekil 6.2.'de çalışma kapsamında kullanılan Mardin Mazıdağı Fosfatına ait FT-IR Spektrumu verilmiştir.



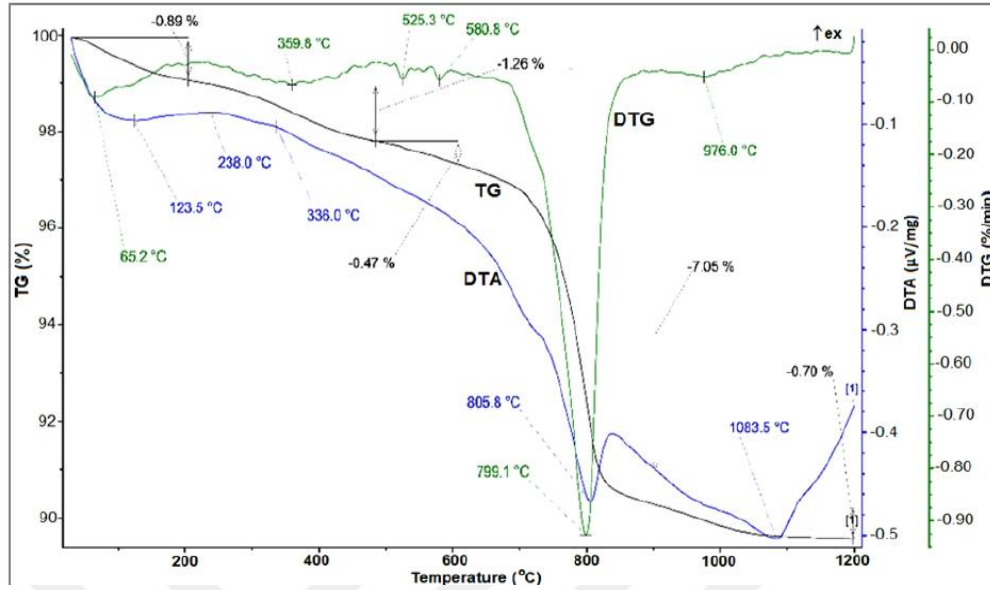
Şekil 6.2. Mazıdağı fosfatının FT-IR analizi.

Şekil 6.2. incelendiğinde spektrumda temel olarak yaklaşık 566 cm^{-1} 'de HPO_4^{2-} piki net olarak görülmektedir. Ayrıca 1030 cm^{-1} 'de $(\text{PO}_4)^{3-}$ gruplarına ait şiddetli gerilme titreşimi görülmektedir. Yine fosfat gruplarından kaynaklı 472 cm^{-1} 'de fosfat grubu gerilme titreşimi zayıf bir pik olarak görülmektedir. 1419 cm^{-1} 'de yapıda bulunan karbonatlara ait CO_3^{2-} gerilme titreşimi belirgin olarak görülmektedir.

Genel olarak Mazıdağı fosfat yapısında absorbanmış olan sudan kaynaklı OH^- pikleri $2700\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ aralığında belirgin iki pik olarak görülmektedir. Tüm bu pikler ve piklere ait olan gruplar Şekil 6.2.'de işaretlenmiştir. Bu şekil dâhilinde yapının hidroksiapatit yapısına uyduğu literatürle uyumlu olarak tespit edilmiştir (Kara vd., 2002).

6.1.3. TG/DTA analiz sonuçları

Mazıdağı Fosfatının sinterlenmesi üzerine yapılan incelemeler daha yüksek bağıl yoğunluğunun olduğunu ve $800\text{-}1250 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında ve üstü olduğunu ortaya koymuştur (Pangve Bao, 2003; Champion, 2013). Apatitin sinterlenmesi sırasında buharlaşan karbonatın yapıyı bozması nedeniyle, farklı atmosferlerde uygulanan pişirim ve sinterlemenin tercih edilmesi yoğun bir bünye elde etmek için basınç altında sinterlemenin tercih edilmesi apatitlerin oluşumunu zorlaştırır. Apatit kristallerinin oluşum yöntemlerinde yaygın DTA davranışları, $400\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında endotermik reaksiyonlar geliştirir ve daha yüksek sıcaklıklarda ekzotermik reaksiyonlar $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kayıp oluşmaktadır. (Ruys vd.,1995; Lafon vd., 2008). Mardin/ Mazıdağı Fosfatı incelendiğinde $123 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de endotermik pik oluşmuş ve yüzey suyunda % 0.89'luk bir kayıp olduğu gözlenmiştir. $238 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlayan ve $359 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de en yüksek olan kütle kaybı $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar devam etmiş ve % 1.26 oranında OH kaybına neden olmuştur. $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de yaklaşık % 2, $800\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında ise yaklaşık % 7,05 ağırlık kaybı oluşmuştur (Şekil 6.3). $806 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de gözlemlenen endotermik pik % 7,05 'tir, CO_2 'nin tükenmesinden kaynaklanır. $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üstünde TGA eğrisi yatay olarak devam etmiş ve bu sıcaklığın üzerindeki kütle kaybı % 0.7 olarak gözlenmiştir.



Şekil 6.3. Mazıdağı Fosfatının TG/DTA eğrisi.

Apatitlerde, CO₂'nin tükenmesi 150 ° C'de başlar ve 900–1000 °C'ye kadar devam eder. Karbonat 800 °C'de hızla ayrışır. Atmosferik basınç altında dehidroksilasyon ve defluoridasyon yaklaşık 800–900 °C'de başlar ve 1360 °C'ye kadar devam eder. Mardin / Mazıdağı fosfatında bulunan doğal olarak oluşan organik fosfatın varlığı nedeniyle, 800 ° C'de çok hızlı kütle kaybı ve 800-1200 °C arasında devam eden doğal apatitlere benzer bir termal davranış meydana gelir. TGA'ya göre kütle kaybı % 10.37'dir Kimyasal analizde belirlenen ateş kaybına kabaca karşılık gelir. Diğer endotermik pik, yeniden kristalleştirme ve apatitin 1084 °C'de yapılanmasından kaynaklanır. Bu sıcaklığın üzerinde oluşan DTA eğrisinde yukarı doğru gözlenen ekzotermik davranışı, apatitin kristal yapısının yapılandırıldığını ve yeniden kristalleştiğini göstermektedir. Apatitin 1084 °C'den önceki endotermik eğilimi bu dönüşüm için enerjiye ihtiyaç duyduğunu ifade etmektedir. DTA eğrisine göre, apatit yapısındaki katkı atomlarının difüzyon sıcaklığı endotermik reaksiyonun bittiğini gösteren iki ekzotermik reaksiyon bölgesindeki girer ve yapı yeniden oluşur. İlk ekzotermik reaksiyon bölgesi, 800-850 °C ve 1084 °C' nin üzerindeki sıcaklıkların ikincisine göre sinterlenmesinin etkili olacağını göstermektedir.

6.1.4. Sinterleme davranışı (Optik dilatometre)

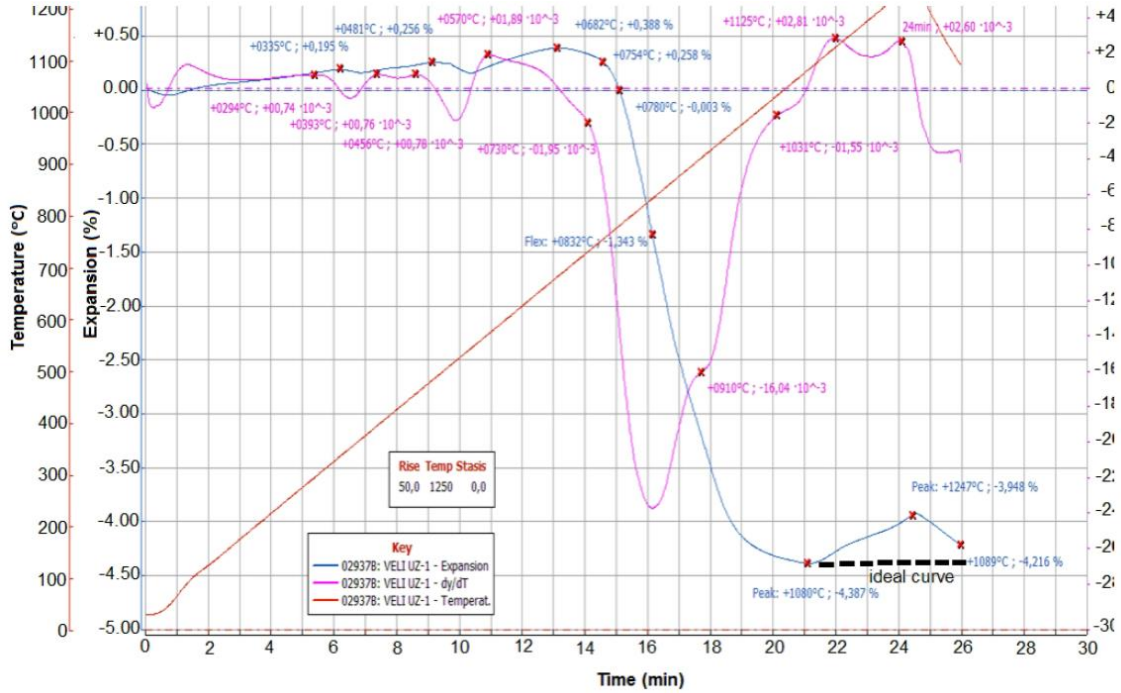
Champion'un (2013) gözlemlerine göre genellikle ~ 750 °C 'de içsel genişlemenin meydana gelmekte ve bu sıcaklığa kadar yüzeysel bir difüzyonun ortaya çıkmaktadır. 800 ° C' den sonra gözenekler küçülmeye ve kaybolmaya başlamaktadır. Ayrıca yoğunlaşma davranışını gösteren küçültme eğrisinin aşağı doğru olduğu ve hacim veya tane sınır difüzyonuna son verildiği belirtilmiştir. Apatitin sinterleme hızı eğrisindeki en yüksek hız, atmosfere ve bileşime

bağlı olarak 950 °C ve üstünde gerçekleşir. Hidroksiapatitin basınçsız sinterlemesi için sıcaklık aralığının 1100-1250 ° C olduğu belirtilmiştir. Bu sıcaklıklar arasında ne amorf bir oluşumun ne de ikinci bir evrenin de görüldüğü belirtilmiştir. Hidroksiapatitin sinterleme sırasında, kısmi su buharına bağlı olarak 1350-1450 °C'ye kadar bir hava atmosferinde kararlı olma eğiliminde olduğu gösterilmiştir (Barralet vd., 2000, Sobczak, vd. 2012). Sadece tersinir reaksiyona göre hidroksiapatitin oksihidroksiapatit yapısında kısmi dehidrasyonun meydana gelebileceği ve sinterleme sırasında daha düşük sıcaklıklarda daha yüksek bir bağıl yoğunluğa erişilemediği saptanmıştır (Pagenelli, 2002).

Optik dilatometrenin avantajı, temassız bir ölçüm metodu ve sinterleme sıcaklıklarının belirlenmesi için etkin bir uygulama olmaktır seramik ürünler yüksek bir reaksiyon geliştirir ve gaz çıkışları tamamlanır (Pagenelli, M., 2002). Bir tanesi, literatürde apatitin optik dilatometre ile ilgili sinterleme davranışını belirleyen herhangi bir çalışma ile karşılaşmamıştır.

Bu derece ile birlikte hızlı sinterleme için sıcaklık aralıklarının belirlenmesi için çok sıradan analitik yöntemler vardır (Sobczak, 2012). Optik dilatometrede zaman ile ilişkili olan 1. türev büzülme eğrisi ile elde edilen parametreler eğri, büzülme hızının ölçülmesini sağlar. Türev eğrisinin ortaya koyduğu en yüksek tepe noktası 832 ° C ve büzülme oranı% 1.34 olarak tespit edilmiştir (Şekil 6.4.). Geleneksel büzülme hızı ateşlenmesi için tercih edilen maksimum büzülme hızı aynı bölgede gerçekleşir. Büzülme eğrisi 1080 ° C'ye kadar aşağıya doğru hareket eder ve bu dereceden sonra yukarı doğru devam eder, bu da küçülmenin 1080 °C'de sona erdiğini ortaya çıkarır. Eğrinin bu sıcaklığın üzerindeki yukarı hareketi, malzemenin genişlediğini ve şiştiğini gösterir. 1080 °C'de büzülme oranını gösteren 1. türev eğrisi aynı şekilde sıfır noktasına ulaşır ve daralma işleminin durduğunu, yani artık küçülme olmadığını gösterir. Dilatometre analizine göre, apatitin 832 ° C'de sinterlenebileceği, bunun hızlı büzülme oranı ve büzülme tamamlandığında 1080 °C'de büzülme oranının sıfır olduğu ve malzemenin genişlemeye başladığı belirlenmiştir. Büzülme hızını gösteren türev eğrisinden, 300 °C ve 450 °C'de hızın arttığı ve gaz çıkışının vücutta bu derecelerde genişlediği anlaşılmıştır. 754 °C'de başlayan büzülme kademeli olarak % 4.4'e kadar yükselir ve 1080 °C'de durur. Bu orandan sonra daralma hızı azalır. Dilatometre eğrisi, materyalin yaklaşık % 0,5'ini açığa çıkararak 1080-1247 °C arasındaki büzülme işleminin tersine döndüğünü gösterir. Bu gerçek, geleneksel bir sinterleme yöntemini uygulayarak, malzemenin genişleyeceğini ve bünyede sınırlı gözenekler gelişeceğini göstermektedir. Bu nedenle, bir malzeme elde edilmesi durumunda 1080 °C'de yüksek nispi yoğunlukta, apatiti uzun bir pişirim işlemine maruz bırakmak veya basınç altında sinterlemek gereklidir. Geleneksel sinterlemeden sonra göreceli yoğunluğun % 90 olduğunu veya daha yüksek bir yoğunluk elde etmek için daha uzun bir sinterleme işleminin

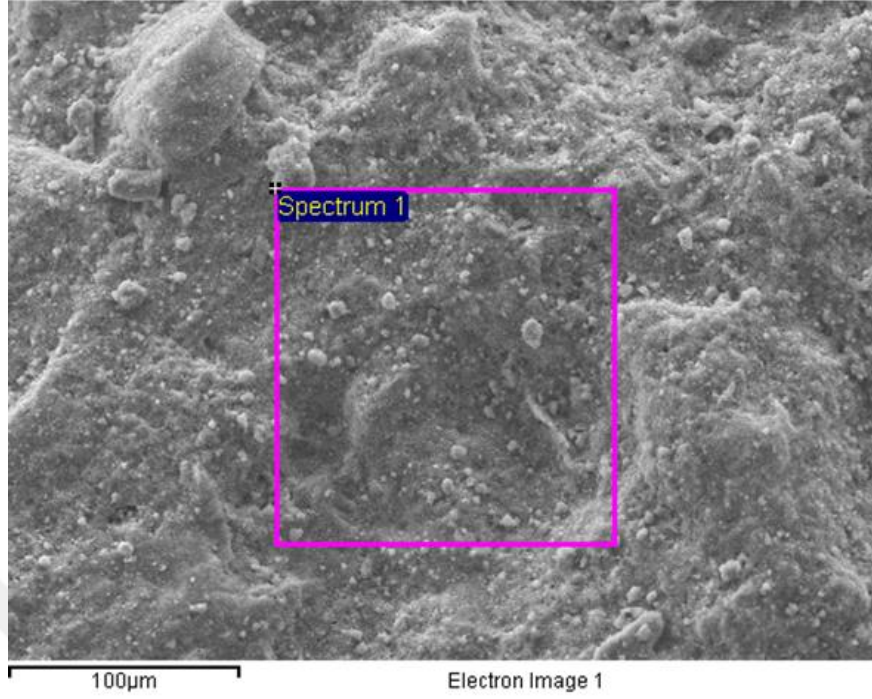
gerekli olacağı iddia edilerek; HIP veya SPS gibi basınç altında sinterlemenin daha etkili olacağı öne sürülmüştür (Carty,1998; Pagenelli, 2004).



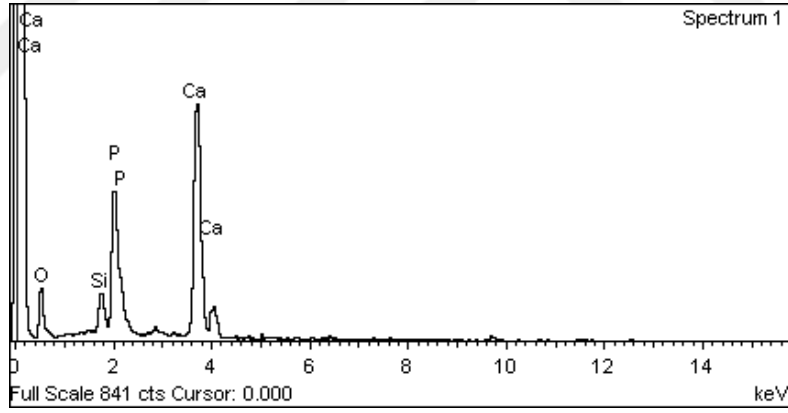
Şekil 6.4. Mazıdağı fosfatının optik dilatometre eğrisi.

6.1.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX sonucu

Mazıdağı Fosfatının kristal yapısı altıgendir. Doğada ince levha halinde ve fosfat kütleleri şeklinde bulunmaktadır. SEM görüntülerine göre apatitin yuvarlak tanecikler şeklinde olduğu (Şekil 6.5.) ve çok ince aglomere plaka benzeri nanometrik yapılara sahip olduğu gözlenmektedir. Şekil 6.6'da seçili alanın EDX grafiği verilmiştir. SEM altında gözleendiği gibi, ince levha benzeri kristaller birikmiş halde bulunmaktadır. Doğal olarak oluşan Mardin / Mazıdağı fosfat kristalleri aglomere edilir ve nanometrik boyutta plaka benzeri bir şekle sahiptir.



Şekil 6.5. Mazıdağı fosfatının mikroyapısı.



Şekil 6.6. Mazıdağı fosfatının Şekil 6.5'deki alanının EDS analizi.

6.2. Uygun Reçete Araştırılması

Reçeteler KP1'den KP13'e kadar (1-13) kodlanmıştır. Reçetelerin bileşimleri Çizelge 6.2.'de gösterilmiştir. İlk reçetelerde 350 ml su eklenmiştir. Cam suyu ise 2,5 ml katılarak öncelikle 30 dakika jet değirmende öğütülmüş ve 63 mikron elek üzerinde kalan elek bakiyesi % 4-5 oranında ayarlanmıştır.

Çizelge 6.2. Hazırlanan reçete bileşimleri.

Hammaddeler	Reçeteler ağırlıkça %												
	KP1	KP2	KP3	KP4	KP5	KP6	KP7	KP8	KP9	KP10	KP11	KP12	KP13
Apatit	42	42	40	40	40	35	30	40	35	30	20	25	25
Ukrayna Kaoleni	28	28	27	27	25	25	25	20	20	20	20	15	15
SN (Sodyumlu Nefelin Siyenit)	30	-	-	23	30	40	45	30	25	25	30	25	-
PN(Potasyumlu Nefelin Siyenit)	-	30	23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25
Kuvars	-	-	10	-	-	-	-	-	10	15	20	25	25
Dolomit	-	-	-	10	5	-	-	10	10	10	10	10	10

KP5 ‘ten sonraki reçetelerde ise öğütme süresi 70 dakikaya çıkarılmış, su oranı 250 ml, cam suyu oranı ise 1,5 ml’ye düşürülmüştür. Öğütmeden sonra hazırlanan reçeteler kurutulmuş ve 10 gr tartılarak elle pelet basılmıştır. Daha sonra hazırlanan peletler 1180⁰ C’ de pişirilmiştir. Pişirilen örneklerin görünümü (Şekil 6.7. ve 6.8.) ‘da verilmiştir.



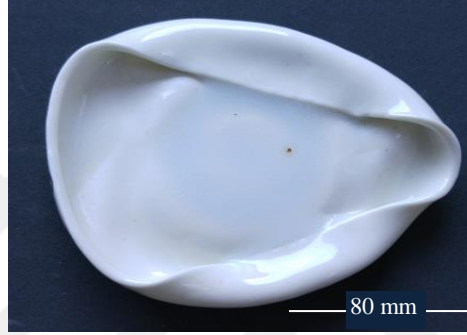
Şekil 6.7. Reçete KP1-KP2-KP3-KP4 no.lu reçete çalışmalarına ait görüntüler.



Şekil 6.8. Reçete KP5-KP6-KP7-KP8 nolu reçete çalışmalarına ait görüntüler.

1180 °C 'de pişirilen örneklerden KP8 reçetesinde çatlakların olması nedeniyle % 3 oranında bentonit ilavesi yapılarak çatlak oluşumunun engellenmesi amaçlanmıştır. Ancak bentonit ilavesi ile çamurda reolojik sorunlar yaşanmıştır. Pişen üründe ise aşırı ergime ve deformasyon görülmüş ancak çatlak oluşumu gözlenmemiştir. Kâse formunda yapılan döküm sonucunda ürün 1180⁰ C'de pişirilmiş ve sonuçta ürünün ışık geçirgenliğinin olduğu gözlemiştir (Şekil 6.9).

Aşırı deformasyon olması sebebiyle deformasyonu önlemek amacıyla diğer reçetelere % 10 kuvars eklenmesi gerektiği belirlenmiştir.



Şekil 6.9. KP8 nolu reçeteye ait görüntü.

KP 9 nolu reçetede nefelin siyenit miktarı % 5 oranında azaltılarak kuvars ilavesi yapılmıştır. Döküm çamuru yoğunluğu 1403 gr/lt olduğu belirlenmiştir. Ancak hazırlanan reçetede tanelerin çökmesi nedeniyle döküm sırasında sıkıntılar oluşturacağı belirlenmiştir. Hazırlanan KP9 nolu reçeteye yapılan dökümde et kalınlığı 3mm olduğunda çamur döküm kalıbından boşaltılmıştır. Daha sonra döküm kalıbı ürünün kalıptan çıkarılması için kurumaya bırakılmıştır. Kalıptan kurutma sonrası çıkarılan ürün 1180 °C'de pişirilmiştir. Pişirim sonrası üründe % 7 oranında küçülme olduğu, şeklini de kısmen koruduğu gözlemlenmiştir.

KP10 ve 11 nolu reçetede kuvars miktarı artırılmasına rağmen pişirme sonrası her iki reçetenin ürünlerinde deformasyon oluştuğu ve şekillerinin bozulduğu belirlenmiştir. Ancak beyaz ışık altında ürünlerin ışık geçirgenliğinin olduğu tespit edilmiştir. KP12 reçetesinde sodyumlu nefelin siyenit ve KP 13 nolu reçetede potasyumlu nefelin siyenit kullanılarak hazırlanan reçetelerin su miktarı 230 ml'ye düşürülmüş, öğütme süresi 70 dakika cam suyu ise 0,8 ml ilave edilmiştir. Pişen numunelerin ışık geçirgenliğinin iyi olduğu gözlemlenmiştir. Işık geçirgenliği iyi olan KP 9, KP12, KP13 reçeteleri kâse formunda döküm yapılarak şekillendirilerek 1180 °C'de pişirilmiştir. Pişirilen örneklerin görüntüleri Şekil 6.10'da

verilmiştir. Işık geçirgenliğini gösteren KP13 nolu reçetenin ışık altında görünümü şekil 6.11 ve 6.12.' de verilmiştir.



Şekil 6.10. Reçete KP9-KP12-KP13 no.lu reçete çalışmalarına ait görüntüler.



Şekil 6.11. KP13 no.lu reçete çalışmasına ait ürün görseli.



Şekil 6.12. Yüksek ışık geçirimi gösteren ürün görseli.

Elde edilen pişirim sonuçlarına göre belirlenen reçetelerin kimyasal analizleri Çizelge 6.3.'te ve reçetelerin Seger hesaplamaları Çizelge 6.4.'te verilmiştir.

Çizelge 6.3. Hazırlanan reçetelerin XRF ile yapılan kimyasal analiz sonuçları (% ağırlık).

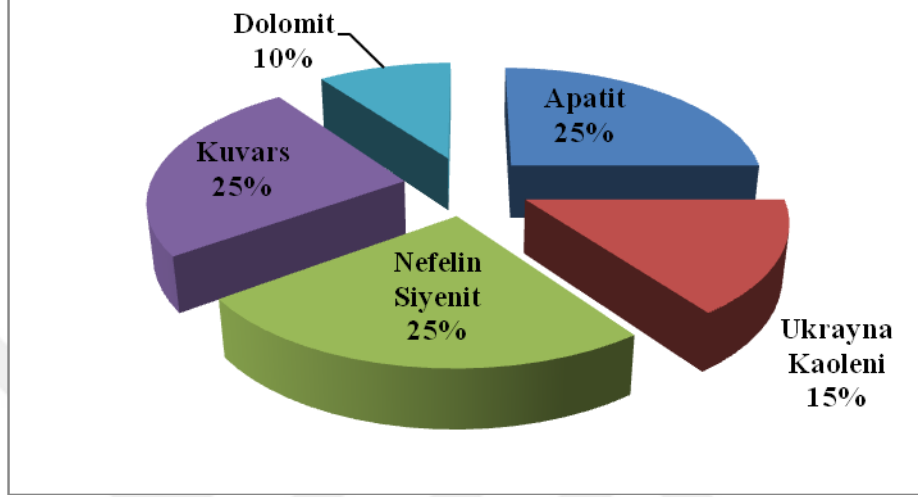
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	Cr ₂ O ₃	AZ*	Toplam
KP1	34,23	16,77	0,41	0,07	23,02	0,21	3,32	2,22	11,66	0,26	0,02	8,07	100,26
KP2	35,51	16,04	0,38	0,07	22,73	0,22	1,76	3,48	11,66	0,26	0,02	8,05	100,18
KP3	40,40	14,27	0,36	0,07	21,65	0,21	1,45	2,75	11,10	0,24	0,02	7,68	100,2
KP4	29,57	14,78	0,40	0,07	25,02	2,29	2,63	1,78	11,10	0,24	0,02	8,35	96,25
KP5	32,61	15,74	0,39	0,06	23,52	1,24	3,30	2,19	11,10	0,24	0,02	7,83	98,24
KP6	38,14	18,06	0,39	0,06	19,35	0,19	4,20	2,81	9,72	0,21	0,01	7,03	100,17
KP7	40,77	19,21	0,38	0,06	16,72	0,17	4,64	3,12	8,33	0,18	0,01	6,54	100,13
KP8	30,03	14,04	0,34	0,05	21,93	0,19	3,29	2,13	11,10	0,24	0,02	6,89	90,25
KP9	36,78	12,90	0,37	0,05	22,34	2,26	2,77	1,82	9,72	0,21	0,01	7,00	96,23
KP10	41,44	12,90	0,33	0,05	19,65	2,25	2,73	1,83	8,33	0,18	0,01	6,48	96,18
KP11	48,74	14,05	0,31	0,05	14,31	2,22	3,12	2,14	5,55	0,12	0,01	5,45	96,07
KP12	48,50	11,23	0,28	0,04	16,95	2,22	2,69	1,77	6,94	0,15	0,01	5,35	96,13
KP13	49,57	10,62	0,25	0,05	16,71	2,23	1,39	2,82	6,94	0,15	0,01	5,34	96,08

* A.Z: Ateş Zaiyatı

Çizelge 6.4. Hazırlanan reçetelerin seger formülleri.

Reçete	K ₂ O + Na ₂ O + CaO + MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂ + P ₂ O ₅
	Mol	mol	mol
KP 1	1	0.3	1.5
KP2	1	0.3	1.5
KP3	1	0.3	1.8
KP4	1	0.3	1.8
KP 5	1,4	0.3	1.3
KP 6	1	0.3	1.3
KP 7	1	0.3	1.3
KP8	1	0.2	1.1
KP9	1	0.2	1.4
KP10	1	0.3	1.7
KP11	1	0.4	2.3
KP12	1	0.2	2.1
KP13	1	0,2	2.2

Yapılan reçete denemeleri sonucunda elde edilen sonuçlara KP13 no.lu reçetede pişirim sonrasında deformasyon oluşmadığı ışık geçirgenliğinin çok iyi olduğu belirlenmiştir. KP13 nolu reçetenin hammadde dağılım yüzdelerini gösteren dilim grafiği şekil 6.13.'de verilmiştir.



Şekil 6.13. Çalışılması uygun bulunan KP 13 kodlu kemik porselen reçetesinin bileşimi.

KP13 reçetesiyle hazırlanan çamurla kâse ve vazo formunda döküm yapılmış ve 1180⁰ C'de Altın Çini A.Ş. işletme fırınlarında pişirilen ürünlerin görüntüsü ve ışık geçirgenliği şekil 6.14.'de verilmiştir. Pişen ürünlerin her iki formunda herhangi bir deformasyon görülmemiş ve ışık geçirgenliği özelliği her iki formda da gözlenmiştir.



Şekil 6.14. Üretim denemelerinde yapılan ışık geçirgenliğini gösteren kemik porselen örnekleri.

Laboratuar ve işletme şartlarında hazırlanan, pişirilen KP13 nolu reçetenin kemik porseleni ürün olarak üretilebilirliği belirlenmiş ve KP13 nolu reçetenin üretilebilirliği ile ilgili reolojik ve termal davranışları incelenmiştir.

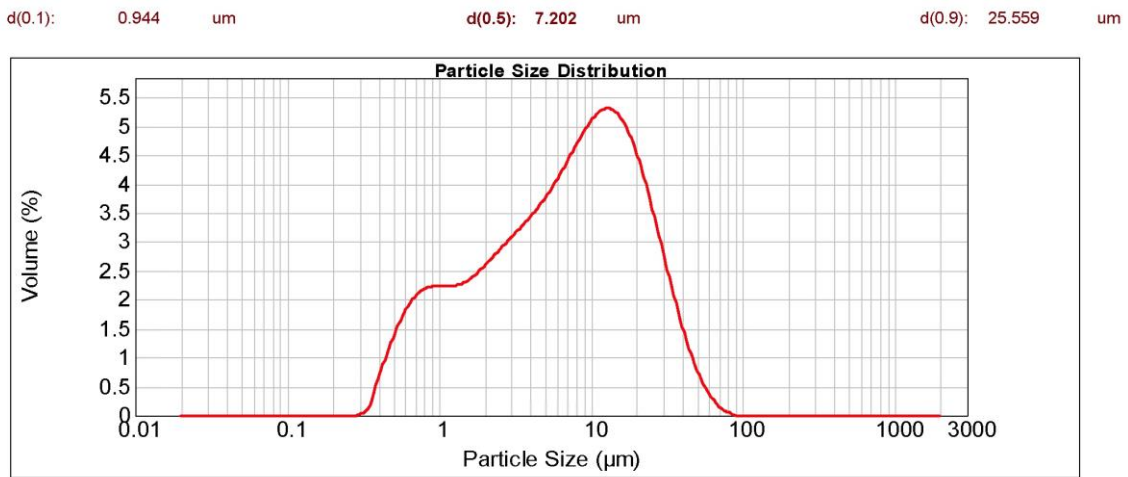
6.3. KP13 nolu Reçetenin Reolojik Özellikleri

Çamurlarda tane boyu dağılımı; şekillendirmede paketleme yoğunluğunu ve sinterlemeyi etkileyen temel faktörlerdendir. Belirli oranda ince ve iri tane dağılımı, çamurun şekillendirme, kuru ve pişme mukavemet özelliklerini etkiler. 500 gr.'lık jet değirmende hazırlanan porselen çamurunun tane boyut dağılımı Şekil 6.16.'da verilmiştir. Lazer difraksiyon yöntemi ile tane boyut ve dağılımı ölçülen çamurların Tane boyut dağılımı $d_{(0,9)}$ değeri 25,55 μm , $d_{(0,5)}$ değeri 7,20 μm ve $d_{(0,1)}$ değeri 0,94 μm olarak belirlenmiştir (Şekil 6.15.).

Seramik bünyenin tane paketlenme homojenitesi, malzemenin nihai özellikleri ve sinterleme davranışını belirleyen ana faktörlerdir ve paketlenme yoğunluğu direkt olarak kompozisyonu oluşturan hammaddelerin tane boyut ve dağılımlarından etkilenen bir parametredir. Bu nedenle, süspansiyonun; reolojisi, süreç kabiliyeti ve paketlenme davranışı tane boyut ve dağılımına bağlıdır (Olhero ve Ferreira., 2004, Lange ve ark., 1998).

Kil ve kaolenler gibi özlü hammaddelerin tane boyut dağılımı lazer difraksiyon yöntemi ile ölçülmemiştir. Ancak elek bakiye değerleri ölçülmüştür. Çünkü lazer difraksiyon

yönteminde kil gibi plakalı yapıya sahip, aspect oranı yüksek malzemeler küresel olarak kabul edilir. Bu nedenle ölçüm sonucunun yanlış olma ihtimali yüksektir (Pabst ve ark., 2000). Burada, $d(0.1)$; çamur içerisindeki partiküllerin hacimce % 10'unun küçük olduğu boyut değerini, $d(0.5)$; çamur içerisindeki partiküllerin hacimce % 50'sinin küçük olduğu boyut değerini ve $d(0.9)$; çamur içerisindeki partiküllerin % 90'ının küçük olduğu boyut değeri temsil etmektedir (Şekil 6.15).



Şekil 6.15. Porselen çamurunun tane boyut dağılım grafiği.

Farklı tane boyut ve dağılımına sahip partiküllerden oluşan bir karışım hazırlamanın küçülme davranışı, yoğunluğu, ham ve sinterlenmiş bünyenin homojenitesinin kontrol edilebilirliği açısından faydaları vardır (Olhero ve Ferreira., 2004). Tane boyutu, dağılımı ve geometrik özelliğinin değiştirilmesi ile seramik bünyenin por, boyut ve şekli, deformasyon, kuruma davranışı ve pişirim esnasında mikroyapı gelişimi kontrol edilebilmektedir (Reed, 1995).

Geleneksel ve bazı teknik seramikler gibi sinterlenme esnasında sıvı faz içeren sistemlerin üretimi için hazırlanan toz karışımının maksimum tane boyutu genellikle 10-100 mikron aralığındadır ve bu tip karışımlarda mikron altı tanelerin de varlığı ile yüksek yoğunluk sağlanabilmektedir (Reed, 1995). Küçük boyutlu taneler, iri boyutlu tanelerin arasındaki boşluklara girerek porozite miktarını ve oluşan porların boyutlarını azaltmaktadır. İri taneler ince tanelerin arasına ilave edildiklerinde ince tanelerin ve porların yerini alırlar ve böylece porozite oranı azaltılır. Bu model paketlenme Furnas Modeli olarak isimlendirilmektedir.

Mikro yapıda oluşan camsı fazın oranını etkileyen önemli parametrelerden biri olan tane boyutu değişimi ile ürünün pişme küçülmesi değeri artırılabilir veya azaltılabilir. İnce tane

boyutuna sahip tanelerin oluşturulması ile hazırlanan bünyenin camı faz oluşum sıcaklığı düşürülür. Feldispat tane boyutunun inceltilmesi ile tozların yüzey alanlarında artış sağlanmış ve böylece sinterleme davranışı geliştirilerek camı faz oranının artırıldığı tespit edilmiştir (Kingery, 1976, Sanchez ve ark., 2004).

Seramik bünyelerin mekaniksel özellikleri onların mikroyapıları ile kontrol edilir. Final ürünün mukavemetini dolayısıyla mikroyapısını etkileyen süreç parametreleri; başlangıç malzemelerinin kompozisyonları, tane boyutları, karıştırma ve şekillendirme şartları ve sinterleme detaylarıdır (fırın atmosferi ve pişirim rejimi gibi). Bu faktörlerin her biri mikroyapı gelişimini, oluşumunu ve sinterleme esnasında faz gelişimini etkiler. Pek çok araştırmacı tarafından da belirlendiği üzere kuvars tane boyutu, porselen mukavemetini etkileyen önemli bir parametredir. Dolgu malzemesi olarak kuvars kullanımı ile mukavemet ve kırılma tokluğu artırılabilir. Uygun kuvars tane boyutunun seçimi ile hem mukavemet hem de kırılma tokluğu 2-3 faktör artırılabilir. Gelişim mikro çatlak toklaştırma mekanizması ile açıklanabilir. Mikro çatlaklar, kristalin kuvars taneleri ile camı matriks arasındaki ısıl uyumsuzluktan kaynaklanır ve böylece mukavemet azaltıcı etki sağlar (Braganca ve ark., 2006, Junior ve ark., 2008). Tane boyutunun inceltmesi ile hazırlanan bünyelerde, oluşan porların boyutlarının küçüldüğü, miktarının azaldığı, kalıntı kuvars miktarı ve boyutlarının azaldığı tespit edilmiştir.

KP13 reçetesinin hazırlanması ve şekillendirilmesinde ölçülen çamurun döküm özellikleri çizelge 6.5.'te verilmiştir. Aynı zamanda KP13 nolu reçetenin döküm özellikleri kontrol edilen çamurlardan test numuneleri ve tabletler dökülmüş, etüvde 110 °C'de kurutulmuştur. Kuruyan tabletler laboratuvar tipi elektrikli kamara fırında ve Altın Çini ve Seramik Fabrikası A. Ş. İşletme fırınlarında pişirilmiştir. Pişirilen pelet ve çubukların pişme sonrası görünüşleri Şekil 6.16.'da verilmiştir.

Çizelge 6.5. Kemik porselen reçetesinin döküm özellikleri.

Reçete	Litre Ağırlığı (g/lt)	V1 (sn/200 ml)	V2 (5 dk) sn /200 ml	Elektrolit miktarı (%)	Tiksotropi (sn)
KP 13	1729	24	32	0,8	25

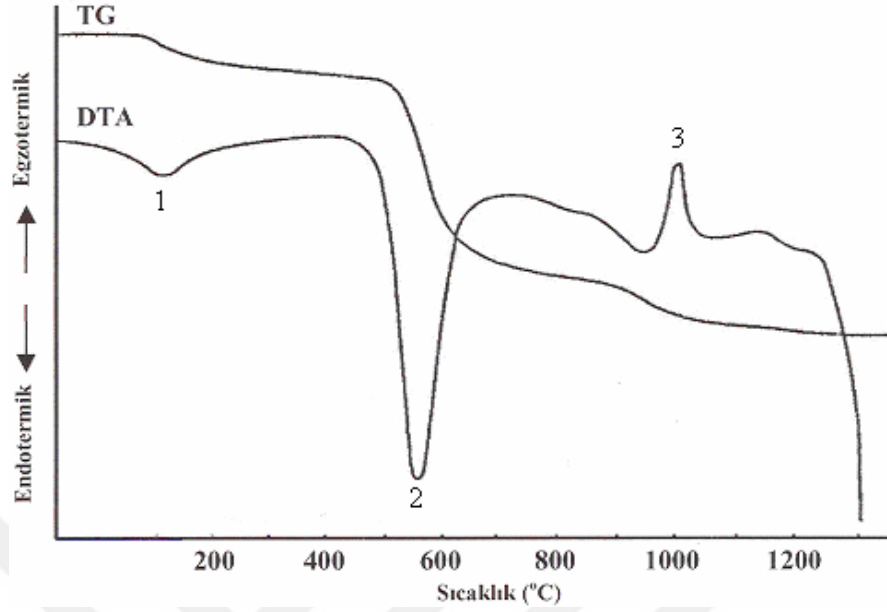


Şekil 6.16. KP 13 örneğinden fiziksel analizler için hazırlanan numuneler.

6.5. KP13 Nolu Reçetenin Termal Analiz Sonuçları

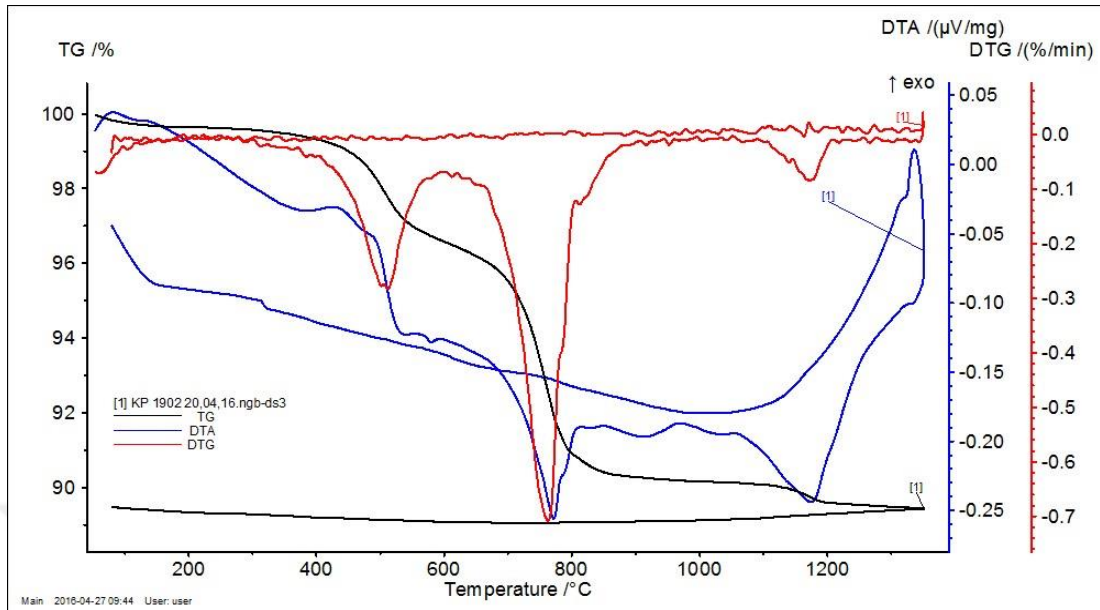
Şekil 6.17.'de verilen standart kemik porseleninin DTA ve TG değerleri incelendiğinde, gerçekleşen ilk endotermik pik absorbe edilmiş suyun uzaklaştığı pikdir. 550°C'de yapıdaki hidroksil gruplarının uzaklaştığı söylenebilmektedir. Tekrar kristallenme 1000°C'de gerçekleşen egzotermik reaksiyon ile başlamaktadır (Yeşilay, 2009; Çapoğlu, 2005).

Kemik porseleninin endüstriyel uygulamalarında bu hassas camlaşma aralığı nedeniyle pişirim sırasında orijinal şeklin korunması ve deformasyonların minimize edilmesi için özel pişirim altlıkları kullanılmaktadır. Bisküvi pişirimi uygulanan mamuller titreşimli aşındırıcılar ile zaman zaman fırın refrakterlerine yapışma olmaması için temizlenmektedirler.



Şekil 6.17. Standart kemik porselenine ait DTA ve TG sonuçları (Yeşilay, 2009).

Reçetenin TG eğrisi incelendiğinde 100°C'ye kadar olan fiziksel su kaybı görülmektedir. DTA eğrisinden de görüldüğü gibi bu noktada endotermik pik oluşmuştur. 400 °C' ye kadar olan ağırlık kaybının sebebi organik safsızlıkların uzaklaşmasıdır. 570- 575 °C sıcaklık aralığında kuvars dönüşümü gerçekleşmiştir. Ayrıca 400-800 °C arası kimyasal bağlı suyun uzaklaşması ile bir ağırlık kaybı görülmektedir. Bu ağırlık kaybı kuvvetli bir pik oluşturmuştur. Endotermik reaksiyon veren ve 500-600 °C'de kimyasal bağlı suyun uzaklaşması sonucu silis ve alümina içeren meta-kaolinit dönüşümü bu pik içerisinde değerlendirilebilir. 600 °C'de CO₂ çıkışı gerçekleşmiştir (Şekil 6.18).



Şekil 6.18. KP 13 reçetesinden hazırlanan örnek kemik porselen bünyesine ait DTA sonuçlarını gösteren grafik.

Yaklaşık 1000°C civarında ise ekzotermik pik görülmektedir. Bunun sebebi müllit ve anortit fazının oluşmaya başlamasıdır. 1150 °C civarında başlayan ekzotermik pikin sıvı faz oluşumdan kaynaklandığı söylenebilir.

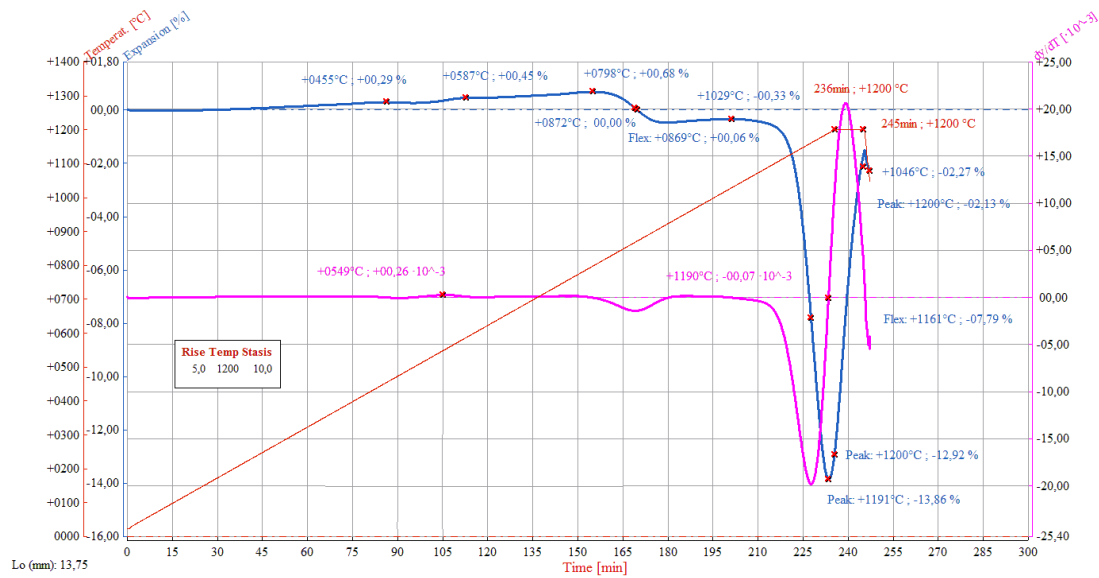
Hızlı pişirim teknolojisinde, hammadde ve karışımların termal dönüşümleri etkilenmektedir. Kaolenlerdeki endotermik ve ekzotermik reaksiyonların başlama hızı ve DTA eğrisindeki piklerin şiddetleri ısıtma hızı arttıkça artmaktadır. 1200 °C'ye kadar müllit oluşumu artmakta, 1250 °C'den sonra ise sabit kalmaktadır. Hızlı pişirim kristallerin anizotropisini etkilemekte, sıcaklık artışıyla da kristalin boyutları artmaktadır (Castelein ve ark. 2001). Müllit fazı densifikasyondan önce oluşursa wisker şeklinde müllit kristalleri elde edilebilmektedir. Burada anizotropik tane büyümesi gözlenmekte, buna karşılık yoğun malzemelerde eşeksenli taneler elde edilebilmektedir (Kong ve ark. 2004).

6.6. KP13 Nolu Reçetenin Optik Dilatometre Sonuçları

Şekil 6.19'de gösterildiği gibi 25°C/dk ısıtma hızı ile 1400°C'ye kadar sürekli pişme periyodu uygulanmıştır. Şekilde bünyenin zamana ve sıcaklığa bağlı boyutsal değişim ve türevi görülmektedir. Genleşme eğrisi üzerinde "flex" noktası olarak tanımlanan nokta, sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık değerini göstermektedir. Porselen bünyesi için sinterleşme hızının maksimum olduğu sıcaklık 1161 °C'dir. Sıcaklığa bağlı olarak çizilen grafikte genleşme

eğrisi türevinin pik yaptığı noktaya karşılık gelen sıcaklık değeridir. Ayrıca yine Şekil 6.19'da numunesinde sinterleşmenin % 7,79 değerinde bir çekme görülmektedir (Hoppe, A., vd., 2011)

Genleşme eğrisi türevinin sıfır olduğu nokta sinterleşmenin tamamlandığı noktadır ve bu noktaya karşılık gelen zamanda tepe sıcaklığında bekleme süresidir. Porselen bünyesi 1200°C tepe sıcaklığında 9 dk bekleme sonrasında çekme değerinin sabit değere ulaşmadığı, bünyenin hala çekmeye devam ettiği gözlenmiştir. Sinterleşmenin tamamlanması için aynı tepe sıcaklığında bir süre daha beklenmesi ya da tepe sıcaklığının artırılması gerekli görülmektedir (Tonsuaadu, K., vd., 2012).



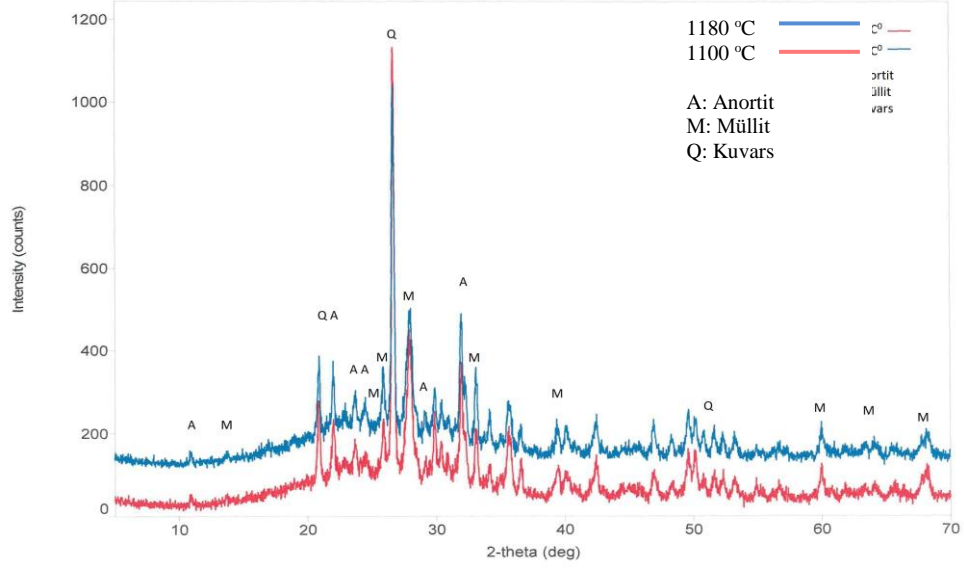
Şekil 6.19. KP 13 reçetesinden hazırlanan kemik porselen bünyesinin sürekli pişme periyodunda sinterleşme davranışı.

$K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ sisteminde 990 °C'de ötektik eriyik oluşmaktadır. 1150 °C'de ise müllit kristalizasyonu tamamlanmakta ve deformasyon en çok bu sıcaklık aralığında görülmektedir (Carty 2003).

6.7. KP13 nolu Reçetenin Faz Analiz Sonuçları

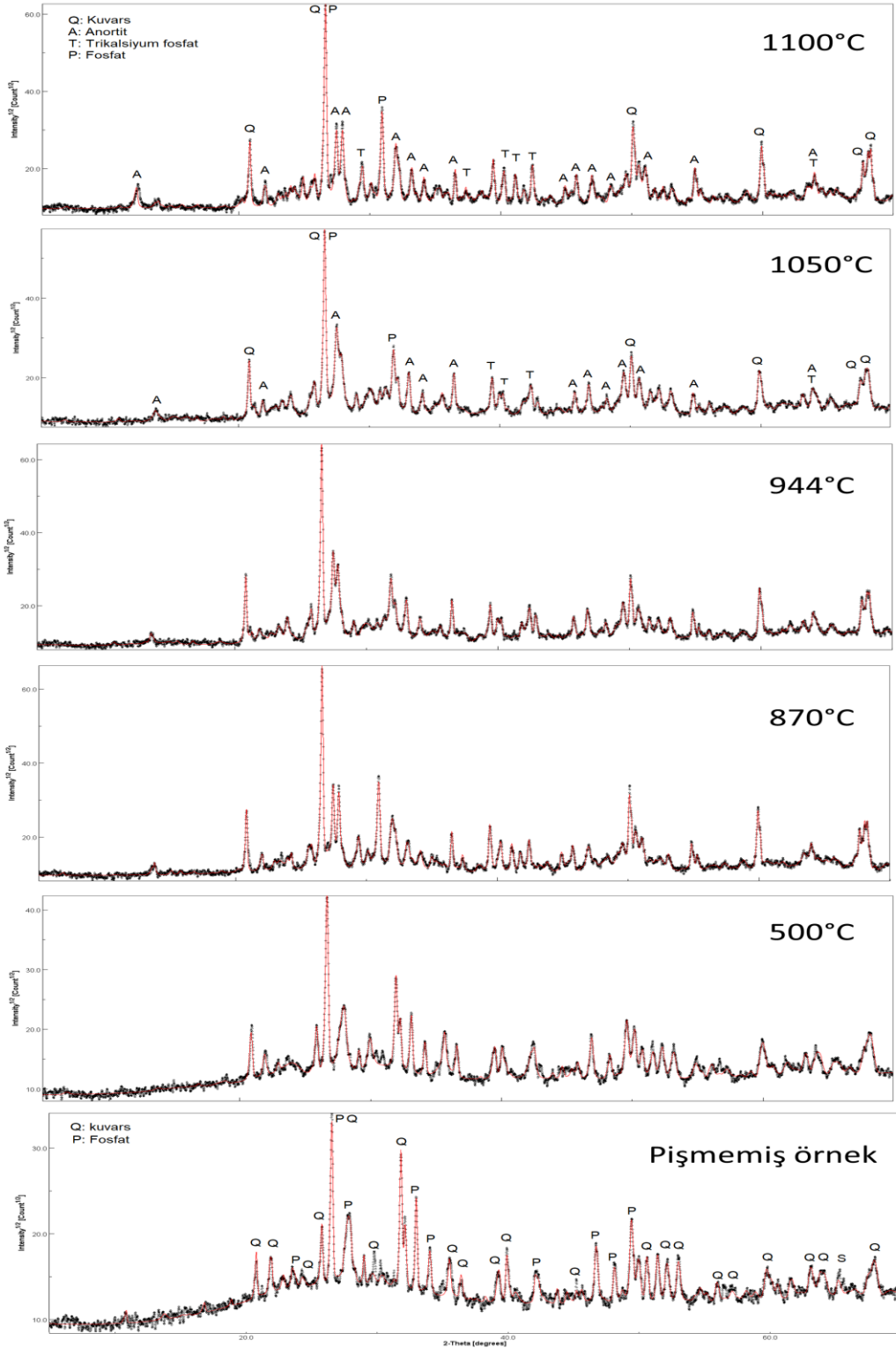
Belirlenen kemik porselen reçetesinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 6.6.'da verilmiştir. Reçetede yaklaşık olarak % 12,88 CaO, % 12,96 Al_2O_3 , % 2,23 MgO, % 5,51 P_2O_5 ve % 60,53 SiO_2 içermektedir. TiO_2 and Fe_2O_3 gibi diğer oksitlerin yüzdesi % 1'den daha az olarak tespit edilmiştir. Kimyasal analizde en yüksek oksitler CaO, MgO, K_2O ve Na_2O ile birlikte alümina silikat- fosfat fazlarının oluşacağı belirlenmiştir. Buna göre de Altın Çini A.Ş.

iki farklı pişirme fırınında 1100 ve 1180 °C sıcaklıklarda pişirilen KP13 reçetesi bünyesinde kuvars, anortit, ortoklaz, fosfat, müllit, trikalsiyum fosfat ve amorf faz olduğu belirlenmiştir (Şekil 6.20).



Şekil 6.20. 1100 °C ve 1180°C’ de pişen bünyelerin X - ışınları difraktogramı.

İşletme fırınlarında iki farklı sıcaklıkta pişirilen örneklerde herhangi bir deformasyon olmaması işletme şartlarında KP13 nolu reçetenin üretilebilir olduğunu göstermiştir. KP13 nolu reçetenin farklı sıcaklıklarda pişirilmesi ile bünyede oluşacak fazların belirlenmesi için laboratuvar ortamında 5 farklı sıcaklıkta pişirim yapılarak, bünyede oluşan fazlar tespit edilmiştir. Pişirilen örnekleri X ışınları kırınım paternleri Şekil 6.21’de verilmiştir.



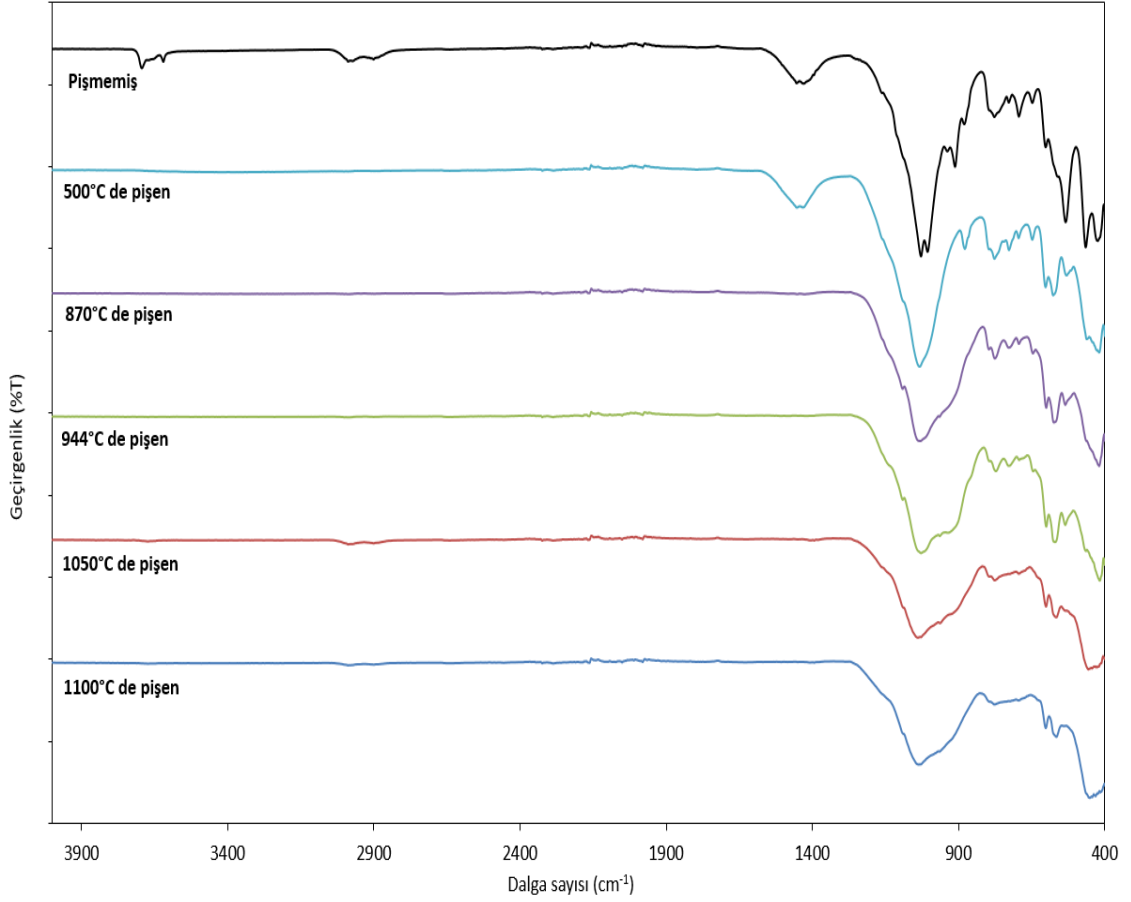
Şekil 6.21. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen KP13 reçetesinin XRD paternleri.

Şekil 6.21. incelendiğinde seramik malzeme içerisinde katkılardan kuvarsa ait ana pik artan sıcaklıkla birlikte azalmakta ancak 1100 °C 'de görülen örnekte de kuvars piki görülmektedir. Bu durum deney sıcaklığı göz önüne alındığında dolomitin ve fosfatın bozunmasıyla kaolinit ve potasyum nefelin siyenit ile büyük oranda reaksiyona girdiğini göstermektedir.

Müllit 1100 – 1150 °C'de kristalize olur, 1150 – 1400 °C arasında ise sıcaklığın veya zamanın artmasıyla değişmez. Bu da camsı fazdaki alümina ($R_2O + RO$) ergitici oranının sıcaklıkla değişmediğini gösterir. Müllit oluşumu tamamlandıktan sonra camsı fazdaki alümina miktarı sabit kalır (korundum çözünümü sıfıra yakın olduğundan burada ihmal edilebilir). XRD verilerine göre feldspat 1150 °C'nin altında ergir ve bu sıcaklığın üstünde camsı fazdaki ergitici seviyesi sabitlenir. Diğer bir deyişle, camsı fazdaki ergitici: alümina oranı sabittir. Camsı fazdaki silika seviyesi sıcaklık arttıkça artar ve çözünen silika miktarıyla uyumludur.

6.8. KP13 Nolu Reçetin FT-IR Analizi Sonucu

Nihai ürünün FT-IR analizi için Perkin Elmer spektrofotometresi kullanılmıştır. Örnekler öncelikle homojen olarak öğütüldükten sonra analizlendi. Mazıdağı Fosfatı kullanılarak gerçekleştirilen pişmemiş ve farklı sıcaklıklarda pişirilen ürünlere ait FT-IR spektrumları Şekil 6.22.'de verilmiştir. Pişirme sıcaklığı olarak 500-870-944-1050-1100 °C 'de pişirilen nihai ürüne ait FT-IR spektrumunda pişme sıcaklığına bağlı olarak ürün dönüşümü net bir şekilde görülmektedir. Spektrumda 450-750 cm^{-1} aralığında sırasıyla Si-O ve Si-O-Al pikleri net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca 1000-1200 cm^{-1} aralığında Si-O-Si (M-O-M) gerilme titreşimleri ve bu titreşimde olan değişimler görülmektedir (Şekil 6.22.).



Şekil 6.22. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen KP 13 bünyesinin FT-IR Spektrofotometresi.

Pişirilmemiş numunede $2800-2900\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen C-H ve $3500-3600\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki OH piklerinin pişirme sıcaklığı arttıkça kaybolması yapıdaki organik grupların ve nemin yapıdan uzaklaştığını göstermektedir.

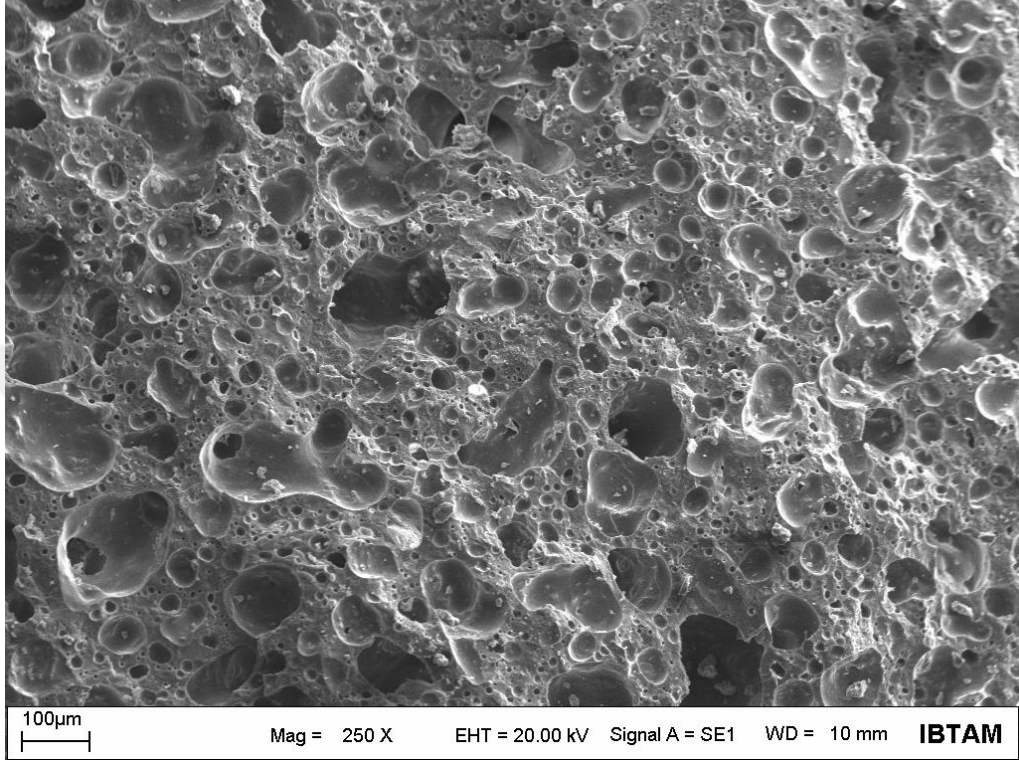
Sonuç olarak $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den itibaren sabit bir formasyon almıştır. XRD değerlendirmesiyle beraber $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de pişirilen numuna uygun değer olarak belirlenmiştir.

6.9. KP13 Nolu Reçetenin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDX Sonucu

$1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenmiş olan bünyenin kırık yüzey görüntülerinde (Şekil 6.23) porlar yuvarlak şekilli ve yaklaşık ortalama $3\text{ }\mu\text{m}$ oldukları belirlenmiştir. Bazı porlarda elipsoitleşme olduğu belirlenmiştir. Bu da sinterleşmenin belirli bir noktaya kadar düzgün olduğunu göstermektedir.

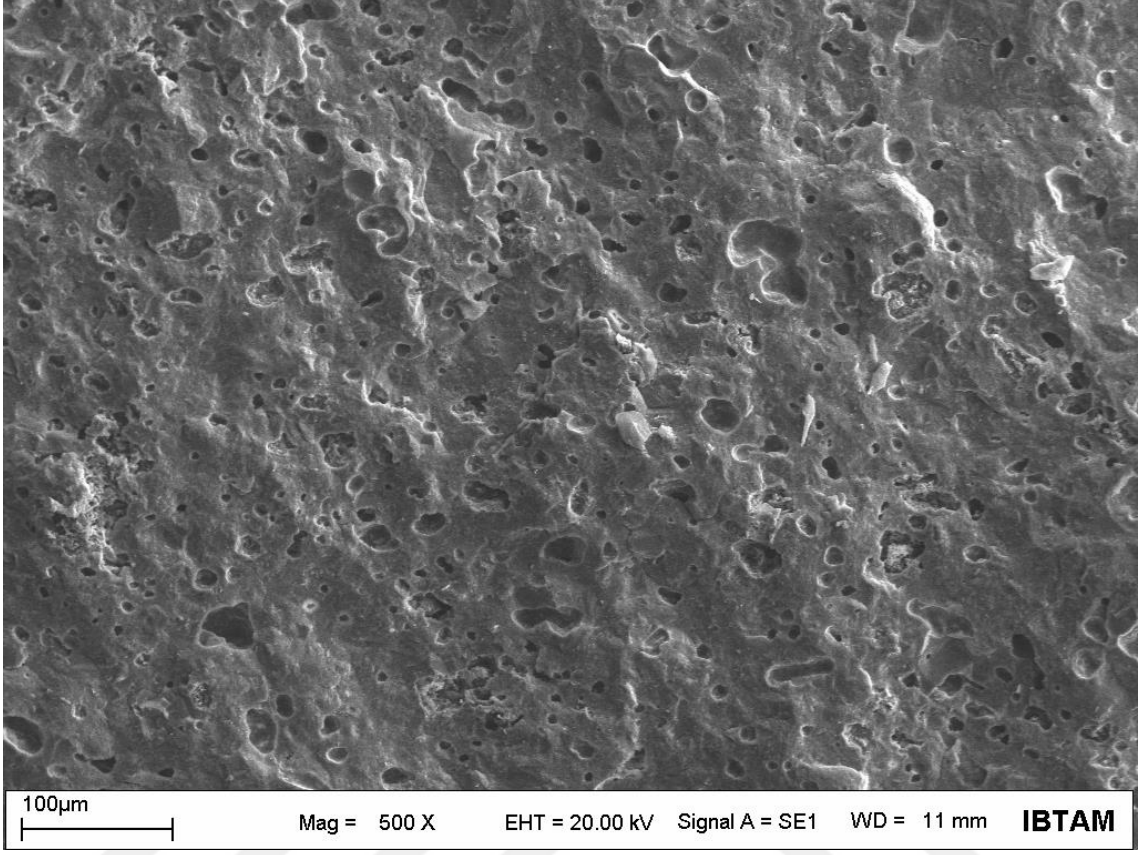
Sinterlemede porlar taneler arasında yuvarlak olur bu taneler birleştikçe elipsoitleşmeye başlarlar. Sonra camsı faz arttıkça bu elipsoitlerdeki çatlaklar küçük yarıklar haline gelir ve

sonra da kapanırlar. Burada porlar yuvarlak ve bir kısmı da elipsoit olduklarından dolayı sinterlemenin belirli bir noktaya kadar gelişmiş olduğu görülmektedir.



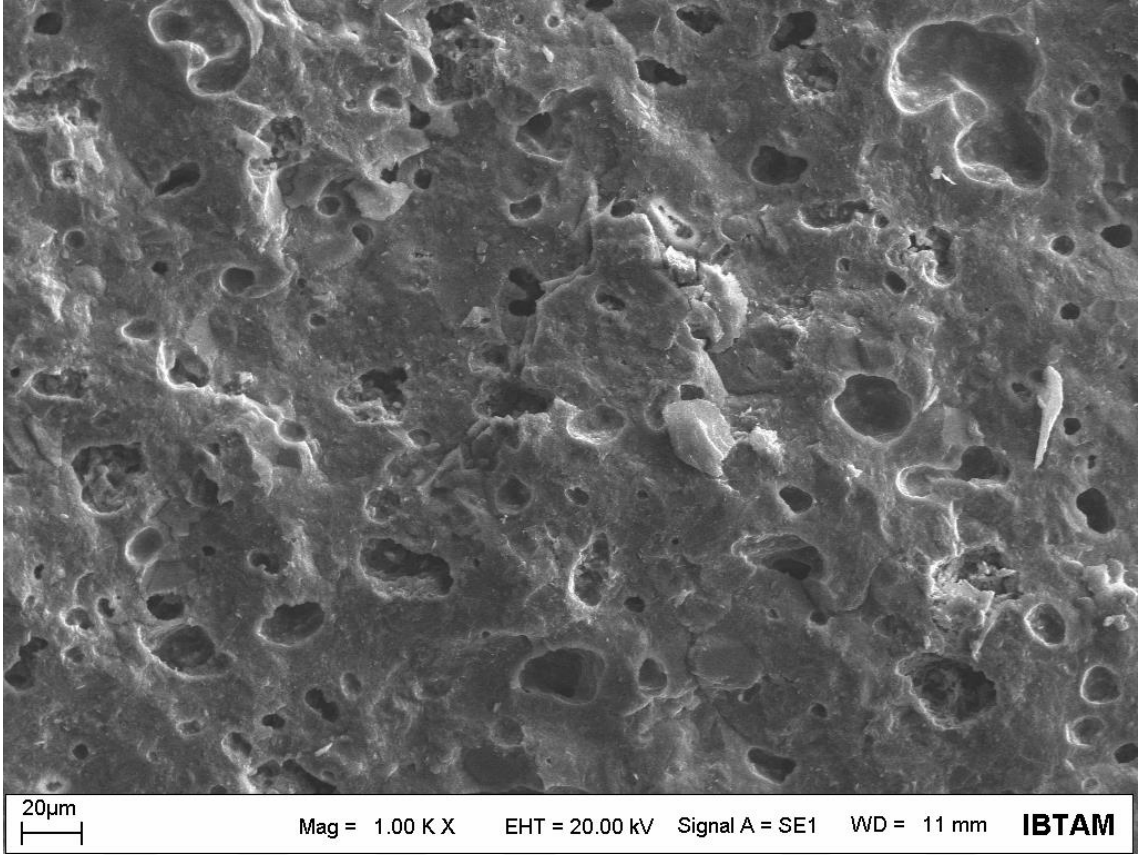
Şekil 6.23. Mardin Mazıdağı Fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan KP13 kemik porselen yapısının SEM görüntüsü.

Sinterlenen bünyenin 500X ve 1000X büyütme SEM görüntüsü Şekil 6.24. ve Şekil 6.25.'de verilmiştir. Burada da elipsoit porların büyüklüğü daha net görülmektedir.



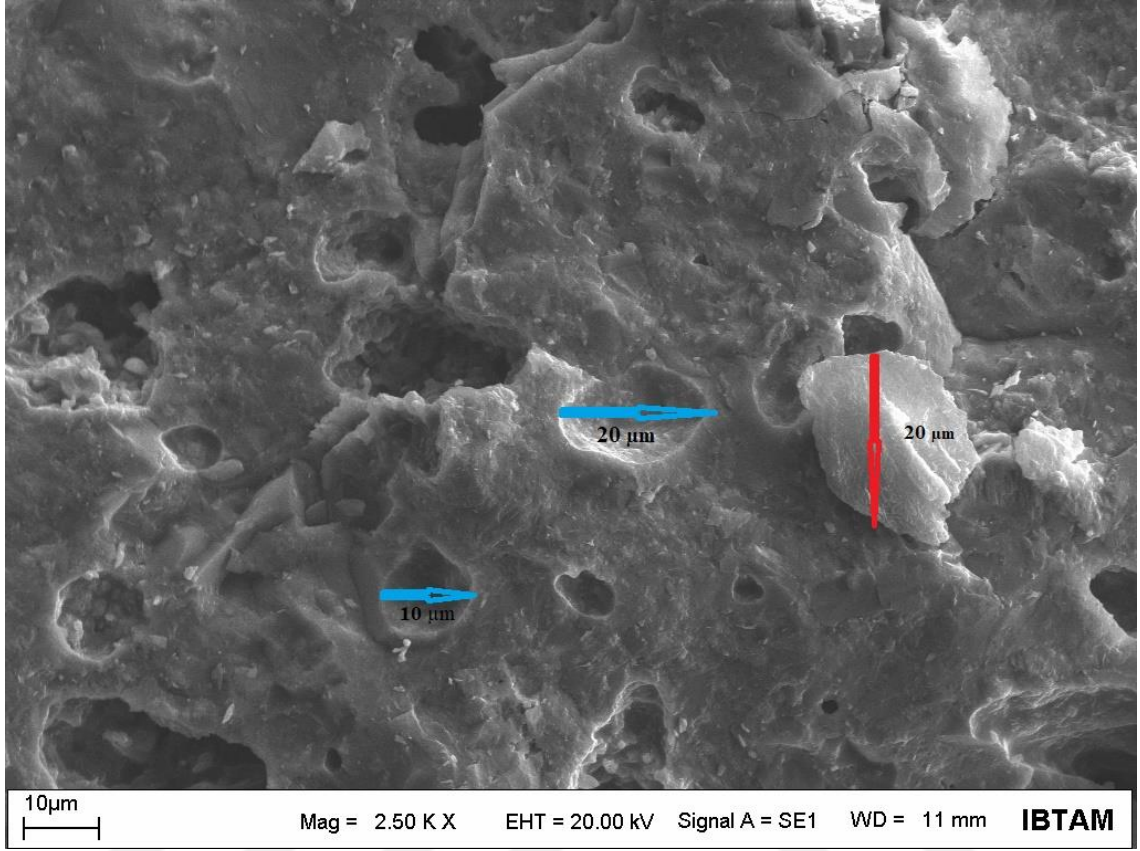
Şekil 6.24. Mardin Mazıdağı Fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan KP13 kemik porselen yapısının SEM görüntüsü.

Şekil 6.25.'te oluşan elipsoit porların yaklaşık olarak 20 µm uzunluğunda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 6.25. Mardin Mazıdağı Fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının SEM görüntüsü.

Porların büyüklüğü şekil 6.26’da verilmiştir. Sırsız yüzeyde yapılan analizde sırlı yüzey iç ana gövdesiyle benzer yapılar gözlenmiştir. Bu porların klasik bone china bünyesinden daha gözenekli bir yapıya sahip olduğu fakat ışık geçirgenliğinin yaklaşık olarak aynı olduğu tespit edilmiştir. Bunun nedeninin kullanılan apatitin daha mat olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürdeki bone china SEM görüntüsü incelendiğinde poroz bir yapı gözlenmektedir. Daha yüksek büyütmelerde mikro çatlakların varlığı görülmektedir. Buradaki partiküller, katkılardan kaynaklanmaktadır. Genel yapının gözenekli olduğu görülmektedir. Literatürdeki bone china yapılarındaki en temel problem ısıl işlem sırasındaki mikro çatlakların oluşumudur. KP13 nolu reçetede böyle bir problem görülmediği tespit edilmiştir.



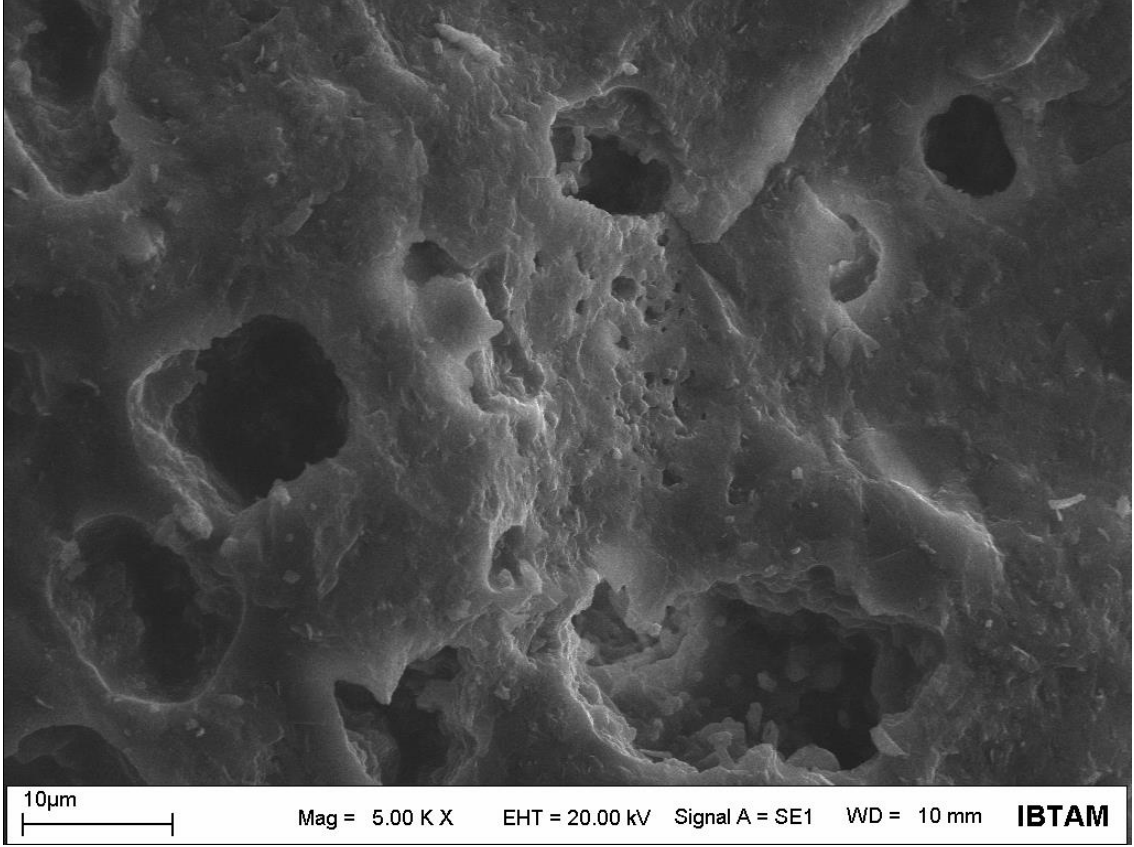
Şekil 6.26. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının SEM görüntüsü.

Sırlı pişirim yapılan bünyeye taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi yapılmıştır. SEM analizleri incelendiğinde seramik yapısının homojen ve düzenli bir yapı gösterdiği görülmüştür. En yüksek büyütme kadar tüm yapıda düzgün bir porozite ve homojen dağılmış gözeneklilik hakimdir. İç yapıda tek bir faz hakim olup herhangi bir ikinci faz görülmektedir.

1180 °C 'de sinterlenmiş olan sırlı numunenin SEM analizi incelendiğinde yapıda homojen bir dağılım gözlenmiş ve analizde daha yakın büyütme yapılarak detaylandırılmıştır. 1000 kat büyütme görüntü klasik bone china görünümünde olup poroz ve gözenekli bir yapı göstermektedir. Bu gözeneklilik yapının geneline dağılmıştır.

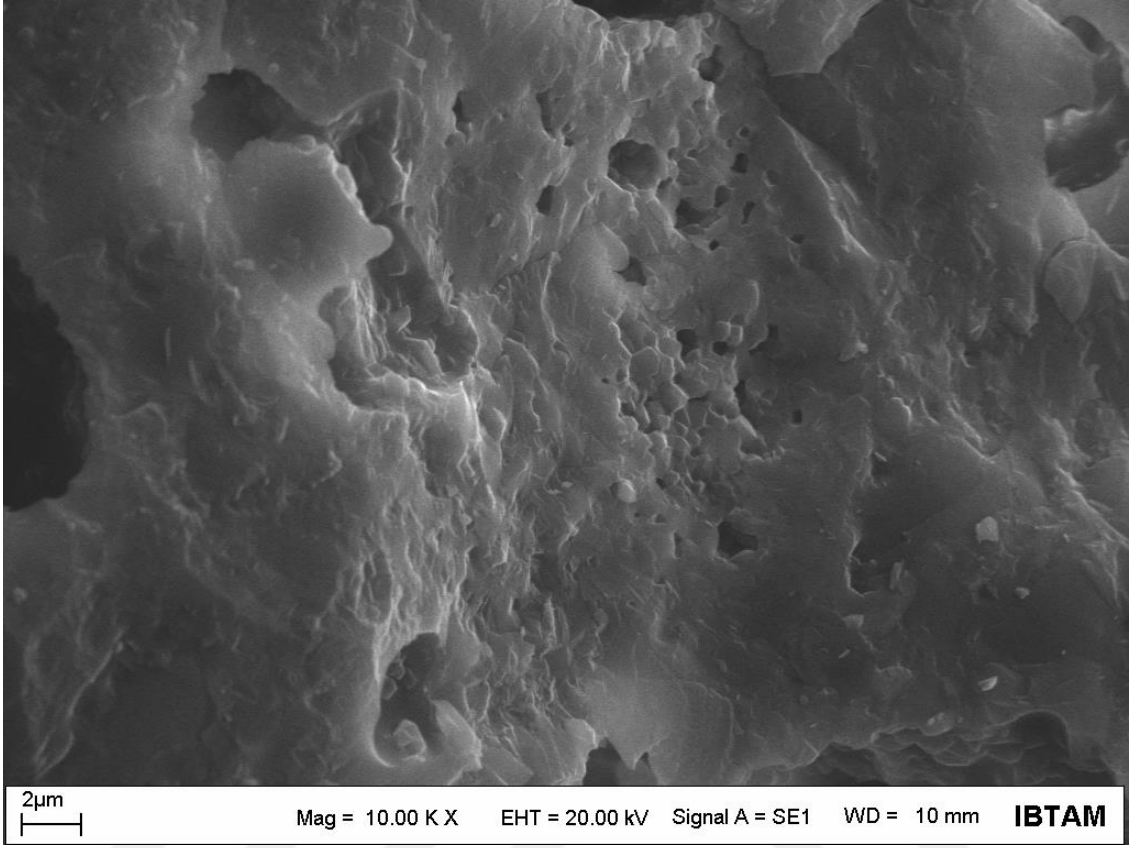
Büyütmeler detaylandırıldıkça (5000X ve 10000X) yapıdaki bütünlük daha iyi görülmektedir. Tüm yapı üzerinde herhangi bir çatlak ya da kırınım bölgesi görülmektedir bu da bünyenin ısı işleminin iyi yapıldığının bir göstergesi ve homojen bir bünyenin varlığına işaret etmektedir. Sır ve seramik sınırı oldukça net ve kesiksizdir. Bu sınır birbiri içinde görünmekte olup sinterleme işleminin oldukça homojen olduğunu bize ispatlamaktadır. Klasik

bone china porseleni incelendiğinde sır bünyeye iyi tutunmakta ve camsı şeffaf görüntü gözlenmektedir. Mevcut bünyede de benzer yapı gözlenmektedir (Şekil 6.27).



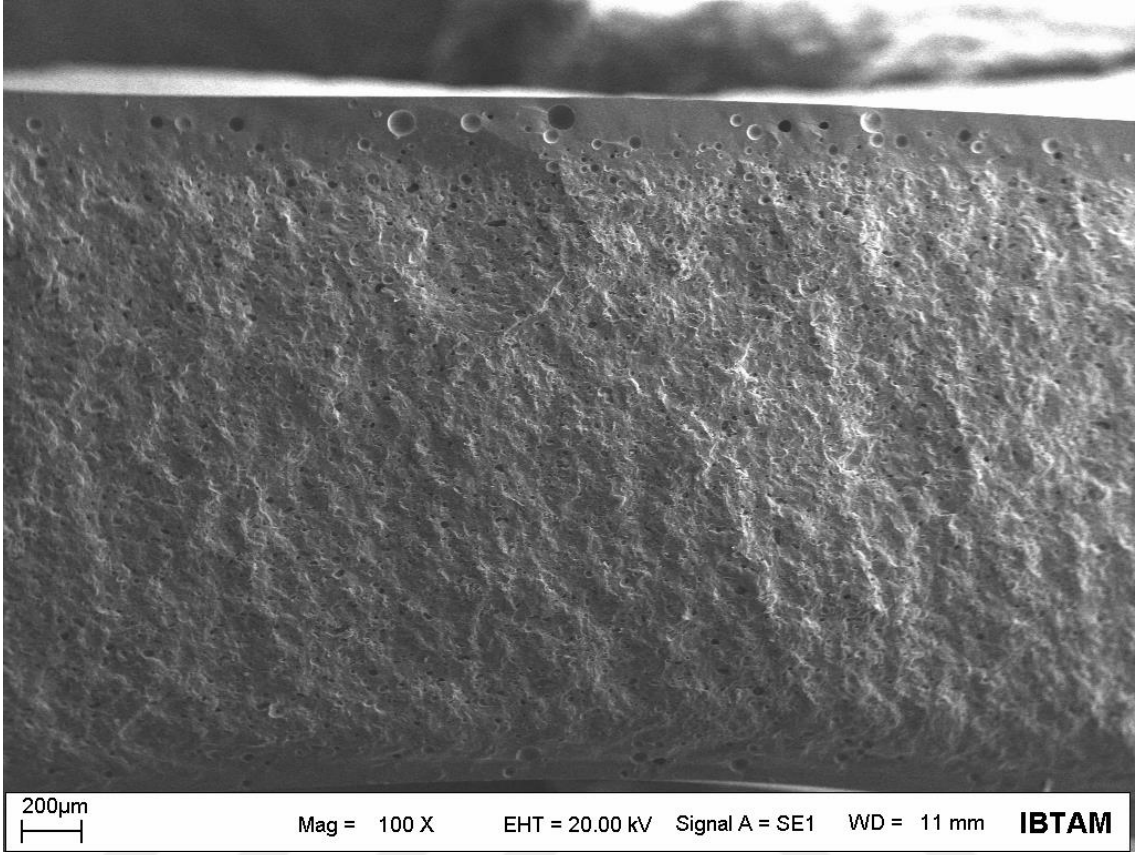
Şekil 6.27. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan KP13 kemik porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.

1180 °C’de sinterlenmiş olan sırlı numunenin SEM analizi incelendiğinde yapıda homojen bir dağılım gözlenmiştir. Bu gözeneklilik yapının geneline dağılmıştır (Şekil 6.28).



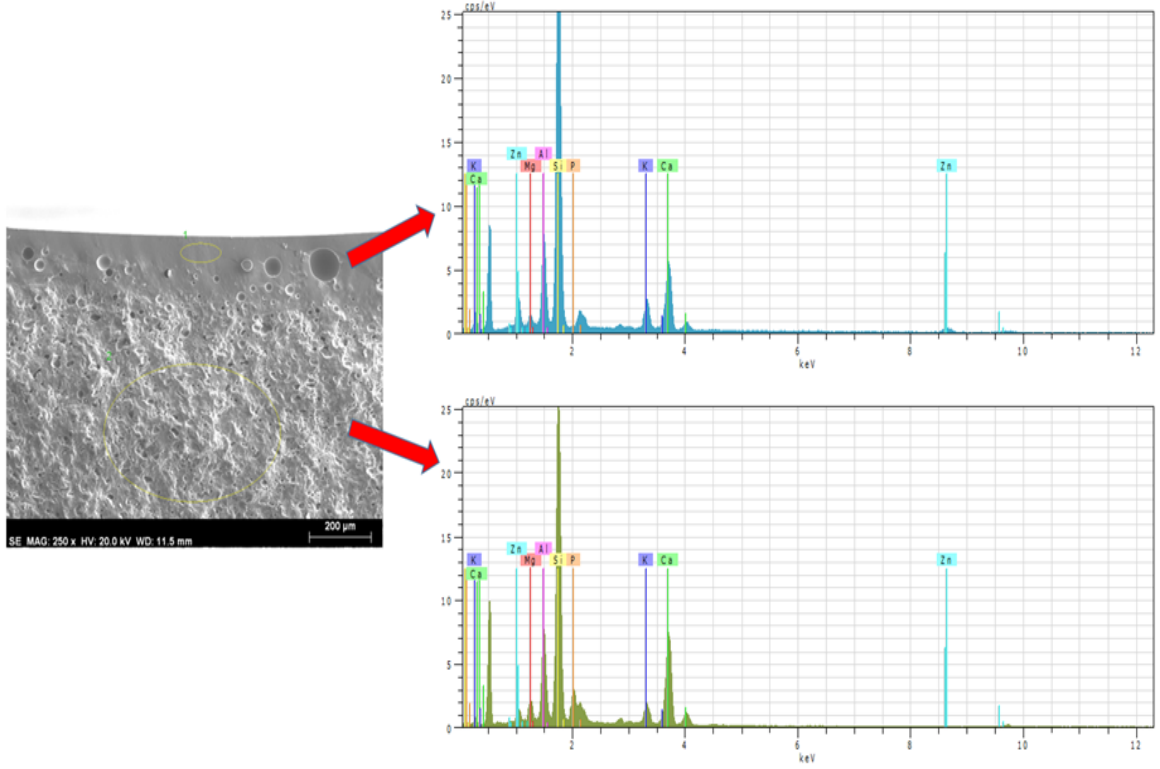
Şekil 6.28. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.

Şekil 6.29’da Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan porselen yapısının gözeneklerinin homojen dağılımı, sır yapısı net şekilde görülmektedir. Sır yapısı ile ana seramik yapısı arasında homojen bir kaynaşma görülmektedir. Ara boşluk ya da herhangi bir sır bünye uyumsuzluğu görülmemektedir. Sırla ana yüzey arasında hiçbir şekilde boşluk, çatlama bulunmamaktadır.



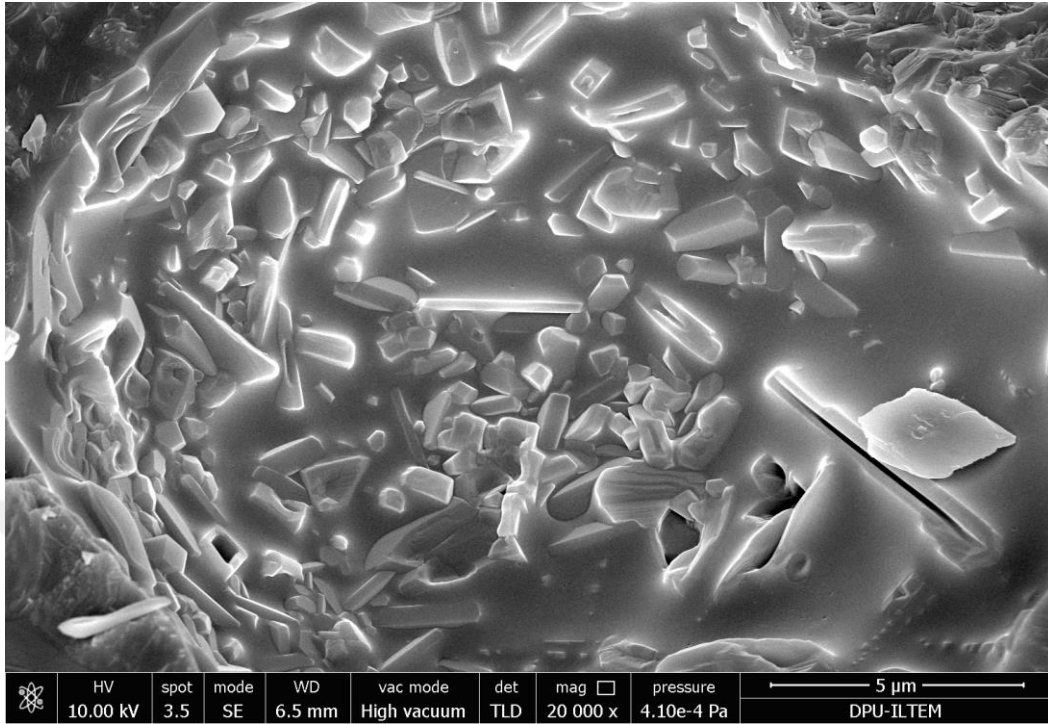
Şekil 6.29. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.

Şekil 6.30'da ana gövde üzerinde yoğun bir şekilde Al, Si, Ca bulunurken yine yapıda Zn, Mg, K ve P bulunmaktadır. Sır yapısında ise Si, Al, K, Ca fazla miktarda bulunmaktadır.



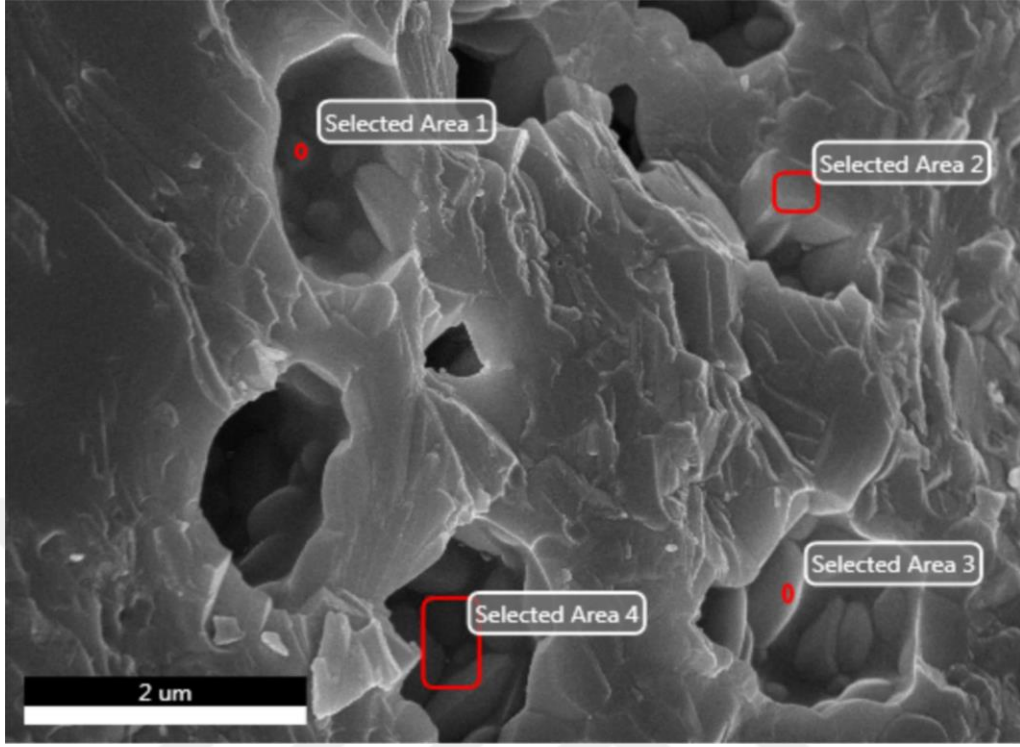
Şekil 6.30. Mardin mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısına ait yüzey sırtı ve içyapı EDX spektrumları.

Amorf yapı içindeki kristallerin doğrudan nasıl görüldüğünü belirlemek için asitle dağlama yapılarak çekilen kırık yüzey SEM görüntüleri Şekil 6.31.'de verilmiştir. İğnemsî yapılar belirlenmiştir. En küçük uzunluğu yaklaşık 2-3 mikron genişliğinde, 5-7,5 mikron uzunluğunda olduğu belirlenmiştir. Yaklaşık 2 mikron kalınlığında altıgen plaka şeklinde kristal taneciklerin olduğu tespit edilmiştir. Yine yaklaşık 3-5 mikron inceliklerinde tanecikler belirlenmiştir. Yuvarlak, küçük kübik kristallerin de olduğu tespit edilmiştir.



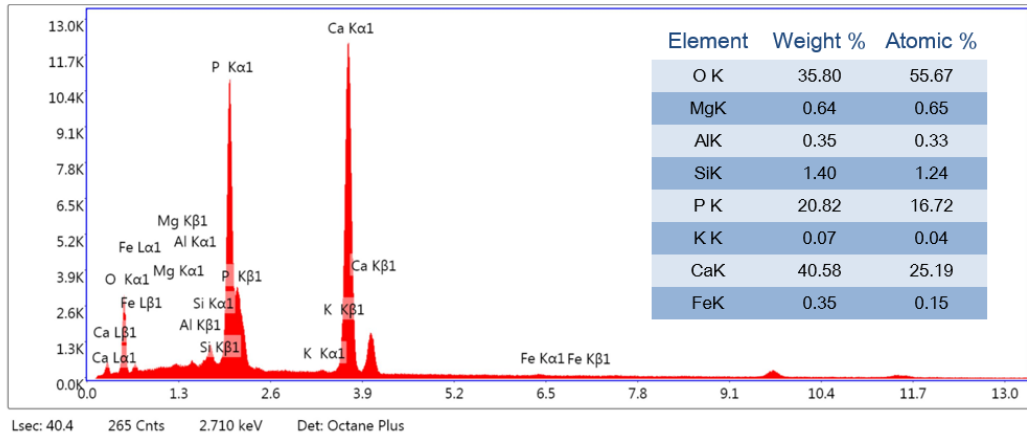
Şekil 6.31. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan kemik porselen yapısına ait kırık yüzey SEM görüntüsü.

Dumlupınar Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında çekilen sırsız SEM Görüntüleri incelendiğinde yüzeyin oldukça homojen yapıda olduğu görülmektedir (Şekil 6.32). Yapı genellikle tabakalı olarak görünmekle beraber belirli bölgelerde kristal fazlar mevcuttur. Numunenin farklı bölgelerinden alınan SEM görüntülerinden seçilen alanlara için EDX analiz yapılmıştır. Çok büyük büyütme oranında seramik malzeme kimyasal bileşim açısından homojenlik gösterirken büyütme oranı düştüğünde bu durum değişmektedir. Yani kimyasal bileşim açısından homojenlik kaybolmaktadır. Makromoleküler yapı açısından bu beklenen bir sonuç olup seramik malzeme 4 farklı malzemedен oluşmuştur. Katılan 4 farklı malzemenin deney sıcaklığı ve etkileşimleri göz önüne alındığında SEM ve EDX sonuçları deneysel verilerle uyumaktadır.

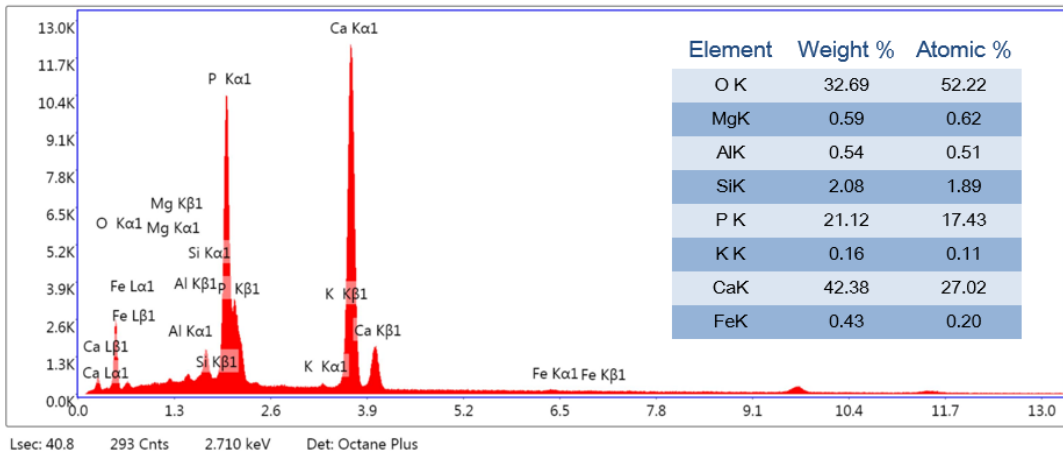


Şekil 6.32. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.

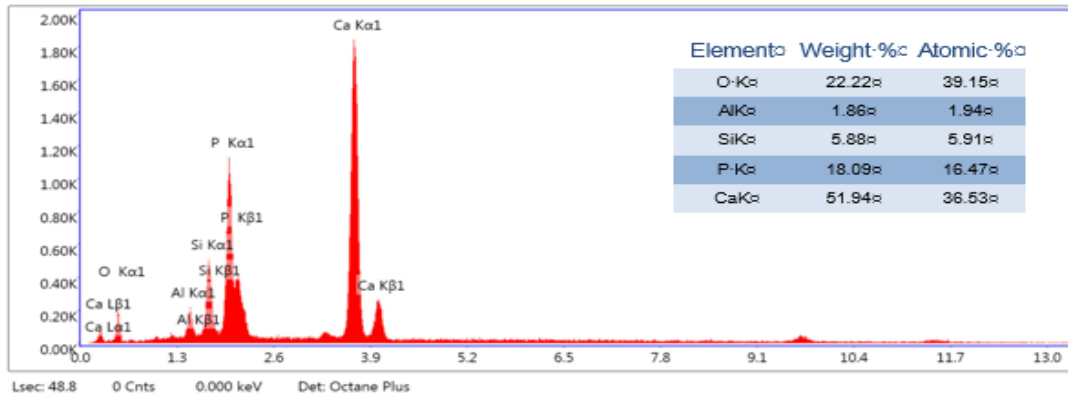
Şekil 6.32'deki SEM görüntüsü incelendiğinde yaklaşık olarak 1 mikrometrelük boşluklar içeren gözenekli ve homojen bir yapı gözlenmektedir. Bu SEM figürü dahilinde 4 nokta seçilerek EDX analizi gerçekleştirilmiş (Şekil 6.33., 6.34., 6.35) ve 1.3.4 nolu seçili alanlarda trikalsiyum fosfat yapısının oluşumu gözlenmiştir. 2 nolu seçili alan dahilinde ise Ca oranı düşük kuvars oranı yüksek bir bölge tespit edilmiştir. Boşluklu yapı ışık geçirgenliğini desteklemektedir. Işık geçirgenliğini destekleyen diğer bir özellik ise kuvars yapısının ve istenilen anortit yapısının oluşmasıdır.



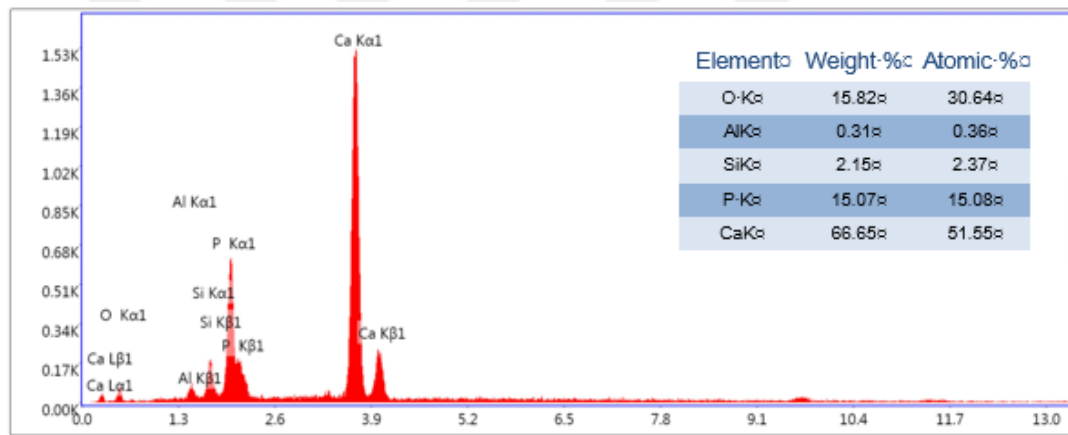
Şekil 6.33. Porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.32’de 1. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.



Şekil 6.34. Porselen bünyesinin seçilmiş seçilmiş Şekil 6.32’de 2. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.

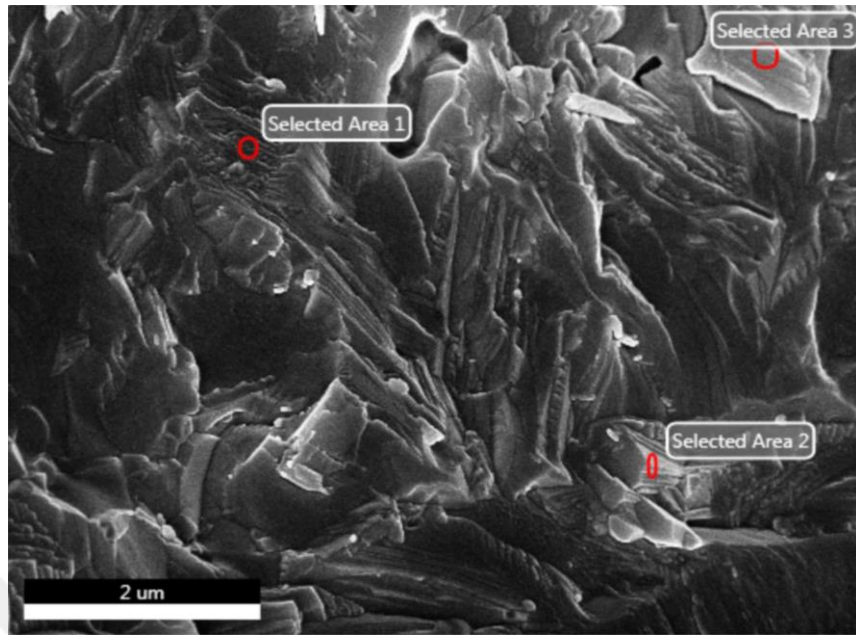


Şekil 6.35. KP13 porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.32’de 3. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.



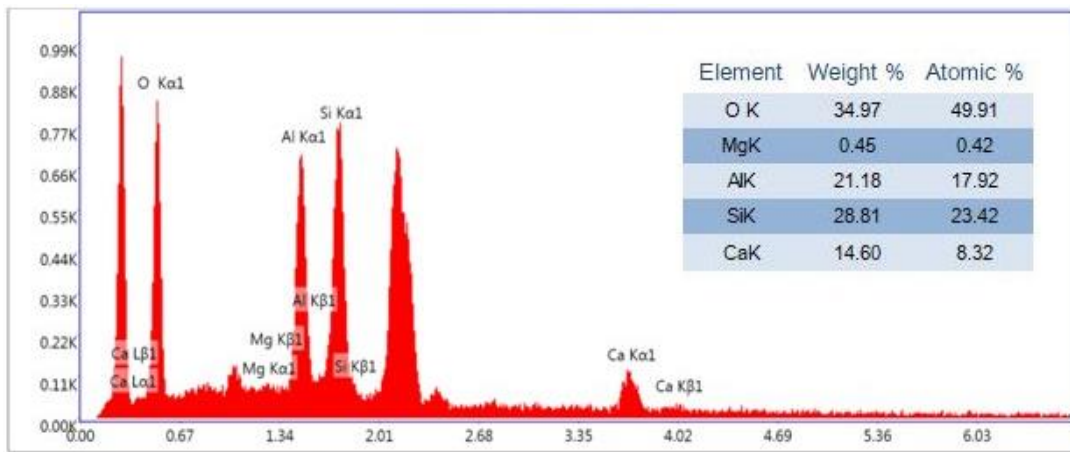
Şekil 6.36. Porselen bünyesinin seçilmiş seçilmiş Şekil 6.31’de 4. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.

Yoğunluklu tabaka yapılarında istiflenmenin yukarı ve yatay yönlü olduğu belirlenmiştir. Şekil 6.37’de yapılan analiz spektrumlarında porların dikey yönlü tabakalanma yönünde olduğu tespit edilmiştir. Daha az yatay yönlü por da tespit edilmiştir.



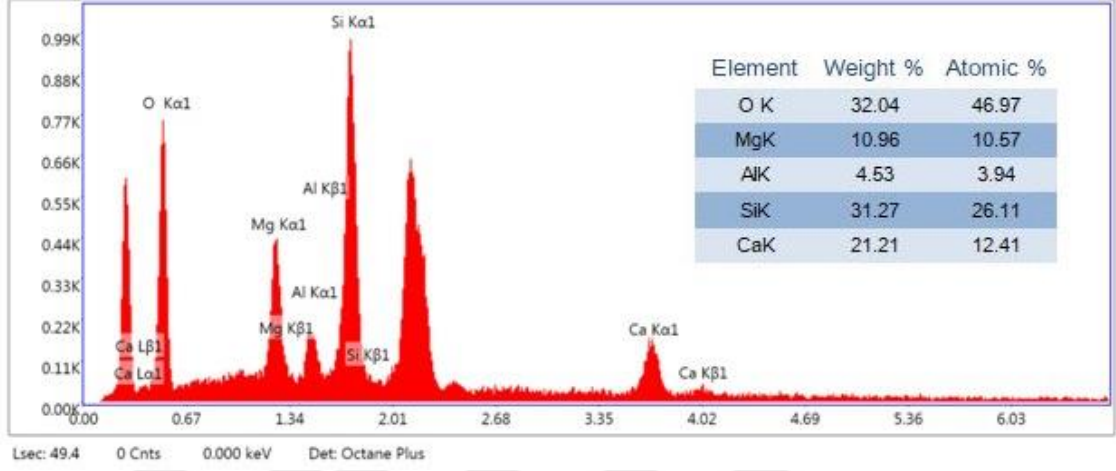
Şekil 6.37. Mardin Mazıdağı fosfatı kullanılarak elde edilmiş olan porselen yapısının sırlı ara yüzey SEM görüntüsü.

Tabakalı bölgede yapılan EDX sonuçları incelendiğinde seçilmiş 1 nolu bölgede Ca, Si ve Al oranlarının yüksek olduğu tespit edilmiş bu da bölgede anortit oluşumu olduğunu desteklemiştir (Şekil 6.38). 1. bölgenin tabakalı yüzey görüntüsünde yapılan EDX analizinde anortit kristalleri olduğu tespit edilmiştir.

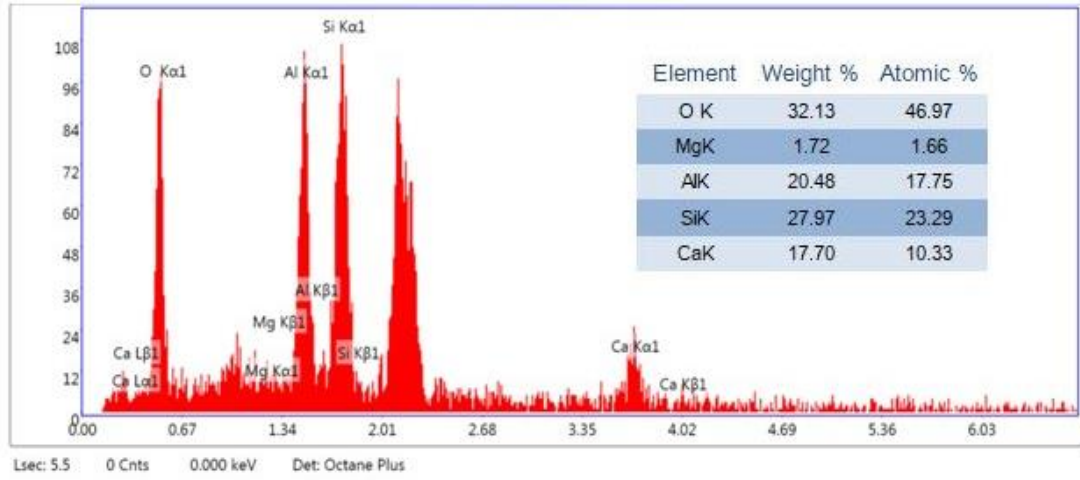


Şekil 6.38. Porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.36'de 1. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.

Seçilmiş 2 nolu bölgede ise Ca, Si yüksek oranda bir de yapıda Mg olduğu tespit edilmiştir. Mg oranının da % 10,96 olduğu tespit edilmiştir (Şekil 6.39. ve Şekil 6.40.).



Şekil 6.39. Porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.36’de 2. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.

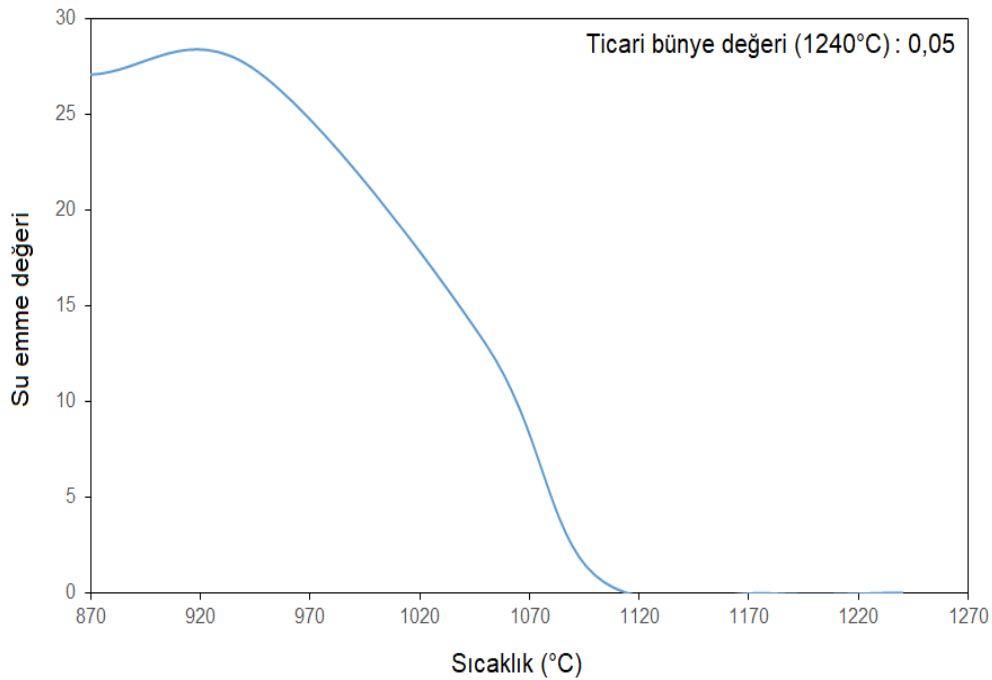


Şekil 6.40. Porselen bünyesinin seçilmiş Şekil 6.36’de 3. Alan EDX grafiği ve elementel analizi.

6.10. KP13 Nolu Reçetenin Fiziksel Özellikleri

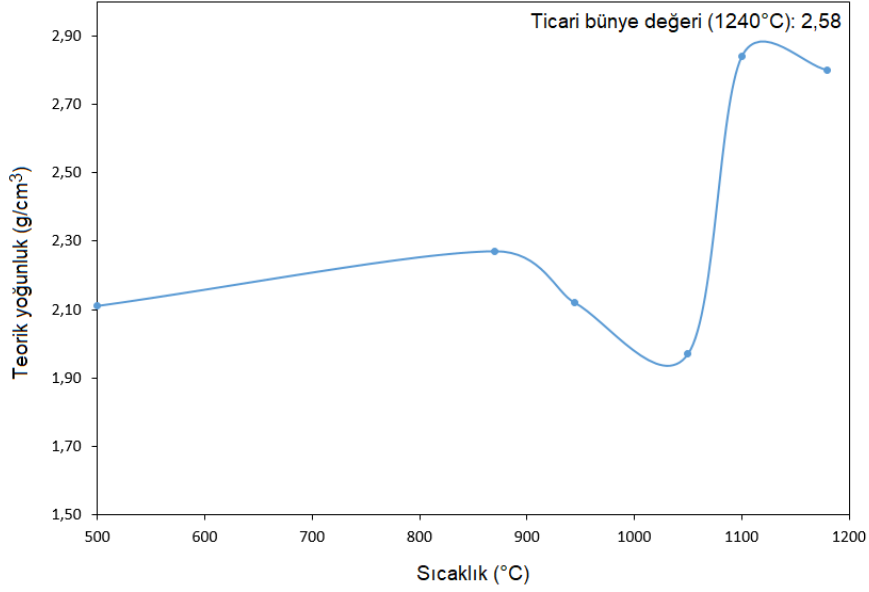
6.10.1. Su emme ve yoğunluk ölçüm sonuçları

Bünyelere ait su emme değerleri Şekil 6.41.'de verilmiştir. Buna göre, ticari bünyenin su emmesi 1240 °C % 0.05 iken üretilen bünyenin 1180 °C'de su emmesi 0,02 olarak belirlenmiştir. Standart bünyenin belirlenen sıcaklıklardaki su emme sonuçlarına bakıldığında, su emmenin artan pişirim sıcaklığıyla düştüğü görülmektedir. Bu durum seramik malzemenin amaca uygun olarak oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 6.41. KP13 nolu porselen reçetesinin su emme değerleri.

Ticari ve belirlenen bünyenin sıcaklığa göre teorik yoğunluk değerleri Şekil 6.42'deki grafikte belirtilmiştir. Yoğunluk değerlerinin sıcaklık ile düzensiz bir değişim göstermesi bünyenin kaynayabileceğini ifade etmektedir. Artan sıcaklık ile sonuç ürünün yoğunluğu arasındaki değişim lineer değildir. Bu beklenen bir sonuç olup ortama katılan malzemelerin bozunma sıcaklığı ve birbirleriyle reaksiyona girmeleriyle ilişkilidir. Ancak genel olarak sıcaklık yükseldiğinde yoğunluk artmaktadır. Bu durum yeni bir bileşimde yeni bir yapının oluştuğunu ve yapının yoğunluğunun arttığı sonucunu verir. Nitekim XRD ve SEM verileri bu görüşü doğrulamaktadır.



Şekil 6.42. KP13 nolu porselen reçetesinin teorik yoğunluk değerleri.

Sinterlenmiş seramik bünyelerde açık ve kapalı olmak üzere iki çeşit por bulunmaktadır. Açık porlar yüzeye açık iken kapalı porlar yüzeye açık değildir ve tamamen izole olmuşlardır. Sinterlemenin ilk aşamasında tüm porlar açıktır ve sinterleme ilerlerken açık porların sayısı azalırken, kapalı porların sayısı artmaktadır. Porların miktarı porozite olarak tanımlanır ve ağırlıkça yüzde olarak verilir. Porlar; por çevresinde mekanik mukavemetin düşmesine, optik saçılımın artmasına (opaklık artışı) ve termal iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır (Yanagida ve ark. 1996). Açık porlar kapandıktan sonra Fe^{+3} Fe^{+2} 'ye indirgenirse kabarma olayı gözlenebilir. Bunu önlemek için de sert porselende, pişirim süresinin bir bölümünde, açık porlar kapanmadan, redüktif ortamda pişirim uygulanmaktadır (Batistave ark., 2001).

6.10.2. Renk analizi sonuçları

Belirlenen reçete bünyesine ait 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)

Belirlenen sıcaklıklara göre ölçülen L^* , a^* , b^* Sonuçları Çizelge 6.4.'te verilmiştir.

Çizelge 6.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen bünyenin L*, a*, b* sonuçları.

	L*	a*	b*
Pişmemiş numune	82.21	1.83	10.68
500 C°	71.03	2.28	7.93
870 C°	87.91	2.85	8.66
944 C°	90.75	2.09	6.47
1050 C°	90.58	0.32	6.98
1100 C°	90.77	0.05	8.42
1180 C°	88,93	0,95	8,84
Ticari Bünye 1	88,60	-1,72	4,81

Çizelge 6.6. 'te ölçülen renk parametrelerinden L* beyazlık, +a kırmızılık, -a yeşillik, +b sarılık ve -b mavilik değerlerini ifade etmektedir.

Sıcaklık artışı ile birlikte tane boyutunun küçülmesi ile oluşan camsız faz miktarındaki artış, beyazlık değerinin azalmasına sebep olmaktadır. Ancak bone china görünümlü yumuşak porselenlerin rengi sert porselenlerden daha az beyazdır ve sarımsı bir görünüme sahiptir. Ticari olarak kemik porseleni ürünlerden numuneler alınmıştır. Tümü için renk hafif sarı veya krem rengi olarak görülse de her firmanın renk ölçüm sonuçları birbirinden farklıdır. Bu nedenle bu ürünlerle bire bir renk kıyaslaması yapılarak ΔE^* değeri hesaplanmamıştır.

Bünyelerin beyazlık değerlerinin nispeten düşük olması bünyelerin aşırı sinterlenmesi ve bundan kaynaklanan yapıdaki camsız faz fazlalığından kaynaklanmaktadır. Bu bünyelerin optik dilatometre analizi ile tespit edilen optimum sinterleme sıcaklıklarında pişirilmeleri sonucunda daha yüksek beyazlık değerlerine ulaşacakları düşünülmektedir.

7. EKONOMİK ANALİZ

KP13 ile hazırlanan ve ticari olarak satılan kemik porselenlerin 1 ton üzerinden yapılan ekonomik analizleri aşağıda verilmiştir (Çizelge 7.1 ve Çizelge 7.2). Buna göre KP 13'ün 1 tonluk kemik porselen bünyesinin maliyeti 86.56 \$'dır (Çizelge 7.1). Oysa pazarda ticari olarak satılan 1 tonluk kemik porselen bünyesinin maliyeti 344,25 \$'dır (Çizelge 7.2). Yani, bu araştırmada elde edilen kemik porselen bünyesi 4 kat daha ekonomiktir.

Çizelge 7.1. KP13 kemik porselen reçete maliyetleri.

Hammaddeler	Reçete % Oranları	Birim Fiyatları (\$/Ton)	Reçete % oranlarına göre maliyet (\$/Ton)
Apatit	25	67	16,75
Ukrayna Kaoleni	15	83	12,45
Potasyumlu Nefelin siyenit	25	100	25
Kuvars	25	130	32,5
Dolomit	10	25	2,5

Çizelge 7.2. Ticari Kemik porselen maliyeti.

Hammaddeler	Reçete % Oranları	Birim Fiyatları (\$/Ton)	Reçete % oranlarına göre maliyet (\$/Ton)
Kemik külü	50	580	290
Kaolen	25	83	20,75
Na-feldispat	25	134	33,5

8. GENEL SONUÇLAR

Bugüne kadar Mazıdağı fosfatının kemik porselen bünyeye uygulanması ile ilgili çalışma yapılmamıştır. Bu tez çalışmasında Mazıdağı fosfatını da içeren 5 farklı hammaddeden oluşan reçetenin (KP13) sinterlenmiş bünyesinin XRD analiz sonuçlarına göre başlıca anortit fazı oluşturduğu belirlenmiştir. FTIR, SEM, EDX, su emme kapasitesi ve yoğunluk analiz sonuçları bu bakımdan uyumludur.

Bu çalışmada ilk kısımda öncelikli olarak Mazıdağı Fosfatı, bazı yöntemler kullanılarak karakterize edilmiştir. Daha sonra hangi hammaddeler kullanılacağı araştırılmıştır. Sonuçta hammadde olarak kemik porselen reçetesinde kil olarak Ukrayna Kaoleni, feldspat yerine nefelin siyenit kullanıştır.

Geleneksel kemik porseleni hammaddelerine bağlı kalınarak reçete çalışmaları yapılmış ve yarı şeffaf bünye elde edilmesi amaçlanmıştır. Öncelikli olarak ışık geçirgenliği yüksek bünye ana hedefi doğrultusunda peletler hazırlanarak 1180 °C'de ışık altında en yüksek ışık geçirimi olan reçete seçilmiştir.

Çalışma sonucunda seçilen KP13 kodlu reçeteden denemeler yapılmıştır. Döküm haricinde diğer şekillendirme işlemlerinde olumlu sonuç alınamamıştır. Uygun olarak belirlenen reçeteden farklı formlarda ürün üretilmeye çalışılmış, ancak fazla büyük ve dik formlarda deformasyon olduğu gözlemlenmiştir. Sonuçta ışık geçirimi yüksek ancak deformasyonlu bir bünye oluşmuştur. Yine belirlenen reçeteye farklı şekillendirme yöntemleri araştırılmış ve kemik porselende en çok karşılaşılan şekillendirme güçlüğüyle karşılaşılmıştır. Sadece döküm yoluyla şekillendirilme başarılı olmuştur.

Deformasyon gözlenen 1180 °C pişirim sıcaklığı yerine farklı sıcaklık denemeleri yapılmış ancak olumlu sonuç alınamamıştır. Laboratuvar tipi fırında farklı süre ve sıcaklıklarda pişirimler uygulanmıştır. Sonuçta küçük ebatta döküm yöntemiyle şekillendirme metodu çalışmalarda uygun bulunmuştur.

Belirlenen reçeteden deneme çubukları ve küçük peletler hazırlanmış ve farklı sıcaklıklarda sinterlenen numunelere bazı testler uygulanarak ticari bünye ile karşılaştırmalar yapılmıştır.

Yapılan analizlere göre KP13 reçetesi ticari bünye ile karşılaştırıldığında elde edilen değerlerin nisbeten uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Belirlenen KP13 nolu reçeteye sır

denemeleri de yapılmıştır. Laboratuvar ortamında püskürtme yöntemi ile sırlama yapılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir.

Maliyet açısından değerlendirildiğinde Mazıdağı fosfatı katkılı kemik porselenin pazarda satılan ticari kemik porselenlere göre 4 kat daha ekonomik olduğu tespit edilmiştir.

8.1. Öneriler

- Deformasyon bozukluğu için farklı hammaddeler denenip yeni bünye reçeteleri gerçekleştirilmesi çalışmaları yapılabilir. Böylelikle farklı hammaddelerle diğer şekillendirme yöntemleri denenip olumlu sonuçlar elde edilebilir.
- Çalışmalarda laboratuvar tipi fırın kullanılmıştır. Fabrikada endüstriyel boyutlu bir fırında şekillendirilmiş porselen sofraya veya dekoratif ürünlerin pişirimleri gerçekleştirilebilir.
- Çalışmada 1180 °C'de düşük sıcaklıkta uygun sır çalışması yapılabilir. Sır ve bünyenin tek pişirimde üretimi araştırılmalıdır.
- Kuru presleme için ayrıca reçete çalışmaları yapılabilir.
- Plastik şekillendirme için reçete çalışmaları yapılabilir.
- Elde edilen KP13 bünyesinin mekanik dayanımı araştırılmalıdır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Arcasoy, A., (1995), Seramik teknolojisi, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanat Dalı Yayınları, İstanbul, 1995.

Aydın, O., (2011), Madencilik Türkiye, Sayı 15, s 38-43.

Barralet, J. E. Best, S. M. Bonfield, W. (2000), Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite, J Mater Sci-Mater M, 11 719-724.

Batista, S. A. F., Messer, P. F. ve Hand, R. J., (2001), Fracture toughness of bone china and hard porcelain, Brit. Ceram. Trans., 100 (No:6), 256 – 259.

Bergaya, F.A. (2008), Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications, Microporous and Mesoporous Materials, 107, 141–148, 2008.

Braganca, S. R., Bermann C. P., Hübner H., (2006), ‘‘Effect of Quartz particle size on the Strength of Triaxial Porcelain’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., 26, 3761 – 3768.

Cacciotti, I. Bianco, A. Lombardi, M. Montanaro, L. (2009), Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour, J Eur Ceram Soc, 2969-2978.

Capoğlu A., (2005), Elimination of discolouration in Reformulated Bone China Bodies, Journal of the European Ceramic Society 25, 3157-3164, 2005.

Carty, W. M., Senapati, U., (1998), Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behaviour, J. Am. Ceram. Soc., 81(1), 3-20.

Carty, W. M. (2003), Glass phase composition in porcelains and correlation with pyroplastik deformation, Ceramic Engineering And Science Proceedings, Whitewares and Materials, 24 - 108 - 132.

Champion, E., (2013), Sintering of calcium phosphate bioceramics, Acta Biomater, 9 5855-5875.

Çakır, A. F. (2004), Kemik porselen üretiminin incelenmesi, Sanatsal Çalışmalarda Uygulanabilirliğinin Araştırılması ve Estetik Niteliklerinin Değerlendirilmesi, Sanatta Yeterlilik, Hacettepe Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Ankara.

Çetin, M. F., Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Mazıdağı Fosfat Tesislerinin Genel Durumu ve Türkiye'nin Fosfat Talebi.

Das, S. K. ve Dana, K. (2003), Differences in densification behaviour of k- and na-feldspar-containing porcelain bodies, Thermochemica Acta, 406, 199 – 206.

Das, S. K., Dana, K., Snight, N. ve Sarkar, R. (2005), Shrinkage and strenght behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions, Applied Clay Science, 29, 137 – 143.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Dinsdale, A. (1990), 'The constitution of Bone China', Science of Ceramic C.3.
- Fagel, N. ve Boës, X., (2008), Clay-mineral record in lake baikal sediments: the holocene and late glacial transition, palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology, 259, 230–243.
- Fattah, W. I. A., Darwish S. ve Riad S., Structural, Thermal and Optical Characterization of Bone Chinas With Various Ca/P Ratios, Ceramica Actan. 4-5/98. 114.
- Franklin, C. E. L. ve Forrester, A. J., (1995), 'The development of Bone China 'Parts I and II Trans. Br. Ceramic Soc., 4, 74, 141-145.
- Fraser, H. (2010), Seramik hataları ve çözüm yöntemleri, Karakalem kitabevi Yayınları, İzmir.
- Gibson, I. R. Bonfield, W. (2002), Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite, J Biomed Mater Res, 59, 697-708.
- Gündoğmaz, G., Güler, H. (2008), 'Kolemanit ve dimonyum fosfatının farklı yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu ürünlerin yapılarının karakterizasyonu', BAÜ FBE Dergisi, Cilt:10, s 3-18.
- Güngör, F. (2012), 'Daha az enerji ile yumuşak porselen üretiminin incelenmesi', Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Güngör, F. (2013), Porselen ders notları.
- Hoppe, A. N. Guldal, S. Boccaccini, A. R. (2011), A review of the biological response to ionic dissolution products from bioactive glasses and glass-ceramics, Biomaterials, 32, 2757-2774.
- Işık, İ. (1996), Kil ve kil minerali tanımı: AIPEA ve CMS terminoloji komitelerinin ortak raporu (çeviri), Seramik Dünyası Dergisi, Temmuz –Ağustos, 15.
- Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C. ve Vilches, E. S. (2008), "Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particle in porcelain tile", Jour. Euro. Ceram. Soc., 28, 2629-2637.
- Kadioğlu, H. (2009), 'Sert ve yumuşak porselenlerde pişirim sıcaklıkları ve sürelerinin düşürülmesi', Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı.
- Kara, A. ve Stevens, R., (2002), Characterization of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure- Part I: XRD and SEM of Crystalline Phases, J. Eur. Ceram. Soc., 22 (5), 731-736.
- Karakaya Çelik, M., (2006), Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri.
- Karakaya Çelik. M., Karakaya, N., (2007), Sistematik mineraloji, 393.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Kibici, Y., (2002), Seramik hammaddeleri ve teknolojik özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları.

Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976), Introduction to Ceramics, New York.

Lafon, J. P. Champion, E. Bernache-Assollant, D. (2008), Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x(OH)_{2-x-2y}(CO_3)_y$ ceramics with controlled composition, J Eur Ceram Soc, 28, 139-147.

Lange, F. F. (1989), ‘‘Powder processing science and technology for increased reliability’’, Jour. Am. Ceram. Soc., 72, 3-15.

Leroy, N. Bres, E., (1994), ‘Structure and substitutions in fluorapatite’, European cells and materials, p 36-48.

Mackenzie, R. C. (1970), Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-like sheets, in Differential Thermal Analysis, C.I, (R. C. Mackenzie, ed.), Academic Press, London, 497-537.

Mazıdağı ve fosfat gerçeği raporu, (2006), Türk Müh. Ve Mimar Odaları Birliği, Şubat, Ankara.

Mostari, S., Zaman, T., Rahman, S. (2017), ‘Synthesis and Characterization of Bone & Teeth Ash and Analysis of Their Influence on the Properties of Bone China’, International Journal of Materials Science and Applications, 171-177.

Olhero, S. M., Ferreira J. M. F. (2004), ‘‘Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica based suspensions’’, Powder Tech., 139, 69-75.

Özbek, K., (2004), ‘Kemik porselen özelliklerine hidroksiapatit etkileri’, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı.

Özer, A. (2009), ‘Yumuşak porselen bünyede vollastonit kullanımının bünyeye etkisi’, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Ana Bilim Dalı.

Pabst, W., Kunes K., Havrda J., Grogorov E. (2000), ‘‘A note on particle size analyses of kaolens and clays’’, Jour. Euro. Ceram. Soc., 20, 1429-1437.

Paganelli, M. (2004), ‘‘The properties of ceramic material during the firing process’’, Ceramic World Review, 55.

Paganelli, M. (2002), Using the optical dilatometer to determine sintering behavior, Am Ceram Soc Bull, 81, 25-30.

Pang, Y.X. Bao, X. (2003), Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles, J Eur Ceram Soc, 23, 1697-1704.

Rado, P., (1981), Bone China, Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Rado, P., (1988), An Introduction to the Technology of Pottery, Pergamon Press, New York.
- Raynaud S., Champion, E. ve Assolant, D.B., Calcium Phosphate Apatites With Variable Ca/P Atomic Ratio II. Calcination and Sintering, *Biomaterials*, 23, 1073-1080, 2002. Reed, J. (1995), Principles of Ceramics Processing, U.S.A.
- Richerson, D.W, (1999), The magic of ceramics, Am. Ceram. Soc.
- Ruys, A. J. Wei, M. Sorrell, C. C. Dickson, M. R. Brandwood, A. Milthorpe, B. K. (1995), Sintering Effects on the Strength of Hydroxyapatite, *Biomaterials*, 16, 409-415
- Ryan, W. ve Radford C., (1997), Whitewares: production, testing and quality control, Optichrome Ltd.
- Sanchez, E.C., Torres E. M., Diaz C ve Saito F. (2004), ‘‘Effects of grinding of feldspar in the sintering using a planetary ball mill’’, *J. Mat Process Tech.*, 152, 284-290.
- Schuller, K. H., (1979), Porcelain, Ceramic Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg.
- Seyhan, İ., Berker, E., Kutay, A. (1972), ‘Mazıdağı fosfat havzasının bugünü ve yarını’, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Madencilik, 124-126, Temmuz.
- Singer, F., Singer, S.S. (1963), Industrial Ceramics, Chapman Hall.
- Sobczak-Kupiec, A. Wzorek, Z. (2012), The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite, *Ceram Int*, 38, 641-647.
- Suchanek, W., Yoshimura, M. (1998), Processing and properties of HA based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *J. Mater. Res.*, 13(1), 94-116.
- Thangamani, N., Chinnakali, K. ve Gnanam, F. D. (2002), The Effect of Powder Processing on Densification, Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite, *Ceramics International*, 28, 355-362.
- Tindall, D. L. (1979), Ceramics- Industrial Mineral Raw The Costumers View, *Industrial Minerals*, 137 (35).
- Tonsuaadu, K. Gross, K.A. Pluduma, L. Veiderma, M. (2012), A review on the thermal stability of calcium apatites, *J Therm Anal Calorim.* 110, 647-659.
- TS EN 10850, Porselen sofrası standartı, (2004).
- TS EN 1184, (2002), Gıda maddeleriyle temas eden malzemeler-seramik malzemelerin yarı şeffaflığı için deney yöntemleri.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tulyaganov, D. U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F., (2007), The influence of incorporation of zno-containing glazes on the properties of hard porcelains, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 1665–1670.

Uda, M., Kanno, H. ve Mukoyama, T. (1999), ‘‘Preliminary report on porcelain in Meissen (Germany) and Arita (Japan), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B’’, 150, 597-600.

Weyl, W. A. (1992a), ‘Phosphate in Ceramics 2. Role of Phosphorus in bone China ‘ , Journal of the American Ceramic Soc., 24 (8).

Weyl, W. A., (1992b), Phosphates in Ceramics 2.Role of Phosphorus in Bone China, Journal of the American Seramic Society, 24(8).

Wild A. L., Modern Techniques in The Bone China Industry. Trans. VII th International Ceram. Congress. London, P. 3, 1961.

Yanagida, H., Koumoto, K., Miyayama, M., Yamada, H., (1996), The chemistry ofceramics, Wiley-Interscience Publication.

Yeniyol, M. (2004), ‘Mineroloji’, s.243, İstanbul


Yeşilay, S., (2006), ‘Sentetik hidroksiapatitin kemik porseleni bünyesinde kullanımı’ Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı.

Zhang, Y., J. A., Benham, A. W., (2004), Influence of powder \ liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelain, The Journal of Prosthetic Dentistry, 91(2), 128-135.

Muralithran, G. ve Ramesh S. (2000), The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxyapatite, Ceramics International, 26, 221-230.

EKLER

Ek 1. TS 10850 Porselen Sofra Eşyaları Standardı (Kısaltılmıştır).

	TÜRK STANDARDI TURKISH STANDARD
	TS 10850 Nisan 2004
	ICS 81.060.20
<hr/>	
PORSELEN SOFRA EŞYALARI	
Porcelain tablewares	
<hr/>	
TÜRK STANDARDLARI ENSTİTÜSÜ Necatibey Caddesi No.112 Bakanlıklar/ANKARA	

TÜRK STANDARDLARININ TELİF HAKKI TSE'YE AITTİR. STANDARDIN BU NÜSHASININ KULLANIM IZINI TSE TARAFINDAN
PINAR ÇETİNKAYA'YA VERİLMİŞTİR. BASILMA TARİHİ: 20.12.2015
TSE'DEN İZİN ALINMADAN STANDARDIN BİR BÖLÜMÜ/TAMAMI İLTİBAS EDİLEMEZ, ÇOĞALTILAMAZ.

- Bugünkü teknik ve uygulamaya dayanılarak hazırlanmış olan bu standardın, zamanla ortaya çıkacak gelişme ve değişikliklere uydurulması mümkün olduğundan ilgililerin yayınları izlemelerini ve standardın uygulanmasında karşılaştıkları aksaklıkları Enstitümüze iletmelerini rica ederiz.
- Bu standardı oluşturan Hazırlık Grubu üyesi değerli uzmanların emeklerini; tasarılar üzerinde görüşlerini bildirmek suretiyle yardımcı olan bilim, kamu ve özel sektör kuruluşları ile kişilerin değerli katkılarını şükranla anarız.



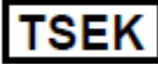
Kalite Sistem Belgesi

İmalât ve hizmet sektörlerinde faaliyet gösteren kuruluşların sistemlerini TS EN ISO 9000 Kalite Standardlarına uygun olarak kurmaları durumunda TSE tarafından verilen belgedir.



Türk Standardlarına Uygunluk Markası (TSE Markası)

TSE Markası, üzerine veya ambalajına konulduğu malların veya hizmetin ilgili Türk Standardına uygun olduğunu ve mamulle veya hizmetle ilgili bir problem ortaya çıktığında Türk Standardları Enstitüsü'nün garantisi altında olduğunu ifade eder.



Kalite Uygunluk Markası (TSEK Markası)

TSEK Markası, üzerine veya ambalajına konulduğu malların veya hizmetin henüz Türk Standardı olmadığından ilgili milletlerarası veya diğer ülkelerin standardlarına veya Enstitü tarafından kabul edilen teknik özelliklere uygun olduğunu ve mamulle veya hizmetle ilgili bir problem ortaya çıktığında Türk Standardları Enstitüsü'nün garantisi altında olduğunu ifade eder.

DİKKAT!

TS işareti ve yanında yer alan sayı tek başına iken (TS 4600 gibi), mamulün Türk Standardına uygun üretildiğine dair üreticinin beyanını ifade eder. Türk Standardları Enstitüsü tarafından herhangi bir garanti söz konusu değildir.

Standardlar ve standardizasyon konusunda daha geniş bilgi Enstitümüzden sağlanabilir.

TÜRK STANDARDLARININ YAYIN HAKLARI SAKLIDIR.

Atıf yapılan standartlar

References

TS EN 101/Nisan 1995	"Seramik karolar - Mohs yüzey sertliğinin çizerek tayini" <i>"Ceramic tiles - Determination of scratch hardness of surface according to Mohs"</i>
TS 545/Ekim 1967	"Ayarlı çözeltilerin hazırlanması" <i>"Preparation of standard solutions for volumetric analysis"</i>
TS 546/Ekim 1967	"Standard çözeltilerin hazırlanması" <i>"Preparation of standard solutions for volumetric analysis"</i>
TS EN 1184/Ocak 2002	"Gıda maddeleriyle temas eden malzemeler - Seramik malzemelerin yarı şeffaflığının tayini için deney yöntemleri" <i>"Materials and articles in contact with foodstuffs - Test methods for translucency of ceramic articles"</i>
TS EN 1217/Nisan 2001	"Gıdalarla temas eden malzemeler ve eşyalar - Seramik eşyaların su absorpsiyonu için deney metotları" <i>"Materials and articles in contact with foodstuffs - Test methods for water absorption of ceramic articles"</i>
TS EN 1388-1/Şubat 1999	"Gıdalarla temas eden madde ve mamuller - Silikat yüzeyler - Bölüm 1: Seramik kapardan açığa çıkan kurşun ve kadmiyum tayini" <i>"Materials and articles in contact with foodstuffs - Silicate surfaces - Part 1: Determination of the release of lead and cadmium from ceramic ware"</i>
TS EN 1900/Ocak 2002	"Gıda maddeleriyle temas eden malzemeler - Metalik olmayan sofrta takımı - Terimler ve tarifleri" <i>"Materials and articles in contact with foodstuffs - Non-metallic tableware - Terminology"</i>
TS 2104/Ekim 1975	"Belirteçler - Belirteç çözeltileri hazırlama yöntemleri" <i>"Indicators - Methods of preparation of indicator solutions"</i>
TS EN ISO 3696/Nisan 1996	"Su - Analitik laboratuvarında kullanılan - Özellikler ve deney metotları" <i>"Water for analytical laboratory use - Specification and test methods"</i>
TS 4422 ISO 6486-2/Nisan 2002	"Gıdalarla temas eden madde ve mamuller - Seramik kaplar, cam seramik kaplar ve cam yemek kapları - Açığa çıkan kurşun ve kadmiyum - Bölüm 2: Müsaade edilebilir sınır değerler" <i>"Ceramic ware, glass-ceramic ware and glass dinnerware in contact with food - Release of lead and cadmium - Part 2: Permissible limits"</i>
TS ISO 4533/Aralık 2002	"Camsı ve porselen emayeler - Tekstil mamullerini yıkamada kullanılan sıcak deterjan çözeltilerine dayanıklılık tayini" <i>"Vitreous and porcelain enamels - Determination of resistance to hot detergent solutions used for washing textiles"</i>
TS 5154/Nisan 1987	"Isıl çiftler (termokupllar) - Referans çizelgeler" <i>"Thermocouples - Reference tables"</i>

Porselen sofa eşyaları

0 Konu, tarif, kapsam

0.1 Konu

Bu standard, porselen sofa eşyalarının tarifine, sınıflandırma ve özelliklerine, numune alma, muayene ve deneyleri ile piyasaya arz şekline dairdir.

0.2 Tarifler

Bu standardın amacı bakımından aşağıda verilen terimler ve tarifler uygulanır.

0.2.1 Genel tarifler

0.2.1.1 Seramik

Killerin, diğer malzemelerin ve katkı maddelerinin uygun oranlarda karıştırılması, su ile hamur hâline getirilmesi, şekillendirilmesi ve pişirilmesiyle elde edilen yapı malzemesi.

Seramiğin camdan ve cam seramikten temel farkı, önce şekillendirilmesi ve daha sonra 1000°C'ü aşan sıcaklıklarda pişirilerek şeklinin kalıcı hâle getirilmesidir.

0.2.1.2 Porselen

Düşük su emme özelliğine ve camsı bir yapıya sahip, esasen beyaz renkli, gerektiğinde yapay olarak renklendirilen, sert seramik malzeme.

Porselen, imalatında kullanılan hammaddelerin kimyasal bileşimlerine, pişirme sıcaklıklarına, uygulanan sıra ve benzeri değişkenlere bağlı olarak sert porselen, yumuşak porselen, sirsiz porselen (paryan dahil) ve kemik porselen olarak adlandırılır.

0.2.1.3 Porselen sofa eşyaları

Porselenden mamul tencere, tabak, servis tabağı, kayık tabak, kâse, fincan, çorbalık, meyvelik, çaydanlık ve demlik gibi temel mamuller ile çerezlik, sosluk, şekerlik, tuzluk, biberlik, sütlük, yumurtalık, peçetelik, mumluk, küllük ve vazö gibi yardımcı mamullerden oluşan sofa eşyaları.

0.2.1.4 Bisküvi

İlk pişirimi yapılmış, sıranmamış seramik yarı mamul.

0.2.1.5 Yarı şeffaflık

Porselen malzemenin üzerine düşen ışığı kısmen geçirmesi.

0.2.1.6 Sır

Porselen malzemelerin yüzeyine uygulanan, genellikle kaolen, feldspat ve bazı mineral karışımlarından oluşan ve olgunlaşınca kadar fırında pişirilerek camsı özellik kazandırılan renksiz veya renkli ince tabaka.

0.2.1.7 Su absorpsiyonu

Porselen malzemenin birim kütle başına absorbe ettiği su miktarı.

0.2.1.8 Masse

Porselen malzemelerin esas yapısını meydana getiren, hammadde ve katkı maddelerinin belirli bir reçeteye göre karıştırılmasıyla elde edilen daha sonra bir veya daha fazla pişirilip, sır kaplanarak nihai mamullere dönüştürülen kütle.

0.2.1.9 Rölyef

Farklı bir görünüş sağlamak amacıyla, mamul gövdesi üzerinde, kalıplama sırasında oluşturulan özel girinti ve çıkıntılar.

0.2.1.10 Dekor

Farklı bir görünüş sağlamak amacıyla, sır altında, sır içinde veya sır üstünde genellikle boya, yıldız vb. ile oluşturulan geometrik çizgiler, desenler, gölgeli tonlar gibi tasarımlar.

0.2.2 Kusur tarifleri**0.2.2.1 Sır açığı**

Sırlanmış mamulün sır finnına yerleştirilmesi veya taşınması sırasında, yüzeydeki henüz pişirilmemiş sırda herhangi bir sebeple açılma sonucu nihaî mamulde meydana gelen kusur.

0.2.2.2 Pürüzlü kenar

Şekillendirilmiş mamulün kenarlarında meydana gelen pürüzlerin rötuş sırasında tamamen giderilememesi sonucu pişirme ve sırlama sonrası kalan sır altı pürüzlülüğü.

0.2.2.3 Beyaz çapak

Sır pişirimi yapılmış mamulün sırlı yüzeyinde ortaya çıkan ve genellikle masse parçacıkları, lifli malzemeler, ya da sır pişirimi yapılan plâkaların kaplandığı astarlı yüzeyden bulaşan, sıra yapılmış hâldeki beyaz renkli küçük parçacıklar.

0.2.2.4 Kaset çapağı

Sır fırınlarında mamullerin yerleştirildiği silisyum karbür ve benzeri malzemelerden yapılan kasetlerden kopan parçacıkların, mamullerin sır yüzeyine yapışmasıyla oluşturduğu siyah benekler.

0.2.2.5 Ölü benek

Sırlı yüzeyin altında,masse üzerinde bulunan ve pişirim öncesi göz ile fark edilemeyen benek.

0.2.2.6 Benek

Sırlı yüzeyde bulunan benek.

0.2.2.7 Düzlemden sapma

Mamulün alt veya üst yüzeyindeki herhangi bir kısmının farklı bir düzlemde yer alması.

0.2.2.8 Dairesellikten sapma

Demlik, çaydanlık ve fincan gruplarında ağız çapındaki farklılık.

0.2.2.9 Boyut toleransı

Tabak ve komposto grupları için üretici tarafından belirlenen boyutlardan sapmanın ölçüsü.

0.2.2.10 Hava gözeneği

Piştirilmesi sırasında masseden çıkan havanın sırlı açarak oluşturduğu iğne deliği şeklindeki boşluk.

0.2.2.11 Ayak kırığı

Mamullerin bırakıldığı yüzeyde sabit duması için yapılan ayaklarda gerek bisküvi pişirimi, gerekse sır pişirimi sırasında meydana gelen malzeme ayrılması.

0.2.2.12 Kalıp hatası

Mamulün şekillendirildiği kalıptan kaynaklanan ve mamullerin aynı yerinde rastlanan kusur.

0.2.2.13 Rötuş hatası

Şekillendirilmiş mamulün keskin kısımları ve kalıbın birleşme kısımlarından kaynaklanan çıkıntıların rötuş sırasında oluşan kusur.

0.2.2.14 Alçı izi

Alçı kalıbın içersindeki alçı tozlarının kalıp üzerinden mamule geçmesi ve pişirme sonrası mamul yüzeyinde yeşilimsi renk oluşturan kusur.

0.2.2.15 Kenar çatlağı

Mamullerin kenarında oluşan, çiplak gözle fark edilebilen kenarlara dik veya paralel çatlaklar.

0.2.2.16 Taban çatlağı

Mamullerin taban kısmında oluşan çatlaklar.

0.2.2.17 Kenar atığı

Sırlandıktan ve pişirildikten sonra mamulün kenarlarında veya keskin yüzeylerinde meydana gelen kırılma veya kopma.

0.2.2.18 Sırlı kenar atığı

Bisküvi pişirimi yapılmış olan mamulün kenarında veya keskin yüzeylerinde oluşan kırık veya kopma yerinin sırlanarak pişirilmiş hâli.

0.2.2.19 Ayak yapışığı

Genelde, sırlama sırasında sır ile kaplanmış olan ayak tabanının tam olarak silinememesinden kaynaklanan ve sırn pişirilmesi sırasında ayağın sırlı kalan tabanının, sinterleşme sonucunda üzerinde yer aldığı refrakter plâkaya yapışması.

0.2.2.20 Kulp kayması

Kulpların, kulp yerinden düşey ve/veya yatay yönde konum değişmesi.

0.2.2.21 Kulp çatlağı

Kulpların iç ve/veya dış kısımlarında meydana gelen çatlaklar.

0.2.2.22 Kusur boyutu

Sır veya masse üzerinde herhangi bir kusurun herhangi bir boyuttaki en büyük sayısal değeri.

0.2.3 Diğer terimler ve tarifleri

Bu standard metninde yer alan diğer terimler ve tarifleri TS EN 1900¹⁾'da verilmiştir.

0.3 Kapsam

Bu standard, porselen sofra eşyalarını kapsar.

Bu standard, porselen dışındaki taş kaplar (stoneware), toprak kaplar (earthenware), çömlek (pottery) vb. sofra eşyalarını kapsamaz.

Not - Bu standard metninde bundan sonra "porselen sofra eşyaları" terimi yerine "porselenler" terimi kullanılmıştır.

1 Sınıflandırma ve özellikler**1.1 Sınıflandırma****1.1.1 Sınıflar**

Porselenler, kusur durumlarına göre;

- Sınıf 1,
- Sınıf 2

olmak üzere iki sınıfa ayrılır.

1.1.2 Tipler

Porselenler, kullanım yerlerine göre;

- Tip 1: Evlerde kullanım amacıyla imal edilen,
- Tip 2: Otel, motel, lokanta, kafeterya, misafirhane, yurt gibi yerlerde kullanım amacıyla imal edilen

olmak üzere iki tipe ayrılır.

¹⁾ Bu standard metninde atıf yapılan standartların numaraları, yayım tarihleri, Türkçe ve İngilizce isimleri metnin başında verilmiştir.

1.2 Özellikler

1.2.1 Görünüş

Porselenlerin bütün parçaları birbirine uygun desen, renk ve dekorda olmalıdır.

Fincan, kâse vb. tabakla birlikte kullanılan mamuller, tabağının üzerinde sallanmasına sebep olmayacak şekilde tamamen oturmalıdır. Kulp, varsa, uygun şekilde yerleştirilmiş olmalıdır.

Kenar ve ağızların tasarımı, kullanım sırasında sıvılar kenarlardan aşağıya damlamayacak şekilde yapılmış olmalıdır.

Kapaklı mamullerde, kapak gövdeye tam olarak oturmalı, kullanım sırasında düşmemelidir.

Porselenlerin yüzeyleri düzgün ve pürüzsüz olmalı, çatlak, çukur, çıkıntı bulunmamalı ve renk farklılaşması olmamalıdır.

1.2.2 Sınıf özellikleri

Porselenler, gözle muayene edilerek ve Çizelge 1'de belirtilen kusurların boyutları ise uygun bir cihaz veya aletle ölçülerek sınıflara ayrılır.

Çizelge 1 - Porselenlerin özellikleri

Tabaklar, çukur kaplar vb. porselenler		
Hata cinsi	Sınıf 1	Sınıf 2
Beyaz çapak	Ön yüzeyde; sıra tamamen gömülmüş azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Arka yüzeyde; sıra tamamen gömülmüş, azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	Ön yüzeyde; sıra tamamen gömülmüş azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Arka yüzeyde; sıra tamamen gömülmüş azamî 1 mm boyutlarında en fazla 3 adet.
Sır açığı	Ön yüzeyde; herhangi bir sır açığı bulunmamalı. Arka yüzeyde azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	Ön yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Arka yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Pürüzlü kenar	Kenarda; 5 mm'ye kadar en fazla 1 adet.	Kenarda; 10 mm'ye kadar en fazla 1 adet.
Kaset çapağı	Ön yüzeyde; sıra gömülmüş azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Arka yüzeyde; sıra gömülmüş azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	Ön yüzeyde; sıra gömülmüş azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Arka yüzeyde; sıra gömülmüş azamî 1 mm boyutlarında en fazla 3 adet.
Ölü benek	Ön yüzeyde en fazla 5 adet Arka yüzeyde en fazla 8 adet	Ön yüzeyde en fazla 6 adet Arka yüzeyde en fazla 9 adet
Benek	Ön yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Arka yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	Ön yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Arka yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 3 adet.
Düzlemden sapma	Yanakta; azamî 1,5 mm. Tabanda; azamî 1,5 mm.	Yanakta; azamî 2 mm. Tabanda; azamî 2 mm.
Gönyeden ve dairesellikten sapma	Gözle görülmemelidir.	Gözle görülmemelidir.
Boyut toleransı	Çap > 27 cm: ± 2 mm. 22 cm ≤ Çap ≤ 27 cm: ± 1,5 mm. Çap < 22 cm: ± 1 mm.	Çap > 27 cm: ± 3 mm. 22 cm ≤ Çap ≤ 27 cm: ± 2 mm. Çap < 22 cm: ± 1,5 mm.
Hava gözenegi	Ön yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Arka yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	Ön yüzeyde azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Arka yüzeyde azamî 1 mm boyutlarında en fazla 3 adet.
Ayak kırığı	Azamî 2 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	Azamî 3 mm boyutlarında en fazla 1 adet.
Kalıp hatası	Ön yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Arka yüzeyde, azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	Ön yüzeyde azamî 2 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Arka yüzeyde azamî 2 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Rötuş hatası	Düz yüzeylerde bulunmamalı. Rölyefli yüzeylerde 50 cm mesafeden çıplak gözle bakıldığında fark edilmemeli.	Düz yüzeylerde 50 cm mesafeden bakıldığında çıplak gözle fark edilmemeli. Rölyefli yüzeylerde 50 cm mesafeden çıplak gözle bakıldığında fark edilmemeli.
Alçı izi	Ön yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Arka yüzeyde, azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	Ön yüzeyde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Arka yüzeyde, azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Kenar çatlağı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Taban çatlağı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Kenar atığı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Sırlı kenar atığı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Ayak yapışığı	Bulunmamalı	Bulunmamalı

Çizelge 1 - (Devam)

Fincanlar, kupalar vb. porselenler		
Hata cinsi	Sınıf 1	Sınıf 2
Sır açığı	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Pürüzlü kenar	Azamî 3 mm, en fazla 1adet.	Azamî 5 mm, en fazla 1adet.
Beyaz çapak	İç ve dış yüzeylerde; sıra tamamen gömülmüş, azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	İç ve dış yüzeylerde; sıra tamamen gömülmemiş, azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Kaset çapağı	İç ve dış yüzeylerde; sıra tamamen gömülmüş, azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Ölü benek	İç ve dış yüzeylerde; en fazla 4 adet. Tabanda; en fazla 5 adet.	İç ve dış yüzeylerde; en fazla 6 adet. Tabanda; en fazla 8 adet.
Benek	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Düzlemden sapma	Ağız ve tabanda azamî 1,5 mm.	Ağız ve tabanda azamî 2 mm.
Gönyeden ve dairesellikten sapma	Ağız çapının azamî % 2'si kadar.	Ağız çapının azamî % 3'ü kadar.
Hava gözeneği	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 3 adet.
Ayak kırığı	Azamî 1 mm boyutlarında 1 adet.	Azamî 3 mm boyutlarında 1 adet.
Rötuş	Düz yüzeylerde bulunmamalı. Rölyefli yüzeylerde 50 cm mesafeden çıplak gözle bakıldığında fark edilmemeli.	Düz yüzeylerde 50 cm mesafeden bakıldığında çıplak gözle fark edilmemeli. Rölyefli yüzeylerde 50 cm mesafeden çıplak gözle bakıldığında fark edilmemeli..
Ağız çatlağı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
İç taban çatlağı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Kenar atığı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Sırlı kenar atığı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Kulp kayması	Azamî 1 mm	Azamî 3 mm.
Kulp çatlağı	Bulunmamalı	Azamî 1 mm.
Sırsız yüzey	Ağızda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Kulp birleşme yerlerinde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	Ağızda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Kulp birleşme yerlerinde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Alçı izi	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Kalıp hatası	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet.

Çizelge 1 - (Devam)

Çorbalık, çaydanlık, şekerlik, sütlük vb. döküm yoluyla imal edilen porselenler		
Hata cinsi	Sınıf 1	Sınıf 2
Sır açığı	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 2 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Sırsız kenar	Azamî 10 mm, 1 adet.	Çevre uzunluğunun azamî 1/8'i, 1 adet.
Beyaz çapak	İç ve dış yüzeylerde; sıra tamamen gömülmüş, azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Tabanda; sıra tamamen gömülmüş, azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 3 adet.	İç ve dış yüzeylerde; sıra tamamen gömülmüş, azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Tabanda; sıra tamamen gömülmüş, azamî 1 mm boyutlarında en fazla 3 adet.
Kaset çapağı	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Tabanda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 3 adet.
Ölü benek	İç ve dış yüzeylerde; en fazla 6 adet. Tabanda; en fazla 9 adet.	İç ve dış yüzeylerde; en fazla 9 adet. Tabanda; en fazla 15 adet.
Benek	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 3 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 4 adet.
Gönyeden ve dairesellikten sapma	Gözle görülmemelidir.	Gözle görülmemelidir.
Hava gözenegi	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 3 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 4 adet.
Ayak kırığı	Azamî 1 mm boyutlarında, en fazla 2 adet.	Azamî 3 mm boyutlarında, en fazla 2 adet.
Kalıp hatası	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 2 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 2 adet.
Rotüş hatası	Düz yüzeylerde bulunmamalı. Rölyefli yüzeylerde 50 cm mesafeden çıplak gözle bakıldığında fark edilmemeli.	Düz yüzeylerde 50 cm mesafeden bakıldığında çıplak gözle fark edilmemeli. Rölyefli yüzeylerde 50 cm mesafeden çıplak gözle bakıldığında fark edilmemeli.
Alçı izi	İç ve dış yüzeylerde; azamî 0,5 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet.	İç ve dış yüzeylerde; azamî 1 mm boyutlarında en fazla 1 adet. Tabanda; azamî 2 mm boyutlarında en fazla 1 adet.
Ağız çatlağı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
İç çatlak	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Ağız atığı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Sırlı ağız atığı	Bulunmamalı	Bulunmamalı
Kulp çatlağı	Bulunmamalı	Azamî 1 mm

Çizelge 1'de belirtilen özelliklere uygun mamuller, tabanlarında, kolayca gözükecek ve silinmeyecek şekilde, mamulün sınıfını gösteren işaretler ile işaretlenmelidir.

Tip 2 porselenlerin Çizelge 1'de belirtilen özellikler dışındaki özellikleri imalatçıların beyanlarına bağlıdır. Bu özellikler müşterinin isteğine uygun olarak değiştirilebilir.

Not - Tip 2 porselenler, müşterinin talebine uygun boyut ve toleranslar ile desen, rölyef ve diğer şekli görünüşlerde imal edilebilir. Ayrıca, müşterinin talep etmesi hâlinde porselen üzerinde müşterinin logosu, markası vb. işaretler de yer alabilir.

1.2.3 Su absorpsiyonu

Porselenler, Madde 2.3.2'de belirtilen deneye tâbi tutulduğunda, su absorpsiyonu % 0,5'i aşmamalıdır.

1.2.4 Işık geçirgenliği

Numunelerin ışık geçirgenliği, TS EN 1184, Deney Metodu A'ya, anlaşmazlık hâlinde ise, referans metot olarak Deney Metodu B'ye göre deneye tâbi tutulduğunda, numuneden geçen ışık şiddetinin numune üzerine gelen ışık şiddetine oranı, 2 mm - 4 mm kalınlık için % 0,75'i geçmemelidir.

1.2.5 Termal şoka dayanıklılık

Porselenler, Madde 2.3.4'e göre termal şoka tâbi tutulduğunda, 150°C sıcaklığa dayanmalı, sırda çatlama ve kırılma olmamalıdır.

1.2.6 Çarpma ve parçacık kopma dayanıklılığı

Porselenler, Madde 2.3.5'e göre deneye tâbi tutulduğunda, çarpma ve parçacık kopma dayanıklılığı Çizelge 2'de belirtilen değerlere uygun olmalıdır.

Çizelge 2 – Porselenlerin çarpma ve parçacık kopma dayanıklılıkları

Porselen	Çarpma dayanıklılığı N.m	Parçacık kopma dayanıklılığı N.m
Tip 1		
Çorba servis tenceresi	0,15	-
Çay ve kahve fincanı	0,03	-
Fincan tabağı	0,07	0,12
Pasta tabağı	0,12	0,12
Servis tabağı	0,12	0,12
Yemek tabağı	0,12	0,12
Tip 2		
Çorba servis tenceresi	0,17	-
Çay ve kahve fincanı	0,07	-
Fincan tabağı	0,10	0,20
Pasta tabağı	0,15	0,20
Servis tabağı	0,15	0,20
Yemek tabağı	0,15	0,20

1.2.7 Deterjana dayanıklılık

Porselenler, Madde 2.3.6'ya göre deneye tâbi tutulduğunda, Tip 1 porselenlerde kütle kaybı en fazla 5 mg, Tip 2 porselenlerde kütle kaybı en fazla 15 mg olmalıdır.

1.2.8 Yüzey sertliği

Porselenler, Madde 2.3.7'ye göre deneye tâbi tutulduğunda, 5,5 Mohs skalasına sahip mineral tarafından çizilmeyecek sertlikte olmalıdır.

1.2.9 Otoklavda çatlama dayanıklılık

Madde 2.3.8'e göre deneye tâbi tutulduğunda, sır ve renginde değişiklik olmamalı ve çatlama olmamalıdır.

1.2.10 Düzlemden sapma

Porselenlerin alt ve üst yüzeylerinde düzlemden sapması, Madde 2.2.3'e göre ölçüldüğünde, Çizelge 1'de belirtilen değerlere uygun olmalıdır.

1.2.11 Gönyeden ve dairesellikten sapma

Fincan, kupa vb. dairesel porselenler hariç, porselenlerde, gözle görülebilir bir gönyeden ve dairesellikten sapma olmamalıdır. Fincan, kupa vb. dairesel porselenlerde ise, ağız çapları, Madde 2.2.4'e göre ölçüldüğünde, Çizelge 1'de belirtilen değerlere uygun olmalıdır.

1.2.12 Açığa çıkan kurşun ve kadmiyum

Porselenler, Madde 2.3.9'a göre deneye tâbi tutulduğunda, açığa çıkan kurşun ve kadmiyum miktarları TS 4422 ISO 6486-2'de belirtilen değerleri geçmemelidir.

1.2.13 Mikro dalga fırın şartlarına dayanıklılık

Porselenler, Madde 2.3.10'a göre deneye tâbi tutulduğunda, çatlama ve kırılma olmamalıdır .Bu özellik, plâtin ve altın yaldızla kaplı mamullerde aranmaz.

1.3 Boyut ve toleranslar

İmalâtçılar porselenleri istediği boyutlarda imal edebilir. Porselenlerin boyut toleransları ise Çizelge 1'e uygun olmalıdır..

1.4 Özellik, muayene ve deney madde numaraları

Bu standard metninde yer alan özellik, muayene ve deney madde numaraları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3 - Özellik muayene ve deney madde numaraları

Özellik	Özellik madde no	Muayene ve deney madde no
Piyasaya arz	3	2.2.1
Görünüş	1.2.1	2.2.2
Düzlemden sapma	1.2.10	2.2.3
Gönyeden ve dairesellikten sapma	1.2.11	2.2.4
Sınıf özellikleri	1.2.2	2.2; 2.3
Su absorpsiyonu	1.2.3	2.3.2
Işık geçirgenliği	1.2.4	2.3.3
Termal şoka dayanıklılık	1.2.5	2.3.4
Çarpma ve parçacık kopma dayanıklılığı	1.2.6	2.3.5
Deterjana dayanıklılık	1.2.7	2.3.6
Yüzey sertliği	1.2.8	2.3.7
Otoklavda çatlamaya dayanıklılık	1.2.9	2.3.8
Açığa çıkan kurşun ve kadmiyum	1.2.12	2.3.9
Mikro dalgaya dayanıklılık	1.2.13	2.3.10

Ek 2. ASTM C 242 Standardı (Kısaltılmıştır)



ASTM
(American Society for Testing and Materials)



ASTM
(American Society for Testing and Materials)

ASTM International, 1898 yılında kurulmuş, 100'den fazla farklı ülkeden 30,000'den fazla üyeye sahip standart geliştiren kuruluştur.

ASTM; materyaller, ürünler, sistemler ve hizmetler için standartlar geliştirir ve yayınlar.





ASTM'nin 100'ün üzerinde ülkeden üreticileri, kullanıcıları, tüketicileri, hükümeti ve akademiyi temsil eden 30000'den fazla üyesi üretim, yönetim, tedarik, kodlar ve düzenlemelere temel oluşturacak teknik dokümanlar geliştirir.



İçerik

- ASTM Standards Engineering and Digital Library (SEDL)
- IHS Standards Expert - ASTM Standards





ASTM Standards Engineering and Digital Library - Konular

- Demir çelik ürünleri
- Demir içermeyen metal
- Metal test metotları ve analitik işlemleri
- İnşaat
- Petrol ürünleri, yağlar ve fosil yakıtları
- Boya, sıva ve aromatikler
- Tekstil
- Plastik
- Lastik
- Elektrik ve elektronik yalıtımı
- Su ve çevre teknolojisi
- Nükleer enerji, güneş enerjisi ve jeotermal enerji
- Medikal cihazlar ve servisler
- Genel metotlar ve uygulama
- Genel ürünler, kimyasal teferruat ve son kullanıcı ürünleri



ASTM Standartları

- Ar-Ge ve Tasarım süreçlerinde otoritelerce kabul edilmiş,
- Proje ve üretim aşamasında talebe yönelik kabul görmüş standartlardır,
- Ürün veya hizmet alım şartnamelerinde refere edilmiş standartlara sizleri eriştirir,
- Patent geliştirme ve fikri mülkiyet ile ilgili hukuki süreçler için referans kaynağıdır.





ASTM Standards

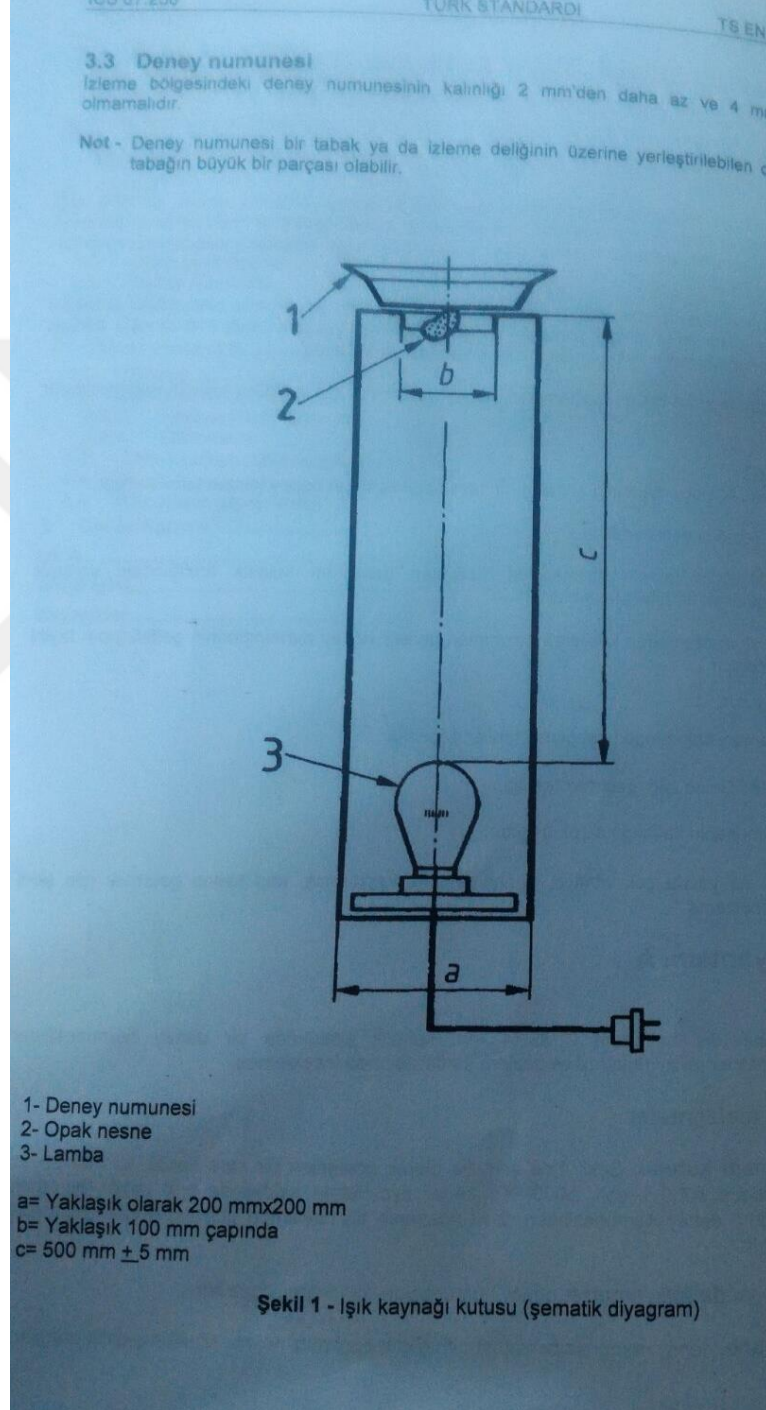
- Metaller,
- İnşaat,
- Boyalar,
- Petrol ürünleri,
- Plastikler,
- Tekstil, lastik ve elektrik yalıtım malzemeleri,
- Genel test metotları ve çeşitli konular.

> 66.000 standards

[IHS Standards Expert](#)



**Ek 3. TS EN 1184, Gıda Maddeleriyle Temas Eden Malzemeler-Seramik Malzemele
Yarı Şeffaflığı İçin Deney Yöntemleri**



Giriş

Bu standard, seramik malzemelerin şeffaflığının tayini için iki deney yöntemi kapsar. Şeffaflık ışığı geçirme özelliğidir ve porcelen sofra takımlarının önemli bir estetik özelliğidir. Yarı şeffaflık, porcelen sofra takımlarını seramik sofra takımlarının diğer çeşitlerinden ayırt etmede kullanılan özelliklerden biridir.

Her iki deney yöntemi de uygulanabilir fakat yöntem A, "porcelen adı altında birleştirilen, ürünlerin görünüm sınıflandırması adı "Vitrifiye porcelen" veya "Yarı-vitrifiye porcelen" adı 679/72 nolu Avrupa Birliği Regülasyonuna dayanır ve bu tür sınıflandırma amacıyla kullanılır.

Bir çok ticari seramik sofra takımı malzemeleri, deney yöntemi A için belirtilen kalınlık aralığında yer alır.

1 Kapsam

Bu standard, seramik malzemelerinin şeffaflığının tespit edilmesi için deney yöntemlerini kapsar.

Burada 2 deney yöntemi açıklanmaktadır.

- Deney A, şeffaflığın tahmin edilmesinde kullanılan belirlenen kalınlık aralığındaki seramik malzemelere uygulanan bir nitel yöntemdir.

- Deney B seramik malzemeden kesilerek hazırlanan gerekli deney numunelerinin şeffaflığının tayini için, nicel bir yöntemdir.

2 Tarifler

Bu standardın amacı bakımından aşağıdaki tarifler geçerlidir.

2.1 Şeffaflık: Gelen ışığı geçirme özelliği.

Not - Şeffaflık numunenin kalınlığına çok bağlıdır.

2.2 Malzeme: Az ya da çok vitrifiye, genellikle sırta kaplanmış, kap haline getirmek için şekil verilmiş seramik malzeme.

3 Deney yöntemi A

3.1 Prensip

Bir opak nesnenin dış hatlarının 2 ilâ 4 mm kalınlık aralığında bir deney numunesinden görünebilirliğinin belirlenen aydınlatma ve göziem şartları altında incelenmesi.

3.2 Cihaz ve malzemeler

3.2.1 Işık kaynağı kutusu, Şekil 1'de şematik olarak gösterilen bir kare kesitli, içi mat beyaza boyanmış, bir ucunda 4000 lx'den, 5000 lx'e kadar aydınlatma şiddetinde ışık yayan bir lamba yerleştirilir. Lambanın deney numunesinden opak nesnenin dış hatlarının görünebilirliğini sağlayacak şekilde bir delik açılır.

3.2.2 Kumpas ya da mikrometre, deney numunesinin kalınlığını ölçebilen.

3.2.3 Opak nesne, deney numunesine yapıştırılmış ışık geçirmez nesne, örneğin plastik parçası.

3.4 İşlem

İzleme bölgesinde deney numunesinin arkasındaki alana yaklaşık 1 cm²'lik opak nesne tutturulur (Madde 3.3) ve deney numunesi ışık kaynağı kutusunun (Madde 3.2.1) izleme deliğinin üzerine yerleştirilir.

Opak nesnenin dış hatlarının görülebilir olup olmadığı kaydedilir.

3.5 Sonuçların gösterilmesi

Eğer opak nesnenin dış hatları görülebilir ise, seramik malzeme yanı şeffaf olarak rapor edilir.

Eğer opak nesnenin dış hatları gözlenemiyorsa, seramik malzeme yanı şeffaf kabul edilemez.

4 Deney yöntemi B

4.1 Prensip

Bir seramik malzemesinden geçen ışığın şiddetinin onun üzerine düşen ışığın şiddetine oranı olarak değerlendirilir ve 2 mm kalınlıktaki bir deney numunesi için % olarak kabul edilir.

4.2 Cihaz ve malzemeler

4.2.1 Fotometre, yaklaşık 3400 K'lik renk sıcaklığında beyaz ışık yayabilen bir ışık kaynağına sahip olan.

Not - Fotometre deney numunesinin yüzeyine dik paralel ışın demeti düşürmeyi sağlamalıdır ve bütün geçen ışığı toplamalıdır; toplama özelliğinin sağlanabilmesi için bir entegrasyon küresinin yer aldığı bir cihazın kullanımı tavsiye edilir.

4.2.2 Tek düze referans numuneler, fotometrenin kalibrasyonu için, şeffaflığı % 0'la % 10 arasında olan.

Not - Bunlar dağıtıcı standartlarla veya bunların olmadığı durumlarda nötral yoğunluk filtreleriyle kalibre edilebilir.

4.2.3 Hassas yüzey taşlama

4.2.4 Mikrometre

4.3 Deney numunesinin hazırlanması

Bir seramik malzemeden fotometrenin numune tutucusunun büyüklüğüne karşılık gelen bir disk kesilir. 2,00 mm \pm 0,01 mm kalınlığında paralel sırsız yüzeyli bir deney numunesi elde etmek için her iki yüzey üzerinde sızlar taşlanarak uzaklaştırılır.

4.4 İşlem

Fotometre (Madde 4.2.1), tek düze referans numuneleri (Madde 4.2.2) kullanılarak kalibre edilir (Madde 4.2.2).

Deney numunesinin ışık geçirmezliği tayin edilir.

4.5 Sonuçların gösterilmesi

Deney numunesinin şeffaflığı 2 mm kalınlıkta geçen ışığın yüzdesi olarak ifade edilir.

Ek 4. Mardin İli Maden ve Enerji Kaynakları

(http://www.mta.gov.tr/sayfalar/maden_potansiyel_2010/Mardin_Madenler.pdf'ten değiştirilerek alınmıştır)

MARDİN İLİ MADEN VE ENERJİ KAYNAKLARI

Mardin ili maden çeşitliliği ve potansiyeli bakımından fakir illerimizdendir. İle özellikle endüstriyel hammadde kaynakları yer almaktadır. Bunlardan en önemlileri başta fosfat olmak üzere çimento hammaddeleri, mermer ve kuvars kumu olarak sayılabilir.

Ülkemizde 1961 yılında hızlanan fosfat aramaları MTA tarafından yürütölmüş olup, bu çalışmalarda Güneydoğu Anadolu Bölgesinde bulunan fosfat yataklarımız ortaya çıkarılmıştır. Bu yataklardan en önemlisi Mazıdağı fosfat yataklarıdır. Mazıdağı bölgesinde Taşıt, Kasrık, Şemikan ve Akras fosfat yatakları olmak üzere 4 önemli yatak tespit edilmiştir. Bunlardan Taşıt fosfat yatağında % 8-15 P₂O₅ içeren düşük tenörlü kil-karbonat ganglı 260 milyon ton potansiyel rezerv tespit edilmiştir. Bu yatakların üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle ekonomik görülmemektedir. Genel Müdürlüğümüz tarafından detay etütleri yapılan Mazıdağı-Kasrık-Şemikan Fosfat Yatakları'nda açık ve kapalı işletmeye uygun 75,5 milyon ton % 15-21 P₂O₅ içerikli işletilebilir sedimanter tip fosfat rezervi vardır. 1993 yılına kadar işletilen yatakta 68,2 milyon ton fosfat rezervi kalmıştır. Akras fosfatları ise glokoni tip olup % 8-15 P₂O₅ içermektedir. Demir ve alüminyum oksitlerce zengin 2,5-3 milyon ton fosfat potansiyeli bulunmaktadır. Zenginleştirmeye uygun olmayan bu fosfatlar asidik karakterli topraklarda öğütölerek doğrudan kullanılabilir. Ancak örtü kalınlığının fazla olması nedeniyle ekonomik değildir. Ülkemizde fosfat üreticisi tek kuruluş Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'dür. Mazıdağ bölgesindeki düşük tenörlü (% 15-21 P₂O₅) fosfatları değerlendirmek üzere 125.000 ton/yıl kapasiteli fosfat konsantre tesisi kurmuştur. Bu tesiste killi, silisli, oolitik, tip ham fosfatlar % 30'a kadar zenginleştirilmiştir. Ancak rezervin % 70-80 ini oluşturan karbonatlı fosfatlar bu tesiste mevcut teknoloji ile zenginleştirilememektedir. Bu tesis üretim maliyetlerinin yüksekliği nedeniyle 1993 yılında faaliyetlerini durdurmuş olup özelleştirme kapsamındadır.

Güneydoğu Anadolu Bölgesi jeolojik özellikleri nedeniyle endüstriyel hammadde oluşumları için uygun ortamlar içermektedir. Bu nedenle Genel Müdürlüğümüz son yıllarda bu bölgede endüstriyel hammadde aramalarına yönelik projeler yürütmüştür. Bu çalışmalar kapsamında Merkez ve Derik ilçelerinde iyi kalitede kaplama ve döşeme taşı için uygun nitelikte mermer olarak kullanılabilir özellikte kireçtaşı ve kumtaşı oluşumları tespit edilmiştir. Bunlardan Merkez-Yalınköyü sahasında mermer olarak kullanılabilir

kireçtaşlarının görünür rezervi 47.317.737 ton, Derik-Çat-Telbesni sahasındaki mermer olarak kullanılabilir kumtaşlarının görünür rezervi ise 221.025.600 tondur. Ayrıca, Kızıltepe-Çimenli sahasında da %80.10-97.2 SiO₂, %0.45-1.60 Fe₂O₃ ve %0.8-5.90 Al₂O₃ tenörlü kuvars kumu tespit edilmiş olup, sanayinin bir çok sektöründe (gaz beton, döküm kumu v.d.) zenginleştirme yapmadan bu hali ile kullanılabilirliği belirlenmiştir.

Dargeçit ilçesi, Germav (İlisu) sahasında 63.5°C sıcaklık ve 1.5 lt/sn debisi olan jeotermal kaynak yer almaktadır. Kaynağın 0.18 MW termal güce sahip olduğu tespit edilmiştir. Jeotermal alanın yeterli potansiyeli bulunmamasıyla birlikte alanda bulunan sıcak su kaynağının kaptajı yapılarak kaplıca amaçlı kullanılmaktadır.

FOSFAT

Mazıdağı Bölgesi: Genel Müdürlüğümüz tarafından % 8-15 P₂O₅ içeren düşük tenörlü kil- karbonat gangli 260 milyon ton potansiyel rezervli Taşit fosfat yatakları bulunmuştur. Bu yatakların üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle ekonomik görülmemektedir. MTA tarafından detay etütleri yapılan Mazıdağı-Kasrık-Şemikan fosfat yataklarında açık ve kapalı işletmeye uygun 75,5 milyon ton % 15-21 P₂O₅ içerikli işletilebilir sedimanter tip fosfat rezervi vardır. 1993 yılına kadar işletilen yatakta 68,2 milyon ton fosfat rezervi kalmıştır. Akras fosfatları glokoni tip olup % 8-15 P₂O₅ içermektedir. Demir ve alüminyum oksitlerce zengin 2,5-3 milyon ton fosfat potansiyeli bulunmaktadır. Zenginleştirmeye uygun olmayan bu fosfatlar asidik karakterli topraklarda öğütülerek doğrudan kullanılabilir. Ancak örtü kalınlığının fazla olması nedeniyle ekonomik değildir.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BİÇİCİ ÇETİNKAYA, Pınar
Doğum tarihi ve yeri : 01/01/1983, Malatya
e-mail : pinarbicici@hotmail.com

Eğitim

Derece

Eğitim Birimi

Mezuniyet Tarihi

Doktora	Kütahya Dumlupınar Ün., Malz. Bilim. ve Müh. A.B.D.	2019
Yüksek lisans	Anadolu Üniversitesi, Seramik Müh. A.B.D.	2011
Lisans	Kütahya Dumlupınar Ün., Seramik Müh. Blm.	2005
Lise	Malatya Turgut Özal Anadolu Lisesi	2000

İş Denevimi

Yıl

2006-....

Yer

İnönü Ün. Güzel San. ve Tas. Fak.
Seramik Blm.

Görev

Öğretim Görevlisi

Yabancı Dil

İngilizce