

46859

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KEMİKTEN MÜHENDİSLİK
MALZEMESİ ÜRETİMİNİN
ARAŞTIRILMASI

Met.Müh. Enver Bülent YALÇIN

F.B.E. Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalında
hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Ahmet EKERİM

İSTANBUL, 1995

C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
T.C. MANTASYON MERKEZİ

<u>İÇİNDEKİLER</u>	<u>SAYFA NO</u>
<u>İÇİNDEKİLER</u>	III
TABLO LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ	VI
TEŞEKKÜR	VII
ÖZET	VIII
ABSTRACT	IX
1.0. GİRİŞ	1
2.0. HAM KEMİĞİN ÖZELLİKLERİ	1
2.1. Fiziksel Özellikler	1
2.2. Minerolojik ve Kimyasal Yapı	2
2.3. Kemığın Endüstrideki Yeri	3
3.0. PORSELENİN ÖZELLİKLERİ	3
3.1. Porselenin Doğuşu ve Gelişimi	4
3.2. Özellikleri	4
3.2.1. Termal Genleşme ve Termal Şok Mukavemeti	6
3.3. Porselenin Özelliklerine Etki Eden Faktörler	7
3.4. Porselenin Mikroyapısı	8
4.0. KEMİK PORSELEN	11
4.1. Kemik Porselen Hammaddeleri	11
4.1.1. Kalsine Kemik Külü	11
4.1.1.1. Ön İşlemler	12
4.1.1.2. Kalsinasyon	13
4.1.1.3. Öğütme	16
4.1.1.4. Yaşlandırma	16
4.1.1.5. Kurutma	17
4.1.1.6. Kemik Külü Yerine Kullanılabilen Hammadde ve Etkileri	17
4.1.1.7. Sabunlaştırma	18
4.1.2. 'Cornish Taşı' (Pegmatit)	19
4.1.3. Kaolen	20
4.1.3.1. Kaolenin Başlıca Özellikleri	21
4.2. Kemik Porselen Üretimi	22
4.2.1. Hamur Hazırlama	23
4.2.2. Şekillendirme	25
4.2.2.1. Dökümle Şekillendirme	25

4.2.2.1.1.	Döküm Çamurunun Hazırlanması	26
4.2.3.	İyi Bir Döküm İçin Gereken Kurallar	26
4.2.4.	Alçı Kalıp Hazırlanması	27
4.2.5.	Model İmalatı	29
4.2.6.	Döküm İşlemi	29
4.2.7.	Rütüş ve Kurutma	29
4.2.8.	Piştirme İşlemi	30
4.2.8.1.	Piştirme İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar	31
4.3.	Kemik Porselenin Kimyasal ve Mikroyapısı	33
4.4.	Kemik Porselenin Başlıca Özellikleri	35
4.5.	Bileşim Değişikliklerinin Etkisi	39
5.0.	DİŞ PORSELENLERİ	41
6.0.	HAYVANSAL BAĞLAYICILAR	44
6.1.	Kemik Tutkalı	44
6.1.1.	Kemik Tutkalının Üretimi	45
6.1.2.	Tutkalın Yapısı	45
6.1.3.	Tutkalın Özellikleri	46
6.2.	Tutkal Bağlayıcı Kağıt Bantlar	47
6.3.	Tutkal Çözeltilerinin Hazırlanışı	50
6.4.	Tutkalın Sınıflandırılması ve Testleri	51
6.5.	Bazı Uygulamalar	52
7.0.	JELATİN	55
7.1.	Jelatinin Üretim Teknolojisi	56
7.1.1.	Hammaddelerin Hazırlanması	56
7.1.2.	Jelatinli Çözeltinin Üretimi	58
7.1.3.	Jelatine Geçmek İçin Son İşlemler	59
7.2.	Jelatinin Bileşimi ve Özellikleri	60
8.0.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	62
8.1.	Basınçlı Kapta Çözücü Miktarının Hesaplanması	62
9.0.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
10.0.	KAYNAKLAR	68
ÖZGEÇMİŞ		

TABLO LİSTESİ**SAYFA NO**

Tablo 2.1. Hayvan kemiğinin içeriği	2
Tablo 3.1. Yumuşak porselen bünyeleri	5
Tablo 3.2. Bir porselen bünyesinde x-ışını analizi sonuçları	9
Tablo 4.1. Farklı türde kemik için kimyasal analizler	12
Tablo 4.2. 'Cornish Taşları'nın kimyasal analizleri	19
Tablo 4.3. Kaolenin minerolojik ve kimyasal yapısı	21
Tablo 4.4. Kemik porselen ve bazı seramik ürünlerin ideal tane boyutlarının karşılaştırılması	22
Tablo 4.5. Kemik porselen hammadde oranları	26
Tablo 4.6. Düşük ve yüksek basınçlarda sıkıştırılan porselenlerin gözeneklilikleri	33
Tablo 4.7. Pişirme işlemi sonunda 'Kemik Porselen' ideal kompozisyonu	35
Tablo 4.8. 'Kemik Porselen ve pişmiş toprak ürünlerinin termal genleşme katsayıları	37
Tablo 4.9. Bazı porselen türleri için termal genleşme katsayıları	37
Tablo 4.10. Pişmiş toprak ürünleri ve 'Kemik Porselen' bileşimlerinin yansıtma indeksleri	38
Tablo 5.1. 'Diş Porseleninde kullanılan tipik camlar	42
Tablo 5.2. Bazı Firmalara Göre Diş Hekimliğinde Kullanılan Porselenlerin Kompozisyonları	43
Tablo 6.1. Ortamın bağıl nemi ile kağıdın gözenekliliği arasındaki ilişki	53
Tablo 7.1. Çeşitli besin maddelerinin amino asit ve protein miktarları	60

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 3.1. Çekme Mukavemetine Cam Faz İçeriğinin Etkisi	10
Şekil 4.1. Temizleme İşleminde Sıcaklık-Zaman Değişimi	13
Şekil 4.2. Kemiğin Gravimetrik Termal Analiz Eğrisi	14
Şekil 4.3. Kalsinasyon Sıcaklığına Bağlı Olarak Kemiğin Kristal Boyutundaki Değişim	15
Şekil 4.4. Kemik Porselene Uygulanabilecek Hamur Hazırlama Aşamaları	24
Şekil 4.5. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ Denge Diyagramı	33
Şekil 4.6. Kyschkewitch Eğrisi	36
Şekil 5.1. Feldspat-Kuvars Denge Diyagramı	42
Şekil 8.1. Kemikleri Temizlemek İçin İmal Ettiğimiz Sızdırmaz Kap	64

TEŞEKKÜR

Dünya'da kemiklerle ilgili çalışmaların devam ettiği bir dönemde bana bu tezi vererek Türkiye'de de aynı anda çalışmaların başlamasına katkıda bulunan ve her türlü bilgi ve fikirleri ile çalışmalarımı destekleyen hocam Sayın Yrd.Doç.Dr. Ahmet Ekerim'e şükranlarımı sunarım.

Literatür temininde yardımcı olan TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü görevlilerine, deneysel çalışmalarımda bana yardımcı olan arkadaşım Met.Müh. Fatih Angigün'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tezimin yazılmasında, çalışmalarına katkıda bulunan arkadaşım Bil.Müh.Nevzat Işık'a teşekkür ederim.

Eğitimim sırasında beni maddi ve manevi olarak destekleyen aileme de teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Enver Bülent YALÇIN

1995

ÖZET

Kemik bir biyo-seramik malzeme olarak seramik grubu içerisinde önemli bir yere sahiptir. Kemik hidroksi apatit ve kalsiyum karbonat içerir. Eğer hidroksi apatit ve kalsiyum karbonatın özelliklerini iyice gözden geçirirsek, geleneksel hammaddelerin dışında yeni bir seramik hammaddesi elde edebileceğimizi anlarız. Bir mühendislik malzemesi olarak kullanılabilecek olan kemik porselenin ana hammaddesi kemiklerden elde edilen kalsine kemik külüdür. Endüstriyel üretimde kemikler katı atıklardan elde edilir.

Kemik yapısında bulunan hidroksi apatit, kalsiyum oksit, fosfor pentoksit, potasyum oksit; eğer bazı işlemlerden geçirilirse kemik porselen hammaddesi olarak kullanılabilir. Kemikleri 'Kemik Porselen'de kullanabilmemiz için gerekli yapıyı, sıcaklık, kimyasal maddeler ve fiziksel şartlar yönünden belirledik. Bu işlemlerden sonra deneysel yollarla kurutma ve öğütme şartlarını da belirledik.

Sonuç olarak, kemik külü, kaolen ve kil karışımı ile 'Kemik Porselen' üretim koşullarını bulduk. Sıcaklık, kurutma ve öğütme şartlarını ise deneysel yollarla bulduk. Çevre kirliliğine etkisi en az ve şeffaf bir malzeme üretimi için gerekli optimum koşulları belirledik.

Ayrıca 'Kemik Porselen' üretimi süresince elde ettiğimiz artıkların, 'Jelatin' ve 'Tutkal' hammaddesi olarak , kemik yağının da sabun üretiminde kullanılabileceğini belirledik.

Bir katı atık olan kemiğin tamamı değerlendirilmiş ve yararlı bir mühendislik malzemesi olan 'Kemik Porselen'e dönüştürülmüştür.

ABSTRACT

Bone has an important location in ceramics as a bio-ceramic material. Bone includes hidroxyapatite and calcium carbonate. If we search throughly the properties of hidroxyapatite and calcium carbonate we understand that we can produce a new raw material for ceramics except from traditional raw materials. Calsined bone ash obtained from bones, is the main raw material for bone porcelain (bone china) which can be used as an engineering material. Bone is obtained from solid wastes and used in industrial producement.

The components in bone structure as hydroxiapatite, calcium oxide, phosphorus penta oxide, potasium oxide can be used as a raw material for Bone Porcelain if they are passed from some processes. The structure that will make bones usable in Bone Porcelain are shown as temperature, chemical materials and physical conditions. After this processes the conditions that we will dry and grind the bones are determined by the help of experimantal works.

As a result, we found the conditions of producing Bone Porcelain by the mixture of Bone Ash, Kaolen and China Clay. Temperature, drying and grinding conditions are found by experimental ways. The optimum conditions are determined for minimum environment pollution and producing maximum translucenced material.

Also we determined that we can use the wastes when we obtained during the process of producing Bone Porcelain as Gelatin and Glue raw material, and the waste bone fats are used in soap producing.

So all of the solid waste 'bone' is appreciated and transformed to a useful enginering material as porcelain.

1.0. GİRİŞ

Katı atıklardan geri kazanılan veya doğrudan doğruya katı atık içine girmeden elde edilen kemikler; esasında yaşayan dokulardır. Mühendislik malzemeleri açısından önemli olan organik maddeler, anorganik maddeler ve su kemik hücreleri arasında bulunur. Taze bir kemik % 30 oranında organik madde içerir. Bu organik maddeler kollojen fibril demetleri ve yapışkan madde olup mukopolisakkarid ile proteinden oluşmuştur (Kayalı, 1989)

Ağırlıkça % 56 anorganik madde içeren kemik; % 85 trikalsiyum fosfat ($\text{Ca}[\text{PO}_4]_2$), % 10 kalsiyum-karbonat (CaCO_3), % 90. kalsiyum klorür (CaCl_2) ve % 0.2 kalsiyum florür (CaF_2), % 95.5 kimyasal tuz, % 1.5 magnezyum fosfat (MgPO_4) ve % 2 alkali tuz içerir. Kemikteki su oranı ise % 17 kadardır.

Kemik porselen yapımında kullanılan ve kemik külü olarak adlandırılan 10 mikrondan daha küçük tane boyutuna sahip (Singer, 1963) $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, CaHPO_4 ve $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ bileşenleri kemikten elde edilerek çevre kirliliğinin azaltılması ve gelişen teknolojinin ihtiyacının hem mukavemet gibi özellikleri iyi malzeme yanında dekoratif açıdan da olumlu yapıda bir malzemenin üretilmesi amaçlanmıştır.

2.0. HAM KEMİĞİN ÖZELLİKLERİ

Tanım:

Kemik, insanların ve omurgalı hayvanların bedenindeki sert ve dayanıklı organların genel adıdır. Kemikler organizmanın mineral yapılarının temelini oluşturur.

2.1. Fiziksel Özellikler

Kemik, yaşayan bir dokudur. Taze bir kemiğin kesitinde farklı

bölümleri ayırt edebiliriz. Kemiğin yüzeyinde kemik zarı yani periost ve eklem kıkırdağı, daha sonra tıkız kemik dokusu ve süngersi kemik dokusu, en sonunda da kemiğin iliği bulunur.

Kemik zarı kemiğin bütününe saran lifsel bir yapıdadır. Ortalama kalınlığı 2 mm. kadardır.

Kıkırdak, sedef beyazı renginde, esnek dirençli bir dokudur.

Tıkız kemik dokusu ise hemen kemik zarının altında oldukça sağlam bir kılıftır.

2.2. Minerolojik ve Kimyasal Yapı

Ham kemik hidroksiapatitten oluşmuştur. Hidroksiapatit ($\text{Ca}_5[\text{OH}][\text{PO}_4]_3$) ve az miktarda demir ve kalsiyum karbonat içeren kemik bileşiminde ideal formülden sapmalar görülür. Formüldekinden daha az oranda hidroksil bulunmaktadır. Kimyasal açıdan incelediğimizde; kemik dokusu yaklaşık % 45 oranında Ca, P, Na, Mg ve F gibi mineral tuzlardan, % 30 oranında da organik maddelerden oluşur. Organik maddelerin başlıcası, C bakımından zengin bir protein olan skelero proteindir ve osein diye adlandırılır. Havayla temas edince kireçleşen bu madde karbona; kaynar suya daldırıldığında ise jelatine dönüşür (Hachette,1993).

Ham kemik hidroksi apatit'in ($\text{Ca}[\text{OH}]_2.3\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) yanısıra % 40-55 arasında CaO, % 27-40 arasında P_2O_5 , % 1.5-3 arasında K_2O , % 5-28 arasında C % 0.002 kadar da Fe_2O_3 bulunur.

Tablo 2.1. Hayvan Kemiğinin İçeriği (Kirk et al, 1982).

Kuru Madde	Protein	Ham Elyaf	Mangan	Magnezyum
97	4,6	1,7	34,2 mg/kg	0,59
Demir	Bakır	Kalsiyum	İyot	Eter Esansı
0,071	12,3 mg/kg	32,34	34,18 mg/kg	9,4

2.3. Kemiğin Endüstrideki Yeri

Kurutulmuş sığır kemikleri uluslararası ticarete çok önemli bir kaynaktır. Organize olan fabrikalar kemiği tutkal, jelatin, kemik tozu ve gübre üretiminde kullanılmaktadırlar. Ticari olarak kullanılan kemiklerin çoğu mezbahalardan ve yerel kasaplardan elde edilmektedir. Amerika'da ticari olarak kullanılan kemikler kendilerine yetmemekte ayrıca Arjantin, Kanada, Uruguay, Brezilya ve Hindistan'dan da kemik hammadde getirmektedirler. Bu kemikler düğme, bıçak ve tarak sapı, suni geyik boynuzları, kemik porselen eşyalar, sofa ve süs eşyalarının yapımında kullanılmaktadır(Hugles,1965).

Parlak ve sert olan kemik hammaddeler ise jelatin üretiminde tercih edilmektedir. Kimyevi gübre yapımında da kullanılmaktadır. Kemikten giderilen kemik yağı ise atılmayıp; panzehir, böcek ve mantarlar için kullanılan bazı kimyasal karışımların üretiminde kullanılmaktadır (Longman,1972).

Ayrıca biyo-mühendislik dallarından biyo-malzemeler grubunda bulunan seramik implantlardan diş hekimliğinde uygulama alanı bulan porselen dişlerin üretiminde kemiğin kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

Kemik; tutkalın saflaştırılmış hali olan jelatin ile yanabilir saf jelatin üretiminde de kullanılmaktadır(Houwink et al,1965).

Kemiğin en yaygın ve faydalı kullanılabildiği alan ise bir yumuşak porselen türü olan 'Bone China' yani kemik porselen üretimidir.

3.0. PORSELENİN ÖZELLİKLERİ

Tanım

Porselen; sert, gözeneksiz, kırığı beyaz ve yarı saydam seramik bir üründür. Genellikle 1300 °C sıcaklık üzerinde pişmesiyle dikkati çeker. Kemik porselen bir yumuşak porselen çeşididir. Bu ayırım pişirme sıcaklığının değişik olmasındandır(Ramsey, 1961).

3.1. Porselenin Doğuşu ve gelişimi

Porselen ilk defa Çin'liler tarafından M.Ö. 4. yy.'da üretildi. Porselen hammaddesinin fazla olması bu ilk adımın atılmasında önemli rol oynamıştır. 13. yy'da ise Avrupa'da da porselen yapılmaya başlandı. Ülkemizde ise 1964'den beri yumuşak porselen sofras ve süs eşyası olarak üretilmektedir. Ama kemik porselen ne yazık ki henüz ülkemizde üretilmemektedir. İngiltere'de kemik porselenin ticari hacmi oldukça büyüktür.

3.2. Özellikleri

Porselen önemli olan birçok üstün özelliğe sahiptir. Bunlar:

- a) Beyazlık,
- b) Yarı - saydamlık,
- c) Sertlik,
- d) Gaz ve Sıvıları Geçirmeme,
- e) Dekoratif Kalite,
- f) Isıya mukavemet
- g) Mekanik mukavemet
- h) Termal şoklara mukavemet,
- ı) Dielektrik mukavemeti.

Porselenin en önemli özelliği ışık geçirgenliğidir. Bu özelliği ile seramikten ayrılır. Bundan başka bir diğer özelliği ise su geçirmez gözeneksiz bir yapı göstermesidir

Kullanılma amaçlarına göre bu özelliklerden birkaçına daha fazla önem verilmek suretiyle çeşitli nitelikte porselenler imal edilmektedir. Yumuşak porselenden daha ziyade sofraya eşyası ve süs eşyası mamulleri imal edilir. Bu nedenle beyazlık, yarı - saydamlık ve dekoratif kalite gibi özellikler daha fazla önem taşır.

Porselen hidroflorik asit dışında diğer asitlere karşı yüksek mukavemet gösterir. Devamlı fosforik asit H_3PO_4 veya alkalilere maruz kalma durumunda sırlanmamış porselen tercih edilmelidir(Sümer,1990).Yumuşak Porselen düşük pişirme sıcaklığına sahiptir. Bu sıcaklık $1250^{\circ}C$ — $1300^{\circ}C$ arasında değişir.

Tablo 3.1. Yumuşak Porselen Bünyeleri (Sümer,1990).

PORSELEN TÜRÜ	Sır Pişirme SK Kaolin	Felds.	Bisküvi Pişirme SK Kaolin	Plastik Kil	Kemik Külü	Kuvars	Corn Stone
Diş Porseleni (sert)	10—11	80	5	—	—	14	—
Kemik Çinisi (GBR)	8	—	29	—	42	5	24
Kemik Çinisi (USA)	9	0—10	30	—	50	—	25
Kemik Çinisi (FRA)	8	—	28	3	34	—	28
Apatit Porseleni	—	15	33	—	—	10	—

3.2.1. Termal Genleşme ve Termal Şok Mukavemeti

Porselenler düşük bir termal genleşmeye sahiptirler. Genleşmeye neden olan elemanlar mullit kristalleri ve feldspatik cam fazdır. Serbest kuvars taneleri termal genleşmeyi yükseltir. Olgunlaşma sıcaklığını yükselterek ve bu sıcaklıkta pişme süresini uzatarak bünyedeki serbest kuvars miktarı azalır bu suretle termal genleşme alçalabilir. Aynı şekilde mullit miktarı da yükseltildiği takdirde termal genleşme düşürülebilir. Harmana % 30 Kalsine Kyanit ($Al_2O_3.SiO_2$) ilavesiyle termal genleşmenin 0.0000043 değerine düştüğü görülmüştür. Genleşme katsayısı K_2O/Na_2O oranı ve serbest kuvars miktarına bağlıdır. Termal genleşmenin, harman kompozisyonunda CaO yerine MgO ile değiştirilmesiyle düzeldiği görülür.

Ortam sıcaklığındaki ani değişimler porselen ürünün iç ve dış kısımlarının farklı şekilde ısınmasına neden olur. Bunu sonucunda porselen bünyesinde denge halinde olmayan bir takım gerilim ve basınçlar oluşur. Porselenin çekme mukavemeti bu gerilmeleri karşılayacak kadar yüksek değilse ürün çatlar veya kırılır.

Termal şok mukavemeti aşağıda verilen formülde görüldüğü gibi çeşitli faktörlerin bir fonksiyonudur(Angus et al,1964).

$$K = (R / a.E). [\sqrt{ y/(c.d) }] \quad (3.1)$$

K = Termal Şok Mukavemeti

y = Termal Geçirgenlik

R = Çekme mukavemeti

c = Spesifik Isı

a = Lineer Genleşme Katsayısı

d = Yoğunluk.

E = Elastik Modül

3.3. Porselenin Özelliklerine Etki Eden Faktörler

Porselenin özellikleri esas olarak mikroyapısını oluşturan elemanların karakterine ve miktarına bağlıdır.

1. Yarı-saydamlık ve renk :Yarı-saydamlık geçen ışık miktarının bünye içinde dağılan ışık miktarına oranıdır. Normal sert porselen, 1.5 mm. kalınlığında gelen ışığın %5'ini geçirir.

Yarı - saydamlığın artmasına etki eden faktörler;

- a) Feldspatik cam miktarı,
- b) Feldspattaki K_2O yüzdesi,
- c) Kuvars tanelerinin iriliğidir.

Saydamlık, harmandaki kuvars ve feldspat tanelerinin 10—25 mikron iriliğinde olmasıyla azami değerine ulaşır.

d) % 1'den fazla olmamak şartıyla dolomit veya talk ilavesi: Talk veya dolomit ilavesiyle ince öğütölmüş harman cam fazın viskozitesini düşürür ve homojenliği sağlar, gözenekler de kaybolur.

- e) Olgunlaşma Sıcaklığı,
- f) Kuvars ve feldspatın kalsine edilmesi.

Yarı - saydamlığın azalmasına etki eden faktörler :

- a) Kristobalit ve mullit kristallerinin miktarı,
- b) Kapalı gözeneklerin miktarı,
- c) Fe, Mn ve Ti miktarları.

Sofra ve süs eşyası ürünlerinde beyazlık önem verilen bir özelliktir. Beyazlığa etki eden faktör hiç şüphesiz pişme rejimidir. 1000°C - 1350°C arasında indirgeyici bir atmosfer gereklidir. Böylece harmandaki Fe_2O_3 , beyaz veya ok açık mavi tona sahip demir silikatlara dönüşecektir. Olgunlaşma sıcaklığı ile 1000°C arasında da oksitleyici atmosferden kaçmak gereklidir. Fırın atmosferi bu süre içinde nötral ile çok az redüktif arasında olmalıdır. Demir oksitten gelen sarı rengi gidermek için bazı imalatçıların harmana az miktarda ergiyik halinde CaO kattıkları grlmştr (Sümer, 1990).

Rieke ve Feust'a göre arzu edilen beyaz renk, harman %0.58'den daha az demir oksit içerdiği taktirde elde edilebilir. Bunun için demir oksit içerdiğinde sarımtırak renk önlenemez.

3.4. Porselenin Mikroyapısı

Porselenin mikroyapısı üzerinde son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmıştır. Mikroskop, elektron mikroskop ve x-ışınları defraktometresi ile yapılan bu araştırmalar sonucu porselenin aşağıda belirtilen elemanları içerdiği grlmştr.

a) Al_2O_3 ve SiO_2 ile değişik derecelerde doymuş vitrallaşmış izotropik feldspat camı karışımı,

b) Bu cam içinde çözülmemiş fakat ergimeye başlamış kuvars taneleri,

c) Daha ziyade silika - feldspat cam ergiyiğinin içine dağılmış mullit kristalleri ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$),

d) Kristobalit (SiO_2),

e) Gözenekler.

Tuttle ve Cook tarafından 1200°C ve 1400°C sıcaklıkta pişirilmiş bir porselen bünyesinin yapılan X—ışını analizi aşağıdaki Tablo3.2.'deki sonuçları vermiştir. Sonuçlara göre yapıda cam ve kuvars hakim olarak gözükmemektedir. Kristobalit miktarı ise çok az miktardadır.

Tablo 3.2. Bir Porselen Bünyesinde X-Işını Analizi Sonuçları

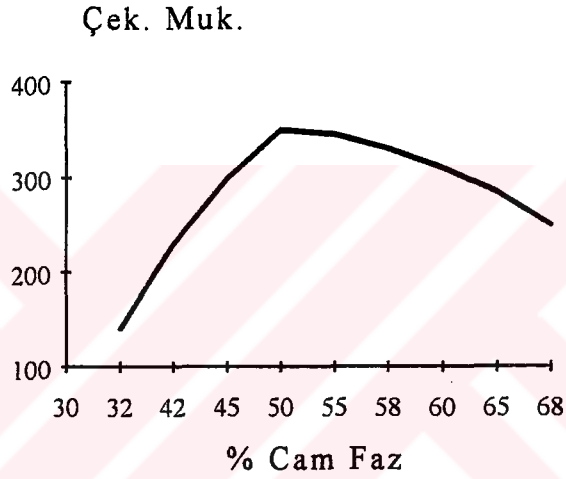
Harman Kompozisyonu	Pişirme Sıcaklığı (°C)	Pişirme Süresi (saat)	Kuvars	Kristobalit	Mullit	Cam
Kaolin %49	1200	3	31.5	-	4.9	63.6
Kuvars %34.6	1200	12	27.5	-	7.1	65.4
Feldspat %18.4	1400	3	8.0	-	25.9	66.1
	1400	12	6.4	-	26.1	67.5
Kaolin %49	1200	3	29.5	-	-	70.5
Kuvars %34.6	1200	12	28.2	1.5	16.3	54.0
Feldspat %18.4	1400	3	6.0	-	-	94.0
Kireçtaşı %2						

Görüldüğü gibi 1. harmanda meydana gelen bünyede cam faz bütün bünyenin yaklaşık olarak 2/3'ünü oluşturuyor. Pişme süresinin uzatılması veya porselenin daha yüksek derecede pişirilmesiyle bünyede kuvars azalmakta, buna karşılık mullit yüzdesi artmakta olduğu görülüyor. 2. harmanda % 2 limestone ilavesi ile oluşan cam faz 1200 °C sıcaklıkta %70'e çıkıyor. Bu derecede pişme süresinin uzamasıyla % 16.3 oranında cam mullit olarak kristalleşmektedir. Pişme derecesinin 1400°C'a çıkmasıyla cam %94'e yükselir. Kireçtaşı, camın viskozitesinin düşmesine, kuvarsın büyük oranda mullitin ise tam olarak ergimesine neden olduğu anlaşılmıştır.

Ergimemiş kuvars tanelerinin porselenin mikroyapısı içindeki dağılımı ve tane büyüklüğü mekanik mukavemet özelliği üzerinde

önemli bir rol oynar. Budnikov'a göre bilhassa kuvars kristallerinin homojen bir şekilde dağılışı porselenin mekanik mukavemetinde en önemli rolü oynar.

Cam fazın % 45 ' in üzerine çıkması mekanik mukavemeti az da olsa düşürür. Cam fazın mullit kristalleriyle doymuş olması porselenin dielektrik özelliğini artırır. cam faz içeriği çekme mukavemetini azaltmaktadır. Cam faz içeriğinin çekme mukavemetine etkisi Şekil 3.1'de görülmektedir.



Şekil 3.1: Çekme Mukavemetine Cam Faz İçeriğinin Etkisi
(Sümer, 1990)

4.0. KEMİK PORSELEN

Üretilen porselenler içinde geleneksel hammaddelerden kil, kaolin ve feldspatlar dışında bir biyo-seramik malzeme olan kemiği temel yapı bileşeni olarak kullanan tek porselen türü, yumuşak porselen grubundan 'Bone China' yani Kemik Porselen'dir. Kemik porselen sofrâ ve süs eşyası endüstrisinde en yüksek kalite standardına sahiptir(Beech, 1959).

4.1. Kemik Porselen Hammaddeleri

Geleneksel olarak kemik porselen hamuru bünyesinin harmanı aşağıdaki şekilde olmaktadır:

- % 50 Kalsine Kemik Külü (Tozu),
- % 25 Kaolin,
- % 25 Cornish Stone (Pegmatit).

Bu hammadde geleneksel bünyeden sapmalar göstermektedir. Az miktarda plastik kil ve kuvars eklenmektedir.

4.1.1. Kalsine Kemik Külü

Kemik külünün harmana katılmasındaki amaç porselen yapısında bağlayıcı rol oynamasından ileri gelmektedir. Kemik külünden elde edilen CaO, yapıdaki diğer oksitlerle beraber cam yapısına girer. Külde bulunan β -trikalsiyum fosfat, alümina silikat karışımlar için katkı malzemesi görevi yapmaktadır. Bu etki yaklaşık olarak %25 β -trikalsiyum fosfata kadar devam eder ve %25'ten daha fazla eklemelerde refrakterlik özelliği artar. β trikalsiyum fosfat fosfor pentoksit'e dönüşerek cam yapısına girmektedir (Dinsdale,1967).

Kemik porselen üretiminde düşük demir içerikleri nedeniyle sığır kemikleri kullanılmaktadır (Rado,1981)

Tablo 4.1.'de gösterilen oranlardaki yapıda bir malzemeyi kemik porselen hamurunda kullanabilmemez için bazı ön işlemlerden geçmesi gerekmektedir (Webster,1954). Bu işlemleri aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz :

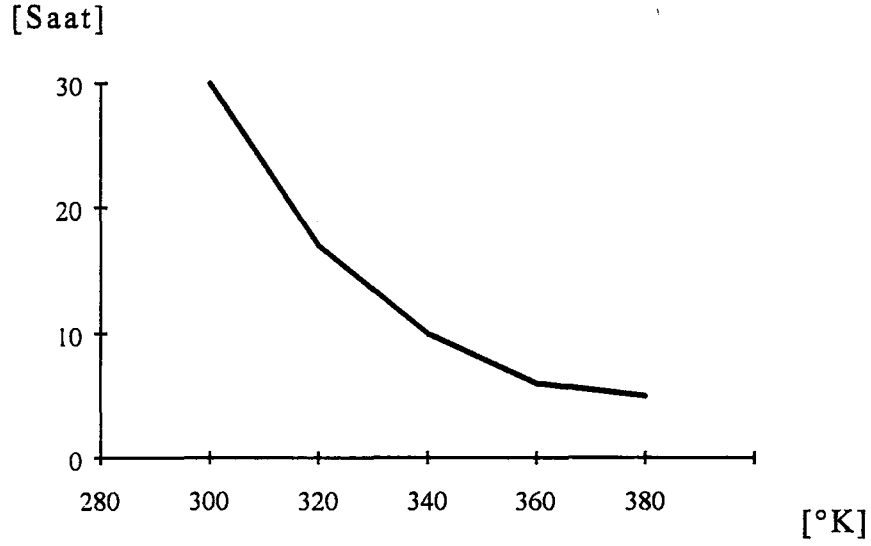
- I) Ön işlemler
- II) Kalsinasyon
- III) Öğütme
- IV) Yaşlandırma
- V) Kurutma

Tablo 4.1. Farklı Türde Kemik İçin Kimyasal Analizler (St.Pierre,1984)

Yapı Bileşeni %	Numune 1	Numune 2	Numune 3	Numune 4	Hidroksi Apatit'teki Oran %
CaO	47.8	55	52	41.7	54.2
P ₂ O ₅	35	39.6	39.9	26.5	45.8
K ₂ O	----	----	1.3	2.9	----
Na ₂ O	----	----	0.8	0.2	----
C	16.0	4.5	5.5	27.7	----
CO ₂	1.0	1.0	0.7	0.9	----
Fe ₂ O ₃	0.002	0.002	0.002	0.002	----
CaO/ P ₂ O ₅	1.37	1.39	1.30	1.57	1.18

4.1.1.1. Ön İşlemler

Bunlar jelatin üretiminde kemiğe uygulanan işlemlerdir. Kemik uygun bir çözücü olan benzen içinde kaynatılarak üzerindeki et ve pisliklerden temizlenir. Daha sonra, kalan yağ ve jelatin sıcak su ya da buhar püskürtülerek alınır (Longman,1972). Temizleme işleminde sıcaklık-zaman değişimi Şekil 4.1'de görülmektedir.



Şekil 4.1 : Temizleme İşleminde Sıcaklık Zaman Değişimi
(Singer, 1963)

4.1.1.2. Kalsinasyon

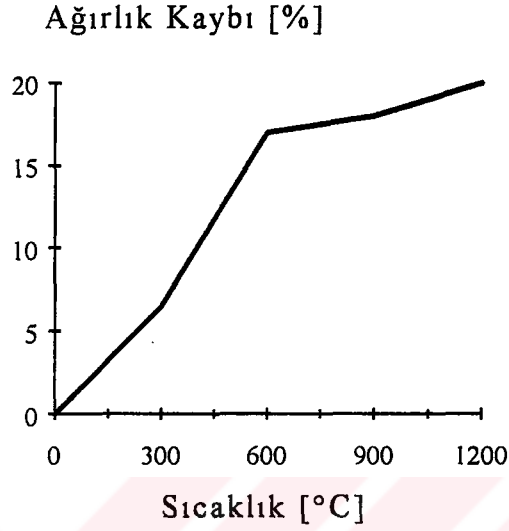
Kemik külüne uygulanan en önemli işlem kalsinasyondur. Kalsinasyon sonucunda organik maddelerin yanmasını sağlarız. Yapılan çalışmalarda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır (St.Pierre,1954).

a) Isıtmada Ağırlık Kaybı :

500°C sıcaklıkta, öğütülmüş kemiğin, oksitleyici ortamın da etkisiyle organik maddelerden ayrıldığını ve bunun sonucunda da hızlı bir ağırlık kaybının olduğu sonuçlarına ulaşılmıştır. Kemiğin içerdiği %30'a varan değerlerdeki organik madde içeriği bu ağırlık kaybının ana nedenidir. Kemiğin ağırlığından kaybetmesinin bir diğer nedeni de kemik tozunda bulunan öz-suyunun buharlaşmasıdır. Ama bu suyun tamamı ayrılmaz.

900—1200°C sıcaklıklara ulaşıldığında CO₂ gazının hızlı çıkışı sonucunda ağırlık kaybı en yüksek değerlere kadar ulaşarak ~ %20'lere varmaktadır. 900-1200°C arasında 200°C/saat hızla kalsine edilmesi

sonucunda çizilen gravimetrik termal analiz eğrisi Şekil 4.2'de görülmektedir.



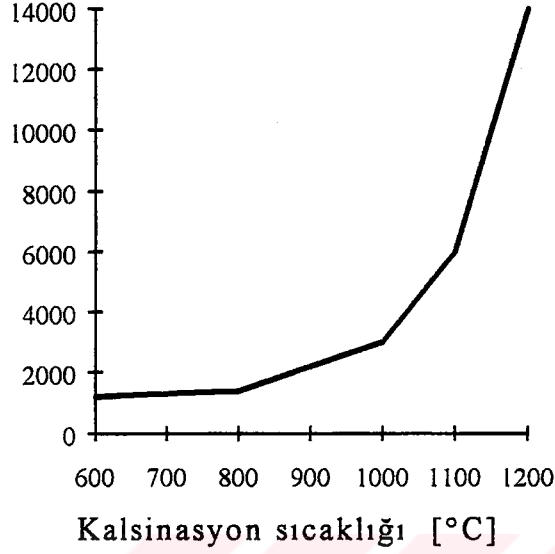
Şekil 4.2 : Kemiğin Gravimetrik Termal Analiz Eğrisi
(Webster et al,1954)

Bu ağırlık kaybının tesbiti sonucunda çok önemli bir konu gündeme gelir. Pişirme sırasında oluşabilecek çatlama, kırılma ve şekil bozukluklarının kalsinasyon işlemi yardımıyla nasıl en aza indirebileceğimizi araştırmamız gerekmektedir (St.Pierre,1956).

b) Kristal Boyutu :

Aynı deney sonuçları gözönüne alındığında; hem kalsinasyon öncesinde hem de kalsinasyon sonrasında ölçülmüş olan kristal boyutları (300—400)Å° arasında değişim gösterirken 1200°C 'lık kalsinasyon sıcaklığında çizilen Şekil 4.1'den alınan değerlere bakıldığında aşırı derecede büyüyerek 14000Å° değerine kadar ulaşır.

Ort. Tane Boyutu [$\text{\AA}$]



Şekil 4.3: Kalsinasyon Sıcaklığına Bağlı Olarak Kemiğin Kristal Boyutundaki Değişim (Webster et al, 1954)

Kalsinasyon sıcaklığının da kristal boyutu üzerindeki bu önemli etkisi son ürünümüzün kalite değerlerini belirlemede yine çok önemli bir faktör olarak göze çarpar (Webster et al, 1954).

c) Yanmada Ağırlık Kaybı :

Kemik küllerinin 110°C 'da 4 saat kurutulmasını izleyen 1000°C sıcaklıkta 1 saatlik kalsine işlemine tabi tutulmasından sonra elde edilen sonuçlarda kemiğin yanma sonucunda ağırlık kaybı diyagramında kalsinasyon sıcaklığının artması sonucunda % ağırlık kaybının arttığı görülmüştür. 1000°C sıcaklık sonrasında rehidratasyon ve karbonizasyon görülebilir. Ağırlık kaybı, yaşlandırmaya tabi tutulan kemiklerde 5 kat daha fazla artmaktadır (St.Pierre, 1956).

d) Yoğunluk Değişimi :

Kalsinasyon sıcaklığının artması sonucunda yoğunluk da

artmaktadır. 600°C'dan daha düşük sıcaklık değerlerinde bir düşüş olmaktadır. Bu düşüş organik maddelerin yanmasından ileri gelmektedir. Yoğunluk değişimi, kalsinasyon işlemini kontrol etmemize yarayan en temel özelliktir.

Endüstriyel uygulamalarda kalsinasyon, 800—1000°C arasında yapılır. Kalsinasyonun hızlı yapılmasından çekinmemiz gerekir, çünkü bu işlem sonucunda parçalanması çok zor olan karbonik maddelerin oluşmasına neden olur ve saydamlık ile yaş mukavemet özelliklerinin düşmesine yol açar. İşlem sırasında fırın içindeki sıcaklığın her noktada aynı olmasına çalışılmalıdır. Böylece birbirinden farklı yapıların elde edilmesi önlenmiş olmaktadır (Webster et al,1954).

4.1.1.3. Öğütme :

Öğütme işlemi kemik tanelerinin iki yada daha küçük taneciklere inceltilmesidir. Öğütme işlemini genelde bilyalı değirmenlerde yaparız. Amacımız kemiğin istenilen tane boyutu olan 10 mikrometre'nin altına indirilmesidir. Bilyalı değirmenler taş ya da porselenle kaplanmış, içinde sert bilyalar olan boş bir silindirdir. Silindir döndürüldükçe bilyalar birbiri üzerinde yuvarlanmak suretiyle aralarında bulunan kemikleri öğütürler. Öğütme zamanı; yapının %70 ila %80'inin 10 mikron ' un altına inmesiyle son bulacaktır.

Öğütmenin diğer yararı da kalsinasyon sırasında 14000 Å° gibi büyük değerlere ulaşılabilen aşırı büyümüş kristalleri de kırarak inceltmesidir. Kalsinasyonun düşük sıcaklıkta yapılması iyi bir öğütme sağlar ama bu sıcaklığın çok düşmesi sonucunda ise üründe çatlaklar ve kırılmalara neden olmaktadır (Worrall,1975).

4.1.1.4. Yaşlandırma

Kemik tanecikleri öğütmeden sonra çok ince bir durumda olduğundan yaş yöntemle eleklerden geçirilerek büyük tahta fiçilere

doldurulur ve 3 - 5 hafta süreyle dinlendirilerek yaşlandırma işlemine alınırlar.

Tahta fiçilerin kullanılmasının ana nedeni yaşlandırma sırasında oluşan kemik-su reaksiyonlarının sonucunda açığa çıkan gazların tahtanın gözeneklerinden daha rahat uzaklaşarak kimyasal işlemlerin daha rahat oluşmasını sağlamasıdır.

Yaşlandırma işlemi sonucunda :

- Fosfatlar hidroliz olur,
- Hidroksi apatit çözünerek bir kısmı kalsiyum oksite dönüşür,
- CaO'in bir kısmı yeniden hidroksiapatit'e dönüşür.

Bu işlemlerin gerçekleşmesi sonucunda kemik malzememiz yaşlanmış olur(Worrall,1975).

4.1.1.5. Kurutma

Kurutma işlemi kemik parçacıklarına uyguladığımız en son işlem olmaktadır. Kurutma küçük çaplı fırınlarda yapılır. Kurutma işlemindeki amacımız malzemedeki su oranının azaltılarak %10—15 gibi aşağı değerlere indirilmesidir. Bu sırada kemik-su reaksiyonları da devam etmektedir(Rado,1981).Bazen kemik külü solüsyonu, yaşlandırıldıktan sonra, hamur hazırlama için bilyalı değirmenlere de pompalanır.

4.1.1.6. Kemik Külü Yerine Kullanılabilen Hammadde ve Etkileri

Bu konuda ilk akla gelebilecek çalışma, kemik külü yerine kimyasal olarak hazırlanmış fosfatlar kullanmaktır (Singer et al,1963). Trikalsiyum fosfat [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$], dikalsiyum fosfat [CaHPO_4] ve hidroksi apatit [$3\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$] kullanılarak hamur hazırlama mümkündür. Ancak bu yöntemle, daha düşük sıcaklıklarda pişirilebilen, daha saydam ürünler elde edilebilmesine karşılık, kurutma ve pişirme sırasındaki

çatlamaların çok fazla olması nedeni ile, pratik olarak bir üretim yoktur. Bu olayda sentetik fosfatların maliyetleri de olumsuz bir etkindir.

Bir başka araştırmada ise hamur sentetik bileşenlerden hazırlanmıştır . Oranları; %45 trikalsiyum fosfat, %25 anortit, %30 uygun bileşimde camın harmanlanıp normal pişirme işlemine tabi tutulması sonucu sentetik kemik porselen yapısının daha homojen bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu bileşim, aynı zamanda, daha yüksek bir mukavemet değerine ve saydamlığa da sahiptir. Böylece kemik porselen üretiminde kullanılan malzemelerin saflık ve homojen dağılımlarının önemini bir kez daha anlamış oluruz (Dinsdale,1967).

4.1.1.7. Sabunlaştırma

İşlem sırasında elde ettiğimiz atık kemik yağında %20 palmitik asit, %20 stearik asit, %50 oleik asit ve %10 linoelik asit bulunmaktadır. Taze kemiklerden, su ile kaynamakta beyaz sarımtırak renkte; su sabunları ile sarı kahve renkte ve kolayca beyazlaştırılabilen özellikte; eski kemiklerden ekstraksiyonla koyu kahve renkte, kirli, kalsiyum sabunu içeren yağlar elde edilir. Çok miktarda serbest yağ asidi içerdiği için sadece en açık renkli olan cinsi kullanılabilir.

Sabunlaştırma ;



reaksiyonu ile gerçekleşir. Sabunlaşma derecesi asit indislerinin sabunlaşma indislerine oranıyla belirlenir. Kemiğin yapısı için sabunlaşma indisi 185-198 arasındadır. İyot indisi ise 48-56 arasındadır.

4.1.2. 'Cornish Taşı' (Pegmatit)

Kemik porselen hammaddeleri arasında olan ve granitin hidrotermal alterasyonu sonucu oluşan Cornish Taşı, kemik porselen hamurunda 'fluks' olarak kullanılır. Cornish Taşı, aslında bir mineral değildir. Bu taş; kaolen, feldspat ve kuvars ile alterasyona uğramamış granitin heterojen bir karışımıdır. Granit ise mika, topaz ve zirkonyum gibi elementlerden oluşmuştur. Cornish Taşları, kaolinizasyon miktarına bağlı olarak en azdan en çoğa doğru "Hard Purple", "Dry White", "Buff" gibi isimler alırlar. Taşın yapısında bulunan florit, mor renk verir ve bu tip olanlara "Purple Stone" yani "Mor Taş" denmektedir. Tablo 4.2.'de değişik Cornish Taşlarının kimyasal analizleri bulunmaktadır.

Tablo 4.2. Cornish Taşlarının Kimyasal Analizleri (Grimshow,1971).

Cornish Taşı Cinsi	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Na ₂ O %	K ₂ O %	CaO %	MgO %
Hard Purple	71.7	15.6	0.2	0.1	4.0	4.7	2.0	0.1
Mild Purple	72.4	15.8	0.2	0.1	3.5	4.0	1.8	0.2
Dry White	73.2	16.9	0.1	0.1	2.0	3.8	1.1	0.1
Buff	71.9	16.5	0.5	0.2	2.2	3.8	0.9	0.2
Deflorine	80.1	11.1	0.1	0.0	3.8	3.9	0.1	0.1

'Cornish Taşı'nın kaolinizasyonu, yapısında bulunan alkali feldspatlara ve albitlere bağlı olarak gelişmektedir. En çok tercih edilen cinsleri, en fazla kaolinizasyona uğramış olanlarıdır. Ancak bu türdeki taşta yüksek oranlarda florit (CaF₂) bulunmaktadır. Florit ergime sıcaklığını 1100°C yapar ve zehirli, korozif flor gazı yayar. Floritin bir diğer etkisi de, porselen yapısını modifiye ederek daha akıcı bir cam oluşturmaktır. Modifikasyon sonucunda porselenin pişirme işlemi sırasındaki deformasyonu artar. Çatlamalara ve kırılmalara karşı direnci azalır. Bu yüzden Cornish Taşı'nın feldspattan daha fazla deformasyon oluşturacağı sonucuna varırız.

'Cornish Taşı'ndaki floritin oranı %1 'kadardır ve bu değer uygun flotasyon işlemi ile %0.1 ve daha altına indirilebilir. Ancak artan işleme maliyeti ve bu taş yerine kullanılabilen feldspat ve "nephelin siyanit" olması nedeniyle, teknik açıdan Cornish Taşı'nın ekonomik olmadığını düşünmekteyiz.

'Cornish Taşı' yerine geliştirilen ve albit, kuvars, mikroklin ve bazı ek minerallerin birlikte öğütülmesinden oluşan sentetik bir katkı malzemesi de meydana getirilmiştir (Hugles,1965).Yaptığımız çalışmada da feldspata ek olarak çok az bir miktar kuvars ekleyerek hamuru hazırladık ve fırın içinde oluşabilecek deformasyonu bu yolla önlemeye çalıştık.

4.1.3. Kaolen

Bu killer ana mineral olarak $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ içerirler. Doğada saf olarak bulunan kaolen yatakları vardır. Fe_2O_3 , SiO_2 , $CaCO_3$ ve silikat türünden mika gibi yabancı madde içerirler.

Kaolen sözcüğü "kao-ling" şeklinde ilk defa Çin'de kullanılmıştır.Kao-ling "Yüksek Sırt" anlamına gelmektedir. İngiltere'de ise bu maddeye "Çin Kili" denmektedir (Budnikov,1961).

Kaolen, kemik porselen hamuruna, şekil alabilme kabiliyetini artırmak ve plastiklik özelliğinin artmasını sağlamak için katılmaktadır. Kaolenler primer oluşumlardır ve yapılarında %10 kadar değişik mineralleri de barındırmaktadır.

Bazen kaolen eklemek hamurda istediğimiz özellikleri elde etmemize yetmeyebilir. Bu durumda %0.5 ila %2 kadar bentonit ilave edebiliriz. Böylece porselen hamurunda belirli bir direnç sağlanmış olur (Grimshow,1971).

Tablo 4.3.'de kaolenin genel minerolojik ve kimyasal yapısı verilmiştir.Görüldüğü gibi alümina ve silis yüzdeleri yapıdaki büyük

bir çoğunluğu oluşturmaktadır.

Tablo 4.3.Kaolenin Minerolojik ve Kimyasal Yapısı (Grimshow,1971).

Mineral İsmi	Mineral Oranı	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	TiO ₂ %	Fe ₂ O ₃ %	CaF ₂ %	K ₂ O %	Na ₂ O %	Ağırlık Kayb %
Kaolinit	89.00	41.4	35.13	--	--	--	--	--	12.43
Mika	7.10	3.24	2.75	--	--	--	0.5	0.18	0.35
Kuvars	2.04	2.04	--	--	--	--	--	--	--
Gothit	0.91	--	--	--	0.69	--	--	--	0.22
Sphene	0.09	--	--	0.09	--	--	--	--	--
Florit	0.55	--	--	--	--	0.28	--	--	0.27
Turmalin	Eser	--	--	--	--	--	--	--	--
Toplam	99.69	46.7	37.88	0.09	0.69	0.28	0.5	0.18	13.27
Geçer Analiz	100.04	46.7	37.88	0.09	0.69	0.28	0.5	0.18	13.38

4.1.3.1. Kaolenin Başlıca Özellikleri

A) Tane Boyutu: Kemik porselen üretiminde kullanılan kaolenlerin tane boyutları diğer seramik ürünlerden bazıları ile karşılaştırılmıştır. Tablo 4.4.'de bu karşılaştırma gösterilmiştir.

B) Plastisite: Porselen hammaddesi olan kaolenler ıslatıldığında yoğrulabilen bir plastiklik özelliği kazanırlar. Kaolenler plastik kil, bentonit ve organik katkıları ile kemik porselen hamurunun güçlendirilmesinde kullanılmalıdır.

Tablo 4.4. Kemik porselen ve bazı seramik ürünlerin ideal tane boyutlarının karşılaştırılması (Grimshow, 1971).

Kaolenin Kullanıldığı Seramik Ürün	Tane Boyutu (1 μm)	Tane Boyutu (2 μm)	Tane Boyutu (10 μm)
Kemik Porselen	36	47	13
Sert Porselen	61	73	5
Sağlık Gereçleri	20	31	23
Pişmiş Toprak Ürünler	30	43	24

C) Katyon Değişimi: Kaolen, düşük katyon değişim değerine sahiptir. Bu değer (2 - 10) meq/100 gr'dır. Değişebilen başlıca katyonlar Hidrojen, Kalsiyum, Magnezyum, Sodyum ve Potasyum'dur.

D) Deflokülasyon: Katyon değişim özellikleri düşük olması nedeniyle primer kaolenler, sedimanter killerden daha az deflokülanta ihtiyaç duyarlar. Bu amaçla sodyum silikat ve poli fosfatlar birlikte kullanılabilirler.

E) Kuru Mukavemet: 110 °C 'da kurutulmuş kaolenin kuru mukavemeti (0.4-2.7) MN/m²'dir.

F) Pişmede çekme ve Vitrifikasyon: 1280°C'de % (10 - 13) arası bir büzülme gösterirler ve düşük alkali oranları nedeniyle 1100°C sıcaklığa kadar belli vitrifikasyonu yoktur.

G) Renk : Kaolenler genelde beyaz renge sahiptirler.

4.2. Kemik Porselen Üretimi

Kemik porselen üretimi, porselenlerin genel üretim aşamalarını izler. Ama çok düşük plastisite ve dar bir sıcaklık aralığında pişirme işlemi yapıldığı için hem hammaddelerin hazırlanması hem de diğer üretim aşamaları sırasında çok hassas bir proses kontrolünü zorunlu kılmaktadır (Franklin et al,1975).

4.2.1. Hamur Hazırlama

Hammaddelere öncelikle uyguladığımız ön-işlemlerden sonra kırma ve öğütme işlemleri uygulanmaktaydı. Kırma ve öğütme, geleneksel araçlar olan bilyalı değirmenler kullanılarak yapılır. Hamur hazırlamada genellikle yaş metodlar ile çalışılır. Bu yüzden hammaddelerin uygun oranda karıştırılması, ağırlık ve hacimle ifade edilebilen denklemler kullanılarak yapılabilir. Bunlardan en çok kullanılanı, solüsyonun her "pint" 'i için katı madde miktarını belirten denklemdir. Ülkemizde kullanılan birimlerle bu denklemi aşağıdaki şekilde verebiliriz :

$$Y = (D-20).[G/(G-1)].0.586 \text{ (Onoda et al,1978)} \quad (4.1)$$

Y = Katı Madde Ağırlığı [kg/lt]

D = Solüsyonun Özgül Ağırlığı [kg/lt]

G = Solüsyondaki katı maddenin ortalama özgül ağırlığı [kg/lt]

Solüsyon Hacmi denklemi yardımıyla aynı sonuçları elde etmemiz mümkündür:

$$V = (W/10)-[X.(S-1)/10.S] \text{ (Wedgwood,1954)} \quad (4.2)$$

V = Solüsyon Hacmi [lt]

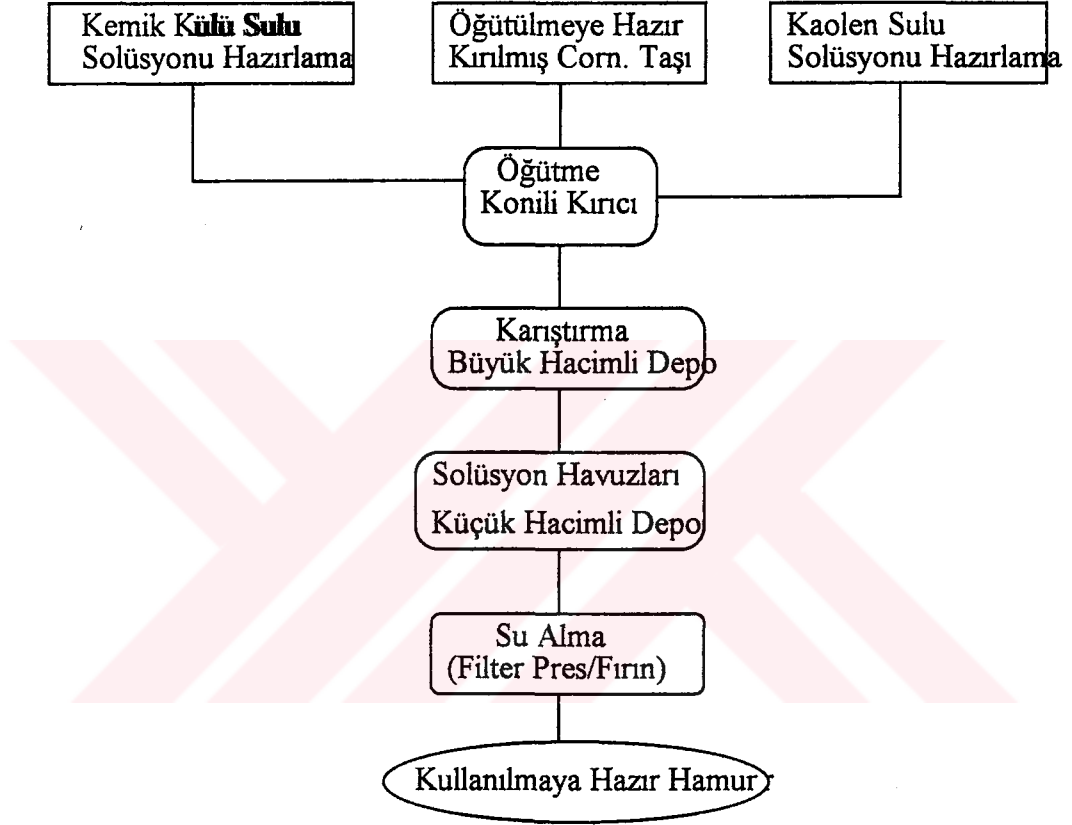
S = Katı Madde Özgül Ağırlığı [kg/lt]

W = Solüsyonun Özgül Ağırlığı [kg/lt]

X = Katı Madde Ağırlığı [kg]

Solüsyonun hazırlanmasından sonra porselene uygulayacağımız hamur hazırlama aşamalarında öncelikle kemik külü sulu solüsyonu hazırlanır daha sonra kaolen sulu solüsyonu hazırlanır. Cornish Stone (Pegmatit)'de kırılarak, üç madde birlikte öğütme işleminin yapılacağı daha önce de belirttiğimiz bilyalı değirmenlere gönderilir. Bu değirmenlerde harmanımızın % 80'e yakını 10 mikrometrenin altına indirildiğinde öğütme işlemine son verilir ve daha sonra da kule karıştırıcılara gönderilir. Karıştırma işleminden sonra malzememizde

bulunan suyun alınması işlemi başlar. Bu işlemi 'ise filtreli preslerde ve bundan sonra da dıştan ısıtmalı fırınlarda yapabiliriz. Geçtiğimiz bu son aşamadan sonra elimizde kullanılmaya hazır kemik porselen hamurunu elde ederiz. Bu hamur hazırlama aşamalarını Şekil 4.4'de görmekteyiz.



Şekil 4.4 : Kemik Porselene Uygulanabilecek Hamur Hazırlama Aşamaları

Hazırladığımız bu hamur, uygun oranlarda deflökulant eklenerek döküm işlemi için de kullanılabilir. Presle şekillendirme yapılacağından dolayı çok iyi tanelerin hazırlanması gereklidir. Bu konuda yapılan bir deneme sonucunda, genellikle düşük yoğunluklu ve yüksek sıkışabilirlik değerlerindeki tanelerin daha olumlu sonuç verdiği anlaşılmıştır (Williams, 1965).

4.2.2. Şekillendirme

Kemik porselen üretiminde en çok tercih edilen yöntem döküm yöntemiyle şekillendirmedir. Bu yöntemin en önemli avantajı, döküm süresinin diğer porselenlere oranla çok daha kısa olmasıdır. Kaolenin düşük su absorpsiyon oranına sahip olması ve hamurda az kullanılması nedeni ile ortaya çıkan bu özellik, döküm yöntemini ekonomik bir işlem yapar (Onoda et al,1978).

4.2.2.1. Dökümle Şekillendirme

Döküm çamuru, plastik veya plastik olmayan hammaddeler, elektrolit ve su karışımıyla, katı madde yüzdesi fazla olan, düşük viskoziteli stabilize edilmiş karışımlardır. İyi bir döküm çamuru aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır(Sümer,1990).

- 1 -) Alçı kalıp içine kolaylıkla yayılabilmesi için düşük viskoziteli yani akıcı özellikte olması gereklidir,
- 2 -) Katı maddeler çökmemelidir,
- 3 -) Dökümden sonra kalıptan kolaylıkla çıkarılabilmelidir,
- 4 -) Çok hızlı veya yavaş olmayan bir et kalınlığı temin edilmelir,
- 5 -) Kururken çekme az olmalıdır,
- 6 -) Döküm sonrası mukavemeti az olmalıdır.

Yukarıda belirttiğimiz özelliklere etki eden faktörler de şunlardır (Sümer,1990).

- 1 -) Tane büyüklükleri,
- 2 -) Tane büyüklüklerinin dağılımı,
- 3 -) Tane şekilleri,
- 4 -) Plastik veya plastik olmayan hammaddelerin bulunması,
- 5 -) İlave edilen elektrolit tipi, miktarı v.s.

4.2.2.1.1. Döküm Çamurunun Hazırlanması

Kullanılacak hammaddelerin ilk minerolojik ve reolojik testleri yapılır. Genel olarak döküm çamurundaki su miktarı kemik porselende % 35.5 kadardır.

Kullanılacak elektrolitlerin en önemlileri Na_2CO_3 ve sodyum silikattır. Bunlar akıcılığı sağlarlar.

Daha sonra çamurun viskozitesi, tiksotropisi, özgül ağırlığı, pH'ı, et kalınlığı süresi, mekanik mukavemeti, kuru çekmesi gibi özellikleri araştırılır ve döküme hazırlanır.

4.2.3 İyi Bir Döküm İçin Gereken Kurallar (Onoda et al,1978)

1) Doğru Oranlarda Hammadde Kullanımı: Geleneksel kemik porselen yapısını inceleyecek olursak oksitlerden oluştuğunu anlayabiliriz. Tablo 4.5.'de kemik porselen hammadde oranlarını görmekteyiz:

Tablo 4.5.Kemik Porselen Hammadde Oranları (Dinsdale, 1967).

HAMMADDE	MİNERAL	OKSİTLER	HAMURDA ORAN
Kalsine Kemik	Hidroksiapatit	$\text{Ca}(\text{OH})_2.3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	% 50
Kaolen	Kaolinit	$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	% 25
Cornish Stone (Pegmatit)	Feldspat Kuvars Mika	$\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{H}_2\text{O}$ SiO_2 $\text{K}_2\text{O}.3\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$	% 25

2) Doğru Oranlarda Deflokülan Kullanma : Genellikle sodyum silikat, tannate ya da bunların karışımı deflokülan olarak kullanılır. Silikat ve tannate anyonları kolloidaldir ve kalsiyum katyonları ile diğer mevcut katyonları sararak koruyucu etki yaparlar. Sodyum

silikatların ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) büyük n değerlerine sahip olanları, deflokülan olarak tercih edilirler. Son yıllarda ise alkali akrafitler, ürünün mukavemetini artırdıklarından, bu amaçla kullanılmaya başlanmıştır (Rado,1981).

3) Döküm Boyunca Sıcaklık Kontrolü : Döküm, genelde oda sıcaklığında yapılır.

4) Yeterli Döküm Süresi : Bu süreyi bazı denklemler yardımıyla bulabiliriz. Bu amaçla kullanılabileceğimiz bir formül (Grimshow,1971) aşağıdadır.

$$L^2/T^2 = (2.P.E^3.\rho)/[5.Ss^2.\eta.(y-1).(1-E)^2] \quad (4.5)$$

L =Kalınlık Ss^2 =Ürün Yüzey Alanı

T =Zaman y =Dökümün Hacim Konsantrasyonu

P =Basınç E =Döküm Boşluk Oranı

η =Viskozite ρ =Yerçekimi İvmesi

Formülden de anlaşıldığı gibi diğer tüm faktörlerin aynı kalması durumunda, düşük viskoziteli hamur daha kısa zamanda dökülebilmektedir.

6) Düzgün Kalıp Hazırlama: Kalıplar genellikle alçı kullanılarak üretilirler.

4.2.4. Alçı Kalıp Hazırlanması

Kalıp bileşeni alçı (CaSO_4), kemik porselenin kalıplanmasında 'yarım sulu' şeklinde adlandırılan Plaster of Paris yani $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ karışımı kullanılır(Mountain,1955).

Yarım sulu alçının su ile reaksiyona girerek katılaşması ve katı kütlenin daha sonra ısıtılarak, tekrar yarım sulu alçı veya tamamen susuz alçı haline getirilmesi, tüm alçı kalıp yöntemlerinin esasıdır.

Alçıdan sonra ikinci önemli kalıp elemanı talk'tır. Fiberli bir yapısı olan talk, hem yaş hem de kuru durumdaki kalıp mukavemetini ve geçirgenliği artırır; genleşme özelliklerinin kontrolünde yardımcı olur.

Bazı uygulamalarda, özellikle kalıpların ısı kapasitelerini artırmak veya maliyeti düşürmek amacıyla, % 50'ye kadar silis veya zirkon kumu ilaveleri yapılabilir(Mountain,1955).

Ayrıca kalıplara bazı özellikler kazandırmak için küçük oranlarda ilave elemanlar da kullanılabilir.

Çalışmamızda piyasada bulunan yalnız su ile karıştırılıp kullanılmaya hazır durumdaki özel bileşimleri denedik.

Karıştıracığımız kaba suyu boşalttık ve kuru bileşenleri de ilave ettik. Hemen maça kutusunun içine boşalttık, çünkü katılaşma çabuk olabilir. Katılaşan kalıbı hemen kurutma işlemine aldık. Kurutmayı kalıbın kesitine göre ayarladık. Sıcaklık 120 - 200°C arasında değişti. Yüksek sıcaklıkta kurutma yapmamamızın nedeni istenmeyen çarpılmalara ve boyut değişikliklerine sebebiyet vermesinden dolayıdır.

Alçı çamurunun hazırlanmasında esas, alçı testinin sonucudur. Genellikle 7 kısım alçı eklenir. Önce belli miktarda suyu temiz kap içine koyarız. Daha sonra belli miktardaki alçıyı suyun içine ekleriz. Parmaklarımızla alçıyı ezdikten sonra 1 - 2 dakika kadar karıştırırız. Kısa karıştırma zamanı veya alçının iyice ezilmemesi sıvıda çözülmemiş taneler yapar. Uzun süre karıştırma yapılırsa sıvı erkenden sertleşebilir. Sertleşme süresinin uzaması kireç suyu ilavesi ile olabilir (Sümer,1990).

4.2.5. Model İmalatı

Porselen massesinin çekmesinin, kısmi deformasyonun, şeklin bilinen deformasyon karakterinin hesaplanması gerekir. Çizilen şekil estetiğine, görevine ve görünüşüne ait bütün ihtiyaçları karşılamalıdır (Sümer,1990).

4.2.6. Döküm İşlemi

Hava kabarcıklarının sıvıdan ayrılması için karışık alçı sıvısı kısa bir müddet için sakın bırakılır. Sonra küçük bir su kaynağından sıvı hazırlanan kalıba dökülür. Hafif sallamak suretiyle son kalan hava kabarcıkları da masseden ayrılır(Sümer,1990).

4.2.7.Rütüş ve Kurutma

Kemik porselen için uygulanan rütüş ve kurutma işlemleri, diğer tür porselenlere uygulananlardan bir farklılık göstermez; ancak çok büyük dikkat gerektirir.

Şekillendirdiğimiz ürün, kemik porselen hamurundan oluşan bir araç ile desteklenerek sert bir yüzeye konur. Döküm ile şekillendirilen parçalarda kalıp izi oluşur. Bu kalıp izini keskin bir bıçak yardımıyla alırız. Daha sonra gereken eklemeleri ana gövdeye uyumlu bir şekilde yapıştırıcı çamur ile parça üzerindeki yerlerine yerleştiririz. İstenmeyen izleri ise ıslak bir sünger yardımıyla ürün üzerinden hafifçe geçilerek yok ederiz. Rütüş için elle çalışabilme imkanımız vardır. Büyük işletmelerde rütüş tezgahları veya yarı-otomatik rütüş makinaları da kullanılmaktadır.

Kurutma işlemi ise 'dobbins' denilen sıcak havalı kurutucularda yapılır. Dikkat edilmesi gereken husus, kurutmanın mümkün olduğunca homojen yapılmasıdır. Böylece ürünlerdeki çatlama önlenmiş olur (Rado, 1981).

4.2.8. Pişirme İşlemi

Kemik porselenin dikkat edilmesi gereken özelliklerinden biri de glazür pişirme sıcaklığından daha yüksek bir bisküvi pişirme sıcaklığında pişirilmesidir. 1060°C ile 1120°C arasında değişen glazür pişirme sıcaklığı ve 1220°C - 1250°C arasındaki bisküvi pişirme sıcaklığı ± 10 °C hassasiyetle kontrol edilmelidir. Düşük sıcaklıkta pişirme sonucunda açık gözenekler ürünün saydamlığını azaltır. Yüksek sıcaklıkta pişirim ise, ürünün fırından çıktığında yer yer kabarmış ve deforme biçimde çıkmasına yol açar.

Pişirme işlemi genellikle elektrikli tünel fırınlarda yapılır. Bu fırınlar temiz ve oksitleyici olması gereken fırın içi atmosferin korunmasına yararlar. Redüksiyon, ürünün yeşil renge dönüşmesine neden olduğundan dolayı kullanılmaz. Fırın içinde bulunması gerekli ideal ortamda homojen dağılmış olarak % 9 - % 11 arasında O₂ ve % 6 ile % 9 arasında da CO₂ olması gereklidir.

Pişirmedeki olayların incelendiği bir çalışmada (Rado,1981) yumuşak porselenin tümüyle vitrifiye olduğu 1200 °C sıcaklıkta halen % 20 gözenekliliğe sahip olduğu görülmektedir. Bu sıcaklık yumuşak porselenin maksimum pişirme sıcaklığından 150°C - 200°C düşük olmasına karşılık kemik porselenin maksimum pişirme sıcaklığından yalnızca 35°C - 40°C daha azdır. Bunlardan çıkaracağımız sonuç, kemik porselenin pişirme işleminin son aşamasına kadar gözenekli yapısını koruduğu ve çok dar bir vitrifikasyon aralığına sahip olduğudur (Rado, 1981).

Açık gözenek hacmi, sıcaklığın artması ile artar. Ancak 1200 °C sıcaklıkta biraz düşüş gösterir. Buna bağlı olarak, kemik porselenin porozitesi de değişir.

Pişirme işleminin ilk aşamalarında bağlı ve gerçek porozite aynıdır. 1000 °C'a kadar sıcaklık artışı ile birlikte her iki porozite oranı birlikte değişerek yükselirler. 1000 °C üzerindeki sıcaklıklarda bağlı

porozite % 1 oranında azalırken gerçek porozite oranındaki düşüş % 8 ile % 10 arasında değişmektedir. Bu olay üründeki kapalı gözenek miktarının hızla azaldığını yani hızlı bir vitrifikasyon olduğunu gösterir. Sıcaklığın daha da artışı ile bağlı porozite sıfır değerine kadar düşer, ancak gerçek porozite bir miktar artar. Bunun nedeni, kapalı gözeneklerdeki gazın neden olduğu küçük bir hacim artışıdır.

Kemik porselenin bu pişirim özelliği nedeni ile, ürünlerin fırın içindeki deformasyonlarının önlenmesi büyük önem kazanır. Koruma işleminde temel yöntem, ürünlerin bomsellerle desteklenmesidir.

Bomseller, kemik porselen ile aynı hamurdan üretilir ve istenilen biçimde şekillendirildikten sonra bisküvi pişiriminden geçirilerek hazırlanan yardımcı parçalardır. Bunlar, kullanılmadan önce üzerlerine uygun bir solüsyon sürülerek ürüne yapışmaları önlenir. Bu solüsyon, 50 gr. "kitre", 18 lt suda eritilerek bu karışıma 1 kg. Al_2O_3 eklenerek hazırlanır(Rado,1981).

4.2.8.1. Pişirme İşlemi Sırasındaki Reaksiyonlar

Kemik Porselenin pişirme işleminde 3 ana proses vardır: (St.Pierre, 1956).

1-) Kemik külünden gelen kalsiyum oksidin kaolen ile birleşerek Anortit oluşturması,

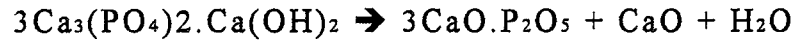
2-) Kalan kalsiyum oksidin tamamının trikalsiyum fosfat oluşturması,

3-) Kalan fosfor pentoksidin diğer oksitlerle birlikte cam oluşturması.

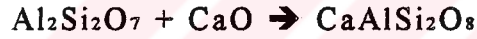
Kemik porselende, $1000^{\circ}C$ 'a kadar diğer porselenlerde karşılaşılan reaksiyonlar olur: Önce şekillendirme suyu uçar ki bu $110^{\circ}C$ 'da olur. Daha sonra hamura kimyasal olarak bağlı olan su buharlaşır ve karbonik maddelerin oksidasyonu başlar. Bu reaksiyonlar ise $500^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$ arasında başlar. Sıcaklık artışı ile birlikte dehidrite olmuş kaolen, alümina ve silisle birlikte mullit oluşturur. Bu sıcaklıkta

feldspatın dekompoze olmuş kille reaksiyona girerek viskoz bir sıvı oluşturduğu sanılmaktadır(German et al, 1954).

Kemik porselenin kendine özgü reaksiyonları 100°C'da başlar. Bu sıcaklıkta önce kemiğin dekompozisyonu görülür. Bu sırada hidroksi apatit, trikalsiyum fosfata dönüşürken su ve kalsiyum açığa çıkar :



Ancak hidroksi apatit 1400°C'a kadar az oranda da olsa varlığını sürdürür. Reaksiyon, daha sonra şu şekilde ilerler :



1000°C'den itibaren, sıcaklığın artışı ile hızla eriyen kuvars ve anortit, kemik porselen yapısında küçük oranlarda bulunur. Bunun nedeni, kuvarsın ancak 1370°C'da ve anortitin ise ancak 1322°C'da tamamen ergimesi; buna karşılık kemik porselenin maksimum pişirme sıcaklığının 1250°C olmasıdır. Pişirmede karşılaşılan ani sıvılaşma olayının nedeni bir miktar fosfatın eriyerek solüsyona katılması ve bunun akışkanlık ile reaktifliği artırmasıdır. (St. Pierre, 1954, 1955, 1956).

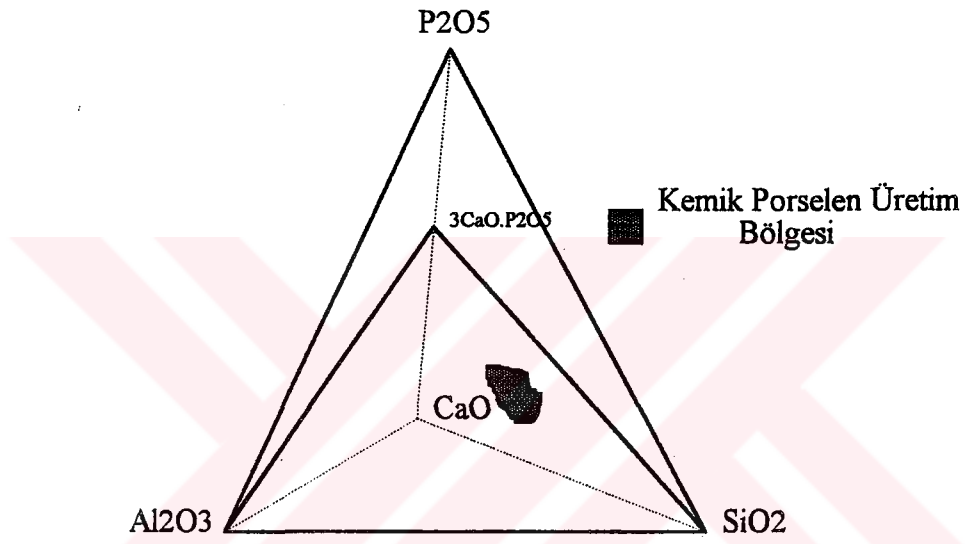
Tablo 4.6. Düşük ve yüksek basınçlarda sıkıştırılan porselenlerin gözeneklilikleri

Porselen	Piştirme Sıcaklığı (°C)	Gözeneklilik Düşük Basınç	Gözeneklilik Yüksek Basınç	Spesifik Yüzey (cm ² / gr)
Havada Piştirme	930	41.9	30.1	3410
"	1150	49.8	34.6	2059
Vakumda Piştirme	1100	31.0	31.0	3889

Tablo 4.6.'da düşük basınçta işlem gören porselen kalıpta yaş titreştirme yöntemiyle; yüksek basınçta işlem gören ise çelik kalıplarla hidrolik presleme yoluyla sıkıştırılmışlardır (Mc.Lean et al,1965).

4.3. Kemik Porselenin Kimyasal ve Mikroyapısı

a-)Kemik Porselenin Kimyasal Yapısı



Şekil 4.5 : CaO-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅ Denge Diyagramı (St.Pierre, 1954)

Bu denge diyagramı, kemik porselen yapısının ve fazlar arası ilişkilerinin daha detaylı incelenebilmesini sağlar.

Kemik porselen başlıca 4 temel oksitten oluşmaktadır.Bunlar ;

- Kalsiyum Oksit (CaO)
- Aluminyum Oksit (Al₂O₃)
- Silisyum Oksit (SiO₂)
- Fosfor Pentoksit (P₂O₅)

Başlıca empüriteler ise Magnezyum, alkali oksitler, demir ve florittir. Bunlar genel olarak ergime sıcaklığını düşürürler, ancak

etkileri çoğunlukla ihmal edilebilir. Bu üçlü 'denge diyagramlarının incelenmesi sonucunda $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5\text{—SiO}_2$ ve $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ arasındaki ikili denge diyagramları 1954 yılında bulunulmuştur (St. Pierre, 1954).

Diyagramın bir ucunda bulunan $3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ fazı, kemik külünden elde edilir. Ergime derecesi $1730^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 'dir. Düşük sıcaklıkta α ve yüksek sıcaklıkta β modifikasyonları vardır. $\alpha \rightarrow \beta$ dönüşümü 1350°C sıcaklıkta olur.

β C_3P genellikle yavaş kristalleşir ve mükemmel biçimli küçük hekzagonal kristaller oluşturabilir. α C_3P genellikle çok çabuk kristalleşir ve bu yüzden yapısı β C_3P kadar mükemmel değildir. Alümina, β ve α modifikasyonlarında hekzagonal yapıda kristalleşir. Anortit ise, romboitler şeklinde görülür.

Bu diyagramların incelenmesi sonucunda ise, aşağıdaki sonuçlara varabiliriz (St.Pierre, 1954,1955,1956).

1- Tümü ile kristalize olan kemik porselen, trikalsiyum fosfat, anortit, mullit ve silisten oluşmuştur. Oranlarını Tablo 4.7.'de görebiliriz.

2-) Bu bileşenlerde yalnızca trikalsiyum fosfat ve anortit gerçek kristalize fazlardır. Mullit ve silis, küçük oranlardaki soda, potasyum karbonat, magnezyumla birlikte kararlı bir cam yapısı oluşturur.

3-) Üçlü denge diyagramında kemik porselenin çalışma bölgesi 3 bileşenin ortak noktası olan ötektik noktasına çok yakın bir bölgede olmasından dolayı, kemik porselenin dar bir vitrifikasyon aralığına neden sahip olduğunu anlarız. Ötektik noktasına ulaşıldıktan birkaç dakika sonra yapının % 40'ı sıvılaşmakta ve fırın içinde ani deformasyonlara yol açmaktadır.

Tablo 4.7. Pişirme İşlemi Sonucunda Kemik Porselen İdeal Kompozisyonu (Dinsdale, 1967)

Fazın İsmi Ve Formülü	Pişmiş Üründeki Oran
Anortit— $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	% 25
Trikalsiyum fosfat — $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	% 45
(CAM) % 65 SiO_2 % 15 Al_2O_3 % 15 K_2O % 15 P_2O_5	% 30

4-) Kemik porselenin geleneksel bileşenlerinin cins ve oranlarındaki değişimler, yapıda çeşitli bozulmalara yol açmaktadır.

b-)Kemik Porselenin Mikroyapısı

Kemik porselenin şekillendirilmesi ile 1370°C sıcaklığa kadar pişirilmesi sonucunda oluşan yapılar incelendiğinde 1000°C sıcaklığa kadar 5 temel faz olan hidroksiapatit, kuvars, feldspat ve mikanın varlıklarını korudukları gözlenmiştir. Bu sıcaklıktan sonra trikalsiyum fosfat, hidroksi apatit, feldspat ve kuvarsın varlıkları izlenebilir. 1300°C sıcaklığa kadar, hidroksi apatit gittikçe azalır ve feldspat ile kuvarsın yerini anortit alır. 1370°C 'da ise tüm bileşenler ergimiş ve geriye yalnızca trikalsiyum fosfat kalmıştır.

4.4. Kemik Porselenin Başlıca Özellikleri

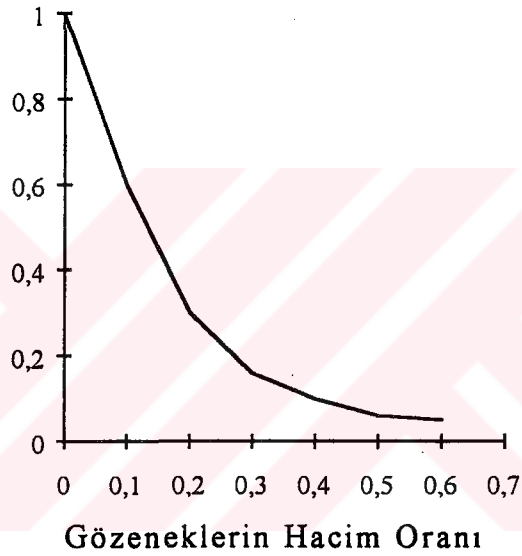
Kemik porselenin özelliklerini mekanik, termal ve optik olarak inceleyebiliriz.

1-)Mekanik özellikler:

Kemik porselen, $70,37 \text{ kg/m}^2$ değerindeki elastisite modülü ile diğer porselenlerden önemli bir farklılık göstermez. Ancak bu porselen türü, sanıldığı gibi aksine, birçok porselenden daha yüksek mukavemet değerlerine sahiptir. Kemik porselenin kırılma modülü 1055 kg/cm^2 ,

çekme modülü ise 0.880 kg/cm^2 'dir. Bu özellikler incelendiğinde kemikten son derece ince, buna karşılık mukavemeti yüksek malzemelerin üretimi mümkün olmaktadır. Kemik porselen, düşük sönüm özelliği gösteren bir malzemedir; maruz kaldığı darbenin etkisini kolayca gideremez. Oda sıcaklığından düşük sıcaklıklarda bu özelliği biraz daha iyi değerlere ulaşır (Dinsdale, 1967). Kemik porselen diğer tüm porselenler gibi Şekil 4.6'deki Kyschkewitch Eğrisi'ne uyar; yani porozitesi arttıkça mukavemeti düşer (Onoda et al, 1978).

Göreceli Sertlik



Şekil 4.6 : Kyschkewitch Eğrisi (Onoda et al, 1978)

2-)Termal Özellikler

Kemik porselenin 500°C 'daki termal genişmesi, genel olarak % 0.40 kabul edilir. Bu değer, 1250°C 'da % 1.00 termal genişmeye karşılık gelir ve eğer glazürleme yapıldıysa bununla da uyum gösterir. Tablo 4.8.'de kemik porselen ve pişmiş toprak ürünü bileşenlerinin termal genişleme katsayılarını görebiliriz.

Tablo 4.8. Kemik Porselen ve Pişmiş Toprak Ürünü Termal Genleşme Katsayıları (Dinsdale, 1967).

	Pişmiş Toprak Ürünü (500°C)	Kemik Porselen (500°C)
Genel Bileşim	0.35	0.40
Cam	0.25—0.30	0.20
Kuvars	0.50—0.80	—
Kristobalit	1.30	—
Anortit	—	0.20
Trikalsiyum fosfat	—	0.65

Kemik porselenin termal genleşme oranı diğer porselenlerle karşılaştırılınca , yüksek bir genleşme oranına sahip bu porselen türünün termik şoklara dayanıksız olduğunu görürüz (Onoda,1978). Tablo 4.9.'da çeşitli porselenlerle kemik porselenin termal genleşme katsayıları karşılaştırılmıştır.

Tablo 4.9. Bazı porselen türleri için termal genleşme katsayıları (Onoda,1978)

Porselen Türü	500 °C'de Termal Genleşme Katsayısı
Sert Porselen	0.180 — 0.285
'Vitreous China'	0.300 —0.385
KEMİK PORSELEN	0.400

3-)Optik Özellikler

Kemik porselenin en önemli özelliklerinden biri, saydamlığıdır. Yüksek orandaki bu saydamlığın iki temel nedeni vardır. Bunlardan birisi, kemik porselenin yansıtma indeksleri nisbeten birbirine yakın bileşenlerden oluşmuş yüksek cam oranı ve düşük porozitesidir. Tablo 4.10.'da yapıdaki fazların yansıtma indekslerini vermektedir.Porozite, mekanik özellikler kadar saydamlığı da etkiler. Genel olarak, uzun süre

düşük sıcaklıklarda yapılan pişirme sonucunda daha saydam yapılar elde edilmektedir (German et al,1954).

Porozitenin saydamlık üzerindeki etkisi şöyledir:

1-) Pişirme işleminin ilk aşamalarında, porozitenin azalması ile saydamlık artar. Bunun nedeni cam faz oranındaki artıştır.

Tablo 4.10. Pişmiş toprak ürünleri ve kemik porselen bileşenlerinin yansıtma indeksleri (Dinsdale,1967).

Fazın İsmi	Pişmiş Toprak Ürünü	Kemik Porselen
Cam	1.49	1.50
Mullit	1.64	—
Kuvars	1.55	—
Kristobalit	1.48	—
Anortit	—	1.583
β - Trikalsiyum Fosfat	—	1.620

2-) Porozitenin bir noktadan sonra düşmesine karşılık saydamlıktaki artış sürer. Bunun nedeni ise, bir seri küçük gözenegın yerine daha az sayıda ve ışığın daha fazla yansıtılmasını sağlayan daha büyük gözeneklerin oluşmasıdır(Dinsdale,1967). Saydamlık ürün kalınlığına da bağlıdır. Kalınlık arttıkça saydamlık azalır.

Kemik porselenin saydamlığını etkileyen üçüncü bir faktör de hammadelerin öğütölme süresi ve yapıya yabancı maddelerin katılmasıdır. Standart bir kemik porselen hamuru için çeşitli öğütme süreleri uygulandığında, rölatif saydamlığın öğütmenin daha uzun tutulmasının bir sonucu olarak arttığı görölmüştür (German et al,1954). Hamurdaki empüriteler ve yabancı katkılar da saydamlığı etkileyen öğelerdir. Bu maddeler saydamlığı olumsuz yönde etkilerler.

4.5. Bileşim Değişikliklerinin Etkisi

Geleneksel Bileşenlerin oranlarındaki değişikliklerin etkisi:

Bu etkileri aşağıda sıralayabiliriz:

1 -) Saydamlık ve Renk :

Kemik külü —Kaolen ikili karışımları, genelde çok düşük rölatif saydamlığa sahiptirler. Cornish Stone — Kemik Külü ve Cornish Stone—Kaolen karışımlarında ise, yapıdaki Cornish Stone oranının artması ile saydamlık artar.

Saydamlık, başlıca 4 yolla artırılabilir :

a-) Kaolen oranının sabit durumunda, Cornish Stone oranının artırılması,

b-) Kemik külü oranının sabit tutulması, Cornish Stone oranının artırılması,

c-) Kaolen ve kemik külü oranlarının sabit durumunda, Cornish Stone oranının artırılması,

d-) Cornish Stone oranının sabit tutulması, kemik külü oranının artırılması.

Rölatif saydamlık, kemik külü ve Cornish Stone oranlarının sabit tutulup kaolen oranının artırılması ile düşer. Ayrıca yapıdaki yardımcı maddelerin oranının artırılması da saydamlığı olumsuz yönde etkiler.

2 -) Termal özellikler :

Geleneksel kemik porselen bileşimindeki trikalsiyum fosfat, toplam termal genleşmenin % 40'ını oluşturan fazdır. Bu olay ise,

termal şok dayanımını düşürür. Ancak termal şok dayanımının düşüşünün asıl nedeni, yapıdaki Cornish Stone oranının artırılmasıdır. Bu artışla birlikte yapıdaki serbest kuvars fazlalaşır ve direnç düşer (Dinsdale,1967).

3 -) Mekanik Özellikler :

Cornish Taşı oranının artması, mekanik özellikleri de olumsuz yönde etkiler. Serbest kuvars mukavemeti düşürür. Ancak taşın parça boyutu küçüldükçe bu olumsuz etki de azalır.

Kemik porselen hamuruna katılan bentonit de plastik kil etkisi yapar. Gerek plastik kil, gerekse bentonit, yaş mukavemeti artırmalarına karşılık başlangıçtaki toleranslar dışında kullanıldığından özellikleri olumsuz yönde etkilerler.

5.0. DIŞ PORSELENLERİ

Diş porselenleri kullanım yerlerine göre 3 tiptir. Bunlardan birisi doğal diş üretiminde kullanılmaktadır. İkincisi jaket kuron yapımında, üçüncüsü ise diş minesi dizaynında döküm metal kuronlara kaplama olarak kullanılır. Bileşim, teknik ve kimyasal olarak üçü de esasen aynıdır. Yalnız jaket kuron ve diş minesi kaplamasında dişçi veya teknisyen daha dikkatli çalışmalıdır.

Diş porseleni yumuşak seramik tozun ve renk verici pigmentlerin suyla karıştırılıp insan dişine benzer bir estetikte ortaya çıkmasıdır. Suyla karıştırılıp hamur haline getirilen malzememiz istenilen diş formuna uygun halde kalıplanarak yüksek sıcaklıkta pişirilir. Sonuçta, yüksek kaliteli estetik bir diş yapısını elde ederiz (Johnston et al, 1967).

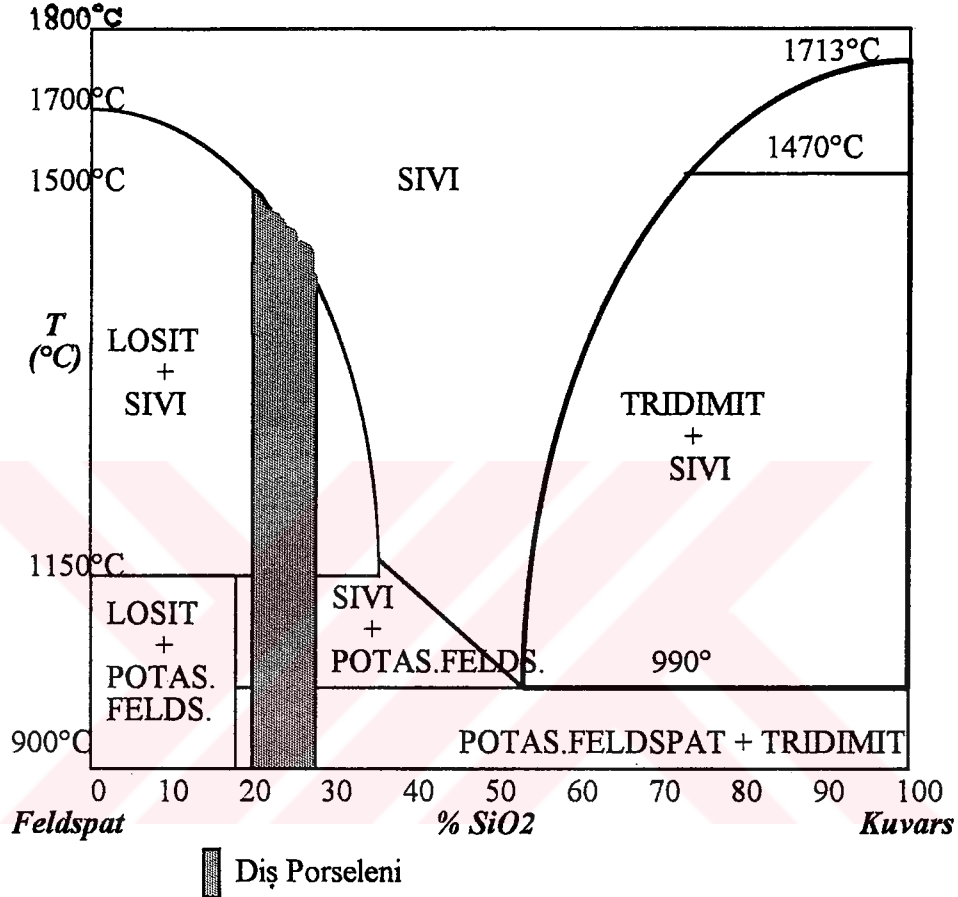
Yüksek ısı porselenleri çoğunlukla suni diş yapımında kullanılırlar. Feldspat ve kuvars parçalarından oluşan karışımdaki malzemedeki feldspat önce ergiyerek camsı fazı oluşturur ve pişirilen bünyede süspanse olarak asılı kalan kuvars için bir matris olarak görev yapar (Sacchi et al, 1957).

Kuvars porselende sertleştirici olarak kullanılır. Feldspat ile bağ yapmak için reakte olur ve ayrıştırıcı eleman rolünü üstlenir.

Diş porseleni üretiminde kullanılan doğal feldspatlar; albite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), ortoklas veya mikroklinik ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) karışımından oluşmaktadır. Doğal karışım hiçbir zaman saf değildir ve soda (Na_2O) ve potasyumun (K_2O) oranları çok değişkendir (Phillips, 1973). Şekil 5.1'deki Feldspat-Kuvars denge diyagramında Diş Porseleninin çalışma alanını görmekteyiz.

Tipik yüksek ısı porseleni % 85 Feldspat ve % 15 Kuvarstan oluşur. Birçok diş porseleninde kuvars serbest kristalin halde bulunur.

Bu nedenle yüksek ısı porselenleri genellikle terminolojide 'feldspatik camlar' olarak geçer.



Şekil 5.1 : Feldspat-Kuvars Denge Diyagramı (Greener et al, 1972).

Tablo 5.1. Diş Porseleninde kullanılan Tipik Camlar (Phillips, 1973).

Cam No	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	ZnO	ZrO ₂
Şeffaf 1	68.7	15.3	11.0	5.0	—	—	—	—
Opak 2	58.4	15.1	6.1	15.6	—	—	0.8	4.0
Şeffaf 3	41.2	36.2	1.0	3.6	7.1	10.9	—	—
Şeffaf 4	65.2	15.1	7.4	4.2	—	8.1	—	—

Opak porselen dişin rengini maskelemek için kullanılan ilk tabakadır. Opaklığı sağlayıcı eleman ZrO_2 'dir Fe ve Ti oksitler de kullanılabilir.

Diş porselenleri karışım olarak çok değişiklikler içermekte olup bazı tipleri refrakter bazı tipleri ise ergiyen özellik göstermektedir. Bazı firmalara göre Diş Hekimliğinde kullanılan porselenlerin kompozisyonları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2 : Bazı Firmalara göre Diş Hekimliğinde Kullanılan Porselenlerin Kompozisyonları (Craig, 1980)

Bileşim	Biodent Opak %	Ceramco Opak %	V.M.K. Opak %	Biodent Dentin %	Ceramco Dentin %	V.M.K. Dentin %
SiO_2	52	55	52.4	56.9	62.2	56.8
Al_2O_3	13.55	11.65	15.15	11.8	13.4	16.3
CaO	-	-	-	0.61	0.98	2.01
K_2O	11.05	9.6	9.9	10	11.3	10.25
Na_2O	5.28	4.75	6.58	5.42	5.37	8.63
TiO_2	3.01	-	2.59	0.61	-	0.27
ZrO_2	3.22	0.16	5.16	1.46	0.34	1.22
SnO_2	6.4	15	4.9	-	0.5	-
Rb_2O	0.09	0.04	0.08	0.1	0.06	0.1
BaO	1.09	-	-	3.52	-	-
ZnO	-	0.26	-	-	-	-
UO_3	-	-	-	-	-	0.67
H_2O	4.31	3.54	3.24	9.58	5.85	0.75

6.0.HAYVANSAL BAĞLAYICILAR

Paketleme gibi kuvvetli yapışmanın gerektiği kullanım alanlarında kemik tutkalından yapılma bantlar tercih edilirler. Kemik tutkalı bir hayvansal bağlayıcıdır. Hayvansal bağlayıcıların esasını memeli hayvanların kollojeni oluşturur. Kollojen, kemik ve derinin temel protein maddesidir. Kollojen suda erimez, ancak asit alkali veya sıcak su ile işlenmesi sonucu jelatin denilen, suda eriyebilen maddeye dönüşür. Jelatinin elde edilışinde hammadde kaynağının ve yapım koşullarının iyi kontrol edilmediği ürünlerde ortaya çıkan koyu renkli küçük molekül ağırlığında büyük oranda safsızlık içeren ürün 'hayvansal bağlayıcı' olarak adlandırılır. Üstün hazırlama koşullarında elde edilen aynı tür malzeme ise, teknik jelatin veya iyi kalite bağlayıcı olarak adlandırılır. Sınıflamada alınan esas, malzemenin fiziksel özelliklerinden çok, ürünün saflığıdır(Longman et al,1972).

Tutkalın yapımına göz atarsak, kollojen yapısı bakımından elde edildiği çok geniş memeli hayvanların türlerine veya elde edildiği kısımlara göre, büyük farklılık göstermez. Genellikle kemik ve deri tutkalı olarak iki ana sınıfa ayrılır. Burada asıl ilgilendiğimiz konu olan kemik tutkalını inceleyeceğiz.

6.1.Kemik Tutkalı

Kollojen, temizlenip asit ile demineralize edilirse, yüksek molekül ağırlığında jelatin elde edilir. Kemikleri temizlemede, benzen gibi çözücülerin buharları, veya daha ileri teknolojilerde kullanıldığı gibi , soğuk suda su darbeleri ile temizlenirler. İkinci tür yapımda kollejenin zarar görmesi daha az olduğundan, elde edilen ürün uzun zincirli olup, yüksek molekül ağırlığındadır. Bu temizleme işleminden sonra otoklavda basınçlı su buharı ve sıcak su ile işlem görür. Su buharı ile oluşan jelatin, su ile ortamdan çekilir. Yapımın ısısı ile ürünün kalitesi ters orantılıdır (Kirk et al,1982).

Bu işlemlerden sonra kemikten elde edilen ürün arıtılarak

koruyucu (preservative) eklenir, vakum evaporatörlerde konsantre edilirler. Özel kontrollü çöktürme ve kurutma sonucu tutkal toz veya kürecikler halinde elde edilir.

Bazı kimyasal maddeler eklenerek normal oda sıcaklığında jelleşmeyen türleri elde etmek mümkündür. Bu şekilde özellikleri çok değişik tutkal çeşitleri elde edebiliriz. Balık kollojeni de jelleşmeyen bir tür tutkal verir.

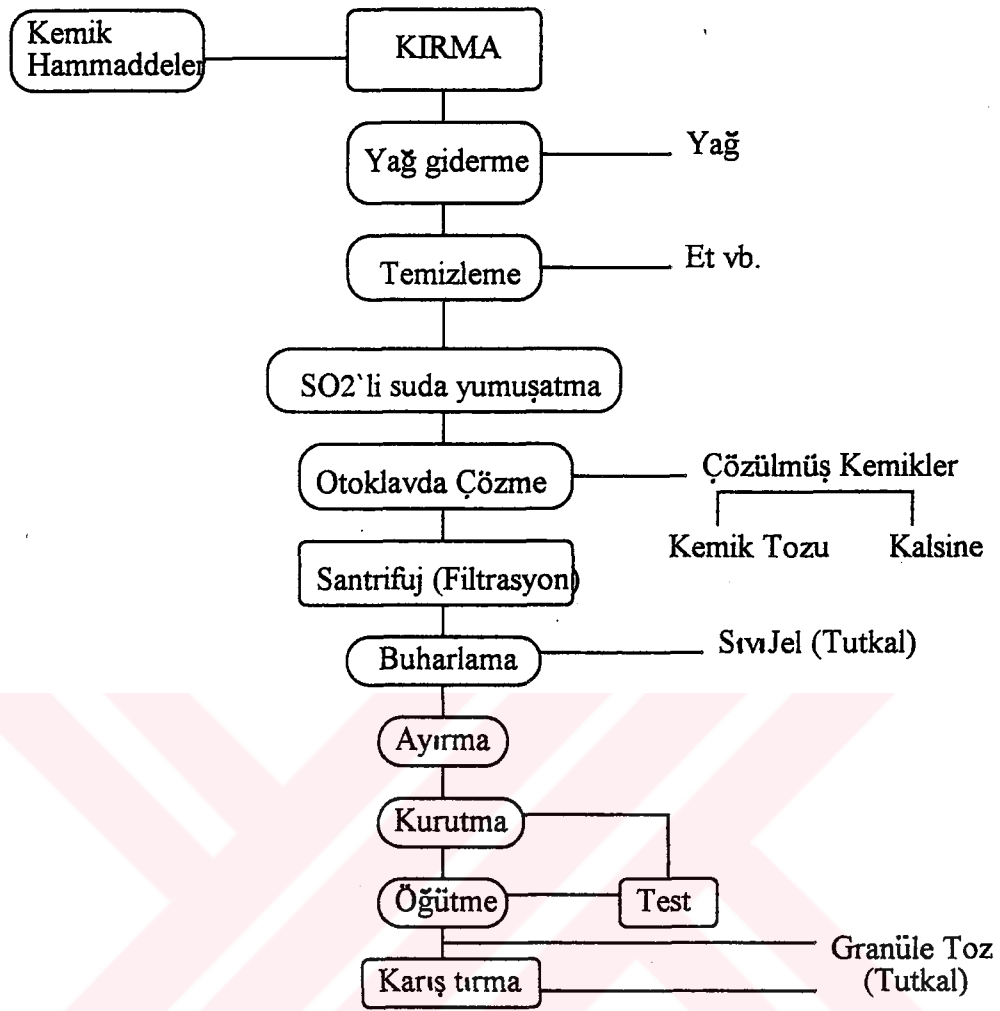
6.1.1. Kemik Tutkalının Üretimi

Tutkal endüstrisinin ekonomisini yönlendiren yağların izolasyonudur. Öncelikle uygun bir çözücü yardımıyla yağ giderme işlemi başlar. Kimyasal çözücülerle kaynatılır. Bu işlem ayrıca kurutmayı da yapar. Sonra yağ eritme işlemi yapılır. Ultrasonik Titreşim uygulanarak kemik yapısındaki yağ hücrelerinin ayrışması sağlanır. Titreşim sırasında yağ suyla uzaklaştırılabilir. Bunu da santrifüj yöntemiyle giderebiliriz. Et ve kıkırdaklar ise örseleme yoluyla uzaklaştırılır. Kan ve diğer renkli maddeler bir sülfürdioksit çözeltisinde giderilir. Kapalı otoklavda buharlama sonucu kollojen tutkala dönüşür (Longman et al,1972). Kemik Tutkalı üretim aşamaları Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

6.1.2. Tutkalın Yapısı

Tutkalın yapısında % 15 su, % (1-4) arasında inorganik tuzlar ve az miktarda da mineral yağlar bulunmaktadır.

Jelatinin yapı taşı, α -amino ve peptid bağları ile bağlanmış amino asitlerdir. Jelatinin en büyük kısmını glisin (glysin), pirolin (pyrolin) ve hidroksipirolin oluşturur. Poli peptid zinciri uzun ve esnektir. Ortalama molekül ağırlığı 20.000 ile 200.000 arasında değişir.



Şekil 6.1: Kemik Tutkal Üretim Şeması (Longman, 1972)

6.1.3. Tutkalın Özellikleri

Jelatinin çeşitli özelliklerinin göz önünde bulundurulması gerekmektedir, çözeltilerinin viskozitesi ve jel sertlikleri genelde en fazla ölçülen iki temel fiziksel özelliği oluşturur. Bu iki özellik, jelatin molekülünün kendi özelliklerine dayanmakla birlikte, konsanrasyon ve ısı gibi diğer değişkenlere de bağlıdır.

a) Viskozite: 35-40°C üzerinde sıcaklıklar jelleşme kuvvetleri nedeni ile oluşan yığılmayı (aggreation) önleyebilirler. Bu durumda değişik tür jelatinlerden oluşturulan çözeltilerin viskoziteleri

konsantrasyon ve ısıya bağımlıdırlar. Standart bir konsantrasyondaki çözeltilerin viskoziteleri oldukça iyi bir molekül ağırlığı indeksi olarak kullanılabilirler.

35 - 40 °C altında moleküller jelleşme kuvveti etkisi altında toplanmaya başlarlar ve çözelti viskozitesi de zamanla artış gösterir.

b) Jel sertliği: Jel sertliği de çözeltideki jelatin konsantrasyonuna, olgunlaşma zamanına, pH ve ısıya bağlıdır. Sertlik konsantrasyonun karesi ile doğru orantılı olup, zamana bağımlılığı da aşağı yukarı bu orandadır. pH ile olan bağımlılığı ise, düzgün değildir. Sıcaklıkla olan bağımlılığı oldukça karmaşık olup, bir jelatinden diğerine farklılık gösterir. Değişik iki türden hazırlanmış jelatinlerden birinin en yüksek sertliği 10°C'de, diğerinin 20°C'de olabilir. Ergime noktasının değişmesi ile bu etki de giderek belirginleşir. Ergime noktası, sertliğin sıfır olduğu noktadır (Kirk et al,1982).

Molekül ağırlığı jel sertliği üzerinde önemli rol oynar. Molekül ağırlığı küçüldükçe jelleşmeye olan etkisi de o oranda azalır. 0°C üzerinde sertleşmelerde belli bir molekül ağırlığının üzerinde bu bağımlılık kalmaz. Molekül ağırlığının bu kritik ağırlığın altında olması halinde, sertlik 0°C'ye doğru çok büyük bir düşüş gösterir. Kritik molekül ağırlığı değeri ise ısı ile arttığından, ergime noktasına yakın sertliğin molekül ağırlığı ile bağımlılığı artar. Asidik koşullar jelleşme faktörünü etkilemeksizin parçalanmaya neden olarak molekül ağırlığını azaltır.

Nötral ve bazik ortamlarda ise molekül ağırlığının azalması ile jel faktörü de azalır.

6.2. Tutkal Bağlayıcı Kağıt Bantlar

Jelatin kuruduğu zaman, sağlam filmler meydana getirir. Tutkallı kağıt bantlar sıcakta kurutulmuş tutkal filminin özelliklerinin ilginç bir uygulamasıdır. Bu tür filmlerin kurumasını soğukta ve sıcakta olmak üzere, iki ana grupta incelemek gerekir. Yapıştırıcı film soğukta

kurutulduğunda, mevcut jel bantlarının çoğunluğu kurumuş tutkalda kalır. Bant kullanılmak üzere ısıtıldığında, film yapışkanlaşmadan su ile tekrar jelleşerek pişer. Kemik tutkallı yapışkan bantların yapımında esea alınan sıcak kurutmada ise, bantın bir yüzüne tabakalanan tutkal çözeltisi suyun buharlaşması ile yavaş yavaş konsantre hale gelir ve camsı bir film oluşturarak kurur. Soğuk su ile ıslatıldığında viskoz bir çözelti oluşturup jelleşmeye başlar. İşte yapışkanlığı sağlayan olay, çözeltiden jelleşmeye bu geçiştir. Oluşan filmde tutkal, moleküllerin kuru film içinde hareket edememesinden, metastabil durumdadır. Yüksek nemli bir ortama maruz bırakılırsa, bu ortamda moleküller kendilerini jel yapısı kuracak şekilde yeniden yönlendirecekler ve yukarıda anlatılan bir film gibi, aynı özellikleri gösterecek, kısacası, yapışma özelliği kalmayacaktır. Ancak sıcak su ile aktive edildiği takdirde, tutkal yapıştırıcı özelliği gösterebilir (Kirk et al,1982).

Sonuç olarak bu tür bantların nemsiz bir ortamda saklanmalarının ne derece önemli olduğu ortadadır. Değişik fiziksel özelliklerde jelatinden yapılma bantların yapıştırma kuvvetleri hakkında bilgi, son derece azdır. Bununla beraber, jelatinin molekül ağırlığı ne kadar yüksekse, filmlerin kuvvetinin o kadar arttığı, ortamın neminin artması ile azaldığı bilinmektedir.

Bağıl nemin yapıştırıcı bağıın kalitesini kontrol eden en önemli etken olduğu bilindiğine göre, suyun yapıştırıcıyı absorbsiyonuna daha yakından bakmakta yarar vardır. Su ile katı arasındaki etkileşim enerjisi 3 kısımdan oluşur (Kirk et al,1982).

- 1) Van der Waals kuvvetleri,
- 2) Yüzeyin elektrostatik alanı ile suyun dipol momenti arasındaki etkileşim,
- 3) Yüzeyin polarize edici etkisi ile suda oluşan değişik momentler, başka bir deyişle, absorbe su moleküllerinin etkisi ile yüzeyde dipollerin oluşması.

Son iki faktörden çok katlı tabakalar halinde su moleküllerinin ancak polarize olabilen ve hidrofilik yüzeylerde bulunması beklenebileceği sonucunu çıkarabiliriz. Tek katlı tabaka halinde suyun kimyasal denge halinde karbonlu yüzeylerde adsorblanması da, birinci faktör nedeniyledir. Suyun adsorbsiyonuna etki eden faktörler :

- 1) OH gruplarının sayısı,
- 2) Yüzeyin amorf yapısı (örneğin kağıdın selülozunda bulunan),
- 3) Yüzey alanı,
- 4) Kapillerler, olarak sayılabilir.

Bir katının gaz geçiriciliği veya kapiler yoğunlaşmaya elverişli olması 'adsorbsiyon izotermi' ile belirlenebilir. Bu izoterm BET yüzey alanından değişiktir. Kapillerler içinde kompanse olan gazlar, buharlar, sıvı hale göre daha yüksek entropi kazandıklarından, bu da kritik derecenin (T_c) düşmesine neden olur. Böylece bu çözücü buharların açık kapillerlerden hareketlerinin gaz fazına oranla çok daha hızlı olduğu ortaya çıkar. Yığılmış (kondanse) buhar, kapiler duvarlarına basınç yapar, bu da şişme basıncına benzer şekilde, katının büyük ölçüde yayılmasına neden olur. Bu çeşitten boyut değişimi ise, yapıştırıcı bağlar için hiç arzu edilmeyen geçişli (transient) çekme gerilimleri (tensile stress) oluşturur. Bu nedenle yeterli kapiler yapıya sahip nem, taşıyıcı kağıt gibi selüler malzemelerde adsorbe edilen nem, zamanla yapıştırıcıyı yüzeyden iterek bağın zayıflamasına neden olur (Houwink et al, 1965).

Yapışkan kemik tutkalının elastik bir yüzeyi katı bir yüzeye bağlama özelliği çok iyidir ve bu özelliğinden gereğince yararlanılmak üzere elastiklik kazandırıcı yumuşatıcı malzemeler kullanılır. Bunlardan en önemlileri, gliserol sorbital ve şekerdir.

6.3. Tutkal Çözeltilerinin Hazırlanışı

Kuru toz veya paket tutkal sıcak suya atılarak tutkal çözeltileri hazırlanır. Konsantre çözeltilerin hazırlanmasında 80°C su ile başlamak yeterli olabilir. Suyun sıcaklığı tutkalın ilavesinden sonra 60°C'ye düşmelidir. Tutkalı 60°C üzerinde tutmak, bozunmasına (degradation) neden olabilir.

Eğer çözeltili karıştırıcı olmaksızın hazırlanıyorsa, tutkalın her zerresine su girinceye kadar soğuk suda bırakılmalıdır. Bu şişmeden sonra tutkal çok dikkatle ısıtma ve elle karıştırma ile kolayca çözülür.

Çözeltili konsantrasyonları tatbikata göre değişebilir. Bazı tatbikatlar için oldukça seyreltik tutkal çözeltileri gerekebilirse de, normalde yapıştırma işlemleri için dar bir konsantrasyon aralığı gereklidir. Genellikle çözeltiler rahatça sürülebilecekleri en yüksek konsantrasyonlarda hazırlanırlar. Bu da tutkalın viskozitesine bağlıdır. Aşağıda tutkalların sınıflandırılmasında göreceğimiz gibi, tutkallar genelde jel sertliklerine göre sınıflandırıldıklarından ve jel kuvvetleri ile viskozite arasında bir bağ bulunduğundan, istenilen konsantrasyon jel kuvvetine göre seçilmelidir.

Tutkal çözeltilerinin bakteri etkisine dayanıklı olması için koruyucu olarak fenol kresol di iyodotimol o-hidroksikinolin, p-toluen sülfokloramine, heksil resorsinol, p-klor-m-kresol, triiyodofenol naftalin monosulfonik asitleri, sodyum o-fenilfenat, formaldehit ve çinko fenat karışımları, sulfone mineral yağlar gibi kimyasal bileşikler kullanılmaktadır.

Çözeltilerde köpük giderici olarak da, yağ asitleri, süt, çeşitli sulfone bileşikleri kullanılmaktadır. Bu türden bileşikler çeşitli ticari isimler altında satılmaktadırlar.

6.4. Tutkalın Sınıflandırılması ve Testleri

Hayvansal tutkal, kullanım şekli ve elde edildiği kısma göre çeşitli adlar almakla beraber, hepsinde % 8 - 10 arası nem, % 2 - 6 kül, % 1 - 6 yağ ve % 80 - 90 tutkal proteini olmak üzere içerikleri birbirlerine yakındır. Aralarındaki farklılığı, elde edildikleri yapımdan oluşan, değişik zincir uzunluklarının neden olduğu fiziksel farklılık ortaya koyar. Bu fiziksel özellikler kendilerini jel kuvveti ve viskozite olarak ortaya koyar. Jel kuvveti 1923'ten beri Oskar Bloom'un geliştirdiği ve kendi adı ile anılan 'Bloom Jelometresi' ile ölçülür. Tutkal yapımcıları ürettikleri ürün için genellikle jel kuvveti ile ilgili bilgiyi ürünleri ile birlikte verirler.

Jel kuvveti ve viskozite, bir tutkalın kalitesi hakkında çok iyi fikir verir. Bu iki değer laboratuvarı aynı numuneden tayin edilirler.

Havada kurutulmuş 14.3 gr. tutkal, 10°C'de 100 ml. soğuk suya atılır. İyice şiştikten sonra, 60°C'de su banyosunda eritilir. Bu sıcaklıkta, suya karşı standartlaştırılmış bir pipetten akıtılır. Viskozite, milipoise olarak, saniye olarak, akım hızından hesaplanır.

Bu çözelti standart tutkal kavonozuna konur ve 1 cm² alanında bir silindirin 10 °C'de jel içinde 4 mm. ilerlemesi için gereken kuvvet bulunarak "jel kuvveti" saptanır. Bu test A.B.D. ve İngiltere için bazı değişiklikler gösterir (Patent, 1959).

Jel kuvvetleri 40 - 450 gr. arasında değişmekle birlikte, büyük çoğunluğu 100 - 300 arasındadır. Buna göre bir sınıflama yapıldığında 138'den yüksek jel kuvveti olan tutkallar 1. sınıf, 138 - 84 arası 2. sınıf, 83 - 62 arası 3. sınıf, 61 - 38 arası 4. sınıf ve 37'den aşağısı ise 5. sınıf tutkal sınıfına girer.

6.5. Bazı Uygulamalar

Kağıt gibi bir yüzeye yapıştırıcı malzemenin kaplanması ile ilgili genel kavramları ortaya çıktıktan sonra aşağıda bir sıvı ile aktive edilebilen yapıştırıcı bantların yapımları ile ilgili bazı literatür bilgileri sunulmuştur. Kağıt gibi bantlar kemik tutkalı türünde gliserin, etilen glikol gibi bir polihidrik alkol veya glikoz, şeker tipi higroskopik esneklik vericiler ile kaplandığında, değişik yerleşim bölgelerinin değişen nemlilik oranlarına göre ve hava koşullarındaki değişim ile ilgili olarak, yüksek bağıl nemin bulunduğu yerlerde yapıştırıcının kaplandığı bant malzemenin fazla suyu bünyesine çekerek yapıştırıcının kağıt ile olan yapıştırma gücünü zayıflattığı ve sarılmış halde yüzlerinin birbiri ile yapışmasına neden olduğu bilinmektedir (Patent, 1959).

Bu problemin giderilmesi veya azaltılması için kağıdın en az bir yüzünün gözenekliliğinin çok yüksek tutulması, kemik tutkalı gibi bir bağlayıcı ile kağıdın liflerinin birleştirilmesi ile birlikte kağıdın ve bağlayıcının yumuşaklığının ve esnekliğinin sağlanması gereklidir. Gözenekli durum mekanik kenetlenmeyi ortaya koyduğundan, bağlanmayı kuvvetlendirir. Esneklik meydana getiren maddeler dış koşullara son derece duyarlıdırlar. Bunlardan en fazla kullanılan gliserini ele alacak olursak, gliserin higroskopik, yani nem tutucu bir malzeme olarak bir yandan esneklik sağlarken, öte yandan bir yumuşatıcı olarak görev görür.

Atmosferik koşullara bu kadar açık olması yüzünden, gliserin miktarı mutlaka en uygun hale getirilmelidir. Kağıt, tutkal, gliserin çözeltilisine daldırıldığında, lifler arasına yerleşen tutkal onları bağlar. Bundan sonra, aniden oldukça yüksek ısıya maruz bırakıldığında, lifler arasında oluşmuş tutkal filmi parçalanır, lifleri ancak dokunduğu noktalarda bağlayarak birleştirici özelliğini korurken, gözenekliliğe olanak sağlar. Burada tutkalın kalitesi bir faktör olarak ortaya çıkar. Jel kuvveti ne kadar fazla ise, uygulanacak ısı da buna göre artar. Ortamın neminin yüksek tutulması da gözenekli yapı için gereklidir.

Kurutmada ortamın bağıl nemi ile gözeneklilik arasındaki ilişki aşağıdaki Tablo 6.1.'de verilmiştir.

Tablo 6.1. Ortamın bağıl nemi ile kağıdın gözenekliliği arasındaki ilişki (Patent, 1959).

Kurutma Sıcaklığı Kuru (°C)	Kurutma Sıcaklığı Yağ (°C)	Bağıl Nem %	Kağıdın Gözenekliliği
49	33	35	19-24
58	33	15	14.5-19
29	21	50	166-240

British Patent'te(830,938;1959) verilen yapımda, % 20'lik 450 kısım tutkal poli - vinil metil eter'in % 30'luk sulu çözeltisinden 16.7 kısım ve viskozitesi 0.69 olan vinil metil eter ve maleik anhidrit kopolimerinin % 20'lik sulu çözeltisinden 25 kısım olarak hazırlanan kompozisyon kağıt şeritlere kaplanarak ıslatıldığında, kuvvetli yapıştırıcı özellikler gösteren bantlar elde edildiği belirtilmektedir.

Kemik tutkalından hazırlanan yapıştırıcı bantların özelliklerini geliştirmek için sert kırılğan hidrojenlenmiş çam reçinesinin kullanıldığı formülasyonlar da vardır (Patent U.S., 1963). Seyreltik asit ile 70°C-80°C'de hidrolize edilir ve 1:2 veya 1:3 çözeltisi tutkal ile karıştırılır.

Gliserin gibi organik su tutucuların yerine kil, kireç gibi inorganik bileşikler de kullanılabilir. Bu bileşikler yapımlarda kağıt tarafından absorbe olduklarından, bu tür formülasyonların en iyi sonucu vermediği gözlenmiştir. Bazı örnekler aşağıda verilmiştir (Patent,1959).

1)

Malzemeler	Kısım
CaCO ₃ (çok ince öğütülmüş)	1
Tutkal	1
Su	0.43

CaCO_3 , tutkal ile karıştırılıp su ilave edilir. Elde edilen hamur, iyice homojen ve yüksek plastiklikte bir kıvama gelinceye kadar yoğrularak şerit banta tatbik edilir (Hiscox et al, 1965).

Sonuç olarak, kemik tutkalının birçok alanda kullanılabildiğini ve geliştirmelere ne kadar açık bir konu olduğunu anladık. Kemik tutkalı ile üretilen bantların kalitesini etkileyen faktörleri inceledik ve bazı patentlerden de örnekler vermek suretiyle bu konuyu açıklama yoluna gittik.

Kemiğin bir atık olarak değerlendirilmesi, ülkemiz ekonomisinin geleceği bakımından çok önemli bir girişimdir. Kemik birçok alanda kullanılabilmekte ve neredeyse tamamı değerlendirilerek hem çevre kirliliği önlenebilmekte hem de yeni mühendislik malzemeleri üretiminde ufuklarımız genişlemiş olmaktadır.

7.0. JELATİN

Jelatin tutkalın saflaştırılmış şeklidir. Deri veya kemikten daha önce de belirttiğimiz gibi tutkal yapılmaktadır. Bir başka kullanım alanı ise jelatin imalidir. Yenebilir saf jelatinin % 65'i gıda sanayiinde, % 10'u eczacılıkta kapsül pomadı yapımında, % 20'si fotoğrafçılıkta ve % 5'i ise patlayıcı madde üretiminde kullanılmaktadır.

Çevre kirliliği ile ilgili bir sorun oluşturan kemik atıkların da bu amaçla değerlendirilmesi konuyu ekonomik açıdan da tamamlamaktadır.

Kemik toplama işleminin kolay yapılabileceği bir bölgede jelatin üretimi yapan bir tesis yapılması hem ekonomik açıdan hem de çevre kirliliği açısından ülkemize çok yarar sağlayacağı düşüncesindeyim.

Jelatin, hayvan kemikleri, beyaz bağ dokuları, deri kollojen popeptid bağlarının ısısal ve kimyasal işlemlerle etkilenmesi sonucu kısmen hidrolizi ile elde edilen ürüne verilen genel addır (Brady,1956).

Gıdalarda jel özelliği verebilen en önemli madde jelatin ve pektindir. Jelatin gıdalara değişik bir görünüş ve tad verir.

Teknik yöntemlerle jelatin üretimi Fransız Papin tarafından bulunmuştur ancak ticari amaçlı üretimi İngiliz Granam (1681) jelatin adı ile üretilen bu maddenin kolloid olduğunu ve makromoleküler bir yapıda bulunduğunu saptamıştır. 1870 yılında ise Alman Voit jelatinin bir protein maddesi olduğunu ifade etmiştir.

Meyve suyu ve bunlardan yapılan alkollü içkilerin filtrasyonunu kolaylaştırmada ve tadda oluşturduğu değişiklikler üzerindeki etkileri anlaşıldıktan sonra fermentasyon endüstrisinde de jelatinin önemi artmıştır.

7.1. Jelatinin Üretim Teknolojisi

Ülkemizde çeşitli yerlerde hayvanların deri ve kemik atıkları değerlendirilerek jelatin üretimi yapılabilir. Taze kemik hammaddesinin bünyesindeki hayvansal yağlar oksidasyona uğrayabilir ve böylece etrafa kötü bir koku yayarlar. Bunu önlemek için çeşitli yollar vardır. Ama bu durumda da yenebilir jelatin üretimi zorlaşmakta hatta yapılamamaktadır. Ticari amaçlı üretimde 2 genel yöntem bulunmaktadır (Longman et al,1972).

1) Hammadde alkali bir çözelti ile temizlenir. Bu durumda hidrolitik bir değişme olur ve bu nötral pH'da 60°C - 65°C arasında jelatinize olur. Alkali yönteminde glutaminin ve asparaginin amid grupları bağlanır ve izo elektrik nokta pH 4.9 - 5.0'de oluşur. Buna ek olarak ön alkali işlemi ile peptid zincirleri kırılabilir ve N - artıkları oluşur. Bu tip jelatine İngiliz ve Amerikalılar tarafından B - Tipi Jelatin denilmektedir

2) İkinci yöntemde asitli ılık su ile temizlenmesi yapılır. Bu durumda jelatin deaminize edilmemiş olur ve izo elektrik nokta pH 9.0'da oluşur. Bunun sonucu N - artığı asitli jelatin üretiminde hiç yok denecek kadar azdır. Bu tip jelatine de A - Tipi Jelatin denir.

7.1.1. Hammaddelerin Hazırlanması

Sıcak su veya bir çözücü ile temizlenen kemikler, önce bir kırıcıda küçük parçalara ayrılır. Sonra bir elekten geçirilir ve tane büyüklüklerine göre ayrılır.

Ca(OH)_2 ile işleme geçilmeden önce kemik yapısındaki trikalsiyum fosfatın uzaklaştırılması gereklidir. Bunun için hazırlanan kemik parçaları seyreltik asitlerle muamele edilir. Bu işleme maserasyon denilir. Bu işlem esnasında kemikler yumuşar ve hafif kırmızı bir renk alırlar, ancak dış görünüşlerinde herhangi bir değişiklik olmaz (Longman et al, 1972).

Aside dayanıklı tanklarda ters veya paralele akım prensibine göre çalışır. Kullanılacak HCl, demir ve arsenik içermemelidir. Bu işlem sonunda, eriyebilen primer kalsiyum fosfat oluşur.

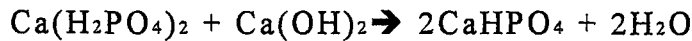


HCl yerine; H_2SO_4 de kullanılabilir. Ancak pratikte bu pek mümkün değildir.

Mineralden arıtılmış ve kurutulmuş kemikler 'osein' adını alırlar. Maserasyon 2 - 4 hafta arasında normal sıcaklıkta sürer. İnce ve kalın parçaların ayrılabilmesi ve çok sert parçaların da sadece küçük sert bir çekirdeğe sahip olduğu anda, prosesin sona erdiği anlaşılır.

Bir hidroliz meydana geldiğinde, bu hata özenle yapılan maserasyona rağmen bertaraf edilemez. Bu durum, fiziksel sabiteyi etkiler ve jelatin randımanı azalır.

Primer kalsiyum fosfat ile zenginleştirilen maserasyon lapası sekonder kalsiyum fosfata dönüştürülür. Sekonder kalsiyum fosfat hayvan yemi üretiminde çok önemlidir.



Mineralden arıtılmış kemikler, son olarak defalarca su ile yıkanarak HCl içeren maserasyon lapasından kurtarılır.

Kemik oseinde, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yapılan külleme deri ile yapılan işlemlerden daha farklıdır. Kemik dokusunun asitlendirilmesi ile hidroliz olayı meydana gelir. Bu da peptid zincirinin dağılmasına neden olur. Küllemenin amacı, yüksek moleküllü, fakat difüze olabilen ve sıcak su ile jelatine ekstrakte edilebilen kollojen parçaları elde edilmektedir. Külleme işlemiyle alkali proteinler çözünür. Yapıştırıcı madde yardımıyla oluşan sinir bandı çözülür, kollejensiz coriin

      . Bunu yanında yağlar, g           kireç  abununa d        . Bu  abunla  ma bazı g        n nedenini oluşturur ( inger et al,1963).

Başlangıçta sert ve g    b          kemik, ilerleyen k       ile birlikte açık renk alır, hatta bazı cinslerinde hemen hemen beyazlaşır. Kemik malzemesi gittikçe yumuşar ve k      n  n sonucunda kollojen telleri banttan ayrılırlar.

K       bitince kemikler mekanik yıkama ünitelerinde kireç ve pislikten arındırılırlar ve malzemede bulunan alkali hafif organik asitlerle veya kuvvetli mineralli asitlerle (HCl, H₂SO₄ veya HNO₃) nötralize edilir. K       işleminden alınan bu maddenin yıkama işlemi için fazla miktarda su gereklidir.

7.1.2. Jelatinli       n  n Hazırlanması

Yıkamış kollojenden alınan jelatin su ile kolloidal        olarak 40 - 90   C arasındaki sıcaklıkta ekstrakte edilir. Hammaddenin dı   tabakalarında maserasyon ve k       işlemleri sonunda polipeptid zinciri kısa parçalar halinde         . Bu sırada dı   yapısı bozulmaz.

  lk ekstraksiyon kademelerinde (40   - 60  C) H - k      leri ile bağışlanmış olan, birbirine komşu peptid zincirlerini ayırmak için oldukça düşük sıcaklık temini yeterlidir. Bu durumda parçalar jelatin halinde erirler.

     tabakalarda kireç hidrolizi daha az ilerler. Kollojen parçaları daha az difuze edilebilir. Daha sonraki ekstraksiyon tabakasının yüksek sıcaklığ ından dolayı (70  C - 90  C), ek olarak bir termo - hidroliz gerçekleşir.

Termo - hidroliz yardımıyla eriyebilen parçalar oluşur. Bu son kademeler, fiziksel sabite ve fotoğ rafik özellikler bakımından ilk kademelere g   e daha farklı davranırlar.

Jelatin ekstraksiyonu için kullanılan sudkostik kazanları, aside dayanıklı çelik veya sert emayelenmiş çelik sactan yapılır. Buhar veya sıcak su ile temizlenmiş çift zemin, iç kısımda süzgeçli bir tabaka ve bunun altında bir akış musluğu vardır. Bu kazana ekstrakte edilecek malzeme konur ve kazan malzemenin üst düzeyini kapatacak miktarda su ile doldurulur. Karışma, ya hava üflemekle ya da jelatin çözeltisinin sürekli pompalanması ile sağlanır.

Taze ekstrakte edilmiş jelatin çözeltilerinde az miktarda doku lifleri, yağ ve kireç sabunu parçaları bulunur. Bunlar istenmeyen bulanıklıklara neden olurlar. Bunun için filtrasyonla uzaklaştırmalar gereklidir. Bu uzaklaştırmayı sağlamak için akmakta olan jelatin konsantresi seperatörlerde bir ön temizlemeye tabi tutulurlar ve en sonunda kum filtresi ve selüloz filtrelerinde çok dikkatli bir şekilde filtre edilir.

7.1.3. Jelatine Geçmek İçin Son İşlemler

Ortalama %6'lık filtrasyon çözeltileri, vakum buharlaştırıcılarına sevk edilir. Sonraki kurutmayı kolaylaştırmak için bir veya birden çok kademeli buharlaştırıcılarda jelatin konsantrasyonu %20-30'a yükseltilir.

Termohidrolizi önlemek için, bu cihazlar ortalama 50 - 65°C'lık sıcaklıkta çalışırlar. Son kurutma için jelatin çözeltileri önce dondurulur, yani jelatin şeritleri halinde parçalanmayı sağlayacak olan çok seri bir soğutma sağlanır. Bunun için koyulaştırılan çözelti bir helezonlu prese sevk edilirler. Helezonlu pres, bir soğutma salamurası ile çevrelenmiştir.

Son olarak, jel bir kurutucu banta sevk edilir. Kurutmada tabakalar ince bir şeride toplanır. Kullanma şekline göre tabaka veya granüle halinde satışa sunulur.

7.2. Jelatinin Bileşimi ve Özellikleri

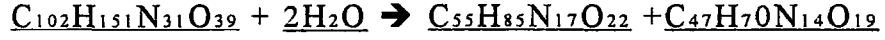
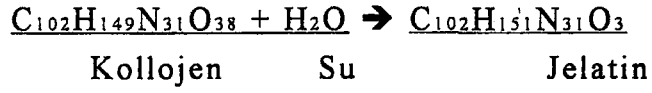
Doğrudan besin olarak kullanılan jelatin saf bir besindir. Çok kolay hazmedilir bir proteindir. Sadece teknolojik amaçla besin maddelerine eklense bile protein gereksinimini sağlar. Sağlık açısından hiçbir sakıncası yoktur. Diğer birçok katkı maddesi gibi besine ilavesi için özel bir izine gerek yoktur. Çeşitli besin maddeleri ile karşılaştırdığımızda jelatinin protein olarak çok zengin olduğunu görürüz. Tablo 7.1.'de bu karşılaştırma yapılmıştır.

Tablo 7.1. Çeşitli besin maddelerinin amino asit ve protein miktarları

Amino Asitler	Jelatin	Bezelye	Peynir	Yumurta	Et	İnek Sütü
Isoleucin	1.33	0.31	1.26	0.92	1.08	0.20
Leucin	2.88	0.42	1.82	1.09	1.50	0.31
Methionin	0.78	0.054	0.49	0.68	0.47	0.077
Valin	2.38	0.27	1.34	1.05	1.06	0.22
Phenylalanin	2.00	0.26	1.00	0.75	0.83	0.15
Cystin	0.076	0.073	0.11	0.29	0.24	0.028
Tyrosin	0.39	0.16	0.90	0.62	0.74	0.16
Threonin	1.88	0.25	0.70	0.51	0.89	0.14
Tryptophan	0.006	0.056	0.26	0.18	0.27	0.044
Lysin	4.16	0.320	1.37	0.68	1.71	0.24
Histidin	0.76	0.110	0.16	0.26	0.66	0.082
Arginin	7.74	0.60	0.68	0.89	1.34	0.11
Protein	81.70	5.23	18.1	12.50	19.90	3.04

Jelatinin koruyucu ve yapışkan gücü vardır. Jel donduğunda oluşan suda sadece ağırlıkça % 1 oranında jelatin bulunur. Kollojen su ile hidroliz edildiğinde hayvan kemiklerinde mevcut olan jelatin elde edilir.

Aşağıdaki reaksiyonlar düzenlendiğinde, reaksiyona giren ana maddelerin kararsızlığı nedeni ile oluşan ürünlerin de kararsız olduğu görülür:



Jelatin iskelet proteindir. Bu durumu ile bitkilerdeki selüloz ile aynı rolü üstlenir. Soğuk suda çabuk çözünmez. Uzun süre ılık suda bırakılırsa çözünür. Fakat tekrar soğutulursa jelleşir. Jelatin % 5 C, % 6.5 H, % 18 N, % 24.8 O₂ ve % 0.7 S içerir ve % 20'ye yakın amino asit içerir.

Saf kuru yenilebilir jelatin, tatsız kokusuz, sert, şeffaf gevrek ve cam gibi açık sarıdan amber rengine kadar değişken renklere sahiptir. Normal olarak % 9 - 12 arası su içerir. Özgül ağırlığı 1.3 - 1.4 arasındadır. İçerisinde % 0.2 - 2.0 arasında da kül bulunmaktadır.

Kolleid olduğundan tüm kolloidlerin özelliklerini gösterir. Molekül ağırlığı jelatin eldesine ve elde edildiği materyale bağlı olarak 20.000 - 200.000 arasında değişir. Bazıları kolayca esterleşebilir. Kollojenin parçalanma ürünü olarak elde edilen jelatinin çevirme derecesi (-110) ± 20 °C olarak saptanmıştır.

8.0. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

8.1. Basınçlı Kaptaki Çözücü Miktarının Hesaplanması

Metalurji Mühendisliği atölyesinde kendimiz imal ettiğimiz Şekil 8.1'de görülen sızdırmaz özellikte basınçlı kaptaki bulunabilecek benzen ağırlığını ve hacmini genel gaz denklemi yardımıyla bulduk.

$$P.V = m.R.T \quad (8.1)$$

$$m = (P.V)/(R.T) \quad (8.2)$$

$$R = 8.31441/M \quad (8.3)$$

M = Molekül ağırlığı [kg/k.mol]

m = Benzen ağırlığı [kg]

P = Basınç [(kg/cm²)=(98,0665 k.pascal)]

V = Hacim [cm³]

R = Gaz sabiti [kJ/kg.°K]

T = Sıcaklık [°K]

Veriler :

$$V_{\text{basınçlı kap}} = 344.5 \text{ cm}^3 = 0.0003445 \text{ m}^3$$

$$R_{\text{benzen}} = 0.010644 \text{ kJ/kg.°K}$$

$$T = 100^\circ\text{C} = 373^\circ\text{K}$$

P değerlerini basınçlı kabımıza göre değerlendirdik. Kabımızın maksimum basıncı 6 kg/cm²'dir.

Maksimum basınç değerlerine karşılık gelen benzenin çeşitli ağırlık kombinasyonlarını belirledik.

Bunu yapmamızdaki amaç benzenin patlayıcı özelliğini emniyete almak ve sistemi güvenli bir şekilde çalıştırmaktır.

Hesaplamalar :

E.3 denklemine göre;

$$R = 8.31441/78.11 = 0.010644 \text{ [kj/kg.°K]}$$

Bu değerlere göre $P = 5,2 \text{ kg/cm}^2$ için $m=44,2 \text{ gr}$ olarak bulduk.

$m = 44,2 \text{ gr}$ ve $1 \text{ gr} = 0.88 \text{ ml.}$ olduğuna göre;

$m = 44,2 \cdot 0,88 = 38,896 \text{ ml}$ olarak belirledik.

$P = 5,2$ atmosfer için 38 ml. benzen bulunması emniyetli bir değerdir.

Deney lmleri:

38 ml. benzen ve kemikler kaynatılırken elde ettiğimiz zamana bağlı basınç değerleri aşağıdadır.

Deney 1 :

lmler	1	2	3	4	5	6	7
Zaman(dk)	11	14	16	18	20	29	60
Basınç(kg/cm ²)	2	3	4	5.1	5.2	4	1

Deney 1 su ile yaptığımız emniyet deneyidir.5. lme kadar ısıtma daha sonra ısı kesildi.

Deney 2 :

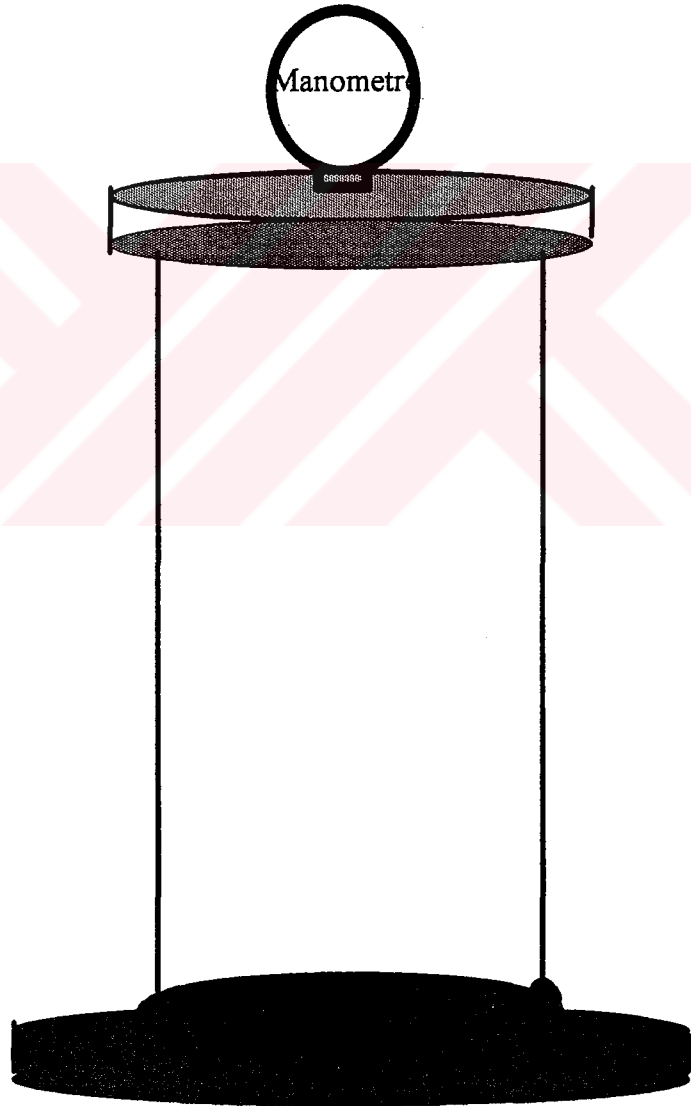
lmler	1	2	3	4	5	6
t(dakika)	6.5	15.5	40	51	71	80
P(kg/cm ²)	1	1.4	2.9	5.2	0.6	0

Deney 2'yi benzen ve kemik numunelerimizle yaptık.4. lme kadar ısıtma daha sonra ısıyı çektik.

Deney 3 :

Ölçümler	1	2	3	4	5	6	7	8
t	8	10.5	13	16.5	19	20.5	22	31
P	1	2	3	4	4.6	5	5.2	5.6

Deney 3'te de kemik ve benzen bulunmaktadır. Son ölçüm alınıncaya kadar sürekli ölçüm yaptık. Deney sonunda kemiklerin organik maddelerden ayrıldığını gördük. Temizleme işlemini emniyetli bir şekilde tamamladık.



Şekil 8.1: Kemikleri Temizlemek İçin İmal Ettiğimiz Sızdırmaz Kap

9.0. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tezde kullandığımız yöntemler literatürlerde verilen bilgilerle uyum içerisindedir. Kemik porselen üretiminde karşılaştığımız sorunlar daha çok teçhizatların yetersizliğinden ileri gelen eksikliklerdir. Örneğin basınçlı kabımızın endüstriyel şartlarda olmaması kemikteki organik maddelerin tamamen ayrışmasını önlemiş olabilir. Temizleme işleminden sonra kemiğin kalsinasyon ve pişirme işlemlerinde kullandığımız fırınlar esasen seramikler için tasarlanmasına karşılık kemiğin havayla teması sonucu ve fırın atmosferinin yeterli derecede kontrol edilememesiyle şekillendirme bozuklukları ortaya çıkabilmektedir. Bu kötü etkileri de işin içine kattığımızda ve kemik porselenin üretim teknolojisinin zorluğu karşısında elimizden geleni yaptık ve şeffaf bir kemik porselen elde etmeye çalıştık.

Yaklaşım olarak kemiği, öncelikle literatürlerden araştırarak özelliklerini inceledik. En önemli sorun olan temizleme işlemi için en uygun çözücü olarak benzeni belirledik. Burada dikkat ettiğimiz nokta ise kemiği temizleyeceğimiz ortamda sızdırmazlık sağlamaktı. Bunu da atölyemizde yaptığımız sızdırmaz basınçlı kapla giderdik. Basınçlı kabımız maksimum 6 atmosfer basınca kadar dayanabilmekteydi. Daha yüksek basınçlara çıkmamız söz konusu değildi, çünkü kabımızın hacmi ancak bu basıncı kaldırabilecek ve sızdırmazlık özelliğini koruyabilecek büyüklükteydi. Benzenin patlayıcı özelliği de bu çalışmamızda bizi kısıtlayan özelliklerin başında gelmektedir.

Kemiklerin kapalı kapta benzenle kaynatılmasından sonra sıcak su püskürtme yoluyla temizleme işlemine devam etmek istedik ve bu sırada jelatinin varlığını görme imkanını deneme yoluyla öğrenmiş olduk ve literatürlere de uygunluğunu kanıtlamış olduk.

Kemik artıkların çok önemli bir hammadde olduğu sonucuna vardık. Kemik üzerinde bulunan yağ ve jelatinin kiyasal maddelerin yapımında yararlı olduğunu literatürlerden inceledik ve bu maddelerin ekonomik olarak zor elde edilmesi sonucunda, çok ucuz bir hammadde

kaynağı olan kemiklerden bu kimyasal maddelerin üretimine katkısının büyük olacağını düşünmekteyim.

Kemik artıkları jelatin ve tutkal endüstrisinde, bazı patlayıcı maddelerin içerisine jelatin olarak katılması ile, eczacılıkta ilaçların kapsüllerinin yapımında rahatlıkla kullanılabilir.

Kemik artıklarının inorganik bileşenin ise en yaygın kullanılabileceği alanı kemik porselen üretimi olarak görmekteyiz. Elde ettiğimiz kemiklere literatürlerde belirtilen oranları göz önüne alarak şeffaf ve çok mukavim bir porselen malzeme ortaya çıkardık. Bu malzemenin değerlendirilmesi ve geliştirilmesi mümkün olduğunu düşünmekteyim. Şu anda sadece İngiltere’de Drayton Kiln Co. Ltd. Şirketinde özel olarak bu konu üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.

Kemikleri mekanik ve kimyasal yollarla organik maddelerden ayırdıktan sonra $2,5 \cdot 10^{-3}$ atm. basınç ve 373°K sıcaklıkta kuruttuk. Kurutmayı müteakip konili kırıcıda öğütürerek ortalama tane boyutunu 10 mikrona kadar indirdik ve kemik külü haline getirdik.

Kemik Külü-Kil-Kaolen üçlü karışımı oluşturarak kemik porselen haline getirdik. Bu üçlü karışımda oranların değiştirilerek özelliklerle oynanabilir. En iyi karışımın kil ve kaolenin en az miktarlarda katılması ile olacağı sonucuna vardık, çünkü bu maddeler elde edeceğimiz ürünün pişmesi sırasında plastikliği düşürerek çatlama ve kırılmalara neden olmaktadır.

Kemik bu yolla değerlendirilerek bir mühendislik malzemesi haline dönüştürülmüş ve böylece çevreye olan kötü etkisi de önlenmiştir. Organik bileşenler ise atılmayıp tutkal ve jelatin yapımında kullanılabilir. Ayrıca kimyasal gübre ve hayvan yemi olarak da değerlendirilebilmektedir.

Kemik porselende şeffaflık malzemenin kesitine bağlı olup bu kalınlık 1 mm. ile 10 mm. arasında değişir. Kesitin artmasıyla şeffaflık azalmaktadır. Uygun kesit deneysel yolla tespit edilmelidir.

Şeffaflık kemik külü miktarının artmasıyla artırılabilir. Kemik külünün maliyetinin yüksek olması mahzur yaratmaktadır. Ticari olarak şeffaflığı düşürmeyecek % 25'ten daha az bir kil kemik porselen yapımı için uygulama alanı bulabilir. Kemiğin öğütülmesi bilyalı değirmenlerde yapılması durumunda şeffaflıkta bir azalma olduğu deneysel olarak tesbit edilmiştir.



10.0. KAYNAKLAR

- 1- Angus, L.M.,1964. Butterworth Pottery and porcelain, William Collins Sons and Co. Ltd., Great Britain.
- 2- Beech, D.G.,1959. The Constitution of Bone China, A.T. Green Book, 49-54.
- 3- Brady, George S., 1956. Materials Handbook, An Encyclopedia for Purchasing Agents Enginners, Executives, and Foreman, 9.Edition.
- 4- Budnikov, P.P., 1964. The Technology of Ceramics and Refractories, Cambridge, Massachusett.
- 5- Craig, Robart G., 1980. Restorative dental materials, The CV. Mosby Company, U.S.A., 418-436.
- 6- Dinsdale, A.,1967. Science of Ceramics, Volume 3, 2.Edition, A.P. Press.
- 7- Franklin, C.E.L., Forrester, A.J., 1975: The Development of Bone China, T.J.S.E., 74 : 141.
- 8- German, W.L., Ratcliffe, S.W., 1954. Relative Translucencies of The System Bone-China Clay-Stone, Transections of Ceramic Society, 53 : 165-179.
- 9- Greener, E.H., Harcourt J.K., Lautenschlager, E.P., 1972. Materials Science in Dentistry, Composed and printed at the Waverly Press. Inc. Baltimore, U.S.A.
- 10- Grimshow, R.W., 1971. The Chemistry and Physics of Clay and Allied Ceramic Materials, John Wiley and Sons Ltd.
- 11- Hachette, 1993. Le livre de Paris S.N.C., Biblio Club de France.
- 12 -Hiscox and Sloone, 1965. Fortunes in Formulas, 12-14.
- 13 -Houwink and Salomon, 1965. Adhesion and Adhesives, Volume 1 2.Edition.
- 14- Hugles, G.B., 1965. Pocket Book of China,Ed.1,Country Life Ltd.
- 15- Johnston, J.F.,Mumford, G.,and Dykema, R.W., 1967. Modern Practise in Dental Ceramics, Philadelphia, W.B. Saunders Co.
- 16- Kayalı, Prof.Dr.Halit, 1989. Genel Histoloji, İ.Ü. 215-249.
- 17- Kirk-Othmer, 1982. Encyclopedia of Chemical Technology, 3.Edition, Volume 11, Volume 17.

- 18- Levin, Ernest M., 1964. Phase Diagrams for Ceramists.
- 19- Longman and J.H. de Byssy, 1972. Materials and Technology, Volume 5.
- 20- McLean, J.W., and Hughes, T.H., 1965. The Reinforcement of dental Porcelain with Ceramic Oxides, Brit.Dent.Jour.119:251-267.
- 21- Mountain, K.L., 1955. Intricate Plaster Mold Castings Foundry, 83p. 100.
- 22- Onoda, G.Y., Hench, H.L., 1978. Ceramic Processing Before Firing, John Wiley and Sons Ltd.
- 23- Patent British, 1959. No: 647 ve 830,938.
- 24- Patent U.S., 1963. No: 2,805,172.
- 25- Phillips, Prof.Ralph W., 1973. Skinner's Science of Dental Materials, Indiana University School of Dentistry, 7.Ed., 526-555.
- 26- Rado, P., 1981. Ceramic Monographs, Volume 30, 1,2:1-10.
- 27- Ramsey, L.G.G., 1961. Antique English Pottery, Porcelain and Glass, 2.Edition, The Conneisseur.
- 28- Sacchi, H., and Paffenbarger, G.C., 1957. A Simple Technic for Making Dental Porcelain Jacket Crowns, J. Amer. Dent. Assist., 54:366-367.
- 29- Singer, Felix, Singer, S.S., 1963. Industrial Ceramics, Chapman and Hall Ltd., London, 397-1101.
- 30- St.Pierre, P.D.S., 1954. The Constitution of Bone China:1, Volume 37, 243-258.
- 31- St.Pierre, P.D.S., 1955. The Constitution of Bone China:2, Volume 38, 217-222.
- 32- St.Pierre, P.D.S., 1956. Reactions During the Firing of Bone China, Transactions of Ceramic Society, Volume 55, 13-21.
- 33- Sümer, Güner, 1990. Seramik Sanayii El Kitabı.
- 34- Webster, A.V., and Dinsdale, A., 1954. Transactions of British Ceramic Society, Volume 68, 5: 111-117.
- 35- Wedgwood, C.T., 1954. Transactions of British Ceramic Society, Volume 43, 3: 51-58.
- 36- Worrall, W.E., 1975. Clays and Ceramic Raw Materials, Applied Science.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	2 Haziran 1971
Doğum Yeri	Kayseri
Ortaöğrenim	T.E.D.Kayseri Koleji Vakfı Özel Lisesi
Üniversite Öğrenimi	Y.T.Ü.Kimya Met.Fak.Metalurji Mühendisliği

