

**SENTETİK HİDROKSİAPATİTİN KEMİK PORSELENİ
BÜNYESİNDE KULLANIMI**

Selvin YEŞİLAY

Yüksek Lisans Tezi

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2006

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Selvin Yeşilay'ın “Sentetik Hidroksiapatitin Kemik Porseleni Bünyesinde Kullanımı” başlıklı Seramik Mühendisliği Anabilim Dalındaki, Yüksek Lisans Tezi 12.11.2006 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Eğitim - Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

	Adı Soyadı	<u>İmza</u>
Üye (Tez Danışmanı)	: Doç. Dr. ALPAGUT KARA
Üye	: Doç. Dr. BEKİR KARASU
Üye	: Doç. Dr. HALDUN KURAMA

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun
..... tarih ve sayılı kararı ile onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SENTETİK HİDROKSİAPATİTİN KEMİK PORSELENİ BÜNYESİNDE KULLANIMI

Selvin YEŞİLAY

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Seramik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Alpagut KARA

2006, 115 sayfa

Bu çalışmada farklı Ca/P oranına sahip (1,40, 1,45, 1,50, 1,67, 1,80, 2,07) hidroksiapatit tozları sentezlenmiş, bu tozların termal karakteristikleri incelenmiş ve standart kemik porseleni reçetesinde kemik külünün yerine kullanımı araştırılmıştır. Geliştirilen model reçeteye göre (% 25 Na-feldispat, % 25 Kaolen, % 50 Hidroksiapatit) kemik porseleni bünyeleri hazırlanmıştır. Bünyelere uygulanan testler ile 1230-1290 °C arasında farklı sinterleme sıcaklıklarında pişirimi gerçekleştirilen standart bünyenin ve hidroksiapatit içerikli bünyelerin su emme, yoğunluk, boyutça küçülme, renk değerleri saptanmış ve mikroyapıyı nasıl etkilediği belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen verilerin ışığı altında sentezlenen hidroksiapatit tozlarının kemik porseleni bünyelerinde kemik külü yerine kullanılma kapasitesine sahip oldukları tespit edilmiş ve Ca/P: 1,50 mol oranına sahip hidroksiapatit tozu kullanılarak üretilen kemik porseleni bünyesinin ticari bünyenin özelliklerine sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Kemik porseleni, Kemik külü, Hidroksiapatit, Hidroksiapatit sentezi, Karakterizasyon

ABSTRACT

Master of Science Thesis

USING OF SYNTHETIC HYDROXYAPATITE IN BONE CHINA

Selvin YESILAY

Anadolu University

Graduate School of Sciences

Ceramic Engineering Program

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Alpagut KARA

2006, 115 pages

In this study, hydroxyapatite powders with different Ca/P ratio (1,40, 1,45, 1,50, 1,67, 1,80, 2,07) were synthesized, thermal characteristic of these powders were analyzed and it was investigated using of these powders in a standard bone china body replacing of bone ash. Bone china bodies were prepared according to the developed model recipe (25 % Na-feldspar, 25 % Kaolin, 50 % Hydroxyapatite). With the tests applying onto bodies, the water absorption, density, firing shrinkage, colour of the standard and HA powder containing bodies sintered different temperatures between 1230 °C and 1290 °C were determined and its effect on their microstructure was tried to be found. In the light of these results, it was concluded that synthesized hydroxyapatite powders indicate a using capacity in the bone china body and that the bone china body prepared by using HA powder with Ca/P: 1.50 mol ratio has the same properties with commercial one.

Keywords: Bone china, Bone ash, Hydroxyapatite, Synthesis of hydroxyapatite
Characterization

TEŞEKKÜR

Bilgi, hoşgörü ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Alpagut Kara'ya, bilgi ve birikimleriyle çalışmalarında bana destek olan Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü hocalarıma, çalışmam sırasında teorik ve pratik yardımlarından ve desteklerinden dolayı tüm Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlileri ve Personeline, SAM çalışanlarına ve her türlü desteklerinden dolayı sevgili arkadaşlarım Güray Kaya, Göktuğ Günkaya, Emrah Dölekçekiç, Ayşe Kalemtaş ve Erhan Ayas'a teşekkür ederim.

Ayrıca, her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürler.

Selvin Yeşilay

Aralık-2006

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. SERAMİK ÜRÜNLER	3
3. PORSELENİN TANIMI ve TARİHÇESİ	4
2.1. Porselen Çeşitleri	5
4. KEMİK PORSELENİ	8
4.1. Kemik ve Mineralojik Yapısı.....	10
4.2. Geleneksel Kemik Porseleni Hammaddeleri	12
4.2.1. Kemik Külü	12
4.2.2. Porselen Kili.....	13
4.2.3. Ergiticiler	14
4.3. Sentetik Kemik Külü (Hidroksiapatit)	15
4.3.1. Hidroksiapatitin Genel Özellikleri	15
4.3.2. Hidroksiapatit Tozlarının Hazırlanması	16
4.4. Kemik Porseleni Üretimi.....	17
4.4.1. Bünye Hazırlama.....	17
4.4.2. Şekillendirme	17
4.4.3. Kurutma	18
4.4.4. Bisküvi Pişirimi.....	18
4.4.5. Sırlama	22

4.4.6. Dekor Uygulamaları.....	23
4.5. Kemik Porseleninin Yapısı	23
4.5.1. Pişirim Sırasında Oluşan Reaksiyonlar	23
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
5.1. Kullanılan Hammaddeler	25
5.1.1. Kaolen	25
5.1.2. Sodyum Feldispat.....	25
5.1.3. Hidroksiapatit.....	26
5.2. Hidroksiapatit Sentezi	26
5.3. Kemik Porseleni Üretimi.....	28
5.3.1. Çamur Hazırlama	28
5.3.2. Kurutma	29
5.3.3. Şekillendirme	29
5.3.4. Pişirme	30
5.4. Bünyelere ve Sentezlenen HA Tozlarına Uygulanan Testler ve Analizler	30
5.4.1. Pişme Küçülmesi Testi.....	30
5.4.2. Yoğunluk Testi.....	30
5.4.3. Su Emme Testi	31
5.4.4. Renk Analizi.....	31
5.4.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	32
5.4.6. XRD Analizi	32
5.4.7. SEM ve EDX Analizi.....	32
5.4.7. Isıl Genleşme Katsayısı (α) Analizi	33
6. SONUÇLAR	34
6.1. XRD Sonuçları.....	34
6.1.1. Ticari β -TCP ve Sentezlenen Ham HA Tozlarına Ait XRD Sonuçları	34

	<u>Sayfa</u>
6.1.2. Sinterlenen Ticari β -TCP ve HA Tozlarına Ait XRD Sonuçları	36
6.1.3. Sinterlenen Kemik Porseleni Bünyelere Ait XRD Paternleri.....	37
6.2. TG-DTA Sonuçları	41
6.2.1. Sentezlenen Ha Tozlarına Ait TG-DTA Grafikleri.....	41
6.2.2. Kemik Porseleni Bünyelere Ait TG-DTA Grafikleri.....	59
6.3. Sinterleme Davranışlarının İncelenmesi	67
6.4. Deformasyon Analizi Sonuçları.....	75
6.5. Su Emme Sonuçları.....	80
6.6. Yoğunluk Değerleri.....	83
6.7. Pişme Küçülmesi Sonuçları	85
6.7.1. Sentezlenen HA Tozlarına Ait Pişme Küçülmesi Sonuçları.	85
6.7.1. Bünyelere Ait Pişme Küçülmesi Sonuçları.....	86
6.8. Renk Analiz Sonuçları	89
6.9. Isıl Genleşme Katsayısı Analiz Sonuçları.....	91
6.10. SEM Analizi Sonuçları	93
6.10.1. Sinterlenen HA Tozlarına Ait SEM Analiz Sonuçları	93
6.10.2. Sinterlenen Bünyelere Ait SEM Analiz Sonuçları.....	98
7. GENEL SONUÇLAR	110
KAYNAKLAR	111

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
4.1. c-eksenine paralel apatit latisinin kesiti	15
4.2. Sert porselen ve kemik porselenine ait sıcaklık görünür gözenek ilişkisi.....	19
4.3. Kemik porselenine ait sıcaklık değişimi, görünür gözenek ve kütle yoğunluk ilişkisi	20
4.4. Standart kemik porselenine ait DTA ve TG sonuçları	21
5.1. HA tozlarının üretiminde kullanılan akım şeması	27
5.2. HA tozlarının üretiminde kullanılan yaş kimyasal yöntem şeması.....	28
6.1. Ticari β -TCP ve sentezlenen ham HA tozlarına ait XRD paternleri.....	35
6.2. 1200°C’de Sinterlenen HA tozlarına ait XRD paterni.....	39
6.3. 1240°C’de Sinterlenen kemik porseleni bünyelere ait XRD paternleri..	40
6.4. β – TCP tozuna ait TG-DTA grafiği	43
6.5. Ca/P=1.40 mol oranına sahip sentetik HA1 tozuna ait TG-DTA grafiği	44
6.6. Ca/P=1.45 mol oranına sahip sentetik HA2 tozuna ait TG-DTA grafiği	45
6.7. Ham halde ve 300°C’de sinterlenen Ca/P=1.45 mol oranına sahip HA2 tozunun XRD paternleri	46
6.8. 300°C ve 600°C’de Sinterlenen Ca/P=1.45 mol oranına sahip HA2 tozunun XRD paternleri	47
6.9. 600°C ve 800°C’de Sinterlenen Ca/P=1.45 mol oranına sahip HA2 tozunun XRD paternleri	48
6.10. Ham ve 300, 600, 800°C’de sinterlenen Ca/P:1.45 mol oranına sahip HA2 tozunun XRD paternleri.....	49
6.11. Ca/P=1.50 mol oranına sahip sentetik HA3 tozuna ait TG-DTA grafiği	50
6.12. 600°C ve 800°C’de Sinterlenen Ca/P:1.50 mol oranına sahip HA3 tozunun XRD paternleri	51
6.13. Ca/P=1.67 mol Oranına sahip sentetik HA4 tozuna ait TG-DTA grafiği	52
6.14. Ca/P=1.80 mol oranına sahip sentetik HA5 tozuna ait	

TG-DTA grafiği	53
6.15. Ca/P=2.07 mol oranına sahip sentetik HA6 tozuna ait TG-DTA grafiği	54
6.16. 400°C ve 600°C’de Sinterlenen Ca/P:2.07 mol oranına sahip HA6 tozunun XRD paternleri	55
6.17. 600°C ve 900°C’de Sinterlenen Ca/P:2.07 mol oranına sahip HA6 tozunun XRD paternleri	56
6.18. 900°C ve 1050°C’de Sinterlenen Ca/P:2.07 mol oranına sahip HA6 tozunun XRD paternleri	57
6.19. 400, 600, 900 ve 1050°C’de Sinterlenen Ca/P:2.07 mol oranına sahip HA6 tozunun XRD paternleri.....	58
6.20. β – TCP Tozuna sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği.....	60
6.21. Ca/P=1.40 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği	61
6.22. Ca/P=1.45 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği	62
6.23. Ca/P=1.50 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği	63
6.24. Ca/P=1.67 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği.....	64
6.25. Ca/P=1.80 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği	65
6.26. Ca/P=2.07 mol oranına sahip bünyeye Ait TG-DTA Grafiği	66
6.27. Ticari bünyeye ait dilatometre eğrisi.....	69
6.28. β -TCP Tozuna sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi	70
6.29. Ca/P=1.40 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi	70
6.30. Ca/P=1.45 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi	71
6.31. Ca/P=1.50 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi	71
6.32. Ca/P=1.67 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi	72
6.33. Ca/P=1.80 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi	72
6.34. Ca/P=2,07 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi	73
6.35. Değişen Ca/P mol oranına sahip bünyelere ait dilatometre eğrilerinin karşılaştırılması	74
6.36. Ca/P=1.40 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi.....	76
6.37. Ca/P=1.45 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi	76
6.38. Ca/P=1.50 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi	77
6.39. Ca/P=1.67 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi.....	77

	<u>Sayfa</u>
6.40. Ca/P=1.80 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi.....	78
6.41. Ca/P=2.07 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi.....	78
6.42. Değişen Ca/P mol oranına sahip bünyelere ait deformasyon eğrilerinin karşılaştırılması	79
6.43. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen β -TCP, 1 ve 2 numaralı bünyelere ait su emme grafiği.....	81
6.44. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen C, 3-6 numaralı bünyelere ait % su emme grafiği	82
6.45. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen β -TCP, 1 ve 2 numaralı bünyelere ait yoğunluk grafiği.....	84
6.46. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen C, 3-6 numaralı bünyelere ait yoğunluk grafiği.....	85
6.47. Sentezlenen tozların ve β -TCP tozunun 1200°C'deki pişme küçülmesi grafiği	86
6.48. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen β -TCP, 1 ve 2 numaralı bünyelerin % pişme küçülmesi grafiği.....	87
6.49. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen 3-6 numaralı bünyelere ait % pişme küçülmesi grafiği.....	88
6.50. 2, 5 ve 6 Numaralı bünyelerin ısıl genleşme katsayılarının karşılaştırılma grafiği	91
6.51. 1200°C'de Sinterlenen β -TCP tozuna ait SEM görüntüsü	93
6.52. 1200°C'de Sinterlenen HA1 numaralı toza ait SEM görüntüsü	94
6.53. 1200°C'de Sinterlenen HA2 numaralı toza ait SEM görüntüsü	94
6.54. 1200°C'de sinterlenen HA3 numaralı toza ait SEM görüntüsü	95
6.55. 1200°C'de sinterlenen HA1 numaralı toza ait SEM görüntüsü	96
6.56. 1200°C'de sinterlenen HA4 numaralı toza ait SEM görüntüsü	96
6.57. 1200°C'de sinterlenen HA5 numaralı toza ait SEM görüntüsü	97
6.58. 1200°C'de sinterlenen HA6 numaralı toza ait SEM görüntüsü	97
6.59. 1240 °C'de sinterlenen ticari bünyenin SEM görüntüsü	98
6.60. Ticari bünyeye ait geri yansıyan elektron görüntüsü	99
6.61. Ticari bünyeye ait kırık yüzey ikincil elektron görüntüsü	99

	<u>Sayfa</u>
6.62. β -TCP tozuyla hazırlanan bünyeye ait SEM görüntüsü.....	100
6.63. 1 (Ca/P: 1,40) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	100
6.64. 2 (Ca/P: 1,45) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	101
6.65. 3 (Ca/P: 1,50) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	101
6.66. 4 (Ca/P: 1,67) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	102
6.67. 5 (Ca/P: 1,80) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	102
6.68. 6 (Ca/P: 2,07) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	103
6.69. 6 (Ca/P: 2,07) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	104
6.70. 3 (Ca/P: 1,50) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	104
6.71. 5 (Ca/P: 1,80) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	105
6.72. 6 (Ca/P: 2,07) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	105
6.73. 4 (Ca/P: 1,67) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	106
6.74. 4 (Ca/P: 1,67) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	106
6.75. 5 (Ca/P: 1,80) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	107
6.76. 3 (Ca/P: 1,50) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	107
6.77. 3 (Ca/P: 1,50) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü	108
6.78. Şekil 6.77'deki koyu gri taneden alınan EDX analizi.....	108
6.79. Şekil 6.77'deki beyaz taneden alınan EDX analizi.....	109
6.80. Şekil 6.77'deki açık gri taneden alınan EDX analizi	109
6.81. 1 numaralı başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü.....	110
6.82. 3 numaralı başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü.....	111
6.83. 5 numaralı başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü.....	111

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
3.1. Bazı porselen çeşitleri ve özellikleri	7
4.1. Kemik porseleninde kullanılan hammaddeler.....	10
4.2. Kemiğe ait kimyasal kompozisyon	10
4.3. Kemiğe ait kristalografik parametreler	11
4.4. CaO-P ₂ O ₅ -H ₂ O üçlü sisteminde bilinen bileşikler.....	16
4.5. Pişmiş kemik porseleni bünyesinde oluşan fazlar.....	21
4.6. Tipik bir kurşun içerikli kemik porseleni sır bileşimi.....	22
5.1. Bünyelerde kullanılan kaolenlerin % kimyasal analizleri.....	25
5.2. Bünyelerde kullanılan sodyum feldispatın % kimyasal analizi	26
5.3. Sentezlenen HA tozlarının % kimyasal analizi.....	26
5.4. Hazırlanan kemik porseleni reçetelerin hammadde % ağırlık oranları.....	29
6.1. Bünyelerin sinterlenme ve deformasyon davranışları.....	80
6.2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kemik porseleni bünyelerine ait % su emme değerleri.....	81
6.3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kemik porseleni bünyelerine ait çizelge yoğunluk değerleri	83
6.4. Sentezlenen tozların ve β-TCP tozunun 1200°C'deki pişme küçülmesi değerleri	85
6.5. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen bünyelere ait % pişme küçülmesi değerleri.....	87
6.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kemik porseleni bünyelerine ait renk değerleri	90
6.7. Bazı kemik porseleni bünyelerine ait ısıl genleşme katsayısı sonuçları	91

1. GİRİŞ

Porselen % 0.5'den daha az poroziteye sahip, mukavemetli, beyaz, su geçirmeyen, yarı saydam ürün olarak tanımlanır. Kemik porseleni, diğer porselen çeşitleri içerisinde, aşırı derecede beyazlığı, yarı-saydam olma özelliği ve yüksek kırılma mukavemeti değeri ile ayrı bir öneme sahiptir.

Kalsine edilmiş kemik veya kemik külü 200 yıldan fazla süredir kemik porseleni üretiminde kullanılmaktadır. Kemik porseleni, geleneksel porselene benzer olarak camsı bünyeye sahiptir fakat porselenden daha kısa bisküvi pişirim aralığına sahiptir. Kemik porseleni üretimi için standartlaştırılmış hammaddeler gereklidir [1].

Kemik porseleninde kemik külü yerine işlenmemiş fosfat esaslı kayaçların ve ticari kalsiyum fosfatlarının kullanımı kimyasal bileşim, kimyasal safsızlıklar ve/veya kullanılan malzemenin uygun olmayan toz özellikleri nedeniyle çok ciddi problemlere sebep olabilir. β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (beta-trikalsiyumfosfat), uygun bir yer değiştirme, dikalsiyum fosfat dihidrat ve kireç taşının bir karışımının kalsinasyonu ve öğütülmesiyle hazırlanabilir. Fosfatik kemik porselenleri, bu yer değiştirme ve pişmiş bünyedeki Ca:P oranını 1,5-2.0 arasında sağlayacak şekilde kireç taşının uygun miktarları ile hazırlanır. Ca:P oranındaki bu değişimin özellikler ve pişmiş bünyedeki fazlar üzerinde etkisi vardır. Yüksek Ca:P oranlarında pişme rengi kremdir, şeffaflık zayıftır ve bünyedeki ana bileşen olarak apatite benzeyen bir faz görülmektedir. % 50 kalsiyum fosfat içeren bünyeler için en iyi teknolojik özellikler, kemik porselene yakın olacak şekilde, 1,55 ve 1,65 arasında Ca:P oranına sahip yer değiştiren bileşenlerin kullanılmasıyla elde edilmektedir [2].

Kemik porselende, kemik külünün büyük miktarlarda yer değiştirilmesi ilgili finansal ve teknik sınırlamalar nedeniyle çok az çalışma mevcuttur. Kemik külü için sınırlı miktarda kemik bulunan 2. Dünya Savaşı sırasında yaşanan olaylar, bu durumdan istisnadır. Bununla birlikte, çeşitli (değişik) zamanlarda seramikçiler, fosfat esaslı kayaçların ya da sentetik kalsiyum fosfatların kemik külü ile yer değiştirmesinin uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Bu araştırmaların çoğu, deneysel kemik porseleni bünyelerinde ciddi yetersizliklere dikkat çekmekte ve kemik külü ile

başarılı bir yer değiştirme sağlayan seramikçiler arasında bile makul miktarda kuşkuya sebep olmaktadır. Kaya fosfatlarla yer değiştirme sonucunda yetersiz pişme rengi, sentetik kalsiyum fosfat iğerenlerde bünyenin yüksek pişme küçülmesi, dikalsiyum fosfat içeren bünyelerde düşük camlaşma sıcaklıkları ve daha kısa pişme aralıkları, ürünün kuruması sırasında çatlaması şeklinde yetersizlikler sıralanabilir [2].

Bu çalışmada, kemik porseleni üretiminde temel hammadde olarak kullanılan kemik külünün yerine, yaş kimyasal yöntemle sentezlenen farklı Ca/P oranlarına sahip hidroksiapatit kullanılarak geliştirilen model reçeteye göre (%25 Kaolen, %25 Na-feldispat, %50 Hidroksiapatit) bünyeler hazırlanmıştır. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kemik porseleni bünyelerinde meydana gelen fiziksel ve mikroyapısal değişiklikler incelenerek elde edilen sonuçlar tartışılmıştır ve bu sonuçlar ticari bünyenin sonuçlarıyla karşılaştırılmıştır.

2. SERAMİK ÜRÜNLER

Seramik endüstrisinin temelini beyaz pişen ürünler oluşturur. Porselenler seramikler içinde, üretim süreci (hammadde, süreç ve şekillendirmeden kinetik sınırlar, mikroyapı karmaşıklığı ve faz gelişmelerine kadar) her yönü ile ele alındığında hemen hemen en karmaşık olanıdır [1].

1994 yılında dünyada endüstriyel seramik üretimi çeşidi ve miktarları,

- yer ve duvar karosu (% 31)
- sanatsal seramik, çanak-çömlek (% 14)
- sofraya eşyası ve Çin porseleni (% 13)
- sağlık gereçleri (% 12)
- yiyecek servis seramikleri (% 11)
- diğer (% 19)' dur [1].

20.yüzyılın başlarında kil, kuvars, feldispat gibi temel hammaddelerden üretilen klasik seramik ürünler geliştirmekte olan kimya, metalürji sanayilerinin ve elektroteknik isteklerini artık karşılayamaz hale gelmiştir. Bunun üzerine steatit, kordiyerit gibi maddeler, saf oksitler, titanatlar, ferritlerden yararlanarak yüksek sıcaklıklara, kimyasal etkilere ve aşınmaya karşı dayanıklı elektrik, dielektrik, yarı iletken, manyetik ve ferromanyetik özelliklere sahip seramik malzeme üretimine başlanmıştır. Porselen ürünler de, elektrik yalıtkanlarından sofraya ürünlerine kadar geniş uygulama alanlarına ulaşmıştır [2].

3. PORSELENİN TANIMI VE TARİHÇESİ

Porseleni; doğal kaynaklı hammaddelerden üretilen, beyazlığını kullarılan boyalardan değil, kullarılan hammaddelerden alan, 1400 °C civarında pişirilen, ışık geçirgenliğine sahip bir ürün olarak tanımlamak mümkündür [3].

Porselen eşya ilk defa Çin’de M.Ö. 185 yıllarında bulunmuştur. M.S. 13. yüzyılda Markopolo Çin’den İtalya’ya porselen eşya getirmiş, daha sonra Portekizli tüccarların da taşıdığı porselenler Avrupa’da hayranlık uyandırmıştır. Porselen isminin İtalyancada “Porcellana” denilen, sedef görünüşteki bir yumuşakça kabuğuna izafeten verildiği söylenmektedir [5-8]. İlk porselenin büyük olasılıkla yumuşak porselen olduğu sanılmaktadır. Çin ile rekabet eden Kore yoluyla ülke sınırları dışına çıkarılarak Japonya’ya ulaşmıştır. Küçük Asya’ya yayılmış olan Çin porselen örneklerinin Avrupa’da tanınmasına haçlı seferleri neden olmuştur [6]. Porselenin, Avrupa’da 10. yüzyıldan beri tanınmasına rağmen ancak 17. yüzyılda Avrupalı porseleni araştırmaya başlamış ve ilk porseleni 1750 yılında üretebilmiştir. İlk porselen fabrikası ise Fransa’nın Sevr şehrinde kurulmuştur. Bu tarihlerden sonra seramik ve porselen gerek teknik kalite, gerek estetik değer ve diğer üretim teknolojileri yönünden çok hızlı gelişmeler kaydederek şu anki durumuna ulaşmıştır [9].

Teknik açıdan porselen diye tanımlanabilecek ilk ürün, Almanya’nın Meissen kentinde 1709 yılında Johann Friederich Böttger tarafından, “sert porselen” türünde üretilmiştir [10-11].

Porselen; beyaz pişen killer, kaolen, kuvarstan üretilmiş, geçirgen, camısı edilmiş ürüne verilen isimdir. Teknik bir malzeme olan porselen yüksek mekanik ve elektrik mukavemete ve yüksek kimyasal dayanıma sahiptir [11, 12]. Bu özelliklerinin yanı sıra yarı ışık geçirgenliğinin de sağlandığı, sırlı veya sırsız, teknik ve sanatsal amaçlı kullanılabilen bir seramik malzemedir [13]. Porselen bileşimi açısından cama benzemektedir. Porselen bisküvisi, içine yaklaşık % 70-80 oranında başka küçük kristaller eklenmiş camdan oluşmaktadır. Sözü edilen cam, porselen bünyenin aynı zamanda şeffaf olmasının da nedenidir [14].

Porselen üretiminde ürün kalitesini etkileyen parametreler içerisinde çamurun tane inceliği, reçetesi ve pişme sıcaklığı büyük önem taşır. Ürünün fiziksel özellikleri bu parametrelere bağlı olarak değişmektedir [15].

3.1. Porselen Çeşitleri

Kuvars, kil, feldispat bünyelerin en büyük avantajlarından biri de bileşim, üretim tekniği ve pişme sıcaklığındaki küçük değişmelere karşı hassasiyetlerinin düşük olmasıdır. Bu adaptasyonun sonucu olarak gözlenen fazlar, sürekli bir şekilde yüksek sıcaklıklarda oluşan sıvı fazın viskozitesini arttırmaları [16].

Temelde sert ve yumuşak porselenin her ikisi de kuvars-kaolen-feldispat üçlü denge diyagramında yer alır. Sert veya yumuşak porselen tanımı ürününün mekanik dayanımından ziyade pişme sıcaklığı ve bileşimindeki farklılıklardan kaynaklanır. Yumuşak porselenler sert porselenlere göre daha düşük sıcaklıklarda pişirilirler. Pişirim sıcaklığı, bünyedeki yüksek akışkanlaştırıcı konsantrasyonunun bir belirtisidir. Yumuşak porselen grubunun genel bileşen yüzdesi 30-40 kil, 25-30 kuvars ve 30-40 feldispat şeklinde bilinmektedir [17].

Sert ve yumuşak porselenin yanı sıra elektro porselen, steatit porselen, firit porseleni, sağlık gereçleri porseleni, laboratuvar porseleni, diş porselen grupları da tanımlanmaktadır.

Sert porselen ve camsı Çin porseleni aynı hammaddelerden oluşur. Bunlar kil, feldispatik mineral ve silikadır. Camsı Çin porseleni sert porsele göre daha yüksek silika içeriğine ve daha düşük ergitici içeriğine sahiptir. Daha da ötesinde kil bileşiği sert porselede genelde kaolenden oluşurken, camsı Çin porseleninde yarısı kaolen yarısı plastik kildir. Kemik porselen, sert porselen ve kemik külünün 50/50 karışımı olarak tanımlanabilir. Camsı Çin porseleni ve kemik porseleni yüksek bisküvi pişirimi sıcaklığı (1150 °C'den 1250 °C'ye) ve düşük sırlı pişirim sıcaklıklarına (1050 °C'den 1100 °C'ye) sahiptir. Sert porselenin bisküvi pişirimi düşük sıcaklıkta (950 °C) ve sırlı pişirimi de çok yüksek bir sıcaklıkta (1400 °C) kısmi indirgeyici ortamda yapılmaktadır [18].

Genel görünüşleri olarak camsı Çin porseleni tabii olmayan beyaz, düşük şeffaflıkta; sert porselen mavimsi beyaz, şeffaf; kemik porselen ise saf beyaz, yüksek şeffaflık sergiler [19].

Sert porselenin mavi beyaz rengi, indirgeyici atmosferde demirin ferrik durumdan ferrus durumuna geçmesiyle bünyede görülmesinin sonucudur [19].

500°C' de bünyelerin ısıl genleşmeleri; kemik porselende % 0,415' den % 0,455'e, camsı Çin porseleninde % 0,300'den % 0,385'e, sert porselende % 0,180'den % 0,285'e değişmektedir. En düşük ısıl genleşme katsayısına sahip olan, en iyi ısıl şok direncine sahiptir [20].

Çizelge 3.1'deki değerler sert ve yumuşak porselen grupları içinde yer alan farklı porselen türlerinin mineral yapılarını ve pişme sıcaklıklarını göstermektedir. Çoğu zaman bu değerler kesin sınırlarla birbirinden ayrılamazlar. Bir türden diğerine geçişte ara değerlere sahip ürünlere seramik teknolojisinde sıkça rastlanmaktadır.

Çizelge 3.1'de verilenlerin dışında çok sayıda porselen türü de bulunmaktadır.

Çizelge 3.1. Bazı porselen çeşitleri ve özellikleri [2]

Türü	Kaolen (%)	Feldispat (%)	Kuvars (%)	Seğer Koni Numarası	Sıcaklık (°C)
Sert porselen	50	25	25	14	1400
Yumuşak porselen	35-42	30-35	23-30	8-9	1280-1350
Diş porseleni	5-10	70-80	10-20	9-11	1300-1340
Elektro porselen (Düşük gerilim)	50	25	25	12-13	1360-1380
Elektro porselen (Yüksek gerilim)	40	20	40	12-13	1360-1380
Sağlık gereçleri	45	30	25	8-9	1280-1300
Otel porseleni	50-55	22-23	22-28	14-15	1400-1425

4. KEMİK PORSELENİ

İlk kemik porseleni terimi 1789 yılında Josiah Spode II tarafından ortaya atılmış ve 1794 yılında üretilmiştir. Her ne kadar Spode tarafından ilk bu isimle üretim yapılmış olsa da kemik külü ilk olarak seramik ürünlerinde kullanılmaya 1748 yılında Thomas tarafından başlanılmıştır. Bu denemelerde kullanılan kemik küllerinin yetersiz miktarda olması, üretilen ürünlerin porselen kimliğinden uzak ürünler olmasını doğurarak başarısızlıkla sonuçlanmıştır [20].

Silikatlar hakkında temel bilgiye sahip olan genç bir bilim adamı yoğun, beyaz bir seramik üretmek isterse, feldispatik toprak ürün (earthenware) seramikleri başlangıç noktası olarak ele alabilir. Pişme sıcaklığını ya da ergitici içeriğini artırarak, gözenekli toprak ürün seramik yapısını camsı yapabilir ve camsı Çin porseleni üretebilir. Bilim adamımız ürününün şeffaf olmasını isterse pişme sıcaklığını artırır ya da 16. yüzyılda Francesco de Medici'nin camsı Çin porseleni taklidini üretme çalışmalarındaki gibi bir cam oluşturur. Elbette o yıllarda Medici, indirgeyici atmosfer ya da hayvan kemiklerinin kalsine edilmesiyle oluşan fosfat içeren, dünyada bile bulunmayan ilginç bir malzemeyi kullanmayı çok zor düşünebilirdi [21].

Seramik tarihindeki ilginç durumlardan biri de üç tipten en basiti olan camsı Çin porselenin 19. yüzyıl ortalarına kadar ortaya çıkmamasıdır. Camsı Çin porseleni, kemik porselenden hemen hemen 100 yıl sonra 1795'te Josian Spode II tarafından ticari amaçla üretilmiştir. Sert porselen, yüksek sıcaklıklara çıkma zorluğu, indirgeyici atmosfer ve bünye ile sırası aynı sıcaklıkta olgunlaştırma zorluğundan dolayı başlangıç merkezinin yüzyıllar önce Çin olmasına rağmen J. F. Böttger tarafından 1709'da Avrupa'da tekrar üretildi. Gelişimi karışık olanla başlayıp basite indirgeme şeklinde olduğu söylenebilir. Fakat geliştirilen oranların mükemmelliği ve güzelliği nedeniyle teoriler zorlukla kavranabilir [21].

Yapılan çalışmaların ardından yıllar yılı bu ürüne ait çeşitli tanımlar yapılmıştır. Buna göre ilk tanım Amerikan ASTM C242 standartları tarafından yapılmış ve bu ürün, her hangi bir beyaz pişen geçirgen seramiğe %25'ten az olmamak kaydı ile kemik külü eklenerek elde edilen ürün olarak tanımlanmıştır.

Buna karşılık İngiliz standartları ise bu ürünü, kalsiyum fosfat olarak yapıda kalmak üzere hayvan kemiklerinden elde edilen minimum %30 fosfat içerikli beyaz pişen seramik ürün olarak tanımlamaktadır [22].

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

Porselen % 30 kristal ve % 70 camsı faz içerir. Kemik porselende oranlar bunun tam tersidir. Kemik porselenin kristalleri, sert porseleninkinden çok küçüktür ve bu nedenle yüksek aşınma direnci sağlar. Mekanik mukavemeti camsı Çin porselen ve sert porselenden daha yüksektir. Kemik porselen, estetik açıdan en uygun seramik tipidir [3].

Kemik porselen; kemik külü, kaolen ve pegmatit hammaddelerinden geleneksel olarak üretilir. Bileşim bir firmadan diğerine göre değişebilir. Ancak bileşenler yaklaşık olarak 2:1:1 ağırlık oranlarında gruplanmaktadır. Kemik porselenin üretim zorluklarından biri de % 25 oranında kaolen içermesi, % 1'i geçmeyecek kadar düşük bir miktarda da plastik kil ya da bentonit içermesidir [23].

Her ne kadar literatürde farklı kompozisyon değerlerine yer verilmiş ise de, kemik porseleni kemik külü, porselen kili ve Cornish taşının kullanılması ile üretilmektedir. Çizelge 4.1'de kemik porselenine ait genel kompozisyon değerleri ve kullanılan minerallere ait oksit formları yer almaktadır [24, 25].

Çizelge 4.1. Kemik porseleninde kullanılan hammaddeler

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

4.1. Kemik ve Mineralojik Yapısı

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

Canlıların temel yapı taşı olan kemikler sahip oldukları kompleks mikro yapıları ile seramik organik kompozitler olarak adlandırılabilirler. Kemik yaklaşık olarak ağırlıkça % 20 kollajen, % 69 kalsiyum fosfat ve % 9 oranında su ile diğer organik minerallerden oluşmaktadır. Kemik her ne kadar Na^+ , Mg^{+2} , K^+ , CO_3^{-2} , F^- , Cl^- ve H_2O içerse de ana yapısı Ca^{+2} ve P tarafından oluşturulmuştur. Çizelge 4.2’de kemiğe ait kimyasal kompozisyon yer alırken Çizelge 4.3’de ise kristallografik parametreler verilmektedir [7-9].

Çizelge 4.2. Kemiğe ait kimyasal kompozisyon

Kompozisyon	% (Ağırlıkça)
Kalsiyum Ca ⁺²	34.8
Fosfor P	15.2
Ca/P	1.71
Sodyum Na ⁺	0.9
Magnezyum Mg ⁺²	0.72
Potasyum K ⁺	0.03
Karbonat CO ₃ ⁻²	7.4
Flor F	0.03
Klor Cl	0.13
Pirofosfat P ₂ O ₇ ⁻⁴	0.07
Toplam inorganik mineraller	65.0
Toplam organikler	25.0
Su H ₂ O	10.0
Diğer elementler Sr ⁺² , Pb ⁺² , Zn ⁺² , Cu ⁺² , Fe ⁺³	

Çizelge 4.3. Kemiğe ait kristalografik parametreler

Kristallografik Parametreler	
Latis Parametreleri (±0.003)	
a-	9.41
c-	6.89
Kristalinite Etkisi	33-37
Ortalama kristal boyutu, açısı	250x30

4.2. Geleneksel Kemik Porseleni Hammaddeleri

4.2.1. Kemik külü

Kemiğin ön hazırlığı

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

Kemik külü üretim süreci

Kalsinasyon:

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

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

Öğütme

Değişik öğütme teknikleri uygulansa da en yaygın ve etkili olanı klasik değirmen tekniğidir. Kemik külü kemik porselenine belli oranda plastiklik de vermektedir. Bu plastiklik özelliğinin kemiğin sahip olduğu organiklerden geldiği düşünülmekte ise de bu özelliğin kemik külünün sahip olduğu çok ince tanelerin oluşturduğu kolloidal yapı olduğu fikri daha ağır basmaktadır. Öğütmede genel etken kalsinasyona bağlı olarak gelişen kristal boyutudur. Buna göre düşük sıcaklıkta kalsine edilmiş kemik külleri diğerlerine nazaran daha az öğütülmelidir.

Kurutma

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

4.2.2. Porselen kili

Her ne kadar kemik külünün belli bir oranda plastikliğe sahip olduğu belirtilmiş olsa da bu hammaddenin bünye içerisinde bulunmasının en temel nedeni bünyeye kazandırdığı plastikliktir. Kaolen esaslı bir malzeme olmasına rağmen daha fazla yaş mukavemetin gerekli olduğu durumlarda ilave edilebilecek plastik döküm kili ya da düşük miktarlardaki bentonit bu özelliğin sağlanması için yeterli olabilmektedir. Kil, porselen üretiminin şekillendirme aşamalarında plastiklik sağlar, mukavemet verir ve pişmiş ürün rengine katkıda bulunur.

En yaygın kil minerali kaolinitir. $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$ ve $[\text{Al}_2(\text{OH})_4]^{+2}$ tabakalarından oluşmuştur. Kaolinitin teorik formülü $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Mineralojik ve kimyasal yönden plastik kil ve kaolen arasındaki fark çok azdır. Doğada ikisi de

kaolinit yapıdadır. İçerdikleri safsızlıklardan en büyük oranda kuvars, en düşük oranda demir ve titanyumdur [1].

Ball kili, bünyeye yüksek plastiklik sağlayan küçük tane boyutu içerdiğinden plastik kil olarak anılır. Ball kilinde % 35'e varan kuvars safsızlığı vardır. Organik safsızlıklar, beyaz bünye oluşturmak için ısı uygulandığında uzaklaşabilir [1].

Kaolenler, yaygın bir şekilde montmorillonit ve smektit içerirler. Bu mineraller, porselen bünyenin plastikliği ve reolojisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [1].

Ortalama tane boyutu ball kili ve kaolin için yaklaşık 0,3 ile 0,5 μm 'dir. Tabakalı silikat yapısı killeri diğer seramik tozlarından ayırır. Tabakalı yapı benzer tane boyutundaki diğer tozlarla karşılaştırıldığında, yüksek yüzey alanına neden olur (18-30 m^2/g). Yüksek yüzey alanının, kil-su sistemlerinde plastikliği arttırdığına inanılır [1].

4.2.3. Ergiticiler

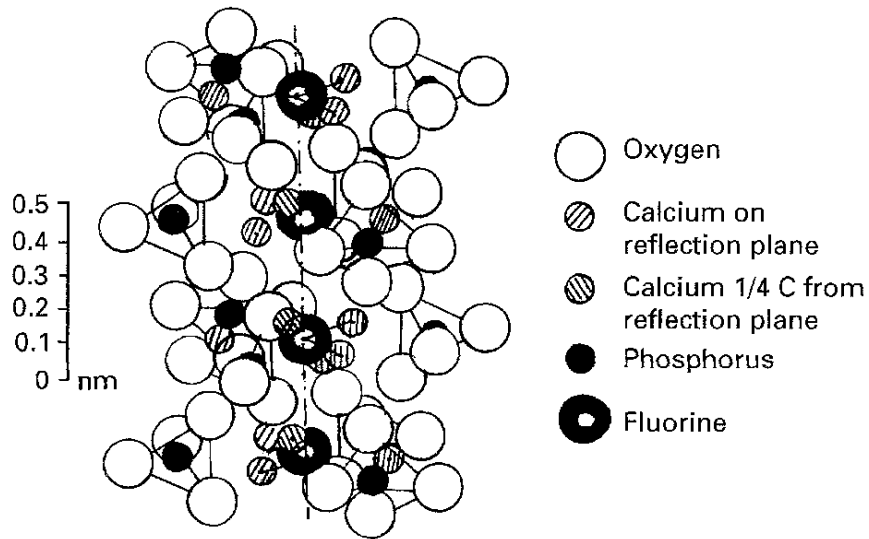
Potasyum feldispatlar, porselende en çok kullanılan akışkanlaştırıcılarıdır. Seyrek olarak saftır, genelde albit (Na-feldispat) ve anortit (Ca-feldispat) mineralleri içerir. Albit ticari porselenlerde bazen akışkanlaştırıcı olarak kullanılmasına rağmen, anortit ender bulunduğu için pek fazla kullanılmamaktadır. Nefelin siyenit, pek çok bünye reçetesinde feldispatın yerini almıştır. Pişme sıcaklığını düşüren ve camsı fazda alkali düzeyini arttıran nefelin siyenitte alkali:silika oranı (4:9) olup feldispatlardan (1:6) yüksektir. Nefelin siyenit albit, nefelin ve mikroclin minerallerinden oluşmuştur [26]. Sodyumlu feldispatlardan, plajiolklas grubunun kalsiyum içermeyen üyesi albit olup, formülü $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ 'dir. Doğada albit, K-feldspat ile katı çözelti oluşturmayıp, bir miktar K-feldispat ile birlikte bulunur. Albitlerin seramik ve cam hammaddesi yönünden önemi çok fazladır.

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

4.3. Sentetik Kemik Külü (HidroksiApatit)

4.3.1. Hidroksiapatitin genel özellikleri

Apatit terimi kristallografik yapıları benzerlik gösteren bileşikler ailesinin tanımlamaktadır. Bu nedenledir ki bir kompozisyon belirtmemektedir. Hidroksiapatit, $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH_2)]$ bu ailenin en bilinen ve önemli üyesidir. Bazen $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$ olarak da tanımlanan HA'nın bulunduğu aile $M_{10}(XO_4)Y_2$ şeklinde formülize edilebilir. Burada M çeşitli metalleri ya da H_3O^{+} 'i, X ise P, As, Si, Ge, S, ya da Cr'yi ve Y de OH, F, CL, Br, CO_3 'ü temsil etmektedir. Şekil 4.1 HA kristaline ait birim hücrenin c eksenine paralel projeksiyonunu göstermektedir.



Şekil 4.1. c-eksenine paralel apatit latisinin kesiti

Apatit, diğer iyonlarla yer değiştirmeye olanak sağlayan bir yapıdadır. Apatit yapısında Ca, PO₄ veya OH gruplarıyla meydana gelen yer değiştirmeler, özellikler üzerinde değişimlere neden olur. Örneğin; hegzagonal simetride büyük bir değişim olmadan, latis parametresi, morfoloji, çözünürlük gibi özelliklerde değişme gözlenir [25].

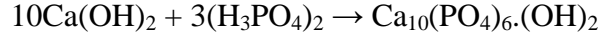
4.3.2. Hidroksiapatit tozlarının hazırlanması

Saf HA'nın teorik kompozisyonunda ağırlıkça % 39.68 Ca ve % 18.45 P bulunmaktadır. Buna göre ağırlıkça Ca/P oranı 2,151'dir (bu durumda molar oranı 1,67'ye eşit olacaktır). Çizelge 4.4'de görüleceği gibi CaO-P₂O₅-H₂O sisteminde HA'ye ulaşmak için belirtilen stokiometrinin sağlanması gerekmektedir. HA'nın üretilmesinde her ne kadar stokiometri etkili olsa da bunun yanında sıcaklık ve pH diğer önemli etkenler arasındadır [26].

Çizelge 4.4. CaO-P₂O₅-H₂O üçlü sisteminde bilinen bileşikler

Kimyasal Formül	Ca/P Oranı	Bileşik İsmi
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	0.5	Mono kalsiyum fosfat
Ca(H ₂ PO ₄) ₂ .H ₂ O	0.5	Mono kalsiyum fosfat monohidrat
CaHPO ₄	1.0	Monetit (dikalsiyum fosfat)
CaHPO ₄ .1/2 H ₂ O	1.0	Dikalsiyum fosfat hemihidrat
CaHPO ₄ .2 H ₂ O	1.0	Bruşit
A – Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.5	α – Trikalsiyum fosfat
B– Ca ₃ (PO ₄) ₂	1.5	Vitlokite
Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ .(OH) ₂	1.67	Hidroksiapatit
Ca ₂ PO ₄ .(OH).2H ₂ O	2.00	Hidroksi spodiosit
Ca ₂ H ₂ (PO ₄) ₆ .5 H ₂ O	1.33	Ortokalsiyum fosfat
Ca ₃ (PO ₄) ₂ .CaO	2.00	Tetrakalsiyum fosfat

Ticari olarak üretilen HA genellikle sulu ortamda kalsiyum hidroksit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin içerisine damlatma metoduyla ilave edilen fosforik asit (H_3PO_4) ile üretilir.



4.4. Kemik Porselen Üretimi

4.4.1. Bünye hazırlama

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

4.4.2. Şekillendirme

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

Gelişen teknolojik değişimlere paralel olarak ortaya çıkan kuru presleme tekniği ise giderek kullanımı artan şekillendirme yöntemidir. Porselen veya stoneware gibi sofr ürünlerinin preslenmesinden farklı olarak kemik porseleni için özel presleme teknikleri kullanılmaktadır. Kemik porseleninden beklenen geçirgenlik özelliği yanında yüzeyden beklenen düzgünlük gereği, porselen üretiminde sıklıkla kullanılan poliüretan esaslı membran malzemelerin yerine yapılan çalışmalar

alüminyum ya da yüksek sertlikteki PU kalıpların kullanılmasını doğurmuştur. Topaklanma ve granülün kalıba yapışması problemlerinin giderilmesi için ise farklı kalıp temizleme teknikleri kullanılmaya başlanmıştır [27].

4.4.3. Kurutma

Şekillendirme işleminden sonra uygulanan yöntemlere göre farklılık gösterecek şekilde uygun zaman ve şartlarda kurutma işlemi gerçekleştirilmektedir. Ürün verimliliğinin artırılması açısından bu kurutma aşamasının oldukça yavaş geçilmesi sonraki süreçlerde ortaya çıkabilecek yapısal hataların minimize edilebilmesi açısından önem taşımaktadır.

Yaklaşık olarak 100-110°C’ de gerçekleştirilen işlem uyarınca yine ürün şekli ve üretim metoduna göre 8 ila 24 saat arasında kurutma işlemi uygulanmaktadır [28].

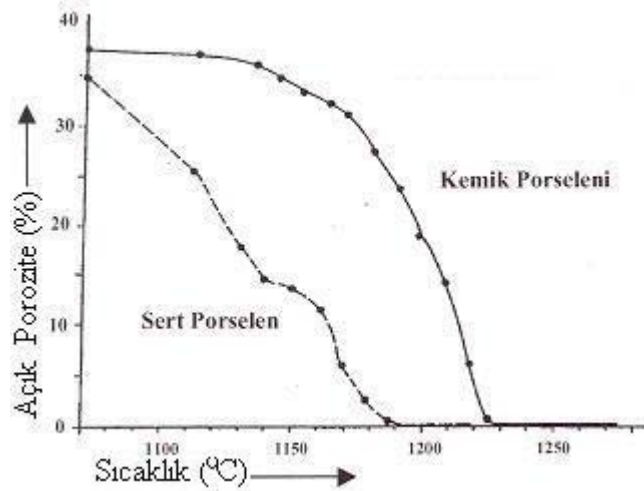
4.4.4. Bisküvi pişirimi

Diğer porselen ya da stoneware ürünlerinden farklı olarak kemik porseleninin de bisküvi pişirimi, sırlı pişirim sıcaklığından daha yüksek değerlerdedir. Uygulamada maksimum bisküvi pişirimi 1220-1250°C olarak gerçekleşmektedir. Bilindiği gibi yapıda bulunabilecek açık gözenekler tam geçirimi kısıtlayan en belirgin parametrelerdendir. Optimum pişirim sıcaklığının altında uygulanan pişirimlerde kalıcı deliklenmeler ve en kötü şekliyle bünyede deformasyonlar gerçekleşebilecektir. Buna göre pişirim sıcaklığı kritik ve son ürün performansı açısından önem kazanmaktadır [29].

Pişirim atmosferi için uygulanan yöntem oksidan atmosfer olup indirgen atmosfer ya da pişirim sırasındaki düşük hava içeriği yapılan pişirim sonucundaki ürünün yeşilimsi bir görüntüye ulaşmasını sağlamaktadır. Fırın içerisinde bulunan ulaşılabilir havanın ise gereğinden fazla bulunması başta ısı dağılımının uygun koşullarda yapılamamasını doğururken, fırın içi hava akımlarının farklılığı nedeniyle

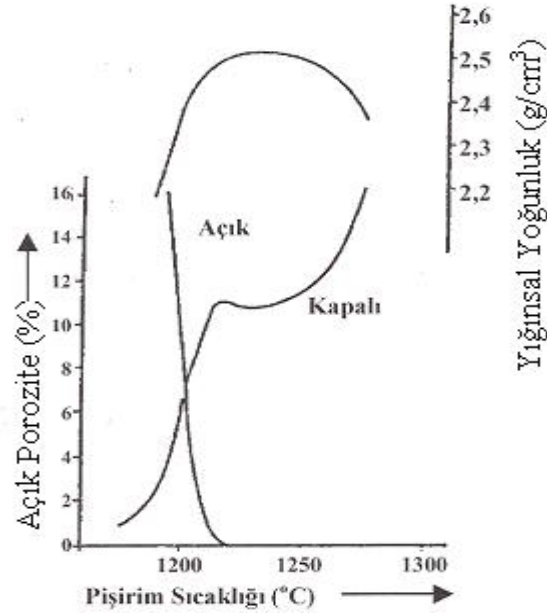
mamuller arası farklı sinterleme davranışlarının sergilenmesini doğurabilmektedir. Dolayısıyla % 6-9 CO₂ ve %9-11 O₂ 'lik fırın atmosferi içeriği bünyedeki farklı renklemelerin oluşmaması ve uygun ısı dağılımlarının gerçekleşmesi için uygun değerlerdir. Doğalgaz ve LPG endüstride en çok kullanılan enerji kaynakları olup yer yer elektriğin enerji kaynağı olarak kullanımına rastlanmaktadır.

Şekil 4.2'de standart bir kemik porseleni ile sert porselen arasındaki görünür gözenek ilişkisi yer almaktadır. Buna göre, sıcaklık artışına paralel olarak sert porselen için camlaşma yaklaşık olarak 1200°C civarlarında gerçekleşirken ki bu değer maksimum pişirim sıcaklığının oldukça altındadır. Bunun yanı sıra kemik porseleni bu sıcaklıkta hala görünür porozitesi %20 civarındadır. Buradan hareketle kemik porseleni pişirim aralığının çok hassas ve dar olduğu çıkartılabilmektedir [30].



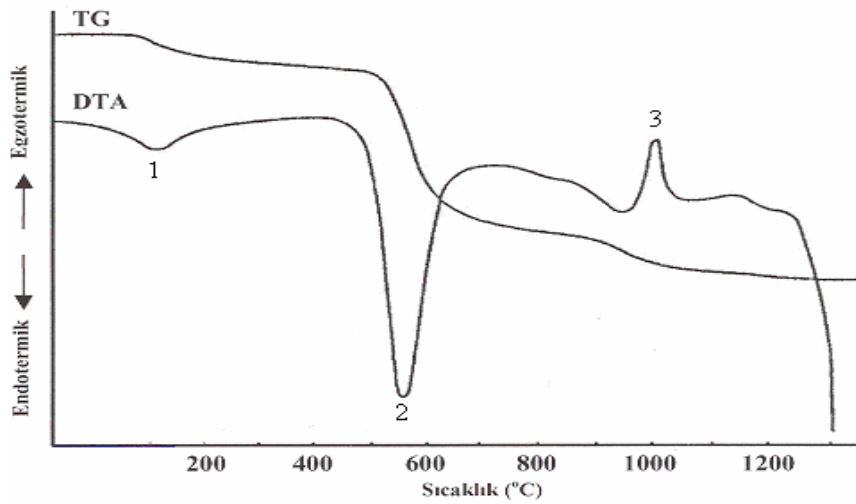
Şekil 4.2. Sert porselen ve Kemik porselenine ait sıcaklık açık porozite ilişkisi

Şekil 4.3'da verilen kemik porselenine ait camlaşma davranışından da görülebileceği gibi, görünür porozitenin sıfır olduğu ve camlaşmanın tamamlandığı değere kadar sıcaklık artışı ile kapalı por yüzdesinin artışı gözlenmektedir.



Şekil 4.3. Kemik porselenine ait sıcaklık değişimi, görünür gözenek ve kütle yoğunluk ilişkisi

Şekil 4.4'de verilen standart kemik porseleninin DTA ve TG değerleri incelendiğinde ise, gerçekleşen ilk endotermik pikin absorbe edilmiş suyun uzaklaştığı pik olduğu, takiben 550°C'de gerçekleşen ikinci pik ile yapıdaki hidroksil gruplarının uzaklaştığı söylenebilmektedir. 1000°C'de gerçekleşen egzotermik reaksiyon ile ise tekrar kristallenmenin başladığı belirlenmektedir [31].



Şekil 4.4. Standart kemik porselenine ait DTA ve TG sonuçları

Kemik porseleninin endüstriyel uygulamalarında yukarıda açıklanan hassas camlaşma aralığı nedeniyle pişirim sırasında deformasyonların minimize edilmesi ve orijinal şeklin korunması için özel pişirim altlıkları kullanılmaktadır. Zaman zaman ise yine fırın refrakterlerine yapışmanın ortadan kaldırılması için bisküvi pişirimi uygulanan mamuller titreşimli aşındırıcılar ile temizlenmektedirler.

Çizelge 4.5. Pişmiş kemik porseleni bünyesinde oluşan fazlar

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

4.4.5. Sırlama

Kemik porseleni üretilmeye başlandığı ilk günler itibariyle sahip olduğu düşük sır pişirimi nedeniyle düşük ergimeli firit yüzdesi yüksek olmak üzere hazırlanan sırlarla üretilmekteydi. Bu özelliğin kazandırılması için kullanılan en yaygın fritler kurşun borosilikat esaslı fritlerdir. Geçen yıllar sürecinde sofr eşyaları için belirlenmiş kurşunsuzluk istemi ile bu ihtiyaç kurşunsuz fritlere doğru kaymıştır. Sır kompozisyonu içine firit yanında düşük miktarlarda kil/kaolen ilavesinin yanında ihtiyaç durumunda diğer sır ilaveleri olan beyazlatıcılar, feldispat ya da nefelin siyenit ilave edilebilmektedir. Çizelge 4.6'da tipik bir kurşunlu kemik porseleni reçetesi yer almaktadır.

Kemik porselenine ait sır uygulamalarında gözden kaçırılmaması gerekli en önemli özelliklerden biri diğer sofr eşyalarına oranla kemik porseleni bünyesinin daha yoğun olduğudur. Bu nedenledir ki sır uygulamalarında sırnın yoğunluğu ve reolojisi çok önemlidir. Bu amaçla sır kompozisyonu içine uygun oranlarda sertleştiriciler ve bağlayıcılar ilave edilmektedir. Sır akış özellikleri açısından

camlaşma değeri yüksek kemik porseleninde sert porselene oranla daha yüksek viskoziteye sahip sır özelliği gerekmektedir.

Çizelge 4.6. Tipik bir kurşun içerikli kemik porseleni sır bileşimi

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

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

Kemik porseleni sırnın sert porselen sırna göre yüksek sıcaklıkta daha akıcı olması yüzey üzerinde bulunabilecek tüm pürüzlülüğün daha iyi oranda kaplanmasını doğurmaktadır. Öte yandan çok ince sır kalınlıklarının uygulanması küçük çapak ve lekeleri görünür kılarken, bu hataların giderilmesi için uygulanabilecek olan daha kalın sır uygulaması ise başta büyük sır oyukları olmak üzere kabarcıklanma gibi diğer sır hatalarının da oluşmasını tetikleyebilmektedir.

4.4.6. Dekor uygulamaları

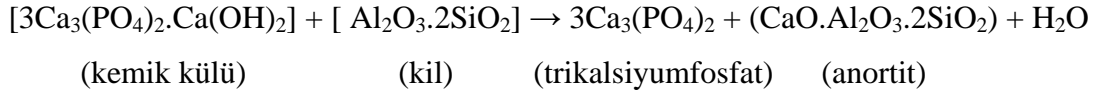
Kemik porseleni sahip olduğu yumuşak sır karakteristiği pratikte çok geniş aralıkta sır üstü ve sır altı dekor uygulamalarını mümkün kılmaktadır. Sır üstü uygulamaları için sıklıkla uygulanan pişirim sıcaklığı 740-840°C aralığındadır [13].

4.5. Kemik Porselenin Yapısı

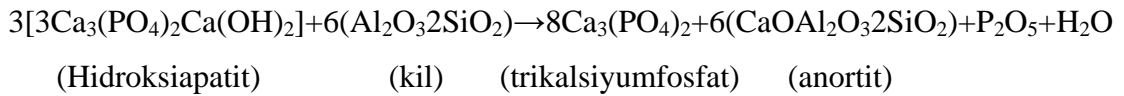
4.5.1. Pişirim sırasında oluşan reaksiyonlar

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

İlk hipoteze göre, anortit; kemik külü ile birlikte yapıya katılan fosfat pentaoksitin kalsiyum ile birlikte oluşturdukları trikalsiyumfosfat fazının artanından kalan CaO tarafından oluşturulduğu belirtilmiştir. Bu hipotez fosfat içerikli cam hipotezi olarak adlandırılmakta ve aşağıda belirtilen eşitlikle tanımlanmaktadır [32].



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



Taylor tarafından diğer beyaz pişen sofran ürünlerinin sinterleme davranışlarının belirlenmesinin yanı sıra kemik porselenine ait sinterlenme davranışları da belirlenmiş ve bu ürüne ait sinterlemenin iki farklı aşamada

gerçekleştigi belirtilmiştir. Buna göre, porozitedeki kayda değer değişimler ve yüzey alanındaki indirgenme uyarınca 700-800°C aralığında katı hal sinterlemesinin varlığından söz edilirken, 1000-1150°C aralığında ise oluşan çekme ve kütle yoğunluğun artmasına paralel olarak uzaklaşan açık porlarla açıklanan sıvı faz sinterlemesinin varlığından bahsedilmiştir [15-16].

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Amaç

Bu çalışma ile kemik porseleni üretiminde kullanılan kemik külüne alternatif olarak sentetik Hidroksiapatit (HA) kullanımı hedeflenmiş olup, doğal kemik küllerine oranla daha saf yapıda bulunan HA ile başta yüksek yoğunluk, beyazlık ve düşük su emme değerlerine sahip kemik porseleni üretimi hedeflenmiştir. Ayrıca molce farklı Ca/P oranlarına sahip Hidroksiapatit tozları kemik porseleni bünyede kullanılarak, farklı sinterleme sıcaklıklarındaki bünyeye olan etkileri araştırılmıştır.

5.1. Kullanılan Hammaddeler

5.1.1. Kaolen

Kullanılan CC 31 kaoleninin kimyasal analizi Çizelge 5.1’de görülmektedir.

Çizelge 5.1. Bünyelerde kullanılan kaolenlerin % kimyasal analizleri (ağırlıkça)

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	*A.K
CC 31	49,01	37,77	0,81	0,10	-	-	0,26	0,35	11,70

*A.K: ateş kaybı

5.1.2. Sodyum Feldispat

Kullanılan sodyum feldispatın kimyasal analizi Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Bünyelerde kullanılan sodyum feldispatın % kimyasal analizi

Hammadde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	*A.K
Na-Feldispat	69,83	19,10	-	-	-	-	10,37	0,70	-

*A.K: ateş kaybı

5.1.3. Hidroksiapatit

Çalışmada kullanılan, mol olarak 1,40 (HA1), 1,45 (HA2), 1,50 (HA3), 1,67 (HA4), 1,80 (HA5) ve 2,07 (HA6) Ca/P oranına sahip 6 farklı HA tozu Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği laboratuvarlarında sentezlenmiştir. Ayrıca standart olarak da Fluka firmasından alınan % 96 saflıktaki β -TCP tozu kullanılmıştır. Tozlara yapılan XRF analizi sonuçları Çizelge 5.3’de verilmiştir.

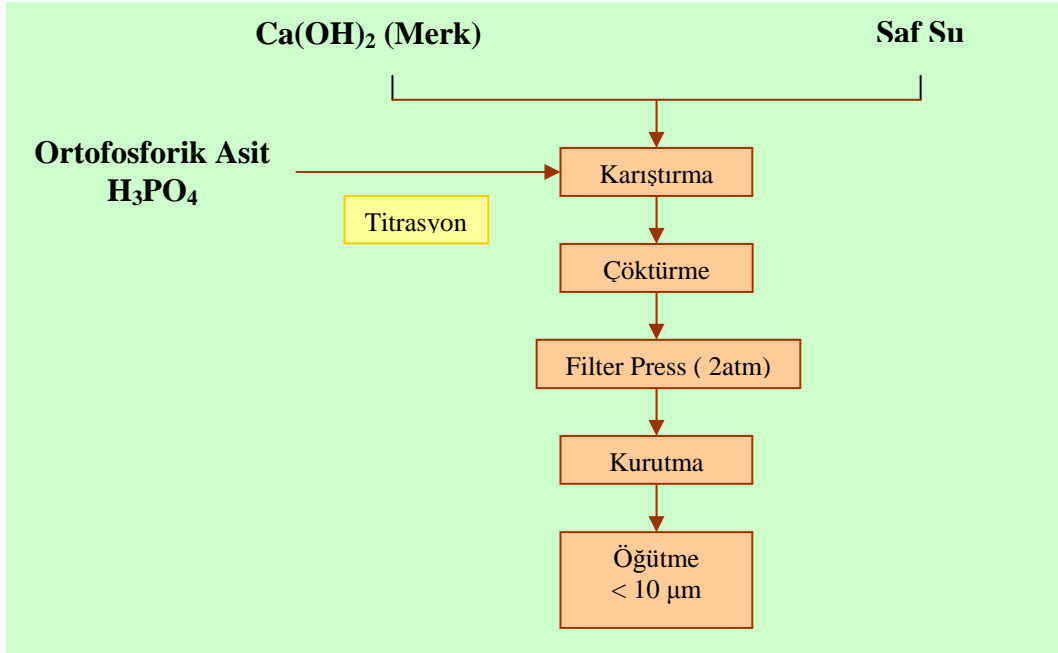
Çizelge 5.3. Sentezlenen HA tozlarının % kimyasal analizi

Numune Kodları	β - TCP	HA1	HA2	HA3	HA4	HA5	HA6
Oksitler	Ağırlık (%)						
CaO	54.75	45.10	45.22	52.60	54.50	55.07	55.76
P ₂ O ₅	44.47	39.16	40.76	38.78	36.64	34.29	28.40
*A.K.	0.78	15.74	14.02	8.62	8.86	10.64	15.84

*A.K: Ateş Kaybı

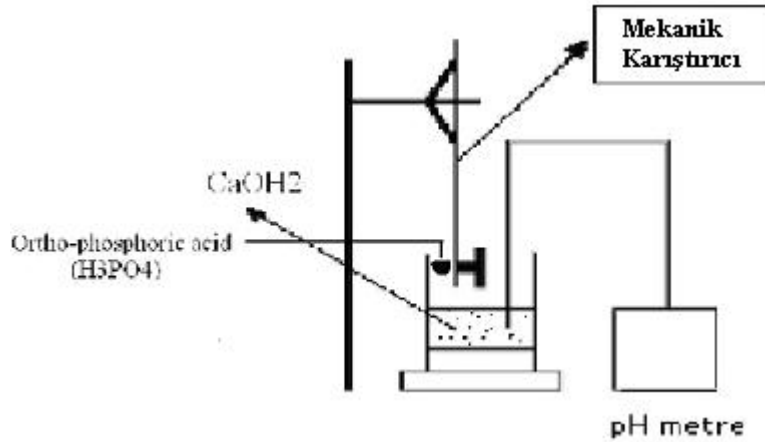
5.2 Hidroksiapatit Sentezi

Sentezlenen farklı Ca/P oranına sahip hidroksiapatit tozlarına ait üretim akım şeması Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. HA tozlarının üretiminde kullanılan akım şeması

Seramik tozunun hazırlanması sırasında yaş kimyasal yöntem kullanılmıştır. Bu yönteme göre önce Ca(OH)_2 tozları saf suda mikser yardımıyla tamamen çözülerek süspansiyon hazırlanmış, daha sonra ortofosforik asit yavaş yavaş ilave edilerek devamlı karıştırma ile kimyasal reaksiyona girmesi sağlanmıştır. Hidroksiapatit yapı oluşturmak için pH belli bir değerde sabitleninceye kadar karıştırmaya devam edilmiştir (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. HA tozlarının üretiminde kullanılan yaş kimyasal yöntem şeması

Reaksiyon sonunda oluşan çözelti filtreden geçirilmiş ve elde edilen kek halindeki tozlar 120 °C'lik etüvde kurutulmuştur. Son aşama olarak kurutulan kekler halkalı öğütücüde öğütülerek toz haline getirilmiştir.

5.3. Kemik Porseleni Üretimi

5.3.1 Çamur Hazırlama

Çizelge 5.4'te belirtilen oranlarda toplam 7 farklı kemik porseleni reçetesi hazırlanmıştır. Reçeteler 150'şer gram üzerinden tartılarak hızlı bilyeli değirmenlere yüklenmiş ve 30 dakika öğütmeye tabi tutulmuştur.

Çizelge 5.4. Hazırlanan kemik porseleni reçetelerin hammadde % ağırlık oranları

Hammaddeler	Reçeteler						
	1	2	3	4	5	6	7
Kaolen	25	25	25	25	25	25	25
Na-Feldispat	25	25	25	25	25	25	25
β -TCP	50	-	-	-	-	-	-
HA 1	-	50	-	-	-	-	-
HA 2	-	-	50	-	-	-	-
HA 3	-	-	-	50	-	-	-
HA 4	-	-	-	-	50	-	-
HA 5	-	-	-	-	-	50	-
HA 6	-	-	-	-	-	-	50

5.3.2 Kurutma

Elek bakiyesi ölçülen bünye çamurları 105 °C'lik etüvde 1 gün süreyle kurutulmuştur.

5.3.3 Şekillendirme

Kurutulup kek haline getirilen bünyeler otomatik agat havanda öğütülerek 63 mikronluk elekten geçirilmiştir. Öğütülen tozlar yağlı kağıt üzerine yayılarak % 5 oranında homojen bir şekilde nemlendirilmiş ve 1 mm'lik elekten geçirilerek granül haline getirilmiştir. Elde edilen granüller Gabrielli Marka Minipressa 40 T model otomatik preste 50 bar basınç uygulanarak 80 mm çapında 5 mm kalınlığında pelet formunda şekillendirilmiştir. Şekillendirilen bünyeler 105°C'lik etüvde 1 gün süreyle kurutulmuştur.

5.3.4 Pişirme

Bünyelerin pişirimi Carbolite Marka BLF 1700 model elektrikli fırında 2°C/dak. ısıtma hızı ile sırasıyla 1230, 1240, 1250, 1260, 1270, 1280 ve 1290 °C olmak üzere toplam 7 farklı sıcaklıkta 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir.

5.4. Bünyelere ve Sentezlenen HA Tozlarına Uygulanan Testler ve Analizler

5.4.1. Pişme Küçülmesi Testi

Pişme küçülmesinin tespiti için kurutulmuş numunelerin çapları ölçülmüştür. Daha sonra belirtilen sıcaklık ve sürede pişirimi gerçekleştirilen numunelerin tekrar ölçümleri yapılmıştır. Pişme küçülmesi değerleri aşağıdaki bağıntıdan hesaplanmıştır;

$$\% \text{ Pişme Küçülmesi} = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 5.1})$$

Burada;

L_1 = Deney numunesinin kuru uzunluğu (mm)

L_2 = Deney numunesinin pişmiş uzunluğu (mm)

5.4.2. Yoğunluk Testi

Bünyelerin yoğunluk değerleri Arşimet prensibiyle hesaplanmıştır. Bu prensipte, bünyelerin kuru ağırlıkları, su içinde asılı ağırlıkları ve 4 saat saf su içinde kaynatılıp 24 saat oda sıcaklığına soğuması beklendikten sonra yüzeyleri hafif şekilde kurulanmak suretiyle yaş ağırlıkları ölçülmüştür. Bu değerler, aşağıdaki formüllerde kullanılarak bünyelerin kitlesel yoğunlukları bulunmuştur.

$$\text{Kitlesel Yoğunluk} = \text{Kuru Ağırlık} / (\text{Yaş Ağırlık} - \text{Su İçindeki Ağırlık})$$

5.4.3. Su Emme Testi

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

Su emme deneyi için, pişmiş bünyelerin hassas terazide tartımları yapılarak kuru ağırlıkları tespit edilmiştir. Numuneler daha sonra 4 saat saf su içerisinde kaynatılmış ve kaynatma sonrası su içinde 24 saat beklemeye alınmıştır. Sudan çıkarılan numunelerin üzerindeki su damlaları bir bezle silinmiş ve numuneler bu şekilde yeniden tartılmıştır. Yaş tartım ile kuru tartım arasındaki fark, numunenin emdiği su miktarını vermekte olup yüzde cinsinden aşağıdaki formülle hesaplanmıştır;

$$\text{Su emme} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (\text{Eşitlik 5.2})$$

Burada ;

m_1 = Deney numunesinin kuru ağırlığı (gr)

m_2 = Deney numunesinin su emmiş ağırlığı (gr).

5.4.4. Renk Analizi

Kullanılan farklı Ca/P oranına sahip tozların bünyelerin rengine olan etkileri Minolta marka renk ölçüm cihazıyla tespit edilmiştir. L^* , a^* , b^* değerlerinin tanımları şu şekildedir;

L^* ($L^* = 0$ siyah, $L^* = 100$ beyaz)

a^* ($a^* < 0$ yeşillik, $a^* > 0$ kırmızılık)

b^* ($b^* < 0$ mavilik, $b^* > 0$ sarılık)

5.4.5. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Eş zamanlı ısı analiz (TG-DTA/ TG-DSC), iki veya daha fazla ısı analiz tekniğinin aynı anda tek bir numune üzerine uygulanmasıdır. Örneğin, TG-DSC veya TG-DTA. Cihaz ile, kütle değişimi, dekompozisyon, ısı kararlılık, oksidasyon, dönüşüm entalpisi, spesifik ısı (C_p), faz geçiş sıcaklıkları, cam geçiş sıcaklığı, kristalizasyon davranışları, faz diyagramları vb. analizler yapılabilmektedir. Bünyelerin DTA analizi Netzsch marka STA 409 PG model ısı analiz cihazı ile yapılmıştır.

5.4.6. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi

X-ışını difraktometresiyle çok kısa dalga boyuna sahip x ışınları, test edilecek numunenin üzerine gönderilir. Işın demetleri maddenin üç boyutlu kristal kafeslerinden kırınımına uğrar. Her mineralin farklı kırılma açıları vermesi sayesinde edinilen sonuçlar analiz edilerek faz tespiti yapılmaktadır.

Kullanılan farklı Ca/P oranına sahip HA tozlarının ve uygulanan farklı pişirim sıcaklıklarının kemik porseleni bünyelerinde ne gibi fazların oluşumuna yol açtığı tespit için numunelerin XRD analizleri Rigaku Rint 2000 serisi XRD cihazı ile yapılmıştır.

5.4.7. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Saçılımlı X-Işını (EDX) Analizi

Hammadde ve ürünlerin gözle görülemeyen yapılarını inceleyerek mikro yapı oluşumunu tayin etmek elektron mikroskobuyla mümkündür

Bünyeler elektron mikroskobuyla incelenmeden önce küçük boyutlarda kesilmiş ve kalıba alınarak parlatılmıştır. Parlatılan numuneler altın-paladyum karışımı ince bir film ile kaplanmıştır. Mikroyapı çalışmaları Zeiss marka SupraTM 50 VP model SEM cihazıyla gerçekleştirilmiş ve buna bağlı Oxford Instrument firmasının ürettiği EDX-LINK ISIS 300 marka EDX cihazı kullanılarak numunelerin kimyasal analizleri yapılmıştır. ZEISS SUPRATM 50 VP marka ve model analitik FESEM yüksek vakum opsiyonunda eş zamanlı olarak EDS ve WDS analizlerini yapabilme olanağı sağlamaktadır.

EDX analiziyle elektron mikroskobuyla görüntülenen kristal yapıların elementsel analizleri gerçekleştirilmiştir.

5.4.7. Isıl Genleşme Katsayısı (α) Analizi

Bir malzemenin sıcaklık karşısında bünyesinde meydana gelen boyutsal değişimlerin (genleşme ve büzülme) ölçümünde kullanılır. Analiz, tamamen bilgisayar kontrollü Netzsch marka DIL 402 PC model dilatometre cihazında 5°C/dk ısıtma hızı ile 700 °C'de gerçekleştirilmiştir.

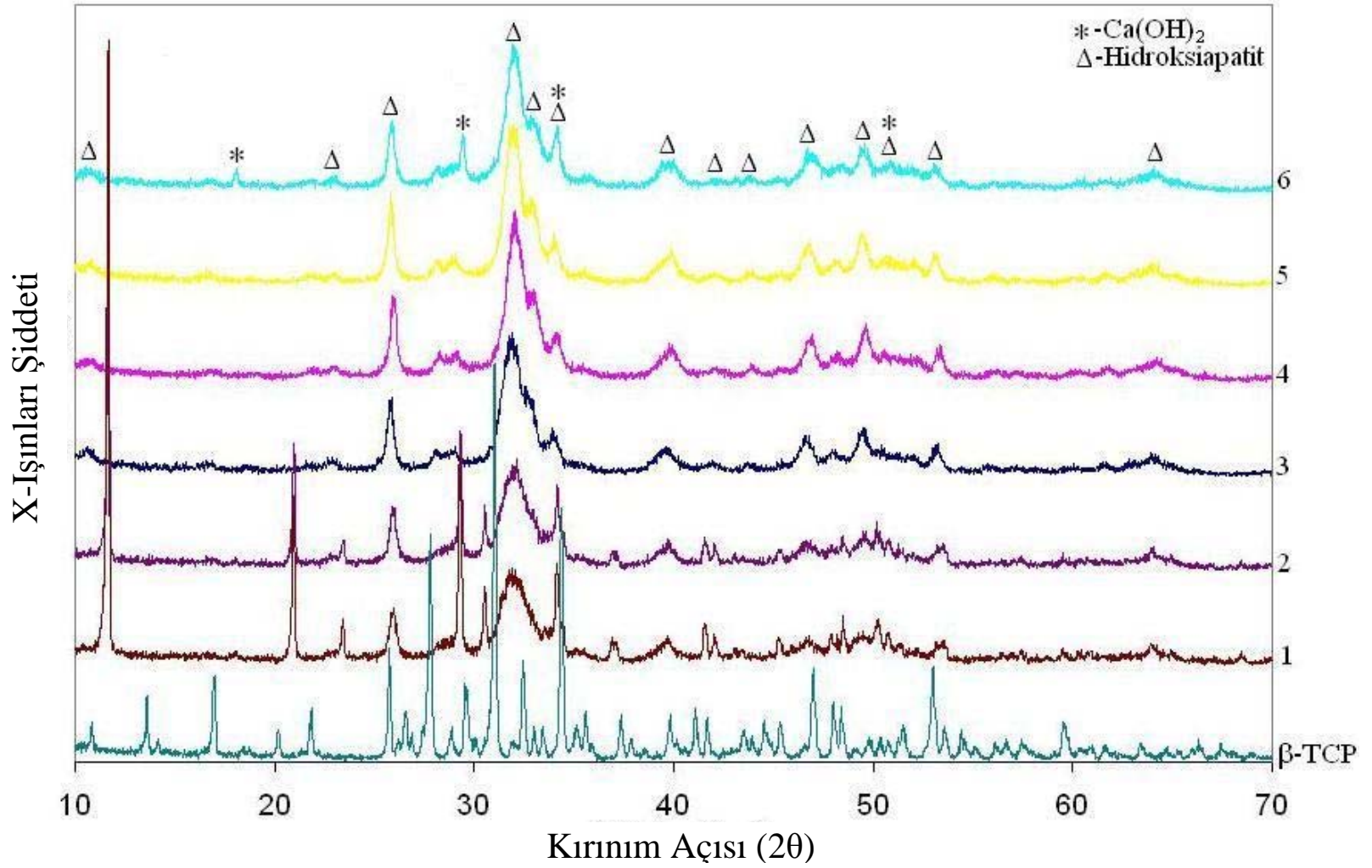
6. SONUÇLAR

6.1. XRD Sonuçları

6.1.1. Ticari β -TCP ve Sentezlenen Ham HA Tozlarına Ait XRD Sonuçları

Ticari (β -TCP) ve farklı Ca/P oranlarında sentezlenen tozların (HA1-HA6) XRD analizi sonuçlarına baktığımızda (Şekil 6.1), beklendiği gibi ticari tozun tüm piklerinin vitlokite (Whitlockite; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) kristaline ait olduğu görülmüştür. Ca/P oranı 1,40 (HA1) ve 1,45 (HA2) olan tozların XRD grafiği incelendiğinde oluşan ana fazın brusit (Brushite; $\text{CaPO}_3(\text{OH})2\text{H}_2\text{O}$) olduğu, ilave olarak kristallenme derecesi düşük kalsiyum eksikli [Ca-deficient ; $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$] hidroksiapatit [Hydroxyapatite (HA); $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$] fazının oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 6.1). Kullanılan $(\text{CaOH})_2$ 'nin stokiometrik HA oluşumu için yeterli olmaması tozların brusit formunda kristallenmelerine sebep olmuştur. Özellikle Ca/P:1,40 oranında sentezlenen tozda brusit fazının kristallenme derecesinin oldukça yüksek olduğu, Ca/P:1,40'ın üzerinde kristallenmenin azaldığı ve Ca/P:1,50 (HA3) olduğunda brusit fazının tamamen kaybolduğu ve tüm piklerin HA'ya döndüğü saptanmıştır. Şekil 6.1'de HA1 ve HA2 numaralı tozlarda HA dışındaki piklerin tamamının brusite ait olması nedeniyle pikler üzerinde işaretleme yapılmamış, bunun yanında brusite ait pikler Şekil 6.7'de açık bir şekilde gösterilmiştir.

Ca/P:1,80'e kadar oran artırıldığında (1,67-1,80; 4-5) Ca/P:1,50'de olduğu gibi sadece saf HA elde edilmiştir. Fakat Ca/P: 2,07 (HA6) olduğunda HA'nın yanı sıra Portlandit (Portlandite; $\text{Ca}(\text{OH})_2$) fazı ortaya çıkmıştır. Bu durum, stokiometrik orandaki HA oluşumu için gerekli miktardan fazla kullanılan ve ortofosforikasit (H_3PO_4) ile reaksiyona girmeyen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'den kaynaklanmaktadır. Şekil 6.1'de verilen XRD analizlerine bakıldığında HA tozunun eldesi için Ca/P oranının 1,50-1,80 aralığında olması gerektiği ve Ca/P:1,80 olduğunda en yüksek HA kristallenmesinin meydana geldiği görülmektedir.



Şekil 6.1. Ticari β -TCP ve sentezlenen ham HA tozlarına ait XRD paternleri

6.1.2. Sinterlenen Ticari β -TCP ve HA Tozlarına Ait XRD Sonuçları

1200 °C’de sinterlenen ticari β -TCP ve farklı Ca/P oranına sahip tozların (HA1-HA6) XRD grafiği Şekil 6.2’de verilmiştir. Ham halde $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ formunda bulunan β -TCP tozunun 1200 °C’de sinterlenmesi sonucu oluşan fazının yine vitlokit kristali olduğu görülmektedir.

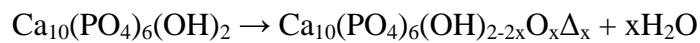
Ham halde brusit ve HA formunda olan HA1 ve HA2 numaralı tozlar sinterleme sonucu tamamen vitlokit formuna dönmüştür. Ca/P:1,50 olan HA3 numaralı toz, ham halde tamamen HA iken sinterleme sonucu vitlokit fazı oluşmuş ve bununla birlikte çok az miktarda HA kararlı bir şekilde yapıda kalmıştır.

HA1, HA2 ve HA3 numaralı tozlarda bulunan kalsiyum eksikli HA’nın sıcaklıkla bozunumu (dehydroxylation) ve vitlokite dönüşümü aşağıdaki reaksiyona ile açıklanabilir;



Ca/P oranının 1,40’dan 1,50 değerine artmasıyla vitlokit fazının kristallenme derecesi artmış ve 3 numaralı tozda maksimum değerine ulaşmıştır.

Ham haldeki HA4, HA5 ve HA6 numaralı tozlar içerisinde stokiometrik olarak kararlı yapıda bulunan HA’nın sinterleme prosesi sırasında yapısında bulunan OH gruplarını kaybetmesine (dehydroxylation) rağmen HA4 numaralı tozun kısmen, HA5 ve HA6 numaralı tozların tamamen bu kararlı yapısını koruduğu saptanmıştır. Yapının kararlı kalması HA’nın 600-1200°C’ye ısıtıldığında matris içindeki hidroksil gruplarının uzaklaşması sonucu oluşan hidroksil iyonları eksik (hydroxyl-ion-deficient), oksihidroksiapatit (oxyhydroxyapatite; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{O}_x\Delta_x$) oluşumuyla açıklanabilir. Bu oluşum aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşmektedir.

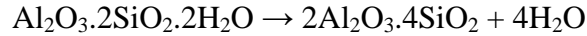


Ayrıca, HA6 numaralı ham tozda tespit edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin sinterleme sonucu CaO formuna döndüğü XRD analizinden görülmektedir (Şekil 6.2). Sinterleme sonucu sadece Ca/P oranı 1,67 ve 1,80 olan tozlar herhangi bir ikinci faz içermeden HA yapısında elde edilmiştir. Teorik olarak HA'nın stokiyometrik olarak en kararlı yapıda bulunduğu Ca/P oranı 1,67 olan tozun (HA4) sinterleme sonucu en yüksek HA kristallenmesine sahip olduğu tespit edilmiştir.

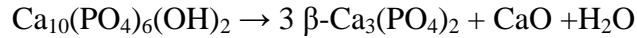
6.1.3. Sinterlenen Kemik Porseleni Bünyelere Ait XRD Paternleri

1240°C' de sinterlenen kemik porseleni bünyelerine ait XRD grafikleri Şekil 6.3'de verilmiştir. Bünyelerde oluşan ana fazların vitlokit, anortit ve kuvars olduğu görülmektedir. Ticari β -TCP tozunun kullanıldığı bünyede vitlokit ve anortit fazlarının pik şiddetleri düşük iken oran 1,50'ye yaklaştıkça artmaktadır. Ca/P oranı 1,50'yi geçtiğinde vitlokit ve anortit kristallenmesinin azaldığı pik şiddetlerindeki düşüşten anlaşılmaktadır. Bünyelerde oluşan kristallenme aşağıdaki reaksiyonlara göre oluşmuştur.

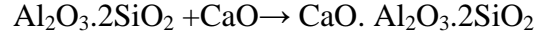
Piştirme esnasında ilk olarak ~585°C'de kaolenin hidroksil gruplarının uzaklaşmasıyla metakaolen dönüşümü gerçekleşmiştir.

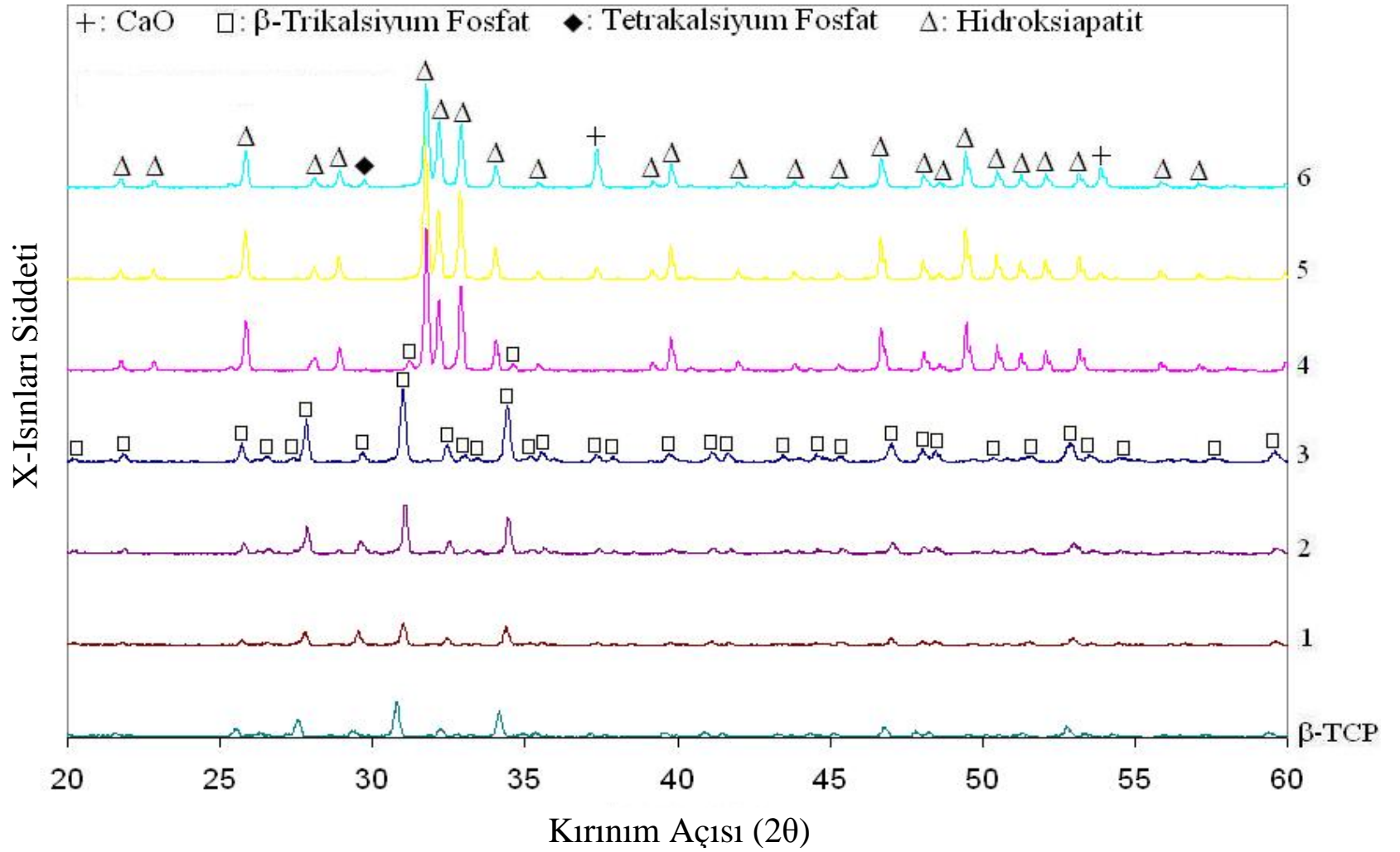


Daha sonra ~900°C'de kemik külü bileşenleri aşağıdaki reaksiyona göre β -TCP ve CaO fazlarına ayrılmıştır.

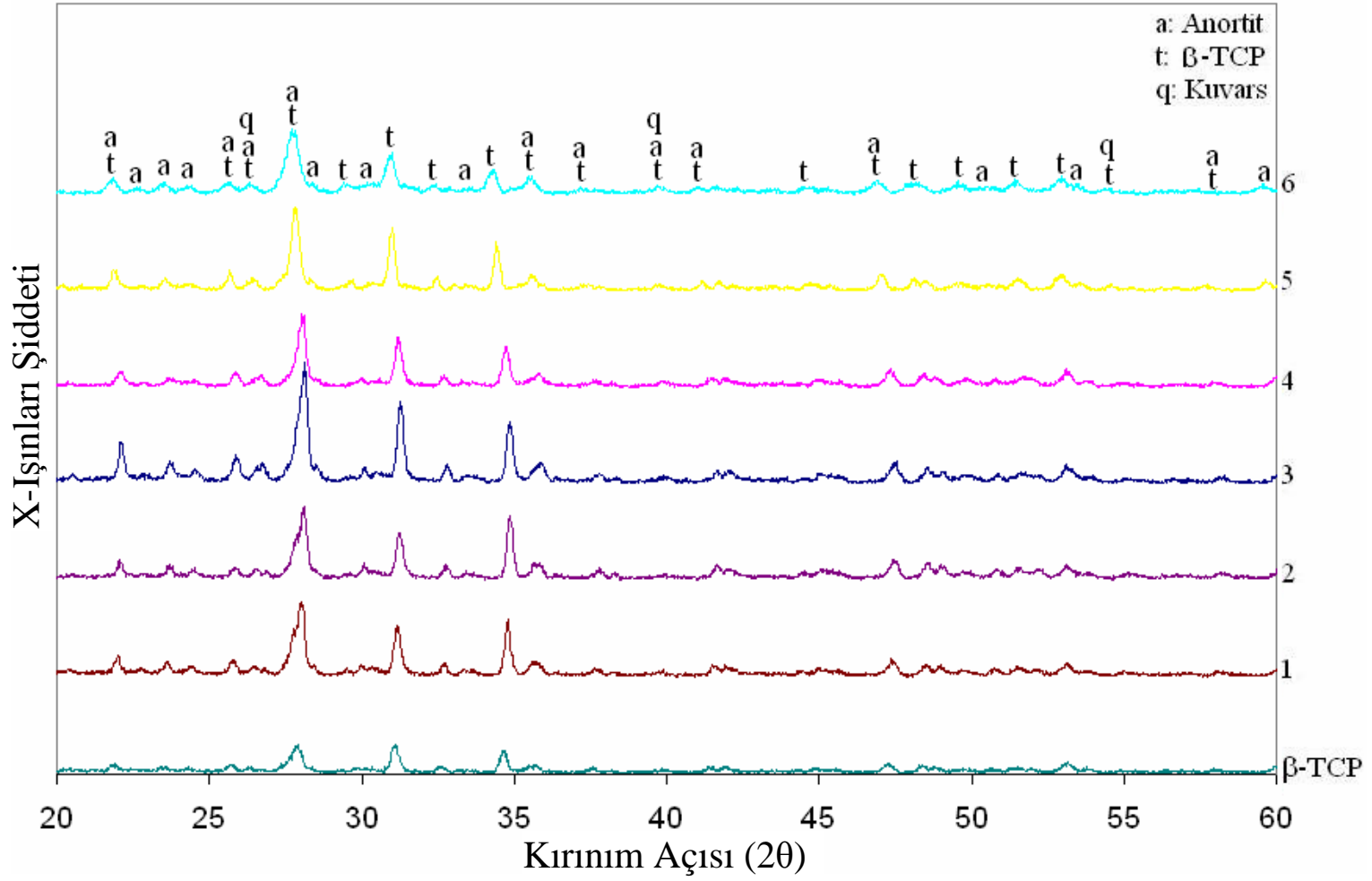


β -TCP'nin bozunumu sırasında ortaya çıkan CaO ile kaolenin bozunumu sonucu oluşan metakaolen $\sim 1000^\circ\text{C}$ 'de aşağıdaki reaksiyona göre anortit fazını oluşturmuştur.





Şekil 6.2. 1200°C'de Sinterlenen HA tozlarına ait XRD Paterni



Şekil 6.3. 1240°C'de Sinterlenen Kemik Porseleni Bünyelere ait XRD Paternleri

6.2. TG-DTA Sonuçları

6.2.1. Sentezlenen HA Tozlarına Ait TG-DTA Grafikleri

Ticari β -TCP ve sentezlenen HA tozlarına ait TG-DTA analizleri Şekil 6.4-Şekil 6.6, Şekil 6.11 ve Şekil 6.13-Şekil 6.15'de görülmektedir. Ticari β -TCP tozuna bakıldığında, $\sim 70^\circ\text{C}$ 'de TG eğrisinde görülen ağırlık kaybı ($\sim \% 0,7$) ve DTA eğrisindeki endotermik pik tozdaki absorbe edilen suyun uzaklaştığını göstermektedir. Artan sıcaklıkla birlikte, beklenildiği gibi başka ağırlık kaybı gözlenmemiştir.

Ca/P: 1,40 ve 1,45 mola oranına sahip tozların TG-DTA analizlerine bakıldığında oldukça benzerlik gösterdiği görülmektedir. $\sim 100-150^\circ\text{C}$ 'lerde gözlenen ağırlık kaybı ve endotermik pikler, fiziksel suyun uzaklaşmasını ifade etmektedir. $\sim 200^\circ\text{C}$ 'de görülen oldukça şiddetli endotermik pik, ilk etapta yapıdaki kalan suyun uzaklaşması gibi düşünülmüş; fakat, Ca/P:1,45 mol oranına sahip tozun ham ve 300°C 'de kalsine edilmiş halinin XRD analizine bakıldığında (Şekil 6.7), ham formda brusit ve HA fazları varken, 300°C 'de kalsine edilmesi sonucu brusit fazının HA'ya dönüştüğü saptanmıştır. $\sim 200^\circ\text{C}$ 'de görülen bu endotermik pik bu dönüşümü göstermektedir. $\sim 430^\circ\text{C}$ 'de ağırlık kaybıyla görülen endotermik pikin tespiti için toz 300 ve 600°C 'lerde kalsine edilmiş ve XRD analizi yapılmıştır (Şekil 6.8). Bu analize göre, 300°C 'de sadece HA fazı gözlenirken 600°C 'de HA fazının yanısıra $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. $\sim 430^\circ\text{C}$ 'de gözlenen endotermik pik bu dönüşümle açıklanmaktadır. HA'nın bozunumuyla β -TCP oluşumu $\sim 735^\circ\text{C}$ 'de görülen endotermik pik ile açıklanmaktadır. Bu dönüşüm, tozun 600 ve 800°C 'lerde kalsine edilip, XRD analizinin yapılmasıyla tespit edilmiştir (Şekil 6.9). TG-DTA analizinde görülen bu dönüşümler Şekil 6.10'da verilen toplu haldeki XRD paternlerinde açık bir şekilde görülmektedir.

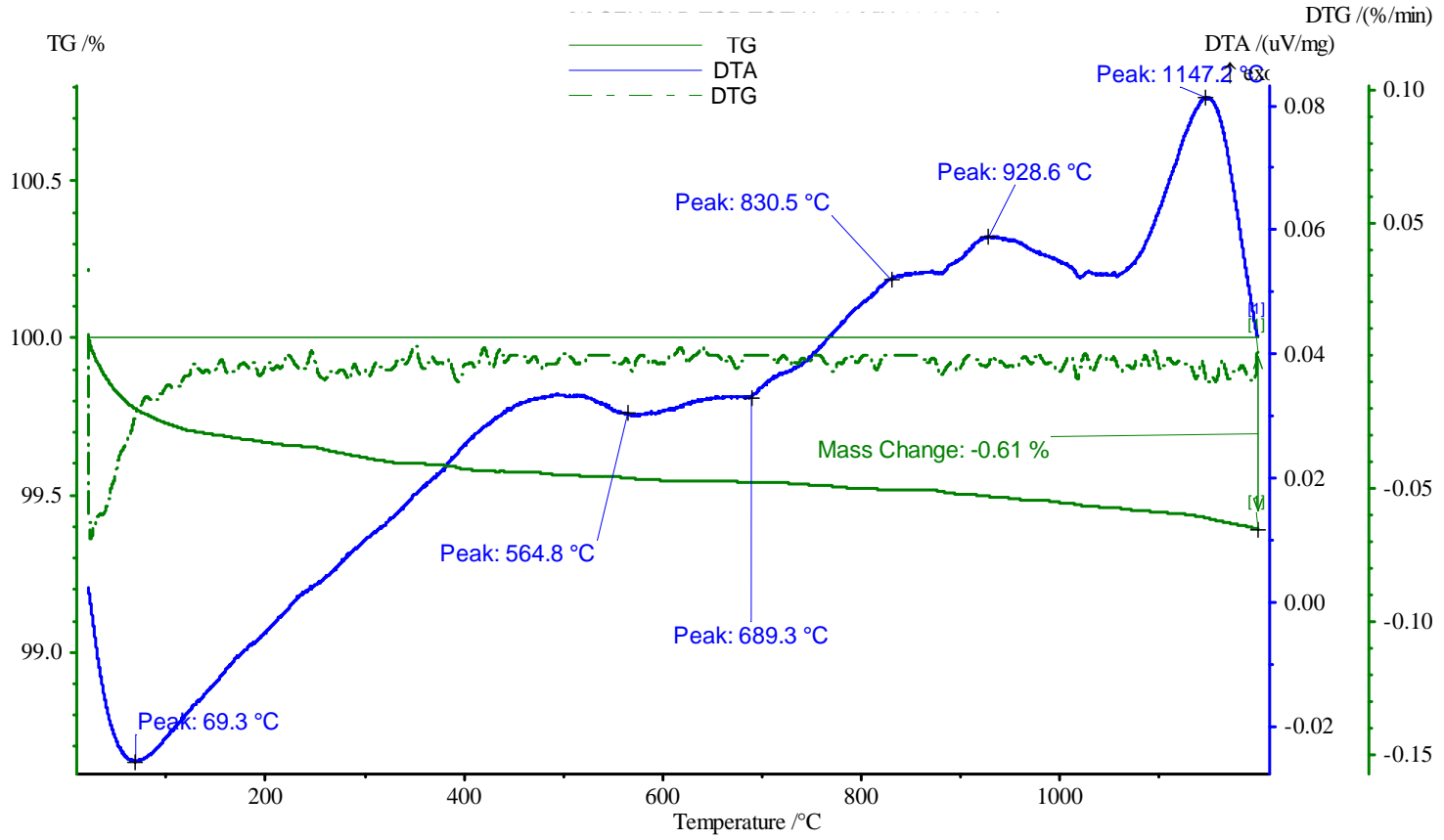
Ca/P: 1,50 mol oranına sahip tozun TG-DTA grafiğine bakıldığında, $\sim 100^\circ\text{C}$ civarında yapıdaki fiziksel suyun uzaklaştığı görülmektedir (Şekil 6.11). $\sim 760^\circ\text{C}$ 'de yüksek ağırlık kaybı ile gözlenen şiddetli endotermik pik, HA $\rightarrow\beta$ -TCP dönüşümünü

ifade etmektedir. Bu dönüşüm Şekil 6.12’de verilen XRD grafiği ile çok açık bir şekilde ortaya konulmuştur.

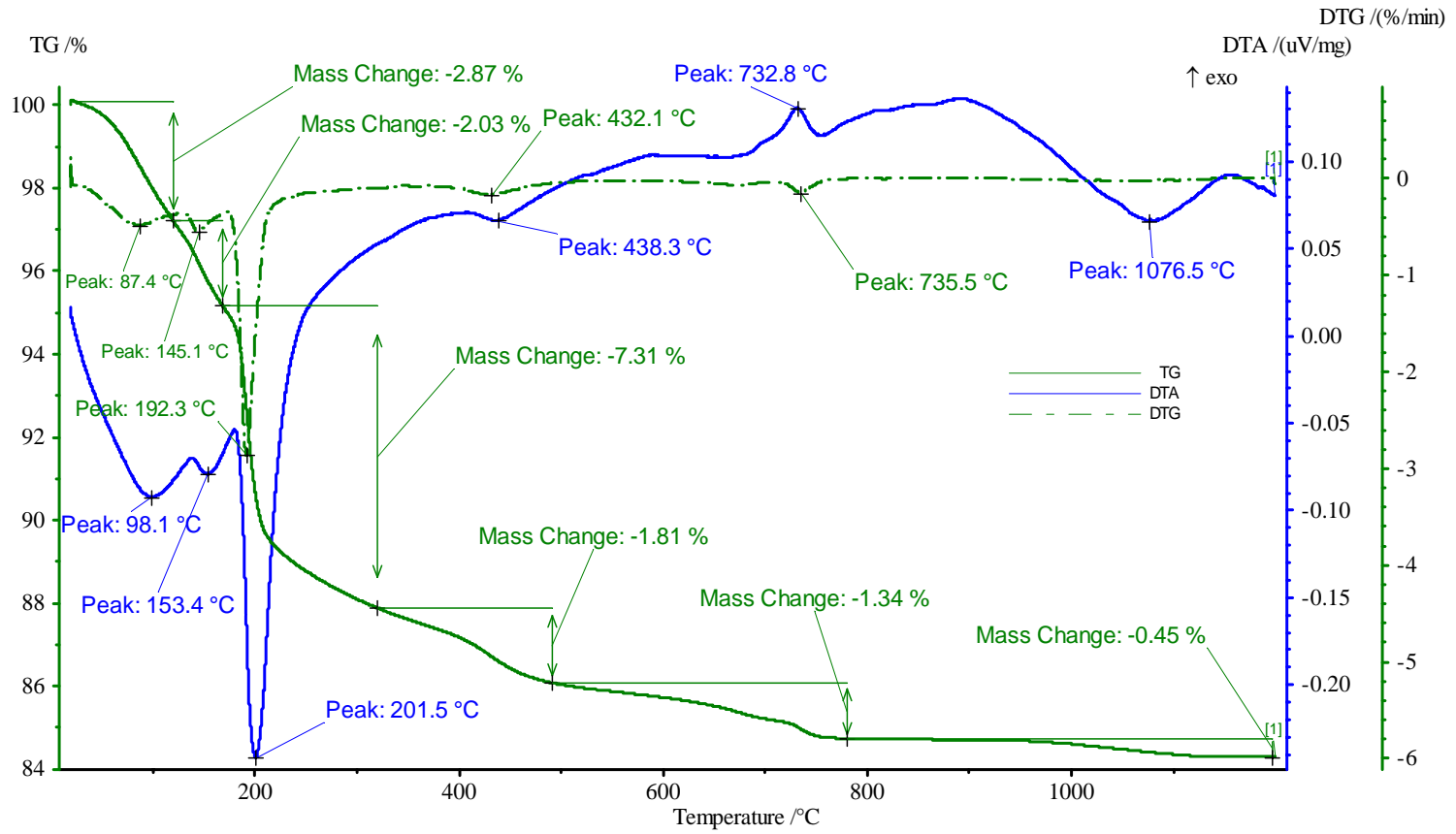
Stokiyometrik olarak HA’nın en kararlı yapıda olduğu Ca/P: 1,67 oranında sentezlenen tozun TG-DTA grafiğine bakıldığında (Şekil 6.13) fiziksel suyun ~95 °C civarında yapıyı terk ettiği grafikteki endotermik pikten anlaşılmaktadır. Eğri incelendiğinde belirtilen pik haricinde endotermik veya ekzotermik pik gözlenmemesine rağmen özellikle DTG eğrisinde ~870 °C’de görülen ağırlık kaybı hidroksiapatitin bozunumunu belirtmektedir.

Ca/P:1,80 mol oranına sahip tozun TG-DTA grafiğine bakıldığında HA4 numaralı tozla oldukça benzer davranış göstermiş, farklı olarak TG eğrisindeki yüksek ağırlık kaybıyla birlikte DTA eğrisinde ~973°C’de HA bozunumunu ifade eden hafif bir endotermik pik ortaya çıkmıştır.

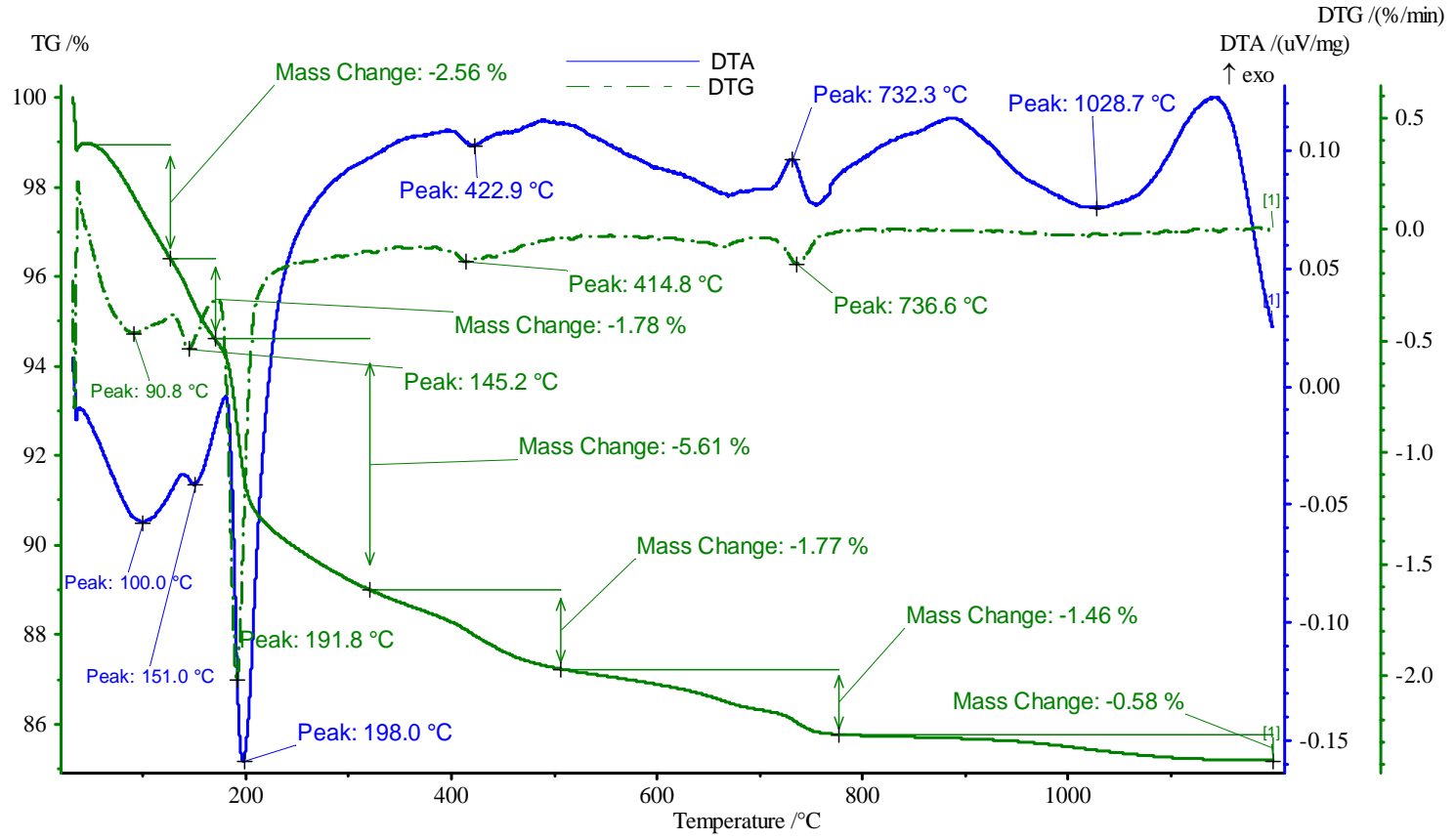
Ca/P:2,07 mol oranına sahip tozun TG-DTA analiz sonucuna göre, ~ 110 °C’de ağırlık kaybıyla gözlenen endotermik pik, absorbe edilmiş suyun uzaklaşmasını göstermektedir. Diğer tozlardan farklı olarak, 440 °C’de ağırlık kaybıyla birlikte endotermik pik ortaya çıkmıştır. 400-600 °C’de kalsine edilen tozlara yapılan XRD analizi ile tozda reaksiyona girmeyen Ca(OH)₂’nin bulunduğu ve bunun belirtilen sıcaklıkta CaO’ya dönüştüğü tespit edilmiştir (Şekil 6.16). HA5 ve HA6 numaralı tozun DTA eğrileri karşılaştırıldığında, her iki tozda da ~ 980 °C’de gözlenen endotermik pik haricinde HA6 numaralı tozda ~760 °C’de ikinci bir endotermik reaksiyonun olduğu görülmüştür. Hidroksiapatitin bozunumunun gerçekleştiği bu sıcaklıklarda tozun kalsine edilip XRD’si incelendiğinde hidroksil gruplarının yapıyı terk etmesine rağmen HA→β-TCP dönüşümünün gerçekleşmediği görülmüştür (Şekil 6.17 ve Şekil 6.18). XRD grafiklerinde Ca(OH)₂’in bozunumu sonucu oluşan CaO pikleri haricindeki tüm pikler hidroksiapatite aittir. 400, 600, 900 ve 1050 °C’de kalsine edilen tozların XRD analizlerine toplu halde bakıldığında, sıcaklığın artmasıyla hidroksiapatit yapısında bulunan fazla hidroksil gruplarının uzaklaşması sonucu HA yapısı kararlı hale gelmiş ve HA’nın kristallenme derecesi artmıştır. Buna paralel olarak CaO’nun pik şiddetlerinde de artış meydana gelmiştir (Şekil 6.19).



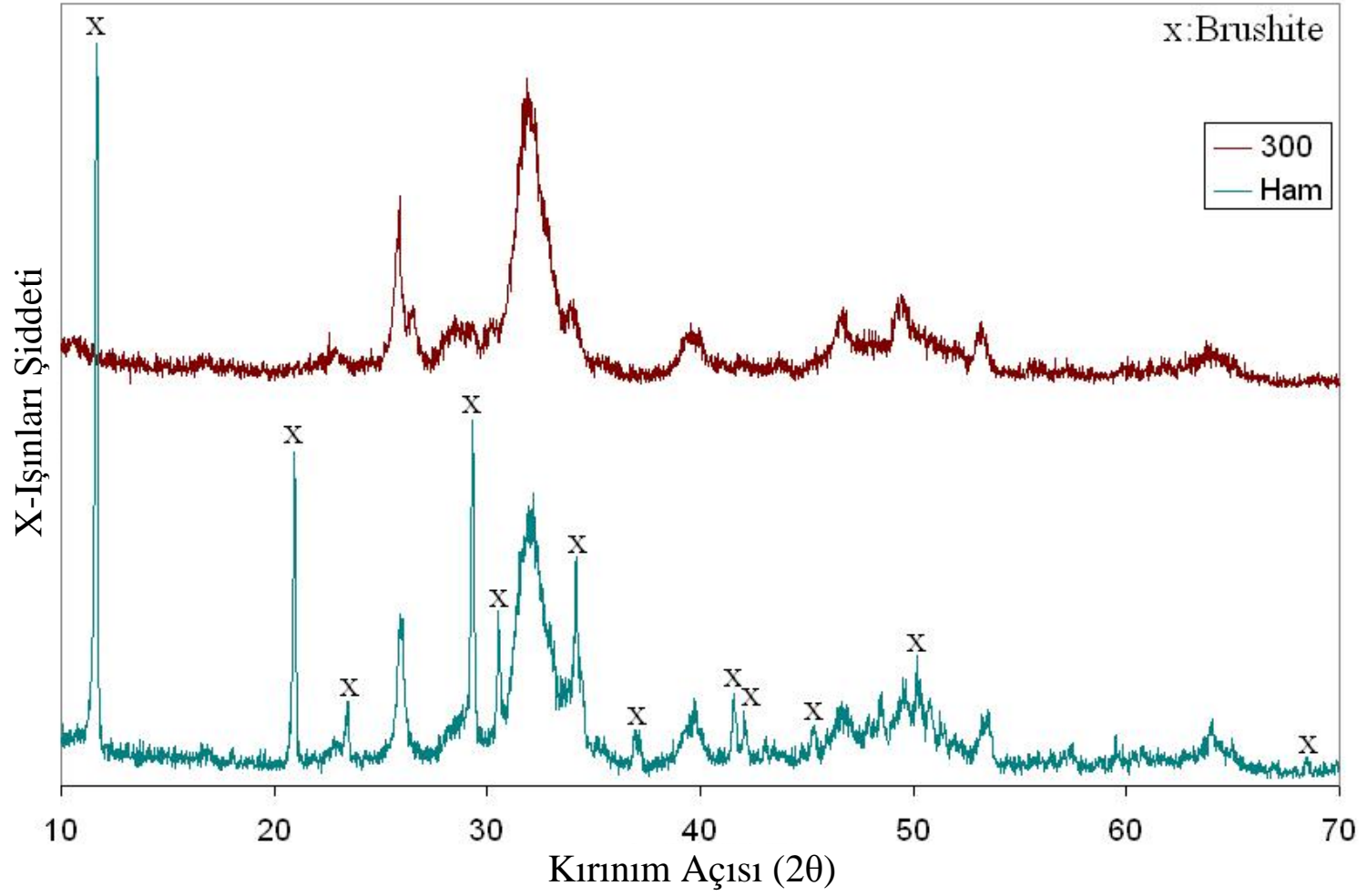
Şekil 6.4. β – TCP tozuna ait TG-DTA grafiği (Peak: Tepe, Mass Change: Kütle Değişimi)



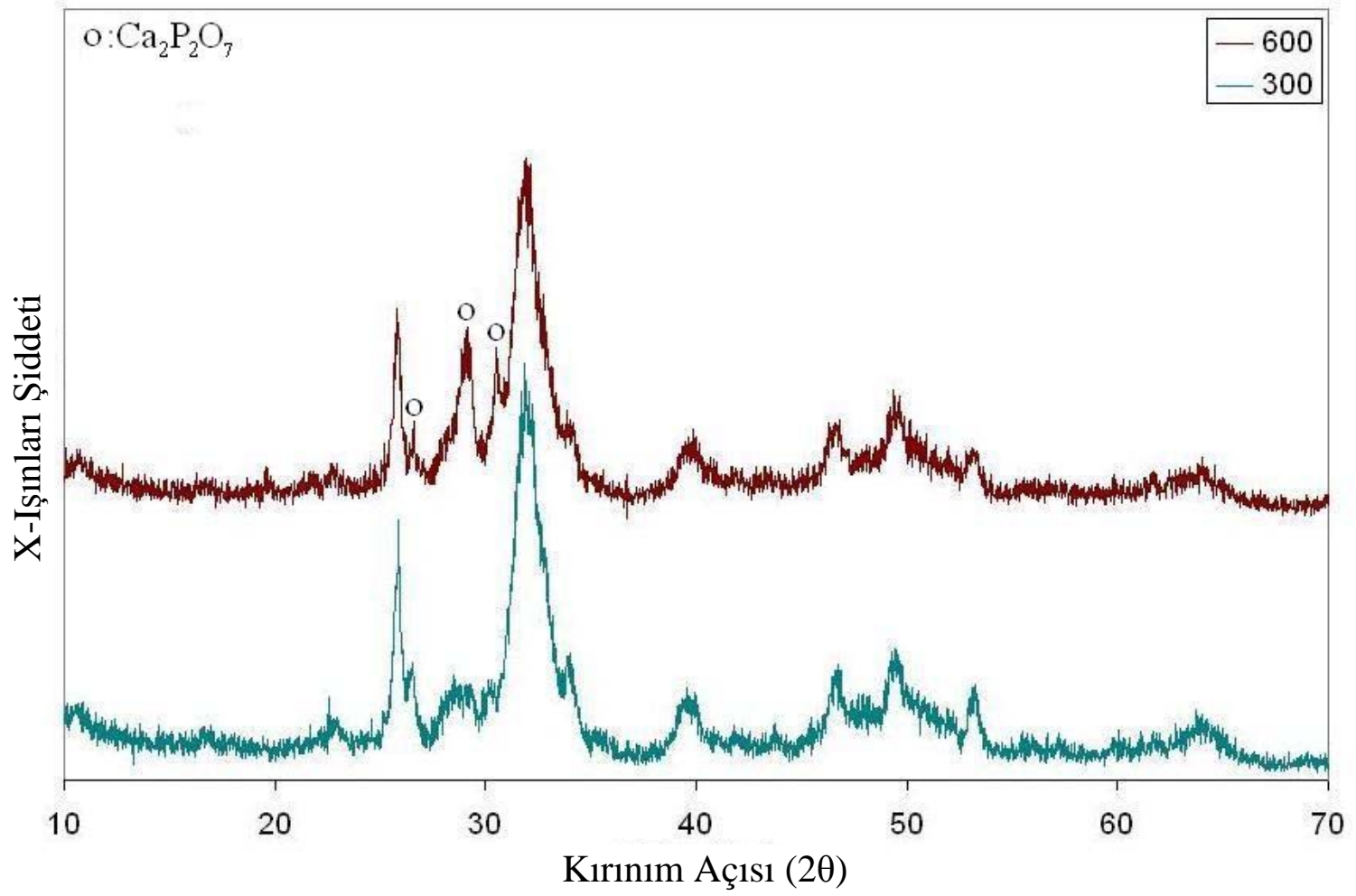
Şekil 6.5. Ca/P=1.40 mol oranına sahip sentetik HA1 tozuna ait TG-DTA grafiği



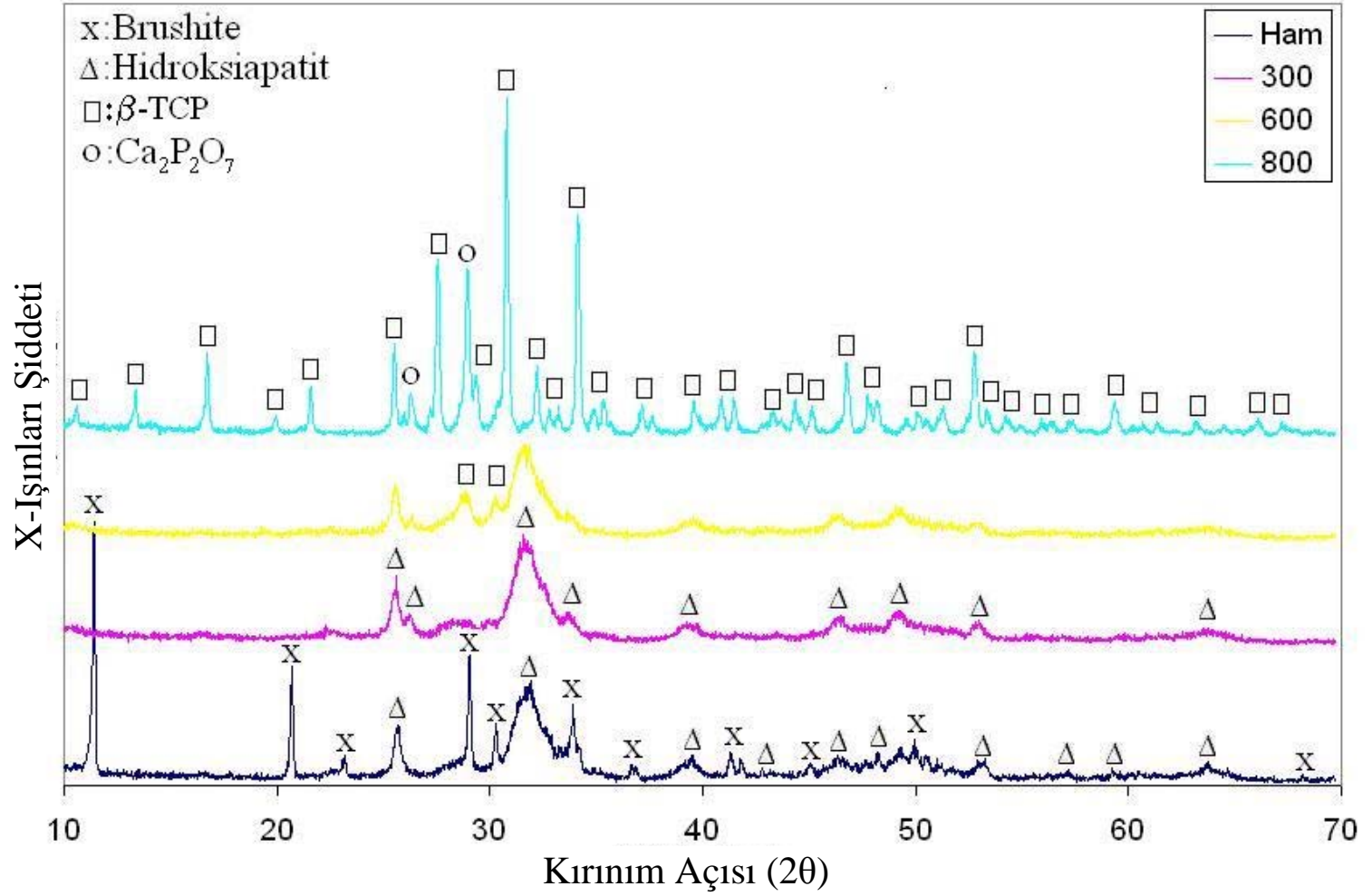
Şekil 6.6. Ca/P=1.45 mol oranına sahip sentetik HA2 tozuna ait TG-DTA grafiği



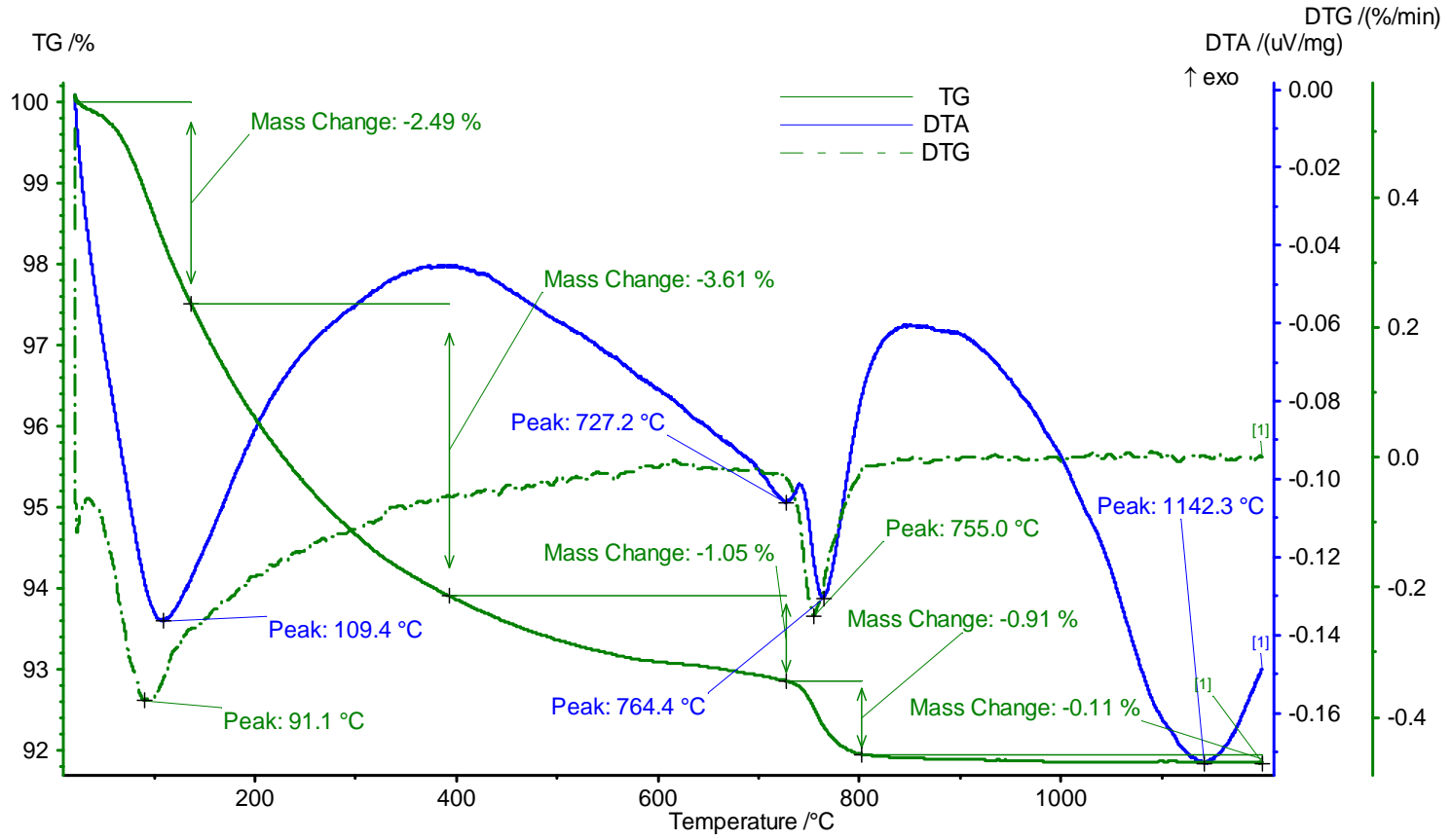
Şekil 6.7. Ham halde ve 300°C’de sinterlenen Ca/P=1.45 mol oranına sahip HA2 tozunun XRD paternleri



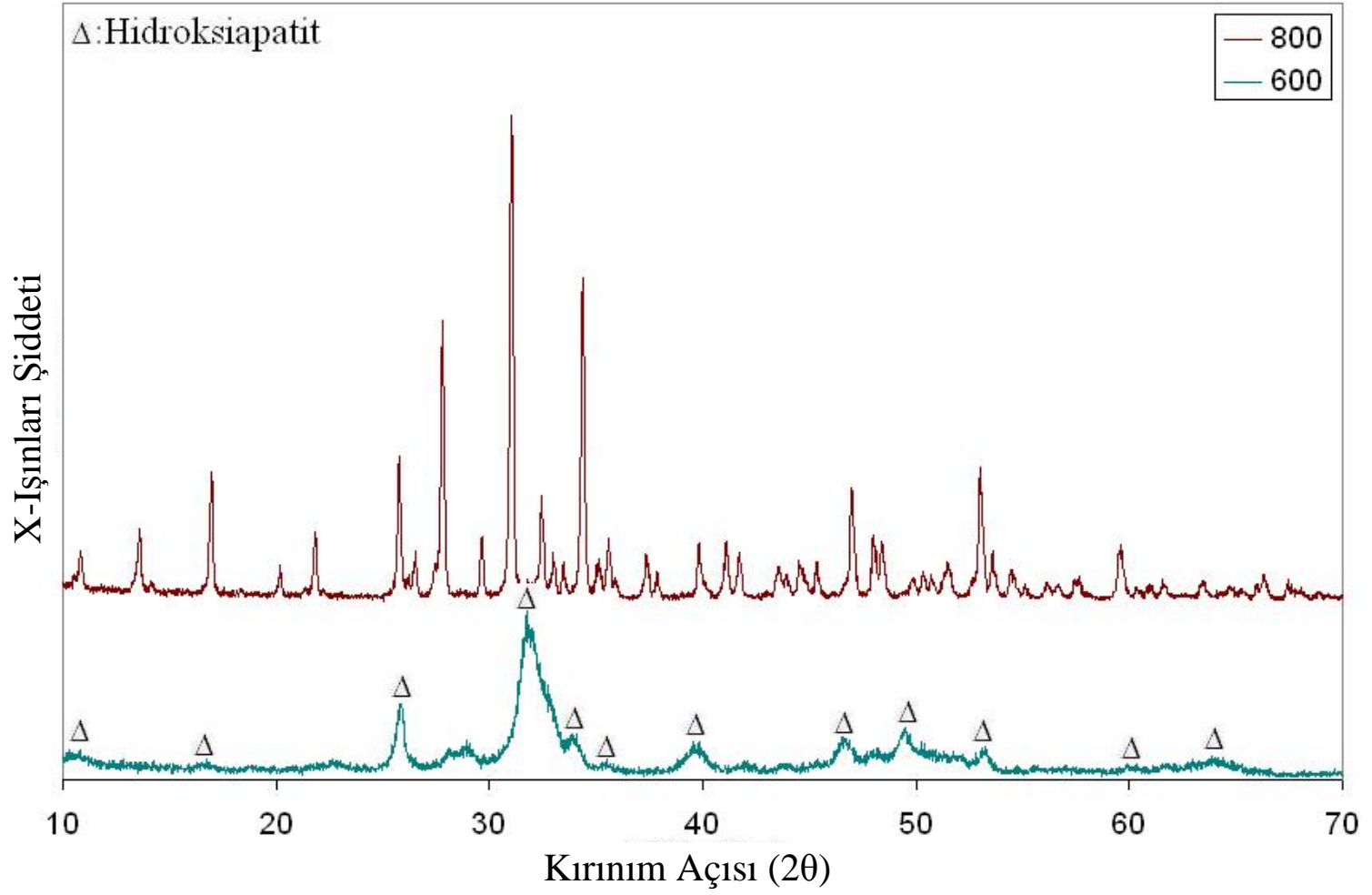
Şekil 6.8. 300°C ve 600°C'de sinterlenen Ca/P=1.45 mol oranına sahip HA2 tozunun XRD paternleri



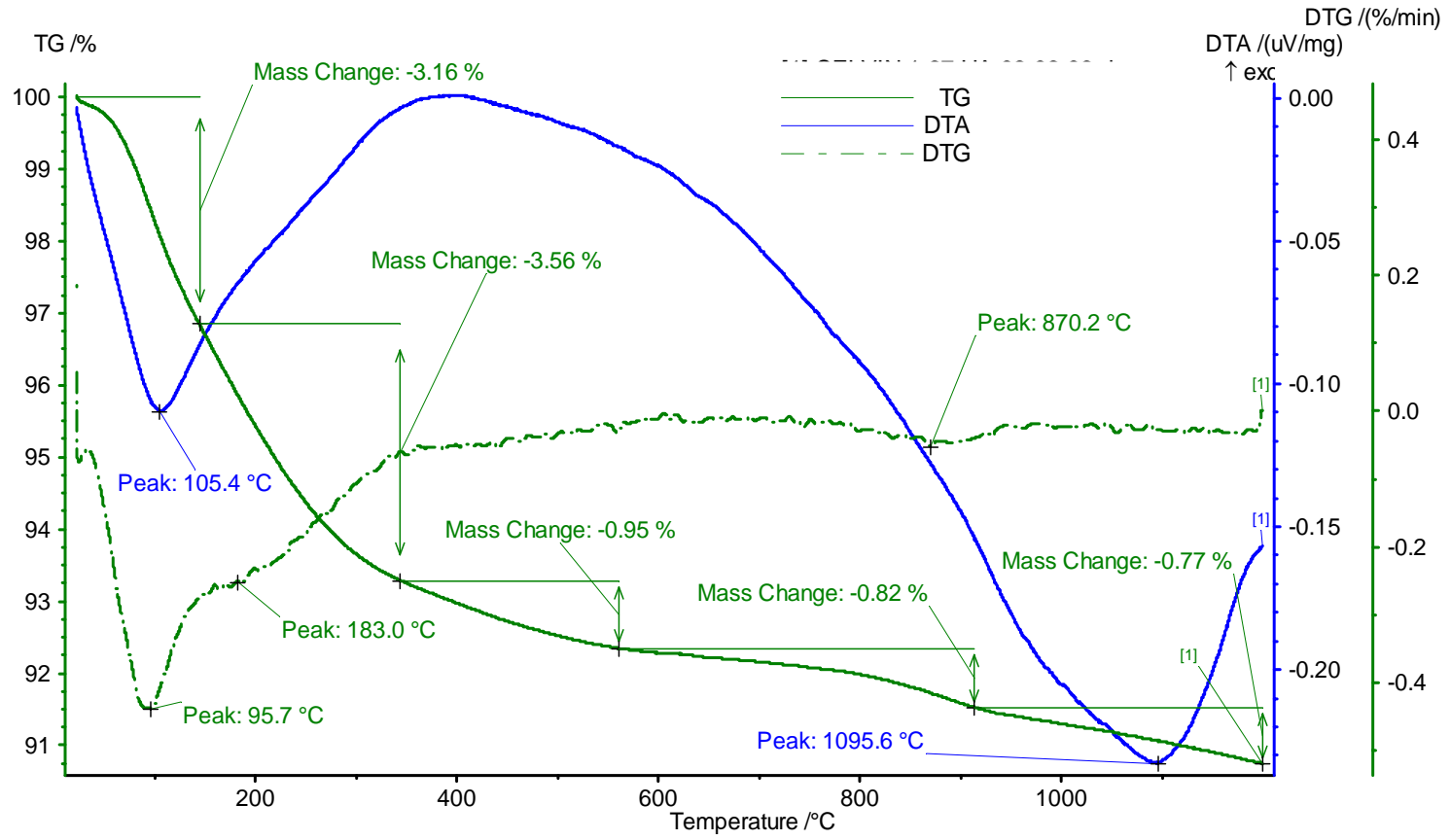
Şekil 6.10. Ham ve 300, 600, 800°C'delerde sinterlenen Ca/P:1.45 mol oranına sahip HA2 tozunun XRD paternleri



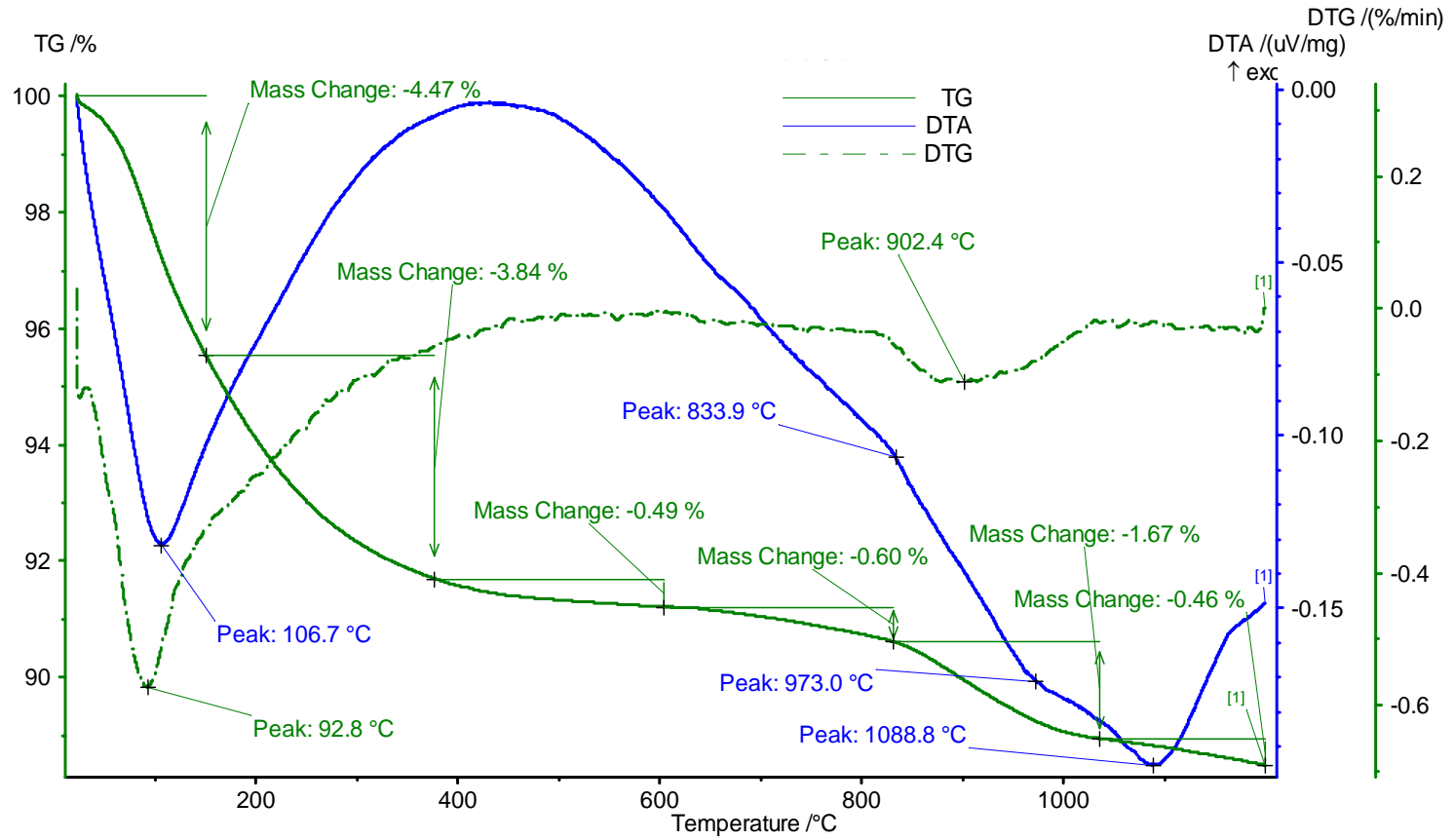
Şekil 6.11. Ca/P=1.50 mol oranına sahip sentetik HA₃ tozuna ait TG-DTA grafiği



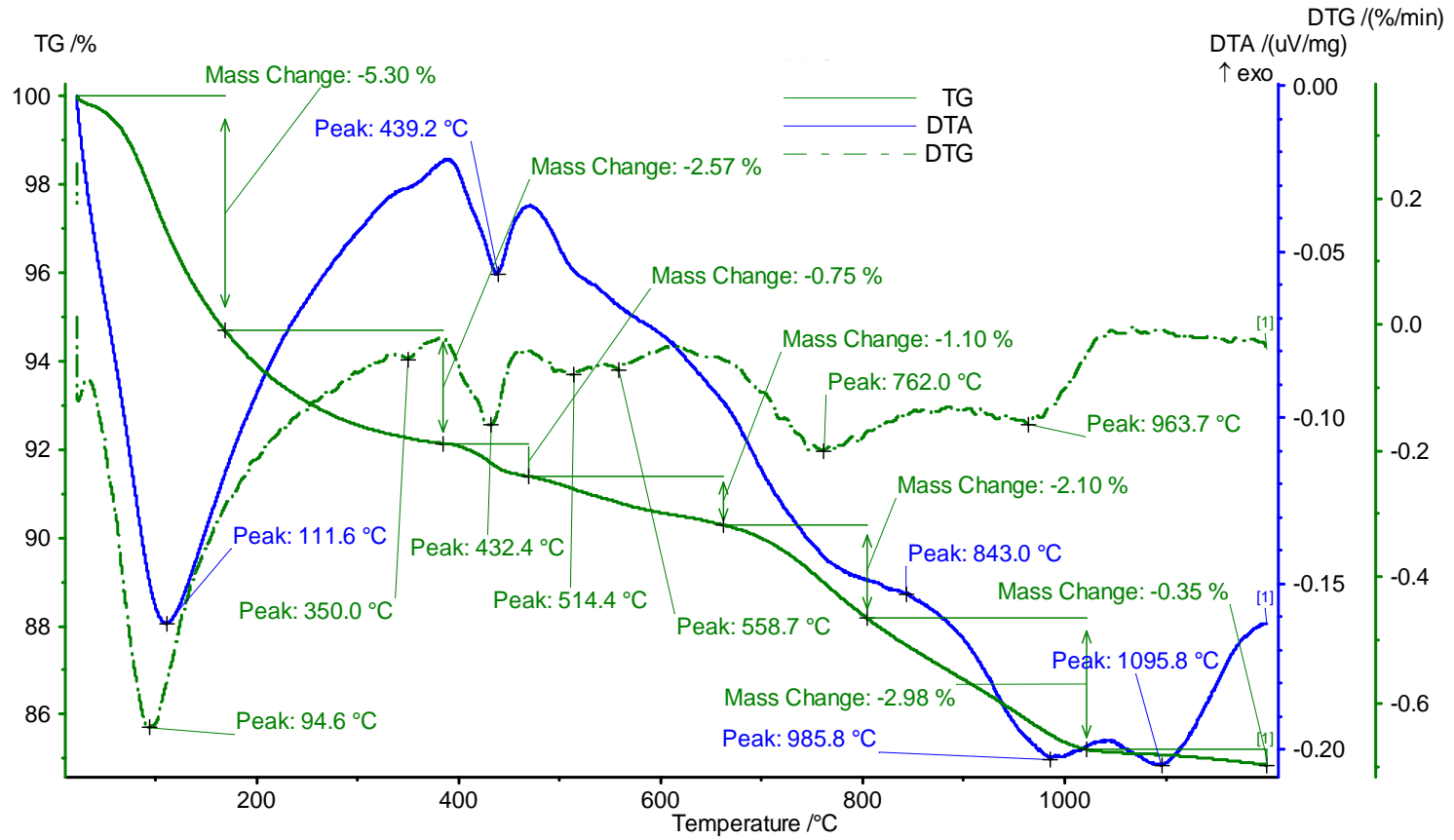
Şekil 6.12. 600°C ve 800°C’de Sinterlenen Ca/P:1.50 mol oranına sahip HA3 tozunun XRD paternleri



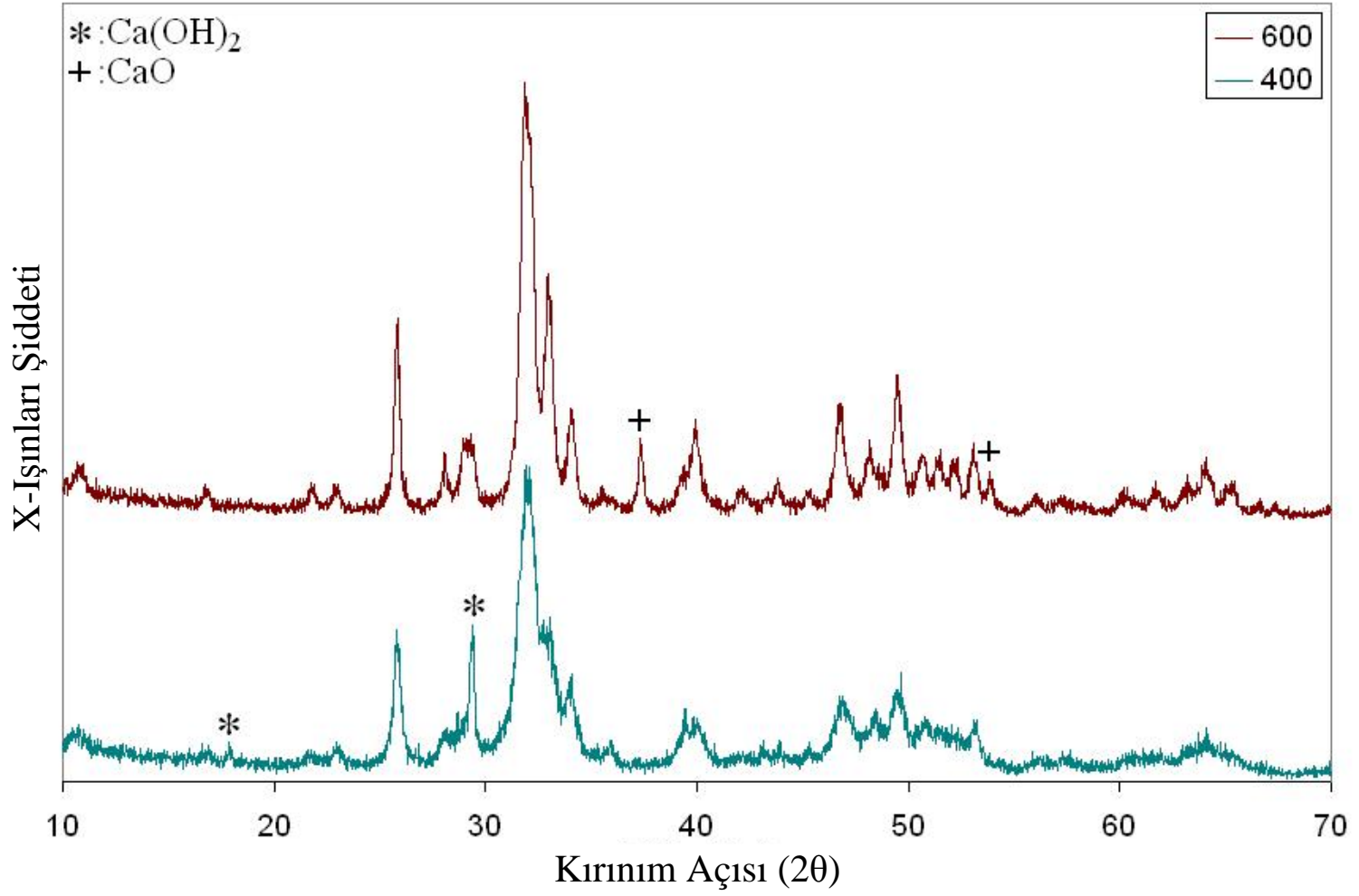
Şekil 6.13. Ca/P=1.67 mol oranına sahip sentetik HA4 tozuna ait TG-DTA grafiği



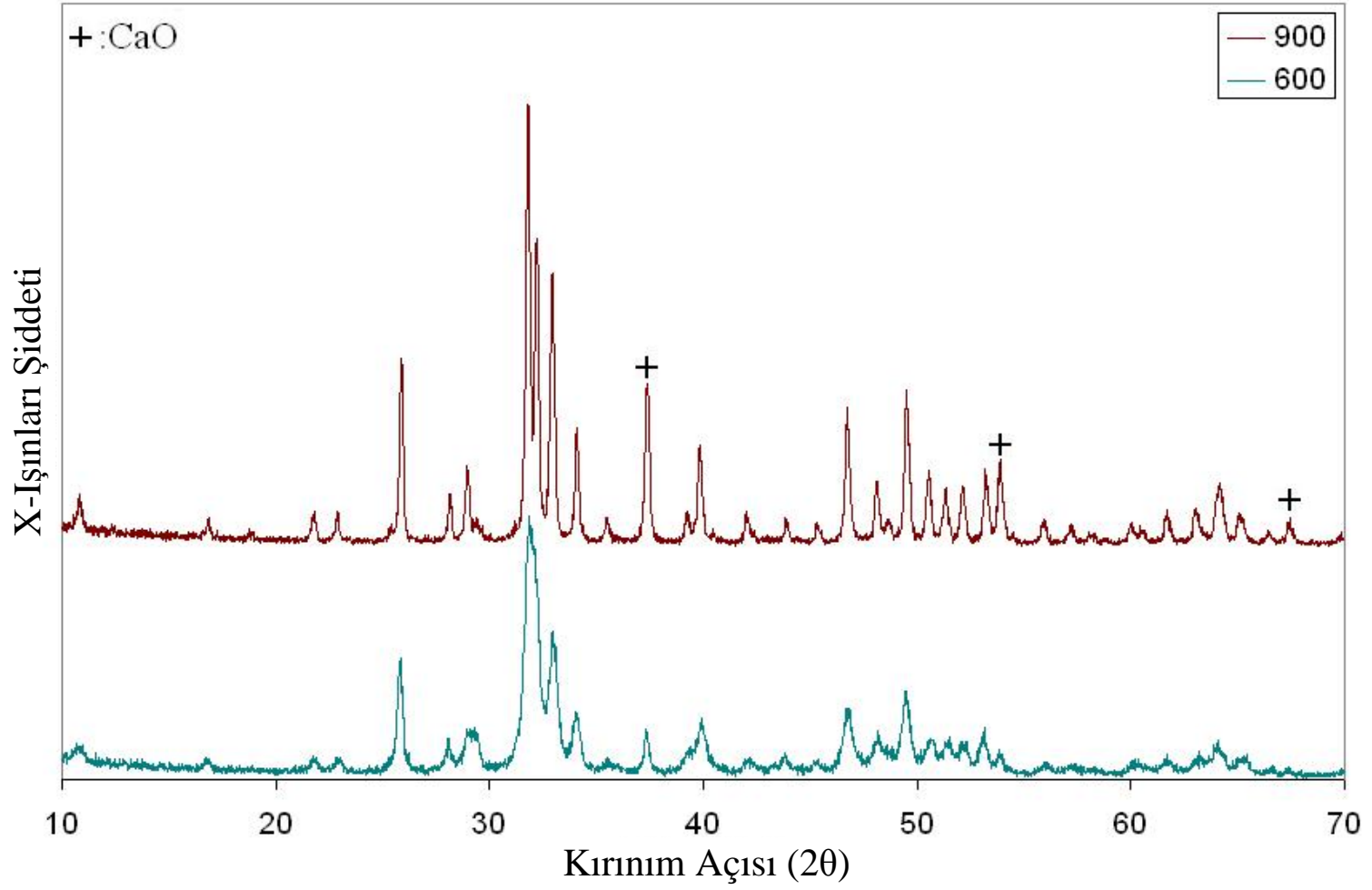
Şekil 6.14. Ca/P=1.80 mol oranına sahip sentetik HA5 tozuna ait TG-DTA grafiği



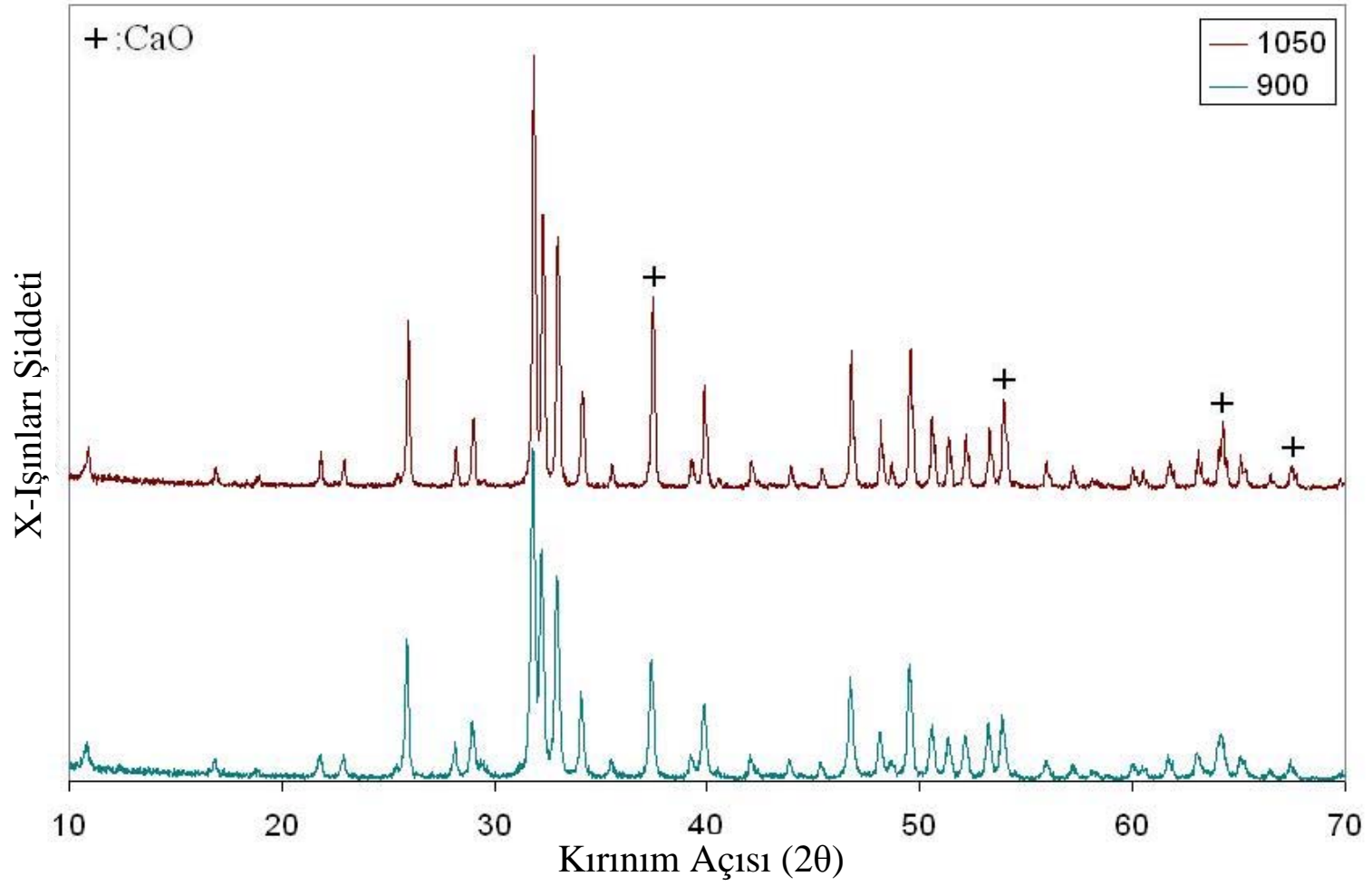
Şekil 6.15. Ca/P=2.07 mol oranına sahip sentetik HA6 tozuna ait TG-DTA grafiği



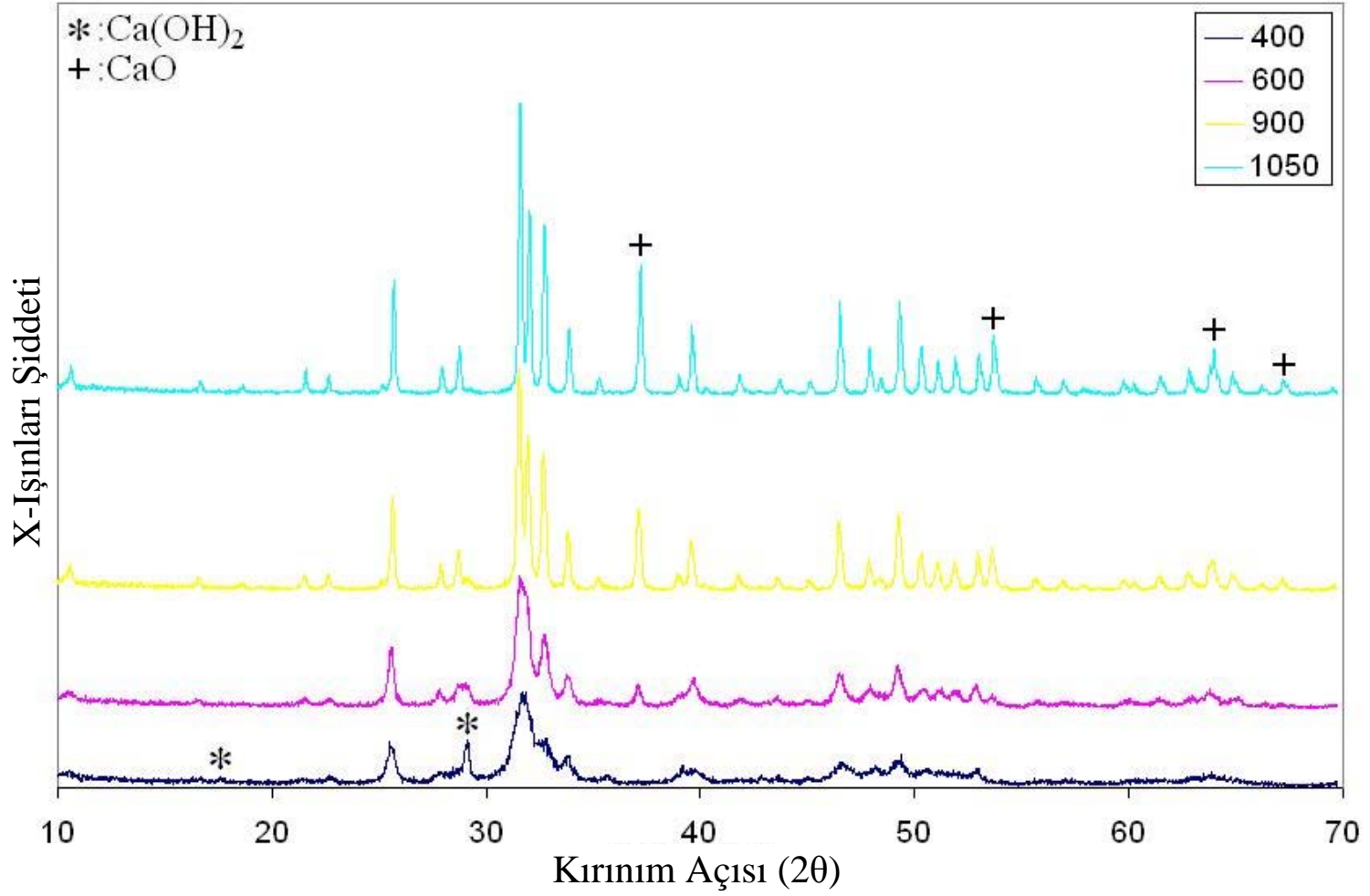
Şekil 6.16. 400°C ve 600°C’de sinterlenen Ca/P:2.07 mol oranına sahip HA6 tozunun XRD paterni



Şekil 6.17. 600°C ve 900°C’de sinterlenen Ca/P:2.07 mol oranına sahip HA6 tozunun XRD paternleri



Şekil 6.18. 900°C ve 1050°C'de sinterlenen Ca/P:2.07 mol oranına sahip HA6 tozunun XRD paternleri



Şekil 6.19. 400, 600, 900 ve 1050°C'delerde sinterlenen Ca/P:2.07 mol oranına sahip HA6 tozunun XRD paterni

6.2.2. Kemik Porseleni Bünyelere Ait TG-DTA Grafikleri

Ticari β -TCP tozuyla hazırlanan bünyenin TG-DTA analizi incelendiğinde, ~ 95 °C'de meydana gelen endotermik reaksiyon ile bünyeden fiziksel su uzaklaşmıştır. ~ 540 °C'deki endotermik pik kaolenin metakaolene dönüşümünü göstermektedir. ~ 1000 °C'de gözlenen şiddetli ekzotermik reaksiyon β -TCP'nin bozunumu (~ 870 °C) ile açığa çıkan CaO ile metakaolenin anortit formunda kristallenmesini göstermektedir (Şekil 6.20).

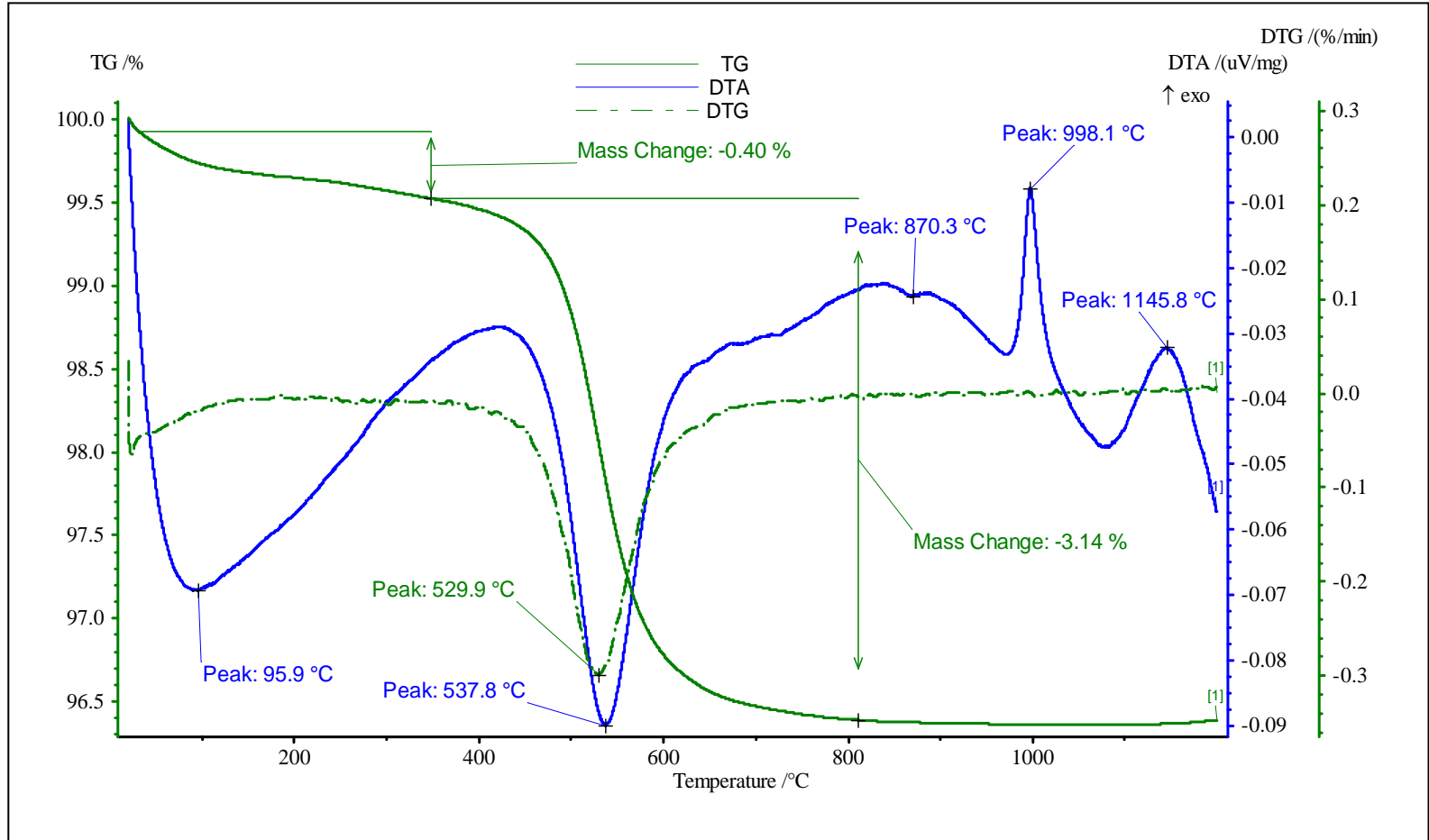
HA1 numaralı toz ile hazırlanan bünyenin DTA eğrisi ticari β -TCP tozu ile hazırlanan bünyeninki ile oldukça benzerlik göstermektedir (Şekil 6.21).

HA2 ve HA3 numaralı toz ile hazırlanan kemik porseleni bünyenin TG-DTA analizinde, ~ 80 - 250 °C aralığında görülen endotermik pikler bünyedeki fiziksel suyun uzaklaşmasını, ~ 525 °C'de görülen endotermik reaksiyon kaolen \rightarrow metakaolen dönüşümünü açıklanmaktadır. Özellikle HA2 numaralı bünyede gözlenen ~ 200 °C'deki keskin ağırlık kaybı tozun DTA analizinde belirtilen Brusit \rightarrow HA dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Ticari β -TCP ile hazırlanan bünyeden farklı olarak, bu bünyelerde, ~ 760 °C'de gözlenen ağırlık kaybı HA \rightarrow β -TCP dönüşümünü göstermektedir. ~ 995 °C'deki ekzotermik pik diğer bünyelerle benzer olarak anortit oluşumunu ifade etmektedir.

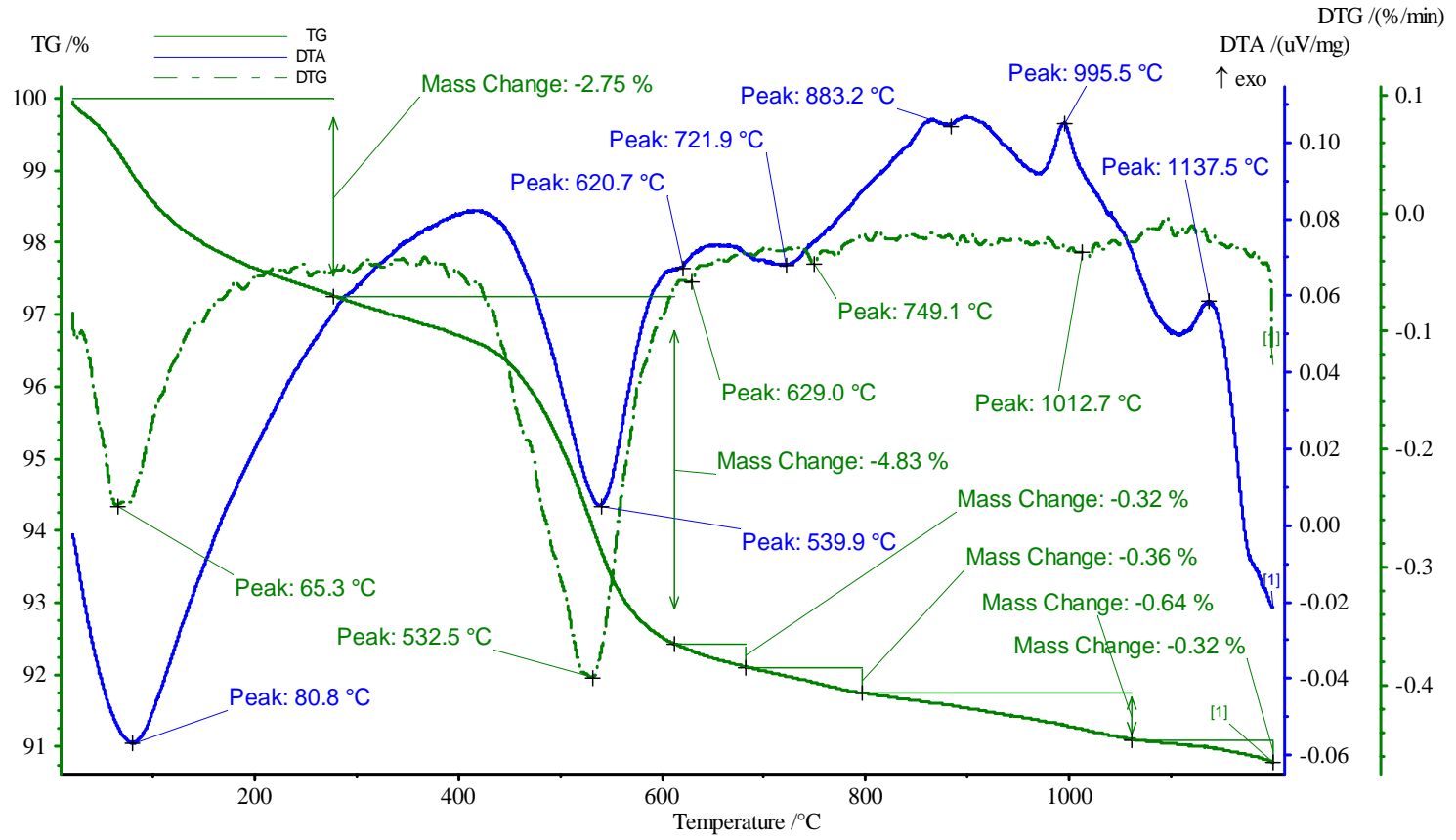
HA4 ve HA5 numaralı tozlar kullanılarak hazırlanan bünyenin analiz sonuçlarına bakıldığında, diğerlerinden farklı olarak, ~ 760 °C'de gözlenen endotermik reaksiyonun olmadığı, bunun yanında DTG eğrilerine bakıldığında ~ 750 - 950 °C aralığında numunede ağırlık kaybı meydana geldiği görülmüştür. Tozların DTA analizi incelendiğinde benzer ağırlık kaybının HA \rightarrow β -TCP dönüşümü gerçekleşmeden oluşan hidroksiapatit bozunumundan kaynaklandığı görülmektedir.

HA6 numaralı toz kullanılarak hazırlanan kemik porseleni bünyesine ait analiz sonucu incelendiğinde, tozun TG-DTA analiz sonuçlarını destekleyici olarak, 600 - 700 °C ve 800 - 1000 °C sıcaklık aralıklarında HA yapısından hidroksil gruplarının uzaklaştığı ve bununla birlikte ağırlık kaybının oluştuğu gözlenmektedir.

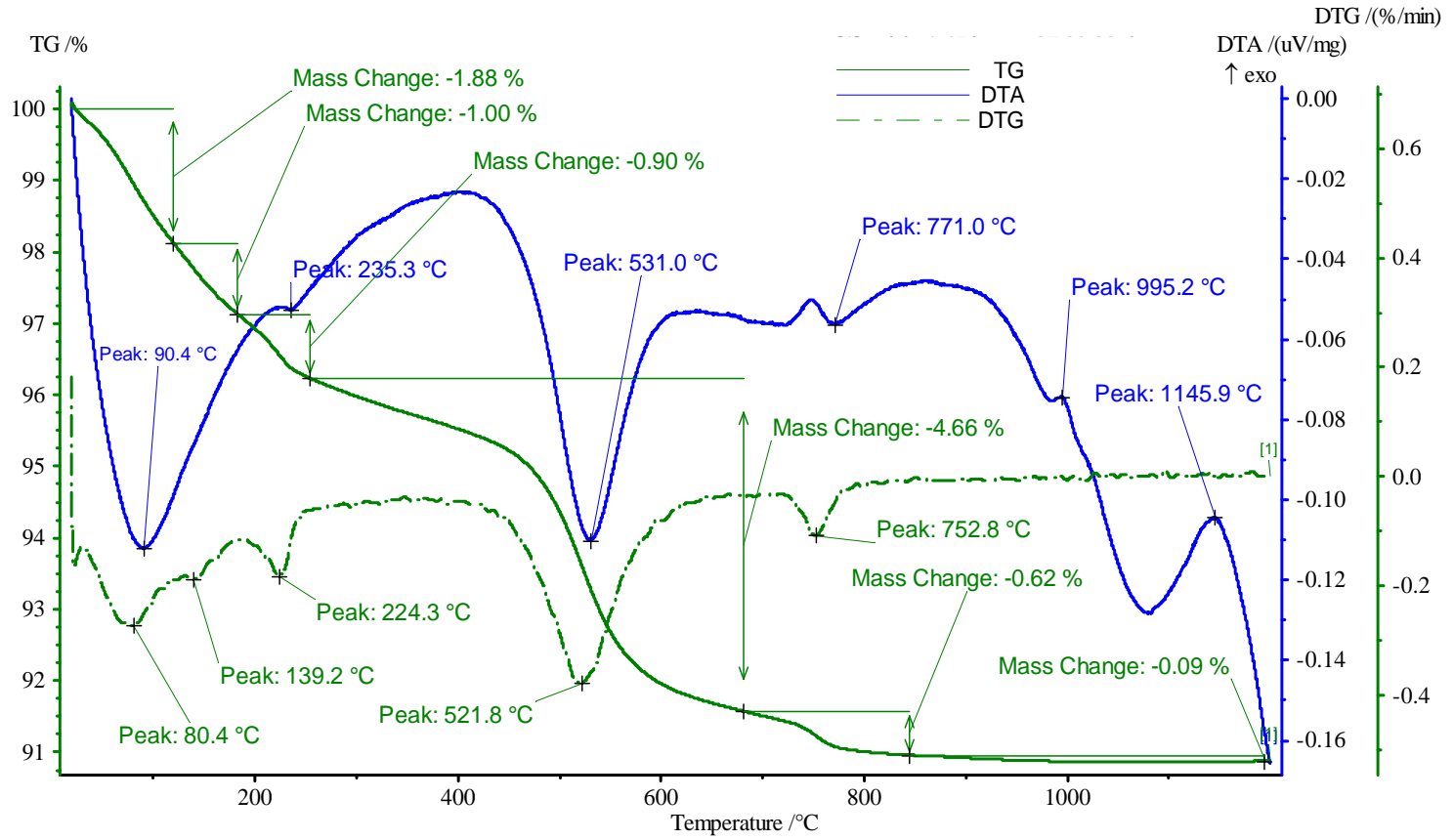
Diğer bünyelerle benzer olarak bu bünyede de ~ 970 °C'de anortit oluşumu gözlenmektedir.



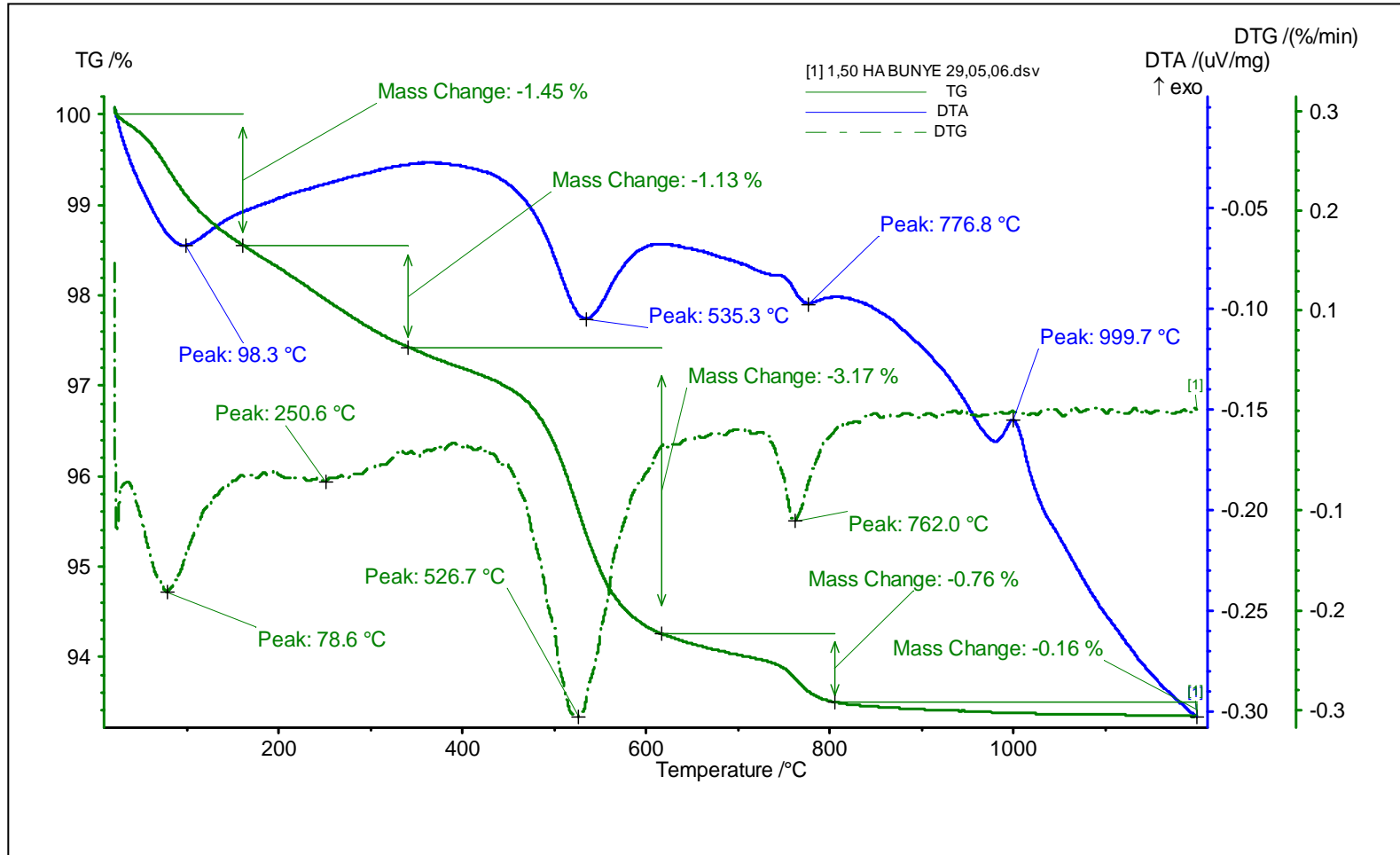
Şekil 6.20. β – TCP tozuna sahip bünneye ait TG-DTA grafiği



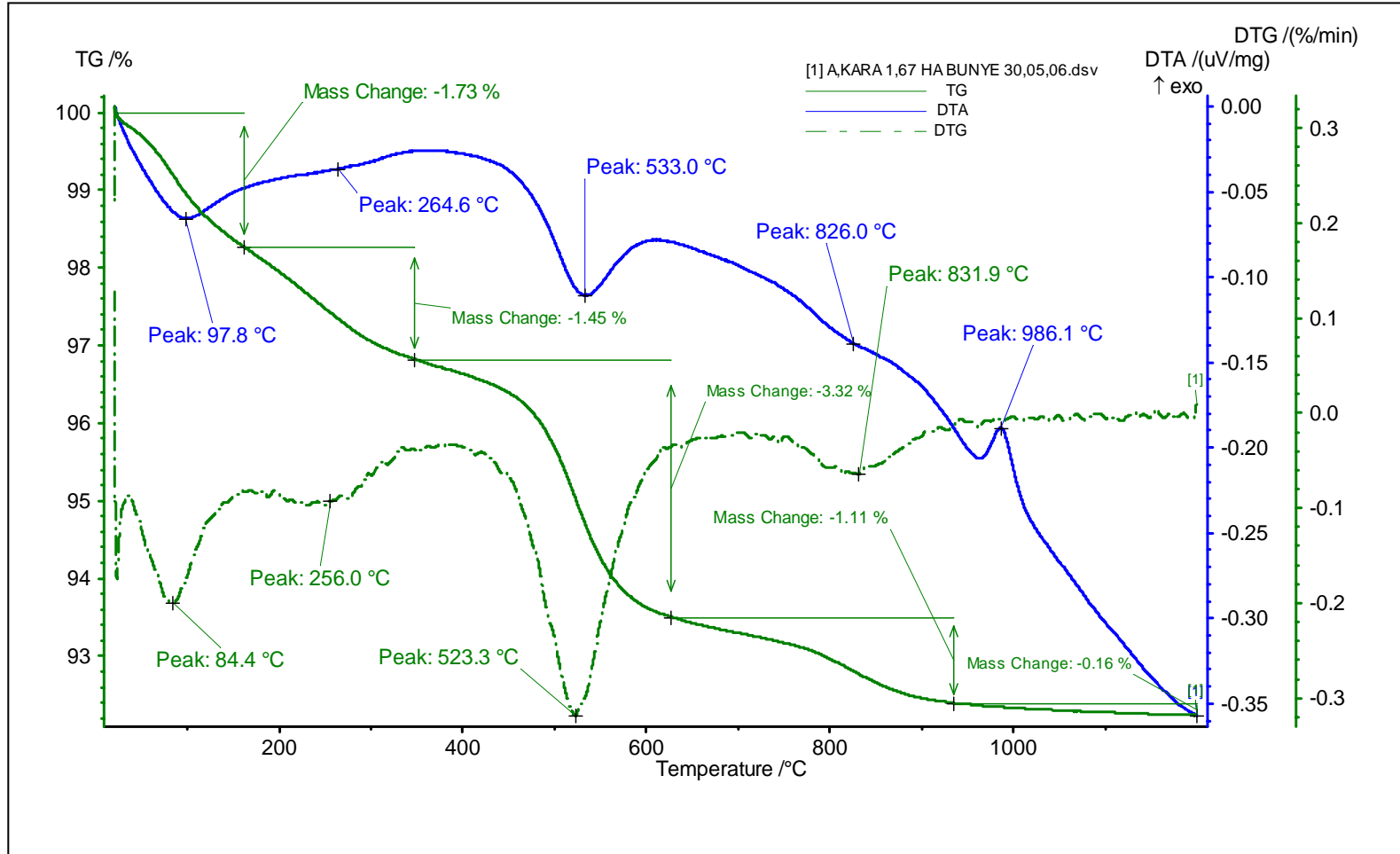
Şekil 6.21. Ca/P=1.40 mol oranına sahip bünneye ait TG-DTA grafiği



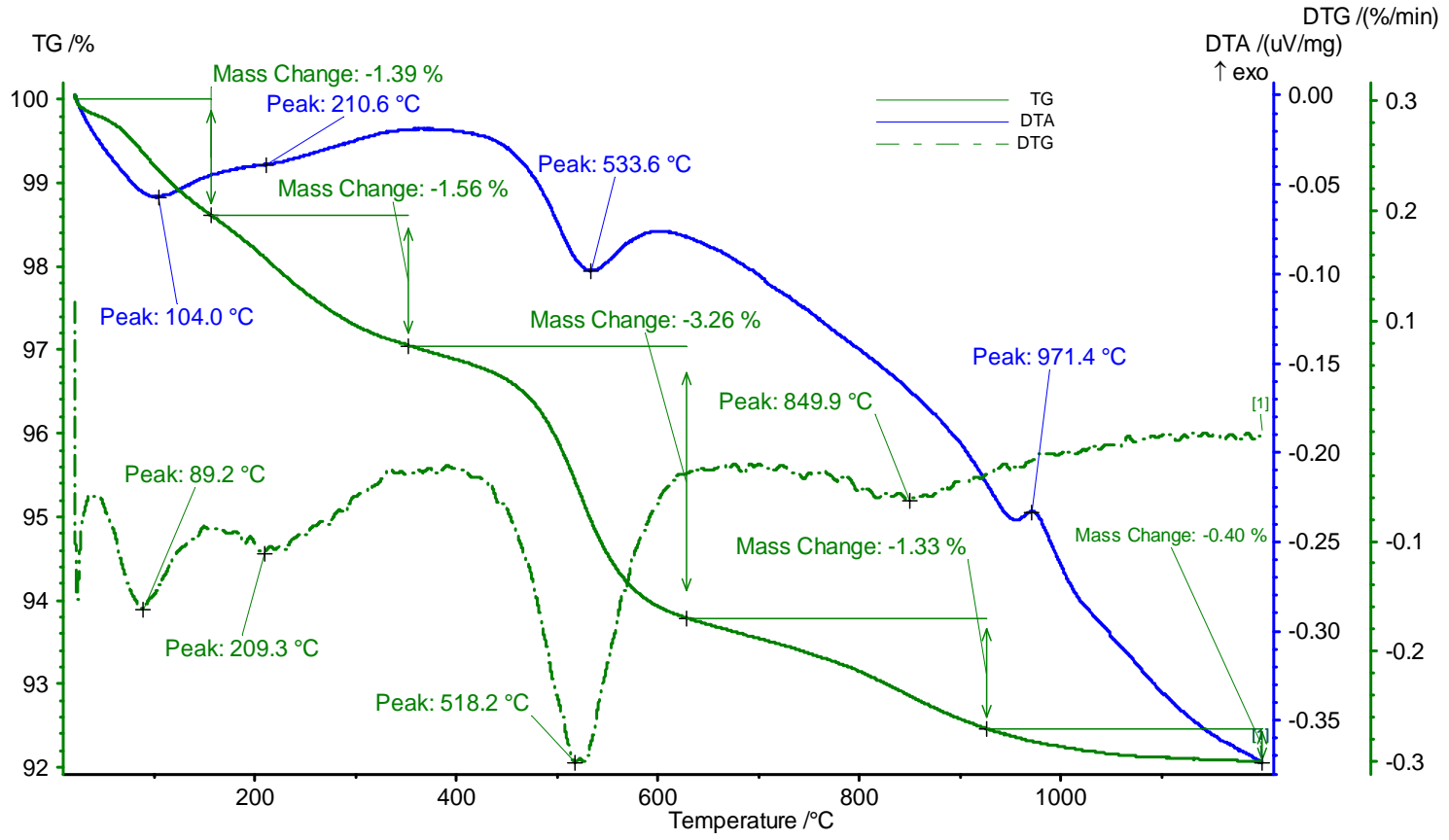
Şekil 6.22. Ca/P=1.45 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği



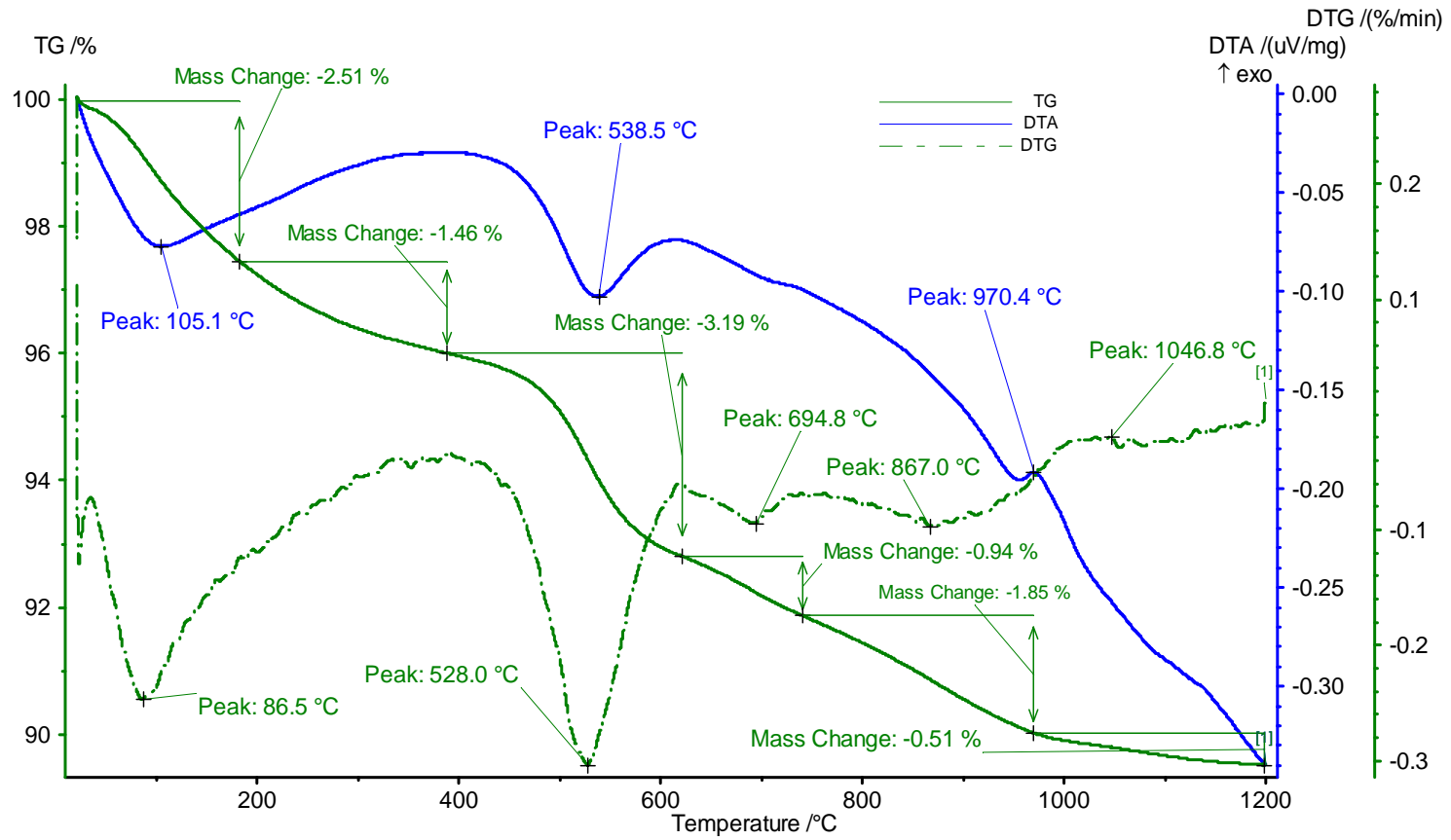
ekil 6.23. Ca/P=1.50 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği



Şekil 6.24. Ca/P=1.67 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği



Şekil 6.25. Ca/P=1.80 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği



Şekil 6.26. Ca/P=2.07 mol oranına sahip bünyeye ait TG-DTA grafiği

6.3. Sinterleme Davranışlarının İncelenmesi

Ticari β -TCP tozu, sentezlenen HA tozları kullanılarak hazırlanan bünyelerin ve ticari bünyenin optik dilatometre sonuçları Şekil 6.27-6.35'de verilmiştir. Analiz $5^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ hızla 1300°C 'de 15dk bekleme süresiyle yapılmıştır. Bu sonuçlara göre, ticari bünyenin (C) dilatometre eğrisine bakıldığında, bünyede meydana gelen maksimum çekmenin, $\sim 930^{\circ}\text{C}$ ve $\sim 1249^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında, 2 adımda gerçekleştiği görülmektedir. İlk adım olan $\sim 930^{\circ}\text{C}$ 'deki % 1'lik küçülme hidroksiapatitin bozunması ve yeni faz olarak anortit oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu durum bünyelerin TG-DTA analiz sonuçları bölümünde detaylı olarak ele alınmıştır. Bünyede asıl sinterlenme $\sim 1152^{\circ}\text{C}$ 'de başlamış ve $\sim 1249^{\circ}\text{C}$ 'de en hızlı şekilde gerçekleşmiştir. $\sim 1280^{\circ}\text{C}$ 'de % 8.88'lik maksimum küçülmeye ulaşan bünye, bu sıcaklığın üzerinde kaynamaya başlamıştır (Şekil 6.27). Bünyedeki kaynama, su emme ve yoğunluk sonuçları ile desteklenmektedir (Çizelge 6.2 ve Çizelge 6.3). Ticari bünye için optimum sinterleme sıcaklığı $\sim 1249^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir.

Ticari β -TCP tozu ile hazırlanan bünyenin dilatometre eğrisinde, çekme tek bir basamakta meydana gelmiştir ($\sim 1240^{\circ}\text{C}$). Bu durum β -TCP yapısında OH grubunun olmasından kaynaklanmaktadır. Bünyede sinterlenme $\sim 1119^{\circ}\text{C}$ 'de başlamış ve % 11.46'lık küçülme ile 1290°C 'de maksimum çekme meydana gelmiştir. Bu bünye için optimum sinterleme sıcaklığının, sinterlemenin en hızlı gerçekleştiği $\sim 1241^{\circ}\text{C}$ olduğu Şekil 6.28'de görülmektedir.

Sentezlenen tozlar kullanılarak hazırlanan tüm bünyelerde $\sim 500^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenen küçülme kilin kristal yapısındaki suyun uzaklaşması sonucu meydana gelmiştir.

Ca/P: 1,40 ve 1,45'lik tozlar ile hazırlanan bünyelerde, diğer bünyelerden farklı olarak küçülme 3 aşamada meydana gelmiştir. Yaklaşık 1000°C 'de gözlenen bu küçülmenin, diğer tozlardan farklı olarak 1 ve 2 numaralı tozlarda hidroksiapatit

haricinde $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ fazının olması ve bu fazın bu sıcaklıkta bozunup camsı faz oluşturmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Şekil 6.10).

Ca/P:1,40 mol oranına sahip tozla hazırlanan bünyede, sinterleme ~ 1099 °C'de başlamış ve küçülme %18.35 ile 1240 °C'de maksimum değere ulaşmıştır. Bu sıcaklığın üzerinde bünyede kaynamadan kaynaklanan genişleme görülmektedir (Şekil 6.29). Bu bünye için en hızlı sinterleme ~ 1178 °C'de meydana gelmiştir. Ca/P:1,45 mol oranına sahip tozla hazırlanan bünye sinterlenmeye ~ 1103 °C'de başlamış ve ~ 1261 °C'de % 17.99'lük küçülme meydana gelmiştir. Bu bünye için optimum sinterleme sıcaklığı 1190 °C olarak görülmektedir. 1261 °C'nin üzerinde kaynamanın meydana geleceği dilatometre eğrisinden anlaşılmaktadır (Şekil 6.30).

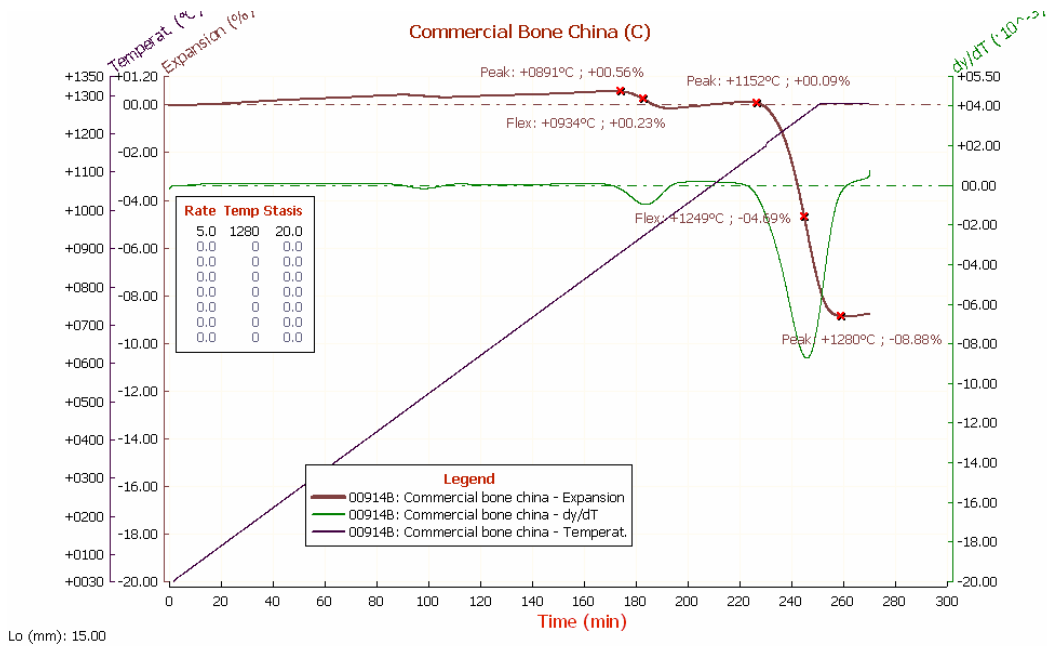
Ticari, Ca/P:1,50 ve üzeri mol oranına sahip tozlarla hazırlanan bünyelerin dilatometre eğrileri benzerlik göstermektedir (Şekil 6.31-6.34). Fakat, sinterlenmeye başlama sıcaklıkları ve küçülmeleri birbirlerinden farklıdır. Ca/P: 1,50 oranına kadar birinci adımda gerçekleşen çekmenin çok arttığı (% 7) (Şekil 6.29-6.31) oranın 1,67 üzerine çıkmasıyla bu durumun normale döndüğü (\sim % 3) görülmektedir (Şekil 6.32-6.34). Ca/P:1,50 mol oranına sahip tozla hazırlanan bünyenin dilatometre eğrisinde, sinterlemenin ~ 1132 °C'de başladığı ve 1300 °C'de %15,90'lık bir küçülmenin meydana geldiği görülmektedir. Bu sıcaklığın üzerinde kaynamaya başlayan bu bünye için sinterlemenin en hızlı gerçekleştiği sıcaklık ~ 1242 °C'dir (Şekil 6.31).

Ca/P:1,67 mol oranına sahip tozla hazırlanan bünyenin dilatometre analizi sonucuna göre (Şekil 6.32), bu bünye ~ 1153 °C'de sinterlenmeye başlamış ve ~ 1300 °C'de % 15,20'lik bir çekme göstermiştir. Eğriden, bu sıcaklıkta bünyenin verilen bekleme süresince sinterlenmeye devam ettiği görülmektedir. Bu bünye için sinterlemenin en hızlı gerçekleştiği sıcaklık ~ 1266 °C'dir.

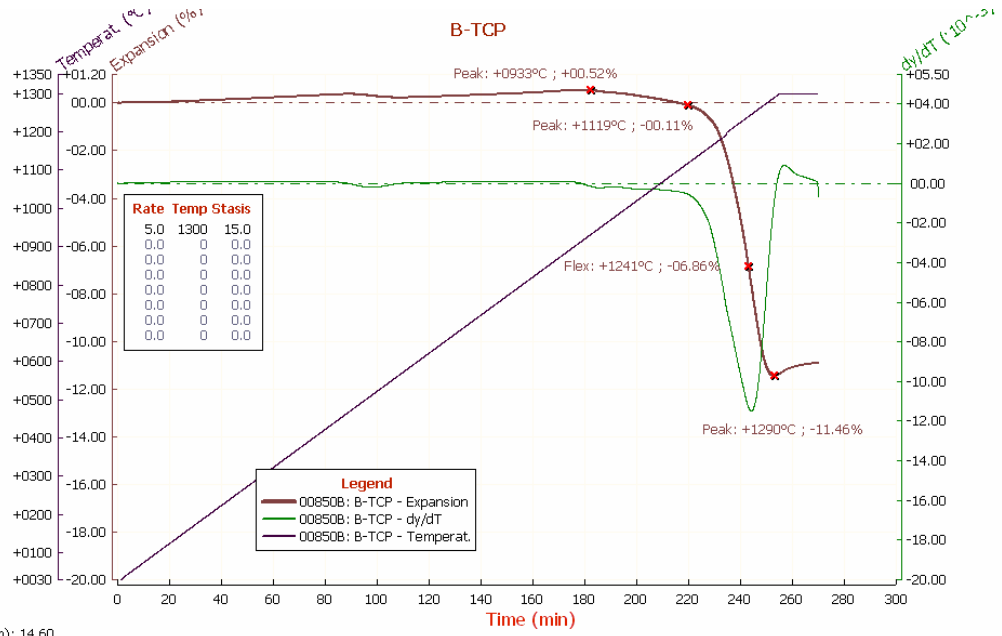
Ca/P:1,80 mol oranına sahip olan tozla hazırlanan bünyede, sinterleme ~ 1164 °C'de başlamış ve 1300 °C'de % 16,07'lik bir çekme meydana gelmiştir. Dilatometre analizinden bu sıcaklığa ulaşıldığında (1300 °C) sinterlenmenin bittiği ve bekleme süresince herhangi bir sinterlenmenin olmadığı görülmektedir (Şekil 6.33).

Ca/P: 2,07 mol oranına sahip tozla hazırlanan bünyede, ~1144 °C’de sinterleme başlamış ve bünye 1300 °C’de % 15,34’lük bir çekme göstermiştir. Numunenin bu sıcaklıktaki sinterlenmesi 4 numaralı bünye ile benzerdir. Bu bünye için optimum sinterleme sıcaklığı ~1215 °C’dir (Şekil 6.34).

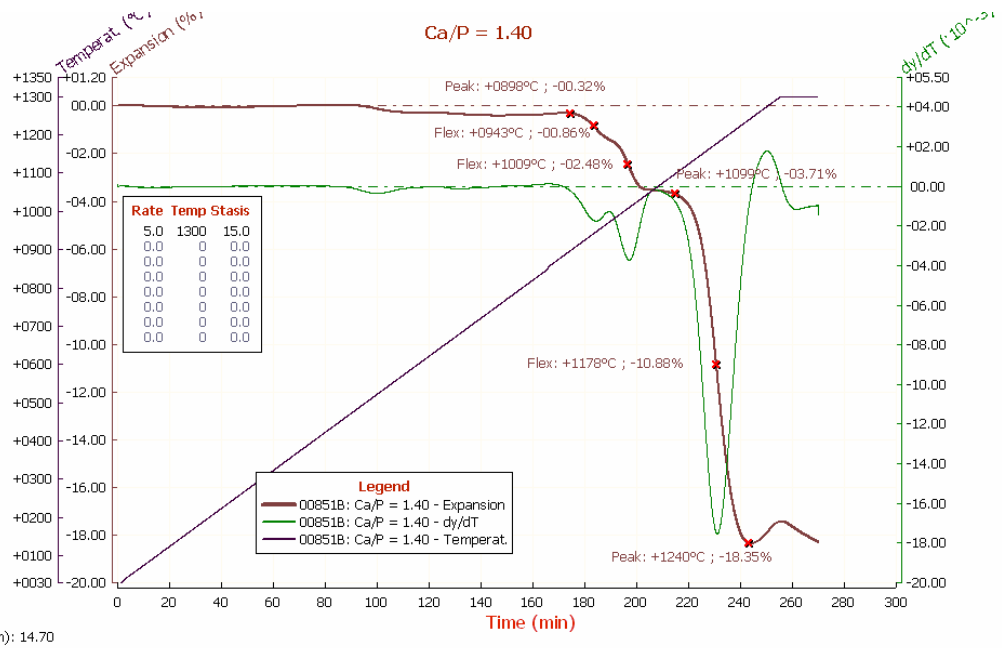
Bünyelerin sinterleme davranışları toplu olarak Şekil 6.35’de açık bir şekilde görülmektedir. Genel olarak dilatometre analiz sonuçlarına bakıldığında, tozlardaki Ca/P mol oranının 1,40’dan 1,80 değerine artmasıyla birlikte, bu tozlarla hazırlanan bünyelerin sinterleme başlangıç sıcaklıkları ve maksimum çekmenin meydana geldiği sıcaklık değerleri artış göstermektedir (Şekil 6.35). Bu durum camsı faz oluşumu üzerinde büyük etkisi bilinen sentezlenen tozlardaki P₂O₅’in Ca/P mol oranındaki artış ile birlikte azalmasından kaynaklanmaktadır. Ca/P:2,07 mol oranındaki tozla hazırlanan bünyede belirtilen sıcaklık değerlerinde yeniden bir azalma gözlenmiştir. Bunun nedeni, 2,07 mol oranına sahip ham tozda gözlenen Ca(OH)₂’nin kalsinasyon sonucu CaO’ya dönmesi (Şekil 6.16 ve Şekil 6.19) ve bunun bünyenin pişirim sıcaklığında camsı faz oluşumunu arttırması olarak açıklanabilir.



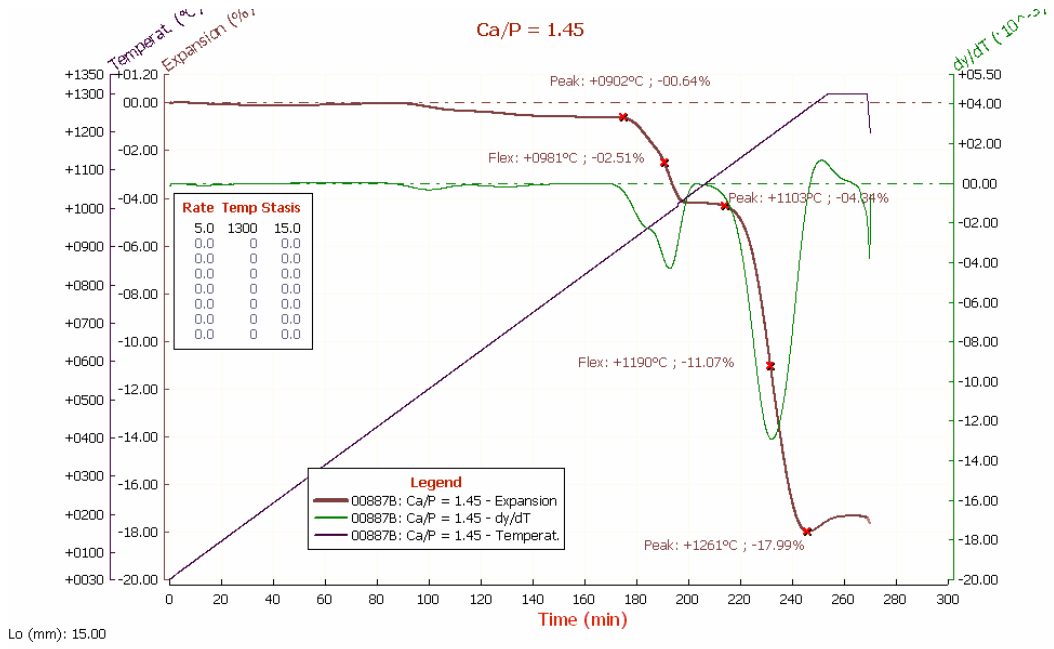
Şekil 6.27. Ticari bünyeye ait dilatometre eğrisi



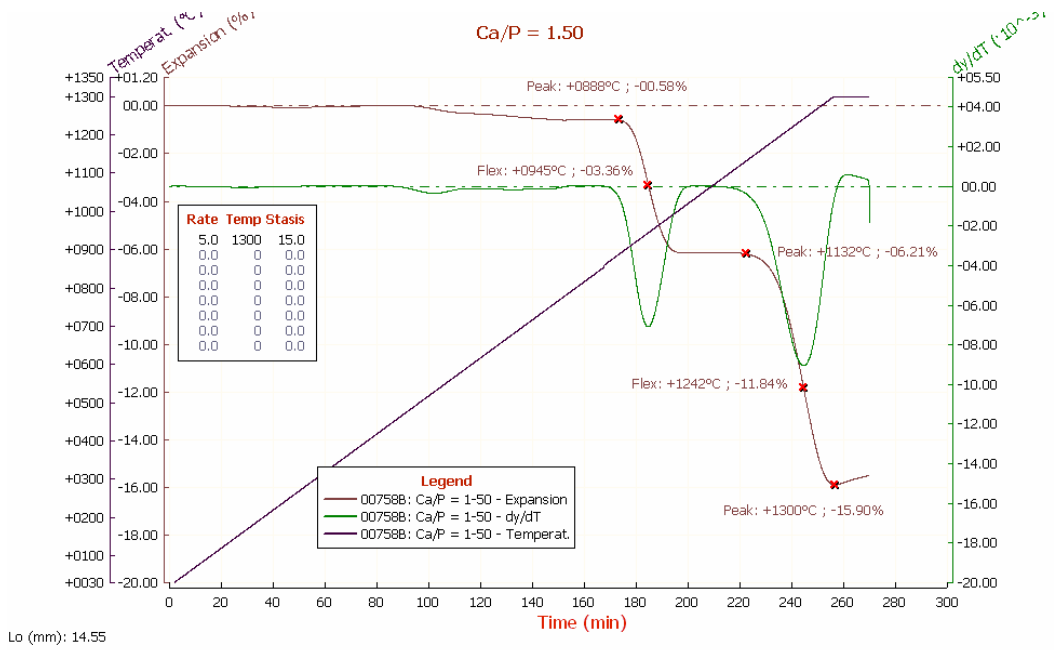
Şekil 6.28. β – TCP tozuna sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi



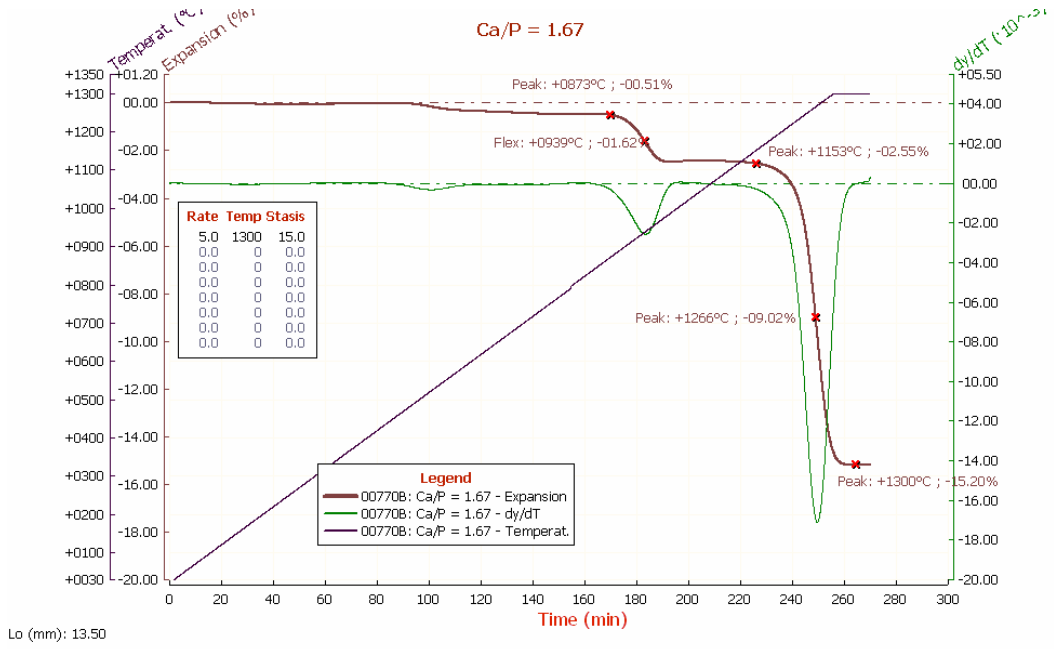
Şekil 6.29. Ca/P=1.40 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi



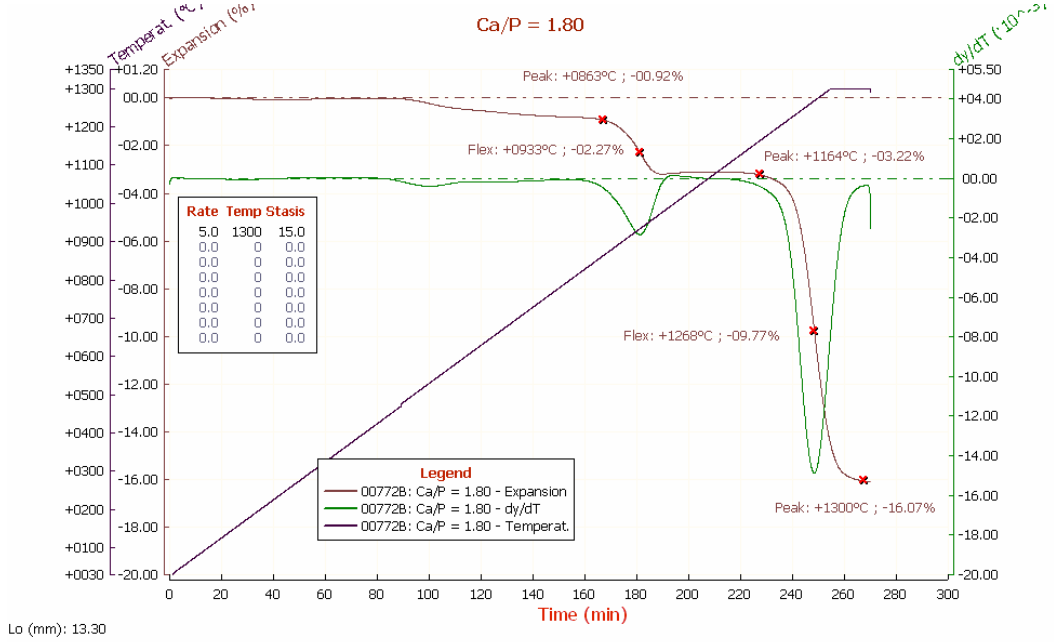
Şekil 6.30. Ca/P=1.45 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi



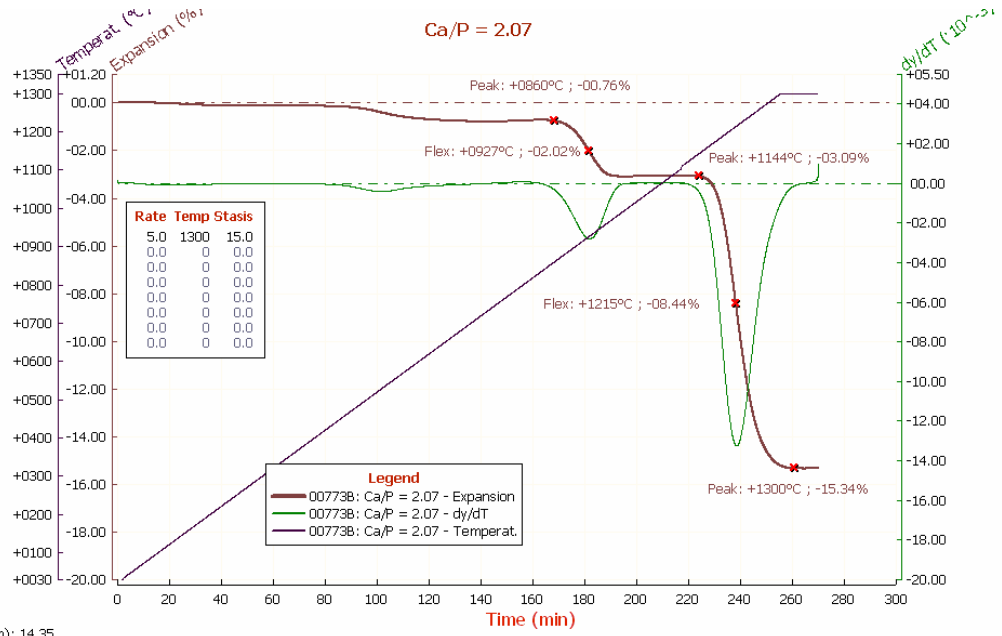
Şekil 6.31. Ca/P=1.50 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi



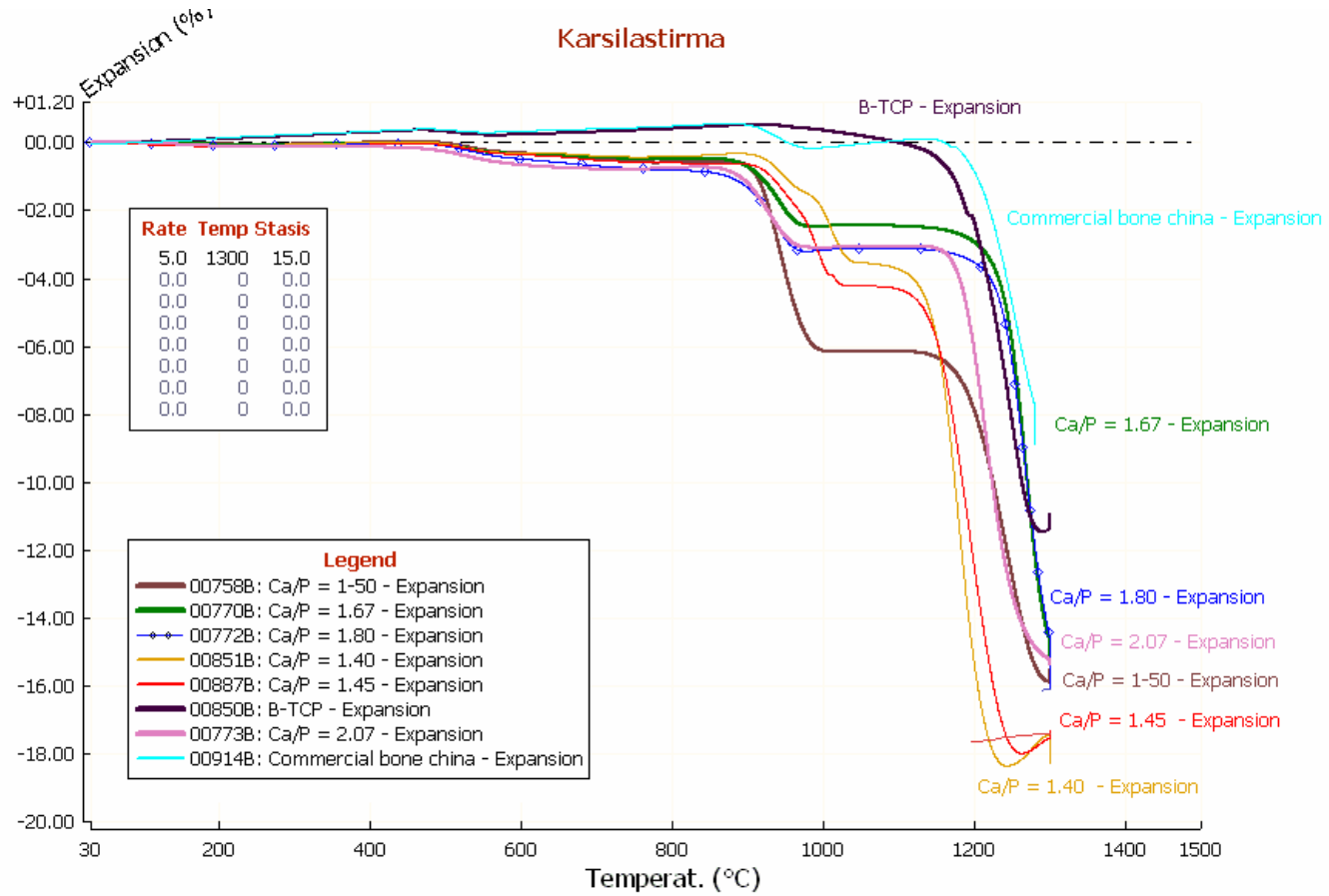
Şekil 6.32. Ca/P=1.67 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi



Şekil 6.33. Ca/P=1.80 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi



Şekil 6.34. Ca/P=2.07 mol oranına sahip bünyeye ait dilatometre eğrisi



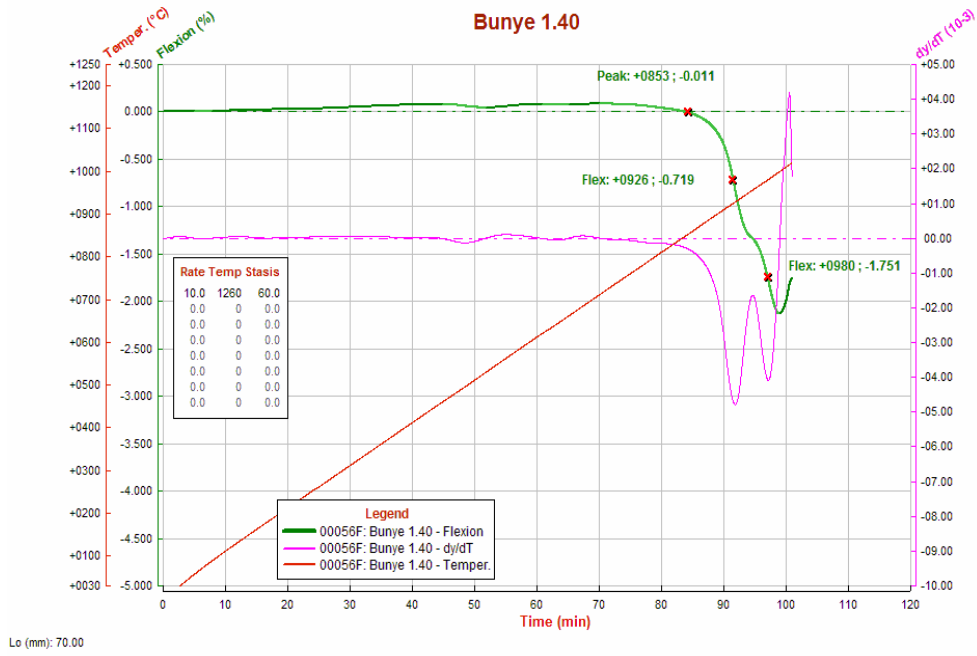
Şekil 6.35. Değişen Ca/P mol oranına sahip bünyelere ait dilatometre eğrilerinin karşılaştırılması

6.4. Deformasyon Analizi Sonuçları

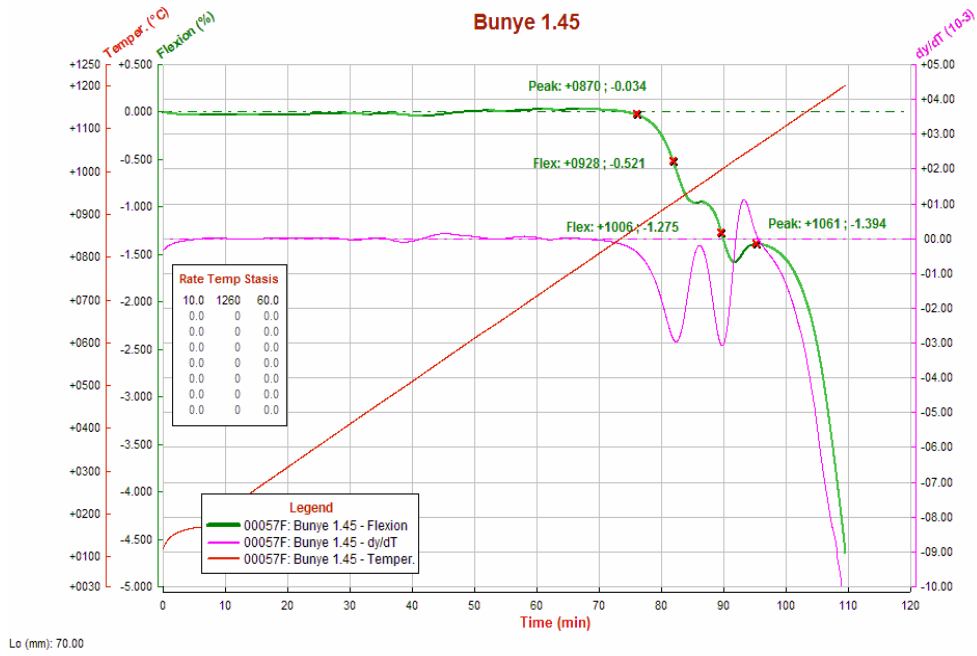
Bünyelerin deformasyon analiz sonuçları Şekil 6.36-6.42'de verilmiştir. Analiz sonuçlarından deformasyon başlangıç noktaları tespit edilmiş fakat cihazdaki teknik problemlerden dolayı bünyelerin % deformasyon miktarları belirlenememiştir. Ca/P oranı 1,40 ve 1,45 olan bünyelerde dilatometre sonuçlarına paralel olarak, deformasyon 3 kademedeyken gerçekleşirken Ca/P oranı 1,50-2,07 olan bünyelerde iki kademedeyken meydana gelmektedir.

Bünyedeki camsı fazdan kaynaklanan son kademedeki deformasyon göz önüne alındığında dilatometre sonuçlarına benzer olarak Ca/P mol değeri 1,80 oranına kadar artmasıyla yapıdaki P_2O_5 'in azalması bünyelerin deformasyon başlangıç sıcaklıklarını arttırmış fakat Ca/P:2,07 mol oranına sahip bünye Ca/P:1,67 olan bünyeden daha önce deformasyona başlamıştır (Çizelge 6.1 ve Şekil 6.42). Yapıda oluşan CaO'in ergiticilik özelliğinden kaynaklanan bu durum dilatometre analiz sonuçlarıyla paralellik göstermektedir.

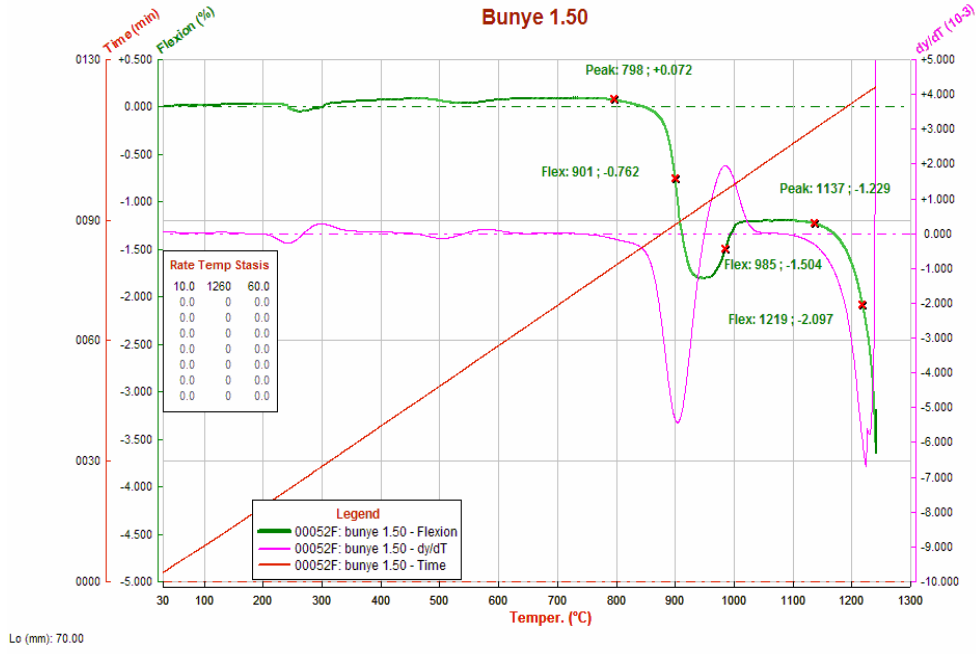
Deformasyon eğrilerinin toplu halde verildiği Şekil 6.42'ye bakıldığında, Ca/P:1,50 ve altındaki mol oranına sahip bünyelerin deformasyon davranışları kendi aralarında benzerlik gösterirken, Ca/P:1,67 ve üzerindeki mol oranına sahip bünyelerin deformasyon eğrileri de birbirine yakın özelliktedir. Bu durum mol değeri 1,50 ve altındaki mol oranına sahip bünyelerden oluşan birinci grupta, ~900-1000 °C'de gerçekleşen deformasyon ~% 2 değerindeyken, ikinci grupta bu değer ~% 0,3'tür. Gruplar kendi içlerinde incelendiğinde, tozların tek başlarına sinterlenmesiyle birinci gruptaki tozların HA formunda vitlokite dönüştüğü, ikinci gruptakilerin ise HA formunda kararlı kaldığı görülmektedir (Şekil 6.2). HA'nın bu dönüşümünden kaynaklanan yüksek orandaki OH kaybı birinci gruptaki bünyelerin yüksek deformasyonunu açıklamaktadır.



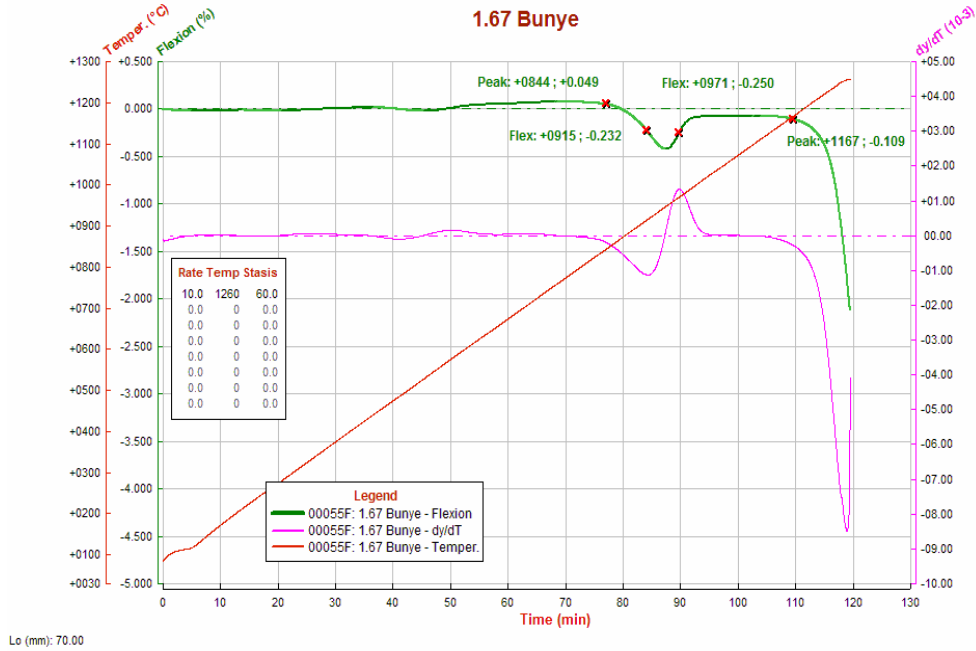
Şekil 6.36. Ca/P=1.40 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi



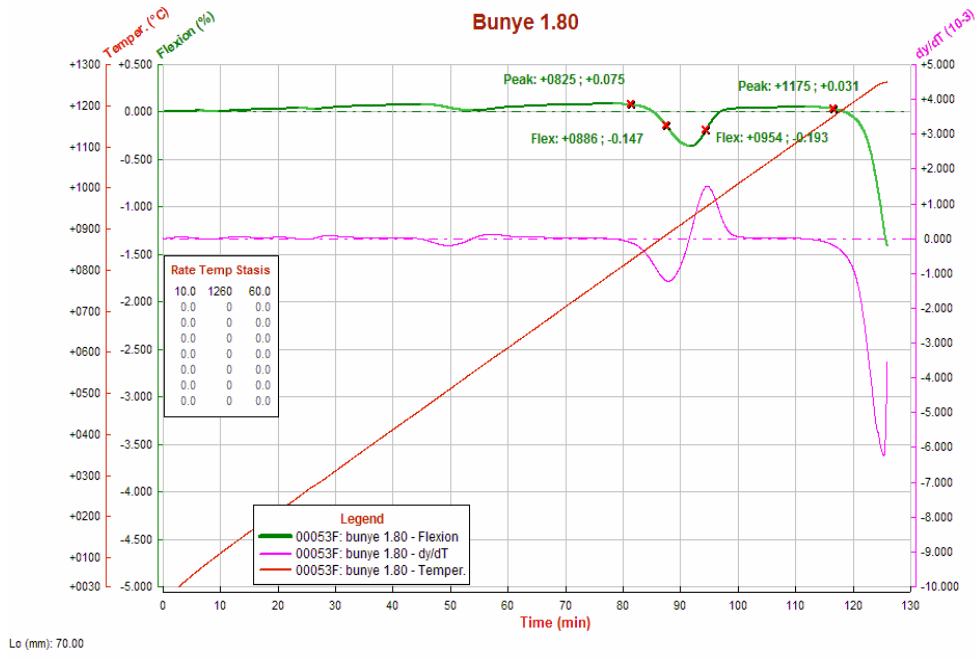
Şekil 6.37. Ca/P=1.45 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi



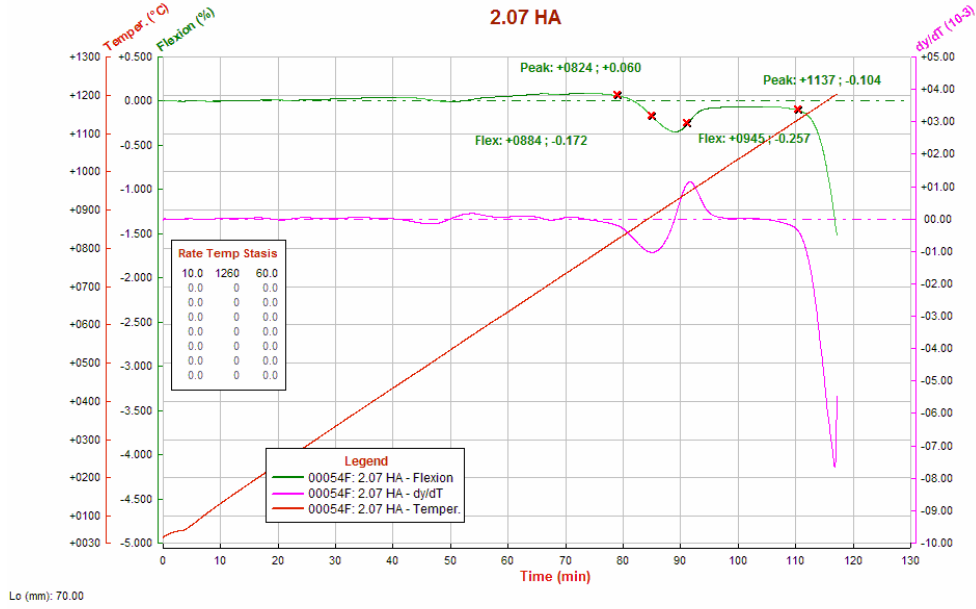
Şekil 6.38. Ca/P=1.50 mol oranına sahip bünneye ait deformasyon eğrisi



Şekil 6.39. Ca/P=1.67 mol oranına sahip bünneye ait deformasyon eğrisi

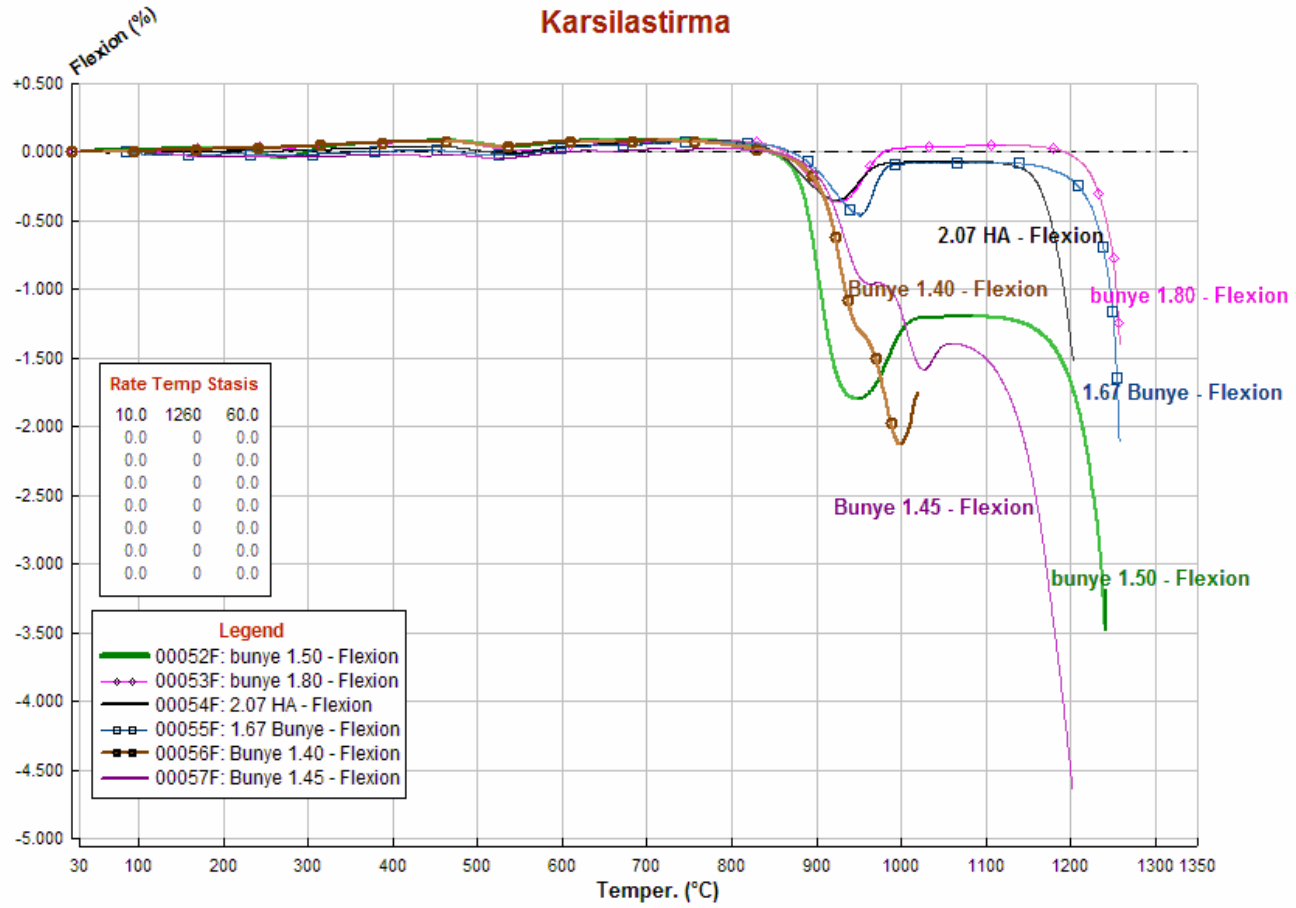


Şekil 6.40. Ca/P=1.80 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi



Şekil 6.41. Ca/P=2.07 mol oranına sahip bünyeye ait deformasyon eğrisi

Karsilastirma



Lo (mm): 70.00

Şekil 6.42. Değişen Ca/P mol oranına sahip bünyelere ait deformasyon eğrilerinin karşılaştırılması

Çizelge 6.1. Bünyelerin sinterlenme ve deformasyon davranışları

Bünye Kodu	Sinterleme Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Sinterlemenin En Hızlı Olduğu Sıcaklık (°C)	Deformasyon Başlangıç Sıcaklığı (°C)
Ticari Bünye	1152	1249	-
β-TCP	1119	1241	*
1	1099	1178	*
2	1103	1190	1061
3	1132	1242	1137
4	1153	1266	1167
5	1164	1268	1175
6	1144	1215	1137

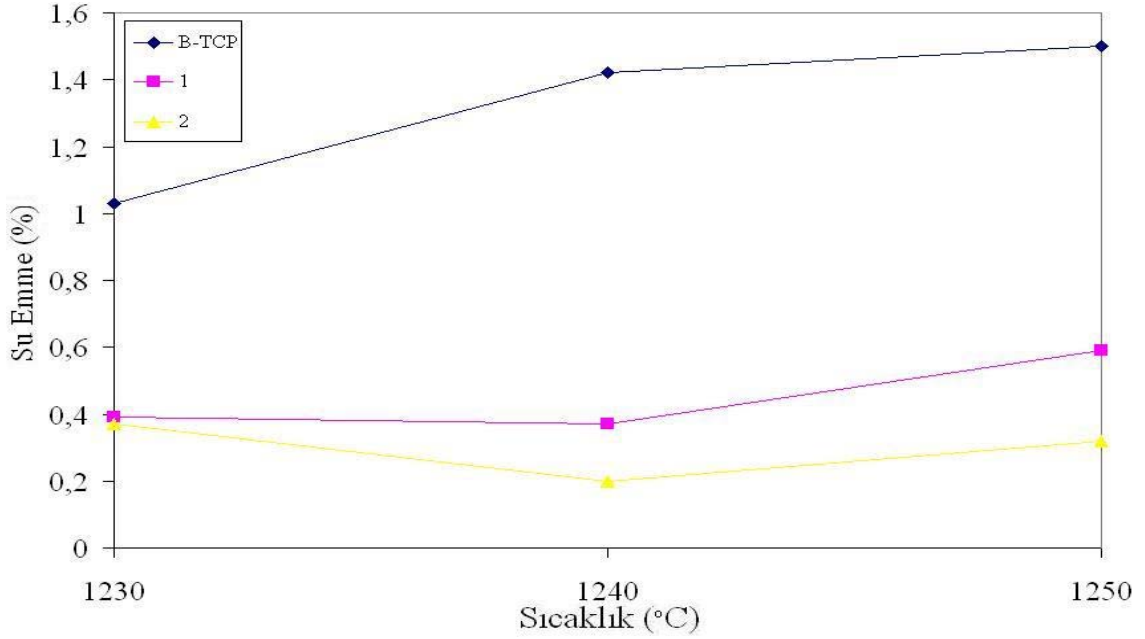
*: Değer tespit edilememiştir.

6.5. Su Emme Sonuçları

Bünyelere ait su emme değerleri Çizelge 6.2, Şekil 6.43 ve Şekil 6.44’de görülmektedir. Buna göre, ticari bünyenin su emmesi 1240 ve 1260 °C’de % 0.05 iken 1280 °C’de artması (% 0.23) bünyenin pişirim sıcaklığının ~ 1240 °C olduğunu göstermektedir. Bünyenin optik dilatometre ve yoğunluk sonuçları (Şekil 6.27 ve Çizelge 6.3) bunu doğrulamaktadır. B-TCP kodlu bünyenin su emme sonuçlarına bakıldığında, su emmenin artan pişirim sıcaklığıyla arttığı görülmektedir. Bu sonuca ilave olarak bünyenin yoğunluk değerlerinin sıcaklık ile azalması, bünyenin minimum pişirim sıcaklığı olan 1230 °C’de dahi, bünyenin kaynadığını göstermektedir. 1 ve 2 numaralı bünyelerin su emmesi incelendiğinde daha düşük olması beklenen su emme sonuçlarının kısmen yüksek olması, sıcaklık ile düzensiz bir değişim göstermesi ve yoğunluk değerlerinin β-TCP kodlu bünyede olduğu gibi sıcaklık ile azalması bu bünyelerde de kaynama olabileceğini göstermiştir. Özellikle 1 numaralı bünyenin dilatometre sonucuna bakıldığında (Şekil 6.29), ~ 1240 °C’den sonra bünyenin kaynaması, su emmedeki artışı açıklar niteliktedir.

Çizelge 6.2. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kemik porseleni bünyelerine ait % su emme değerleri

Bünye Kodu	Sıcaklık (°C)						
	1230	1240	1250	1260	1270	1280	1290
Ticari Bünye	-	0,05	-	0,05	-	0,23	-
β -TCP	1,03	1,42	1,5	-	-	-	-
1	0,39	0,37	0,59	-	-	-	-
2	0,37	0,2	0,32				
3	0,17	0,06	0,10	0,11	0,08	0,19	0,06
4	14,05	5,40	0,77	0,04	0,05	0,08	0,10
5	14,48	7,29	2,78	0,24	0,10	0,09	0,06
6	1,07	0,96	1,04	0,75	0,70	0,95	1,29

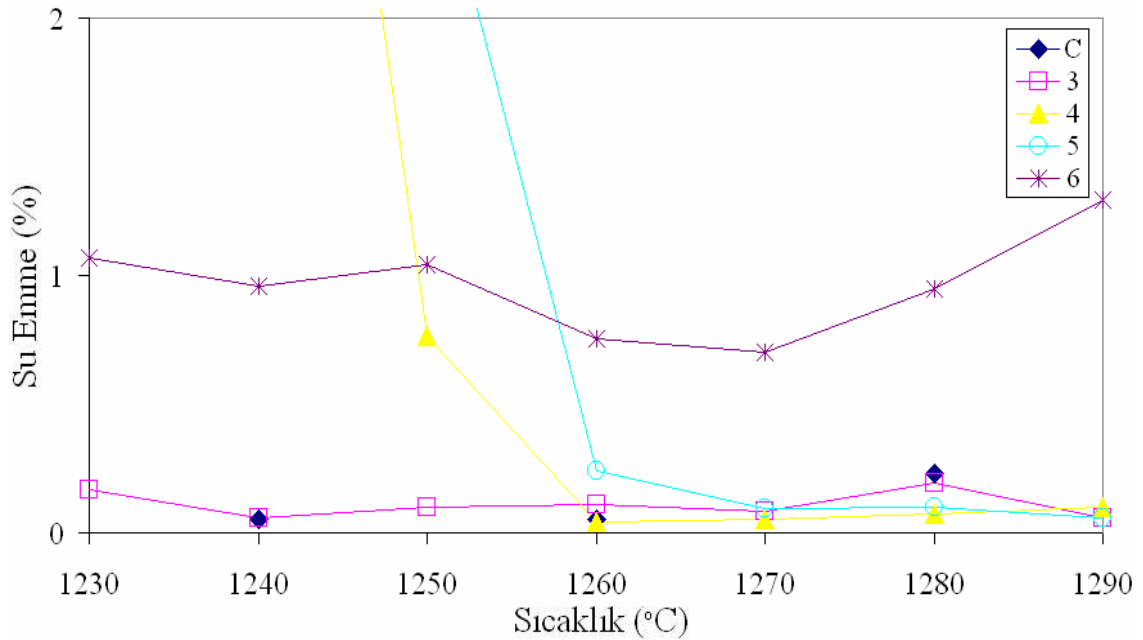


Şekil 6.43. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen β -TCP, 1 ve 2 numaralı bünyelere ait su emme grafiği

3 numaralı bünyenin su emme değerleri incelendiğinde, en düşük su emme değerine 1240 °C’de ulaşıldığı, bu sıcaklıktan sonra su emme değerinin arttığı ve düzensiz bir hal aldığı görülmüştür. Bu bünye için en yüksek yoğunluk değerlerinden birine bu sıcaklıkta ulaşılması ve dilatometre eğrisinde en hızlı sinterlemenin

meydana geldiği sıcaklığın ~ 1240 °C olarak tespit edilmesi, bu sıcaklığın bünye için en uygun sinterleme sıcaklığı olduğunu göstermektedir.

4 ve 5 numaralı bünyelerin düşük sıcaklık pişirimlerinde oldukça yüksek su emme değerleri gözlenmektedir (~ % 14). Bu durum Ca/P oranının artmasından kaynaklanmış ve dilatometre sonuçları kısmında açıklanmıştır. Tahmin edileceği gibi artan sıcaklık ile bünyelerin su emme değerleri azalmış, 4 numaralı bünye için 1260 °C’de en düşük değerine ulaşmıştır (% 0.04). Bu sıcaklığın üzerinde su emme değerlerinde yeniden artış gözlenmektedir. Bu durum bünyedeki camsı fazın kaynamasından kaynaklanmaktadır. 5 numaralı bünye için ise, artan sıcaklık değerleri ile su emme düzenli bir şekilde azalmış ve 1290 °C’de en düşük değerine ulaşmıştır (% 0.06). Bünyede sinterlenmenin halen devam ettiği su emme değerlerindeki azalış ve yoğunluk değerlerindeki artıştan anlaşılmaktadır. Ayrıca bünyenin dilatometre analizi incelendiğinde (Şekil 6.33) 1300 °C’de 15 dk beklenmesi sonucunda dahi sinterlenmenin tamamlanmaması bu durumu açıklamaktadır.



Şekil 6.44. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen C, 3-6 numaralı bünyelere ait % su emme grafiği

6 numaralı bünyenin su emme sonuçları incelendiğinde, artan sıcaklık ile değerlerde düzensizlik göze çarpmaktadır. 4 ve 5 numaralı bünyelerle kıyaslandığında, 1230 °C’de oldukça düşük su emme değerine sahip olması, kullanılan tozun içerisinde bulunan serbest CaO’nun camlaşmayı artırıcı etkisinden kaynaklanmaktadır. Bünyelerin dilatometre eğrileri incelendiğinde bu durum sinterleme başlangıç sıcaklıklarından açıkça görülmektedir. En hızlı sinterlemenin gerçekleştiği sıcaklığın 1215 °C olması, bünyenin su emme değerlerinin artan sıcaklıkla düzensizlik göstermesi, bünyenin minimum pişirim sıcaklığı olan 1230 °C’de de kaynadığını düşündürmektedir.

6.6. Yoğunluk Değerleri

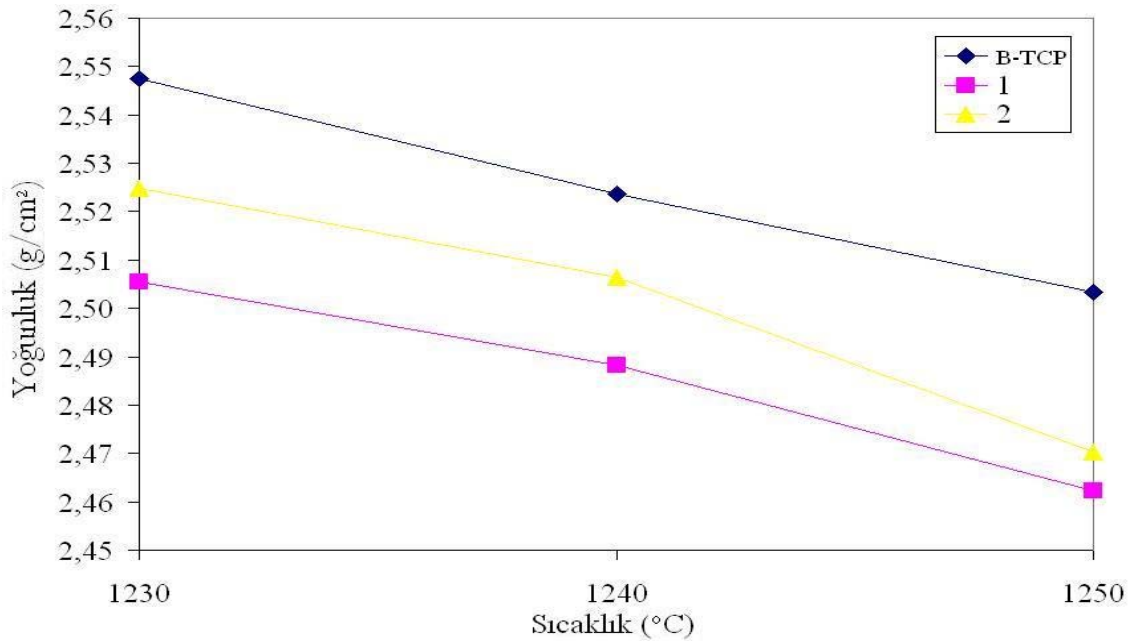
Bünyelerin yoğunluk değerleri incelendiğinde (Çizelge 6.3, Şekil 6.45 ve Şekil 6.46) ticari bünye için maksimum yoğunluğa 1240 °C’de ulaşılmıştır. β -TCP, 1 ve 2 kodlu bünyelerin yoğunluk değerlerine bakıldığında, artan sıcaklık ile yoğunlukların azaldığı tespit edilmiştir. Bu durum bünyelerin kaynadığını ve bünyelerin optimum pişirim sıcaklığının 1230 °C’nin altında olması gerektiğini göstermektedir.

Çizelge 6.3. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kemik porseleni bünyelerine ait yoğunluk değerleri

Bünye Kodu	Sıcaklık (°C)						
	1230	1240	1250	1260	1270	1280	1290
Ticari Bünye	-	2,58	-	2,50	-	2,32	-
β -TCP	2,55	2,52	2,50	-	-	-	-
1	2,51	2,49	2,46	-	-	-	-
2	2,53	2,51	2,47	-	-	-	-
3	2.43	2.48	2.48	2.46	2.44	2.42	2.41
4	1.99	2.25	2.42	2.50	2.52	2.53	2.53
5	1.97	2.21	2.38	2.50	2.56	2.58	2.58
6	2.43	2.44	2.44	2.43	2.42	2.40	2.36

3 numaralı bünyenin en yüksek yoğunluk değerine 1250 °C'de ulaşılmış ve bu sıcaklıktan sonra yoğunluk değerleri azalmıştır. Bu bünye için, en düşük su emme değerinin elde edildiği 1240 °C'den sonra su emme değerlerinin artması ~ 1240 °C'nin üzerinde bünyenin kaynadığını göstermektedir.

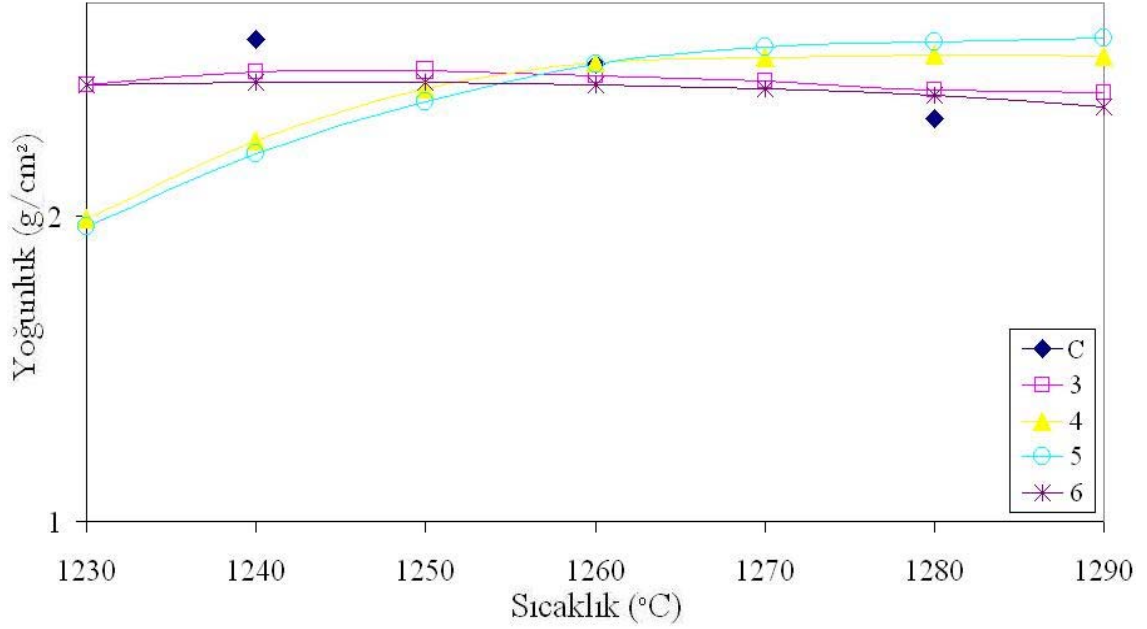
4 numaralı bünye için en yüksek yoğunluk değerine 1280 °C'de ulaşılmıştır, fakat 1260 °C'nin üzerinde su emme değerlerinde artış meydana gelmesi, bünyenin aşırı sinterlenmesinden kaynaklanıyor olabilir.



Şekil 6.45. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen β -TCP, 1 ve 2 numaralı bünyelere ait yoğunluk grafiği

5 numaralı bünyede artan sıcaklık ile yoğunluk değerleri artmıştır. Bu durum bünyenin artan sıcaklık ile sinterlenmesinin devam ettiği şeklinde yorumlanabilir. Bu bünyeye ait dilatometre eğrisi de sinterlemenin devam ettiğini göstermektedir (Şekil 6.33).

6 numaralı bünyede ise 1240 °C yoğunluğun en yüksek olduğu sıcaklıktır. Bu sıcaklıktan sonra yoğunluk değerleri düzenli bir şekilde azalmıştır.



Şekil 6.46. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen C, 3-6 numaralı bünyelere ait yoğunluk grafiği

6.7. Pişme Küçülmesi Sonuçları

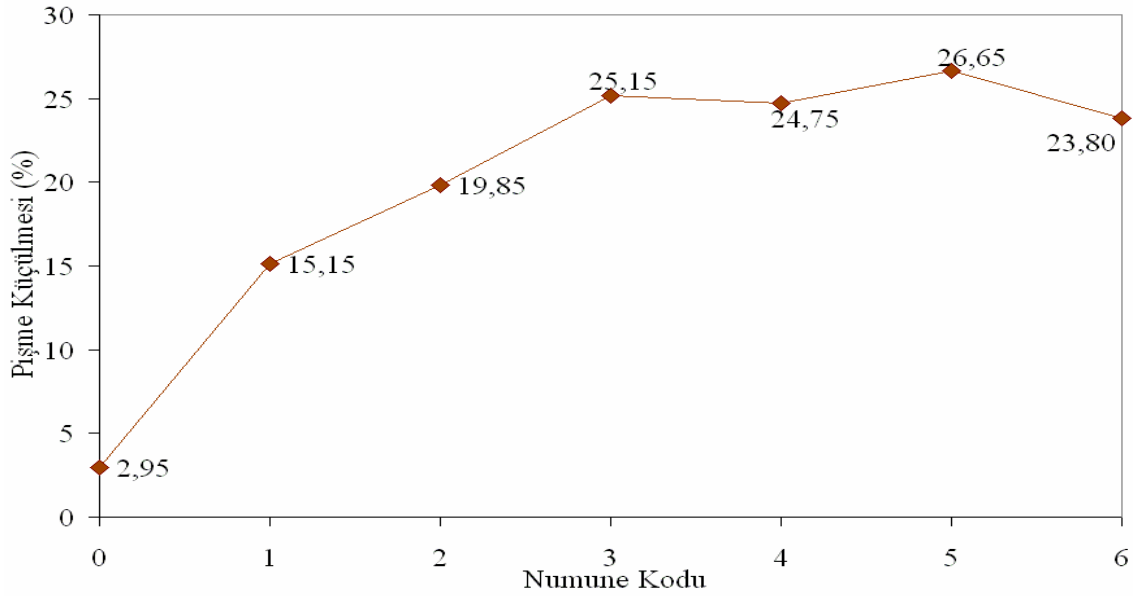
6.7.1. Sentezlenen HA Tozlarına Ait Pişme Küçülmesi Sonuçları

Sentezlenen tozlarının ve standart olarak alınan β -TCP tozunun 1200 °C'deki pişme küçülmesi değerleri Çizelge 6.4 ve Şekil 6.47'de görülmektedir.

Çizelge 6.4. Sentezlenen tozların ve β -TCP tozunun 1200°C'deki pişme küçülmesi değerleri

Numune Kodu	Pişme Küçülmesi (%)
β -TCP	2,95
1	15,2
2	19,9
3	25,2
4	24,8
5	26,7
6	23,8

Ca/P:1,50'ye kadar tozların pişme küçülmesi değerleri artarken, bu orandan sonra pişme küçülmesi değerleri düzensizlik göstermiştir. 1200 °C'de sinterlenen Ca/P:1,50 ve daha az mol oranına sahip tozların XRD sonuçları incelendiğinde, artan Ca/P mol oranıyla birlikte vitlokit kristallenmesinin arttığı açık bir şekilde görülmektedir (Şekil 6.2). Artan vitlokit kristallenmesinin tozun pişme küçülmesini arttırdığı söylenebilir.



Şekil 6.47. Sentezlenen tozların ve β -TCP tozunun 1200°C'deki pişme küçülmesi grafiği

6.7.2. Bünyelere Ait Pişme Küçülmesi Sonuçları

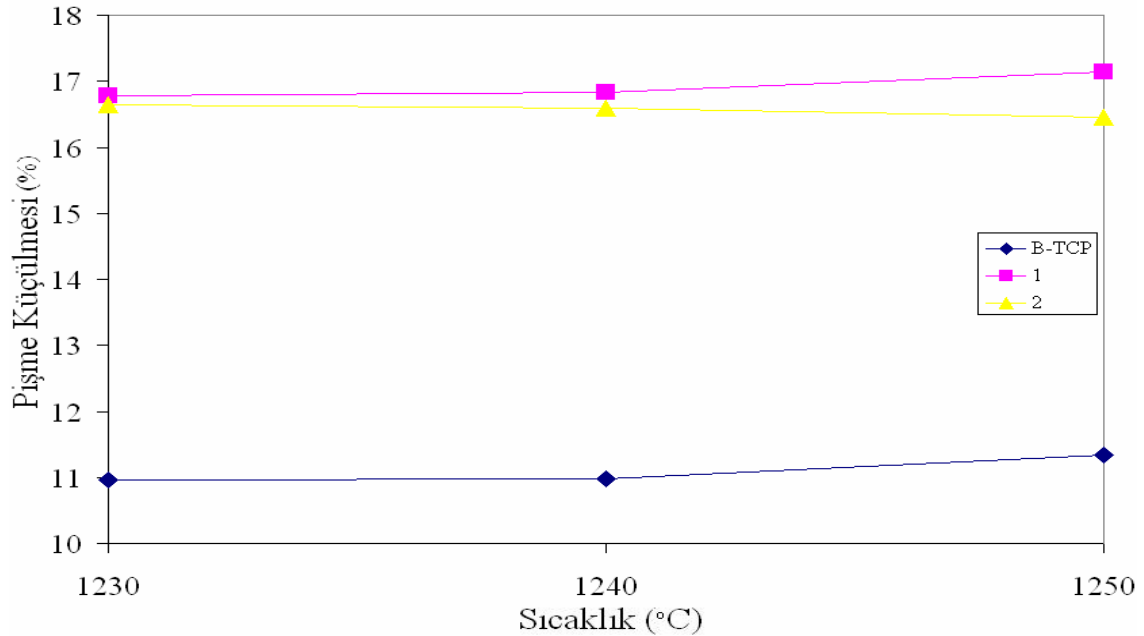
Farklı sıcaklıklarda pişirilen bünyelere ait pişme küçülmesi sonuçları Çizelge 6.5, Şekil 6.48 ve Şekil 6.49'da verilmiştir. β -TCP ve 1 numaralı bünyenin pişme küçülmesine bakıldığında artan sıcaklık ile küçülmede azda olsa bir artış söz konusudur. Tek başına bünyelerin % pişme küçülmesi değerleri baz alındığında bu sonuç bünyelerin sinterlenmeye devam ettiği şeklinde yorumlanabilir fakat küçülme, su emme ve yoğunluk değerlerine toplu olarak bakıldığında özellikle bünyelerin

yoğunluklarının azalması bünyelerin aşırı sinterlendiğini düşündürmektedir. Pişme küçülmelerinde meydana gelen artış bünyelerin deformasyonundan kaynaklanıyor olabilir.

2 numaralı bünye incelendiğinde yukarıda bahsedildiği gibi bünyenin aşırı sinterlendiği açıktır. Sıcaklık artışı ile bünyenin yoğunluk ve küçülme değerlerinin aynı anda azalması bunu kanıtlamaktadır.

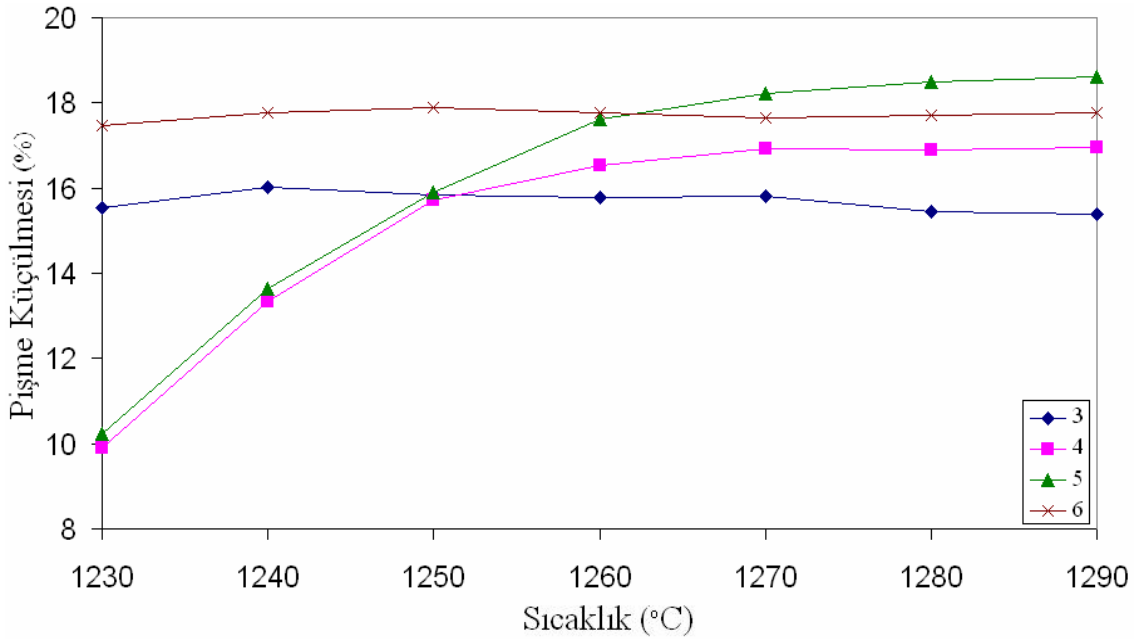
Çizelge 6.5. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen bünyelere ait % pişme küçülmesi değerleri

Bünye Kodu	Sıcaklık (°C)						
	1230	1240	1250	1260	1270	1280	1290
B-TCP	10,96	10,98	11,34	-	-	-	-
1	16,78	16,84	17,14	-	-	-	-
2	16,64	16,60	16,46	-	-	-	-
3	15,55	16,03	15,85	15,77	15,81	15,45	15,37
4	9,90	13,34	15,72	16,52	16,94	16,90	16,96
5	10,24	13,65	15,90	17,62	18,23	18,50	18,60
6	17,47	17,77	17,88	17,78	17,64	17,70	17,78



Şekil 6.48. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen β -TCP, 1 ve 2 numaralı bünyelerin % pişme küçülmesi grafiği

3 numaralı bünye için % küçülme değerlerine bakıldığında 1240 °C'ye kadar bu değerin arttığı, sonrasında azaldığı görülmektedir. Pişme küçülmesi sonucu bu bünye için optimum sinterlenmenin 1240 °C'de gerçekleştiğini söylemektedir. Su emme ve yoğunluk sonuçlarına bakıldığında en düşük su emme ve en yüksek yoğunluğa bu sıcaklıkta ulaşılması ve bünyeye ait optik dilatometre eğrisinden sinterlenmenin en hızlı gerçekleştiği sıcaklığın ~ 1240 °C olarak tespit edilmesi bunu doğrulamaktadır.



Şekil 6.49. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen 3-6 numaralı bünyelere ait % pişme küçülmesi grafiği

4 ve 5 numaralı bünyeler incelendiğinde 1230 °C'de çok az olan pişme küçülmelerinin 4 numaralı bünye için 1260 °C'ye, 5 numaralı bünye için ise 1270 °C'ye kadar çok hızlı artması ve bu sıcaklıktan sonra çok fazla değişmemesi bünyelerin sinterlenme sıcaklığı olarak bu değerlerin uygun olacağını göstermektedir. Optik dilatometre sonuçları incelendiğinde sinterlemenin en hızlı gerçekleştiği sıcaklığın 4 numaralı bünye için ~ 1260 °C, 5 numaralı bünye için ise ~ 1270 °C olması numunelerin pişme küçülmesi sonuçları ile örtüşmektedir. Özellikle 4 numaralı bünyenin en düşük su emme değerine belirtilen sıcaklıkta ulaşması analiz

sonuçlarının birbirleriyle ne denli uyumlu olduğunu göstermektedir. Bu bünyeler için düşük sıcaklıklarda sinterlenmenin sağlanamamasının nedeni artan Ca/P oranıyla yapıda bulunan ergitici özelliğe sahip P_2O_5 miktarının azalması ve bundan dolayı düşük sıcaklıklarda yeterince camsı fazın oluşmaması şeklinde açıklanabilir.

6 numaralı bünye incelendiğinde tüm sıcaklıklardaki pişme küçülmesi değerlerinin hemen hemen aynı olması ve artan sıcaklık ile düzensizlik göstermesi bünyenin optimum sinterlenme sıcaklığının $1230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin altında olduğunu göstermektedir. Bu durum su emme ve yoğunluk değerlerindeki düzensizlikten de görülmektedir. Optik dilatometre sonucuna göre bu bünye için optimum sinterlenme sıcaklığı $\sim 1215\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. 4 ve 5 numaralı bünyeler ile karşılaştırıldığında daha düşük P_2O_5 içeriğine sahip 6 numaralı bünyenin diğerlerinden daha düşük sıcaklıklarda sinterlenebiliyor olması bünyede kullanılan HA tozu içerisinde bulunan ve XRD analizleri ile tespit edilen yüksek CaO'nun varlığından kaynaklanmaktadır. Ergiticilik özelliği yüksek bu oksit camsı faz oluşumunu artırarak bünyenin sinterlenmesine yardımcı olmaktadır.

6.8. Kromatik Koordinat Ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kemik porseleni bünyelerine ait renk değerleri Çizelge 6.6'de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında porselen bünyeler için çok önemli olan beyazlık değerinin (L) ticari kemik porseleninde 94,3 ile 95,4 arasında olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen tozların kullanıldığı bünyelere bakıldığında beyazlık değerinin $1230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sinterlenen 4 ve 5 numaralı bünyelerde en yüksek değere ulaştığı görülmektedir (98,1 ve 97,9). Fakat bünyelere ait diğer analizlerde göz önüne alındığında bahsedilen iki bünyenin bu sıcaklıkta henüz sinterlenmediği ve bünyelerde yeterince camsı fazın oluşmadığı bundan dolayı beyazlık değerlerinin çok yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Artan sıcaklıkla bu

bünyelerin beyazlık değerlerinin azalması ve ~ 1250 °C'den sonra sabitlenmesi (~ 95,5) bunu açıkça göstermektedir.

Çizelge 6.6. Farklı sıcaklıklarda sinterlenen kemik porseleni bünyelerine ait renk değerleri

Sıcaklık (°C)	Renk Değeri	Bünye Kodu							
		C	B-TCP	1	2	3	4	5	6
1230	L*	-	94.57	92.50	93.82	95.20	98.11	97.93	93.40
	a*	-	-1.30	-1.32	-1.27	-0.98	-0.37	-0.25	-1.72
	b*	-	3.10	3.58	3.19	2.94	1.56	1.69	4.81
1240	L*	94.3	94.03	93.57	94.19	95.74	97.95	97.63	93.40
	a*	-0.14	-1.29	-1.43	-1.32	-1.17	-0.56	-0.44	-1.72
	b*	2.24	2.75	3.17	3.00	2.54	1.88	1.93	4.81
1250	L*	-	94.17	93.53	94.29	95.38	96.76	96.83	92.73
	a*	-	-1.33	-1.51	-1.41	-1.10	-0.94	-0.87	-1.19
	b*	-	2.82	3.26	3.02	2.60	2.80	2.83	5.45
1260	L*	95.4	-	-	-	95.55	95.75	95.72	93.09
	a*	-0.5	-	-	-	-1.26	-1.31	-1.43	-1.69
	b*	1.99	-	-	-	2.59	2.61	2.96	5.96
1270	L*	-	-	-	-	95.64	95.72	95.38	93.05
	a*	-	-	-	-	-1.29	-1.41	-1.57	-1.71
	b*	-	-	-	-	2.55	2.64	2.99	5.96
1280	L*	95.4	-	-	-	95.54	95.63	95.08	93.13
	a*	-0.68	-	-	-	-1.35	-1.47	-1.69	-1.68
	b*	2.09	-	-	-	2.65	2.70	3.03	5.95
1290	L*	-	-	-	-	95.41	95.41	95.01	93.02
	a*	-	-	-	-	-1.35	-1.47	-1.76	-1.68
	b*	-	-	-	-	2.70	2.76	3.16	6.10

β -TCP, 1, 2 ve 6 numaralı bünyelerin beyazlık değerlerinin nispeten düşük olması bünyelerin 1230 °C'de dahi aşırı sinterlenmesi ve bundan kaynaklanan yapıdaki camsı faz fazlalığından kaynaklanmaktadır. Bu bünyelerin optik dilatometre analizi ile tespit edilen optimum sinterleme sıcaklıklarında pişirilmeleri sonucunda daha yüksek beyazlık değerlerine ulaşacakları düşünülmektedir.

Bünyelerin tüm özellikleri ile birlikte renk değerleri ele alındığında ticari kemik porseleni bünyesinin sinterleme sıcaklığında pişirilen Ca/P: 1,50 mol oranına

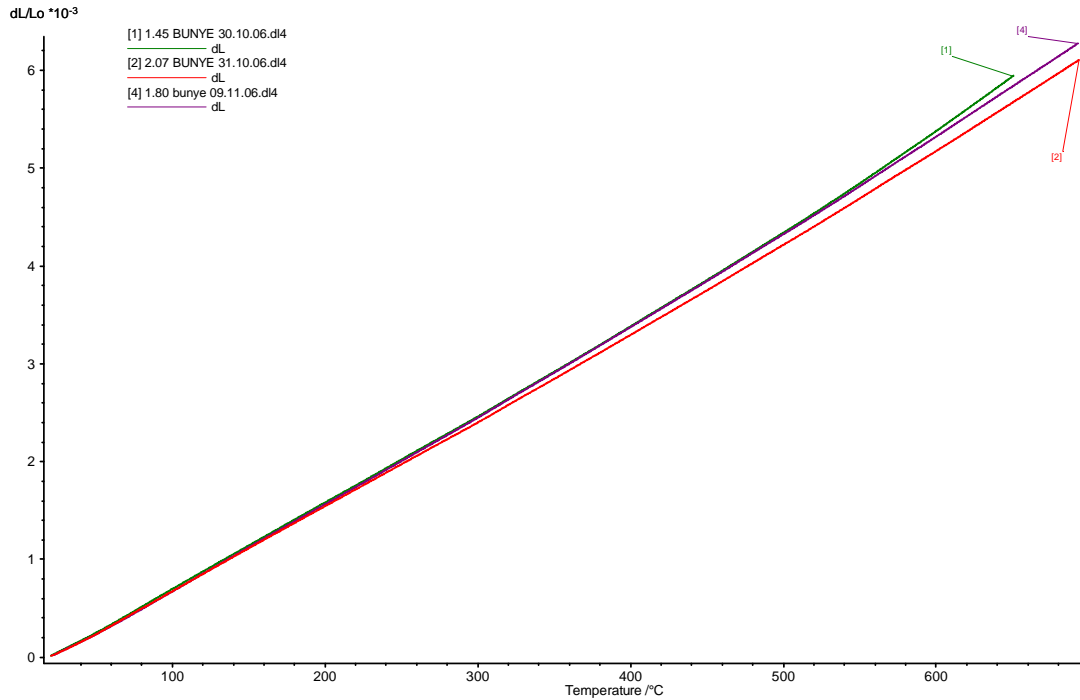
sahip tozun kullanıldığı 3 numaralı bünyenin en iyi renk sonucunu verdiği ve bu değerin ticari bünyeden daha yüksek olduğu görülmüştür.

6.9. Isıl Genleşme Katsayısı Analizi Sonuçları

Bazı bünyelere ait ısıl genleşme katsayısı sonuçları Çizelge 6.7 ve Şekil 6.50'de verilmiştir.

Çizelge 6.7. Bazı Kemik Porseleni Bünyelerine Ait Isıl Genleşme Katsayısı Sonuçları

Bünye Kodu	Isıl Genleşme Katsayısı (α) x $10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ (50-400 $^{\circ}\text{C}$)
C	85,2
2	86,9
5	85,9
6	84,9



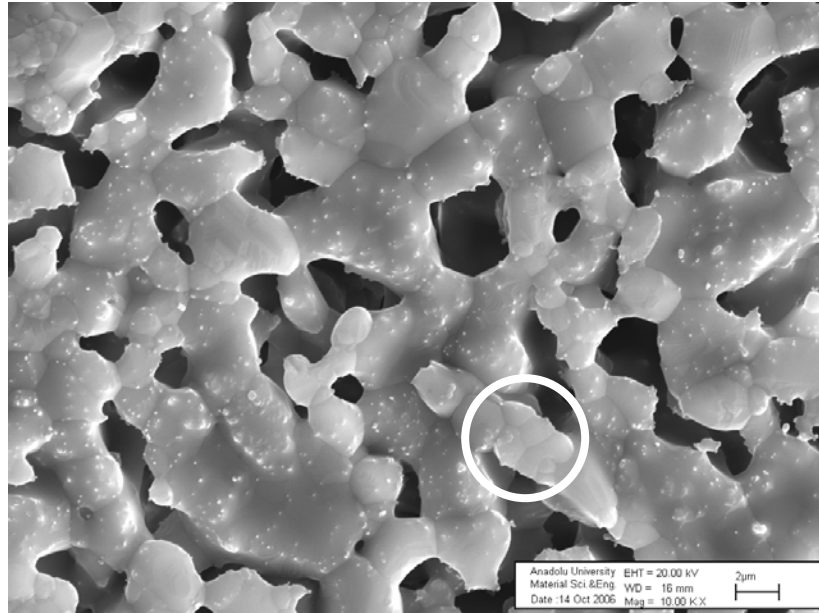
Şekil 6.50. 2, 5 ve 6 numaralı bünyelerin ısıl genleşme katsayılarının karşılaştırılma grafiği

Bünyelerin 50-400 °C aralığındaki ısı genleşme katsayıları (α) incelendiğinde ticari kemik porseleni bünyesinin α 'sının $85,2 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ olduğu tespit edilmiştir. Ca/P mol oranı 1,45, 1,80 ve 2,07 olan tozların kullanıldığı 2, 5 ve 6 numaralı bünyelere yapılan test sonucu bünyelerin α 'larının sırasıyla 86,8, 85,9 ve $84,9 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ olduğu, mol oranının artması ile α 'nın çok az düştüğü görülmüştür. Ca/P oranı çok farklı olan 2, 5 ve 6 numaralı bünyelerin ısı genleşme katsayısı değerlerinin bu derece yakın olması (Şekil 6.50) Ca/P oranındaki artışın bünyenin ısı genleşme katsayısı üzerinde çok fazla etkisi olmadığını göstermektedir.

6.10. SEM Analizi Sonuçları

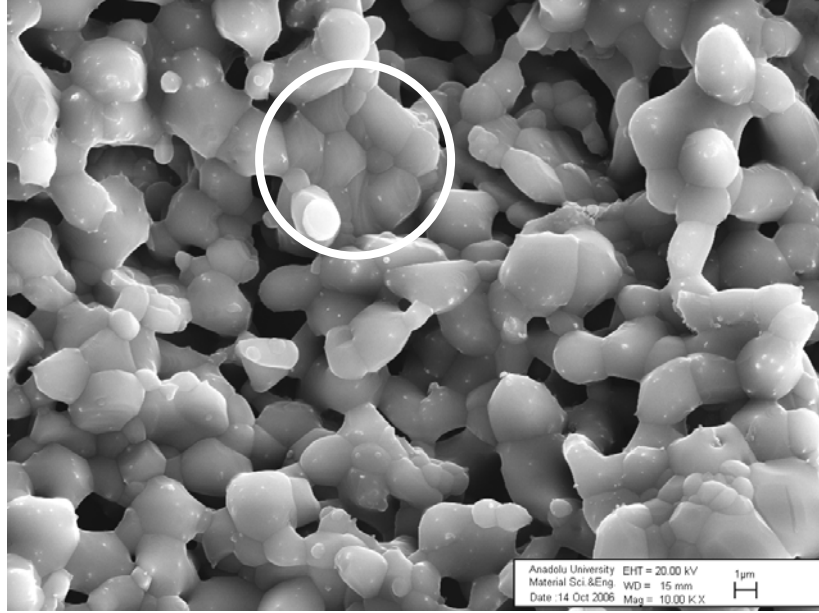
6.10.1. Sinterlenen HA Tozlarına Ait SEM Analizi Sonuçları

1200 °C'de sinterlenen tozlara ait SEM fotoğrafları Şekil 6.51-6.58'de verilmiştir. SEM analizinden önce numunelere termal dağlama işlemi uygulanmıştır. Bu işlem numunenin pişirim sıcaklığının 100 °C altında ısıl işlemi sonucu gerçekleştirilmiştir.



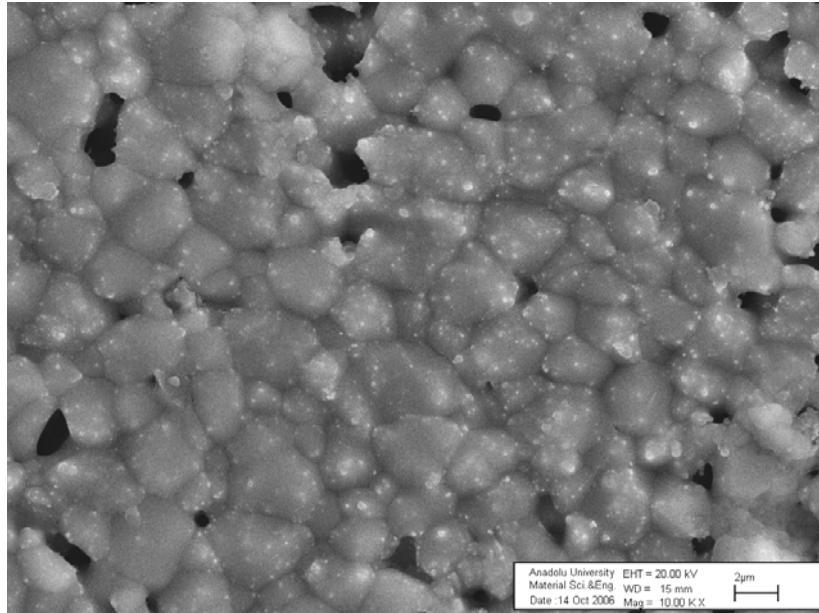
Şekil 6.51. 1200°C'de sinterlenen β -TCP tozuna ait SEM görüntüsü

Sinterlenen ticari β -TCP'nin ve HA1 numaralı tozun SEM fotoğrafına bakıldığında (Şekil 6.51 ve Şekil 6.52) bazı tanelerin çok düzgün bir şekilde sinterlendiği fakat tozun genel olarak sinterlenmediği görülmektedir. SEM fotoğrafı üzerindeki beyaz halkalar iyi sinterlenmiş taneleri göstermektedir.



Şekil 6.52. 1200°C’de Sinterlenen HA1 numaralı toza ait SEM görüntüsü

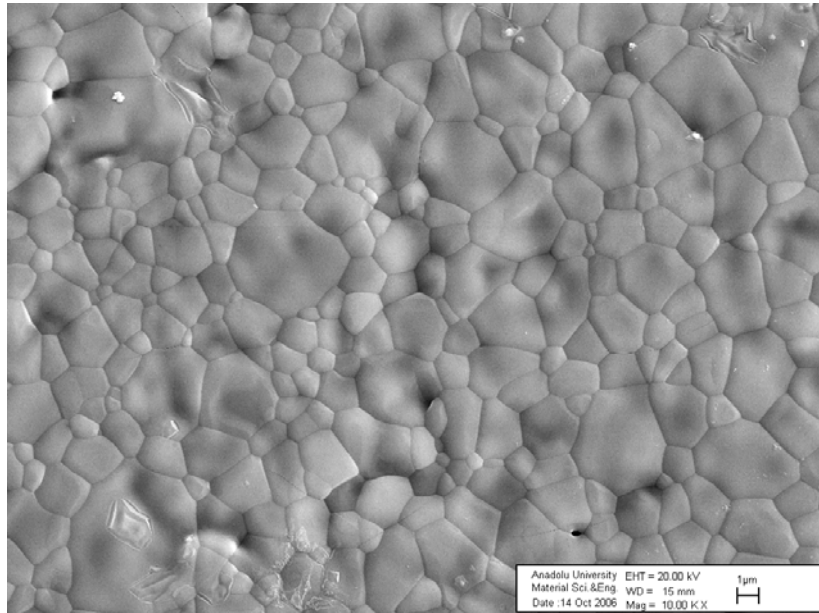
Sinterlenen HA2 numaralı tozun SEM fotoğrafı Şekil 6.53’de verilmiştir. İlk iki toz ile kıyaslandığında sinterlenmenin nispeten daha iyi olduğu görülmektedir.



Şekil 6.53. 1200°C’de Sinterlenen HA2 numaralı toza ait SEM görüntüsü (10000 X)

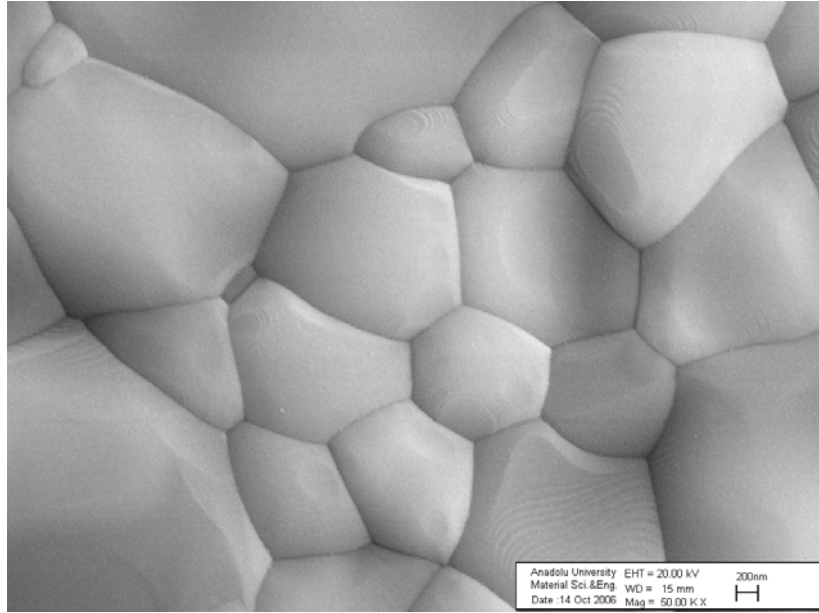
Sinterlenmiş tanelerin hemen hemen aynı boyda oldukları ($\sim 2 \mu\text{m}$) ve sinterleme sonucunda aşırı tane büyümesinin meydana gelmediği görülmektedir.

HA3 numaralı sinterlenmiş tozun SEM fotoğrafına bakıldığında tozun çok iyi bir şekilde sinterlendiği tespit edilmiştir (Şekil 6.54). Fakat, sinterleme sonucu bazı tanelerin küçük taneleri yutarak aşırı büyüdüğü görülmektedir (Şekil 6.55). Genel olarak tanelerin $0,5-3 \mu\text{m}$ arasındadır.

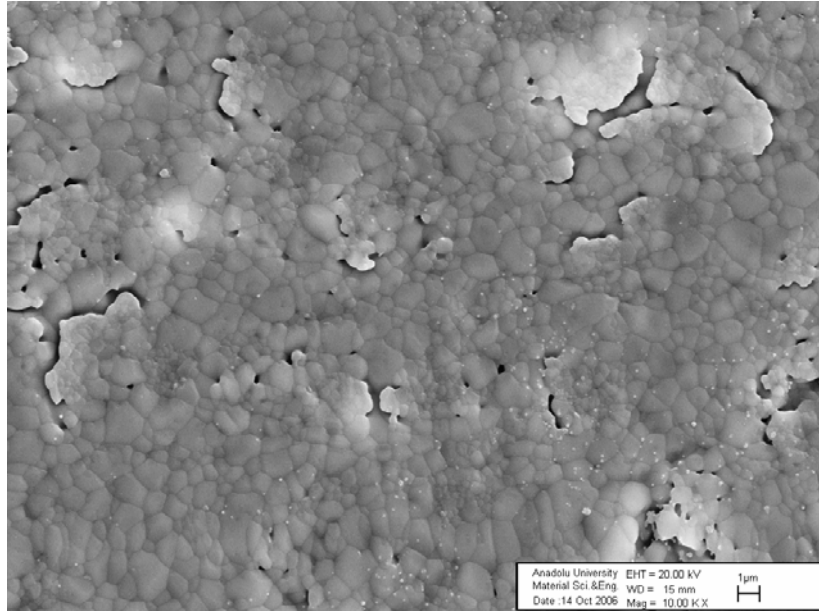


Şekil 6.54. 1200°C 'de Sinterlenen HA3 numaralı toza ait SEM görüntüsü

HA4 numaralı tozun SEM fotoğrafına bakıldığında sinterlenmenin HA3 numaralı tozdan nispeten daha kötü olduğu fakat sinterlenmiş tanelerin tane boyutu ve boyut dağılımı bakımından HA3 numaralı tozdan daha küçük ve homojen olduğu görülmektedir (Şekil 6.56).

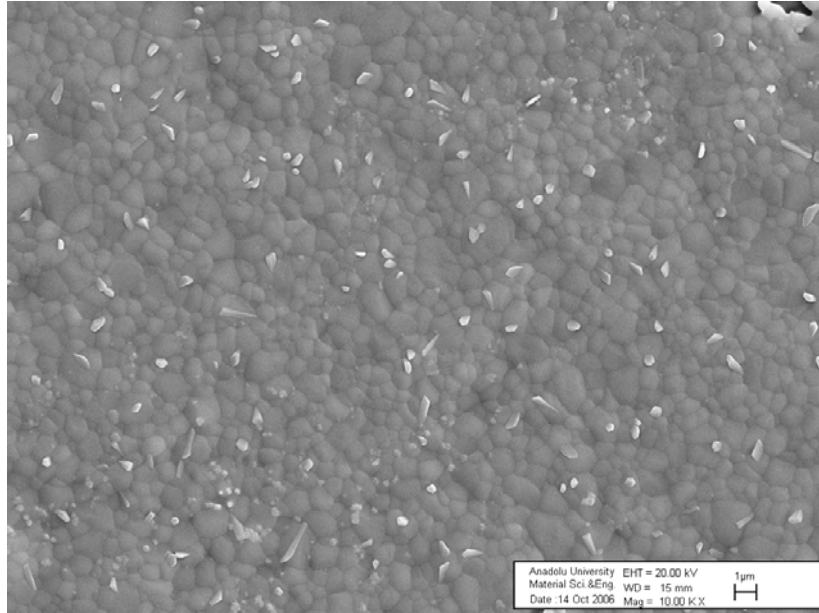


Şekil 6.55. 1200°C'de Sinterlenen HA1 numaralı toza ait SEM görüntüsü

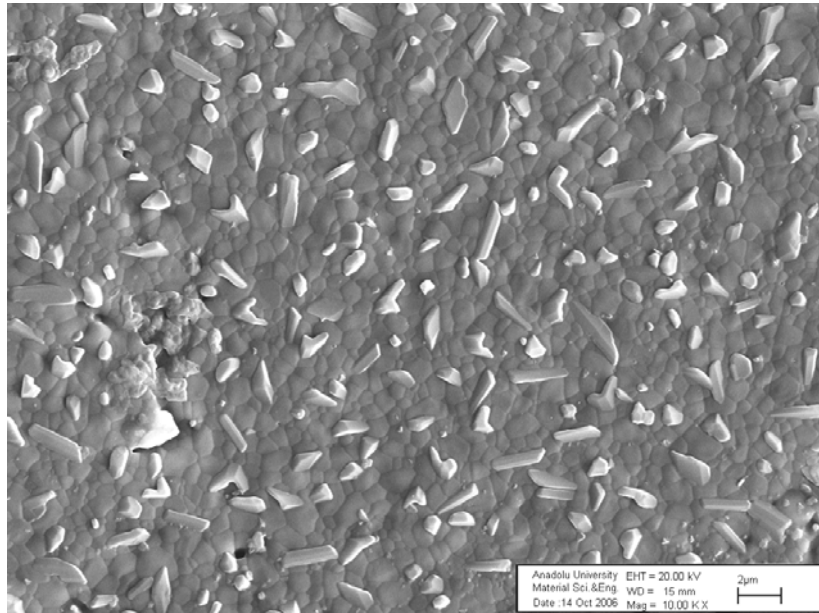


Şekil 6.56. 1200°C'de Sinterlenen HA4 numaralı toza ait SEM görüntüsü

HA5 ve HA6 numaralı tozların SEM fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 6.57 ve Şekil 6.58) sinterleme sonucu HA4 numaralı toz ile benzer özellikli tanelerin olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 6.57. 1200°C'de Sinterlenen HA5 numaralı toza ait SEM görüntüsü



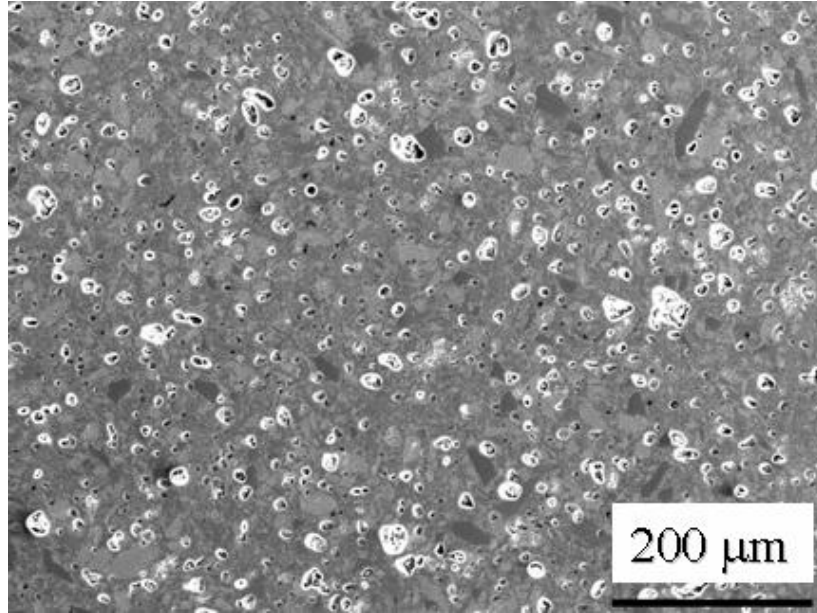
Şekil 6.58. 1200°C'de sinterlenen HA6 numaralı toza ait SEM görüntüsü

HA4 numaralı tozdan farklı olarak HA5 ve HA6 numaralı tozda sinterlemenin daha iyi gerçekleştiği bunun yanında SEM fotoğraflarından numunelerde yeni faz

oluşumlarının meydana geldiği görülmektedir. SEM analizlerinde Ca/P mol oranı 1,67'den sonra ortaya çıkan bu tanelerin XRD analizlerinde Ca/P oranı 1,80'lik tozda tespit edilen ve oranın 2,07'ye çıkmasıyla pik şiddetlerinde artış görülen $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ (tetra kalsiyum fosfat, TTCP) kristallerine ait olduğu düşünülmektedir. Yapılan EDX analizleri sonucu ana faz $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ ile aynı elementlere sahip bu fazın tespiti mümkün olmamıştır.

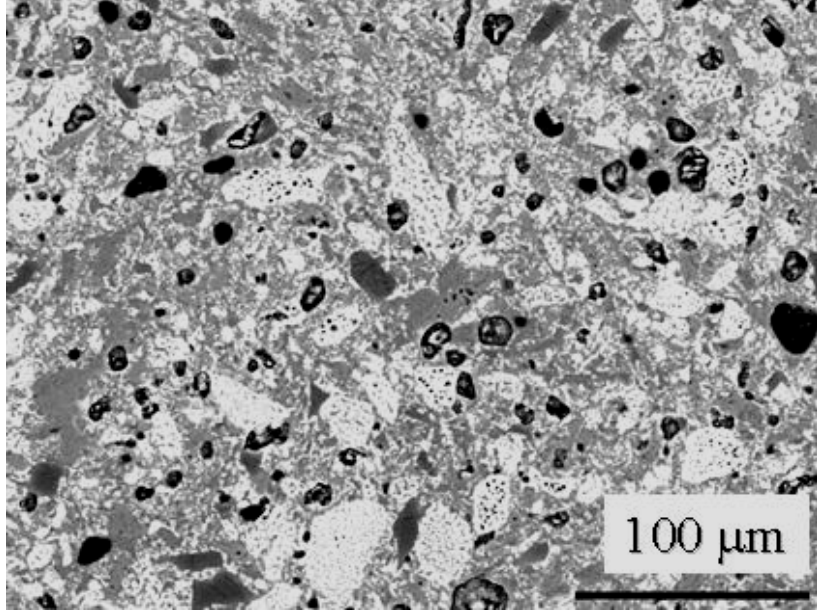
6.10.2. Sinterlenen Bünyelere Ait SEM Analizi Sonuçları

1240 °C'de sinterlenen ticari kemik porseleni bünyesinden düşük büyütmede alınan parlatılmış yüzey ikinci elektron görüntüsü Şekil 6.59'da verilmiştir. Bünyenin oldukça poroziteli olduğu görülmektedir.



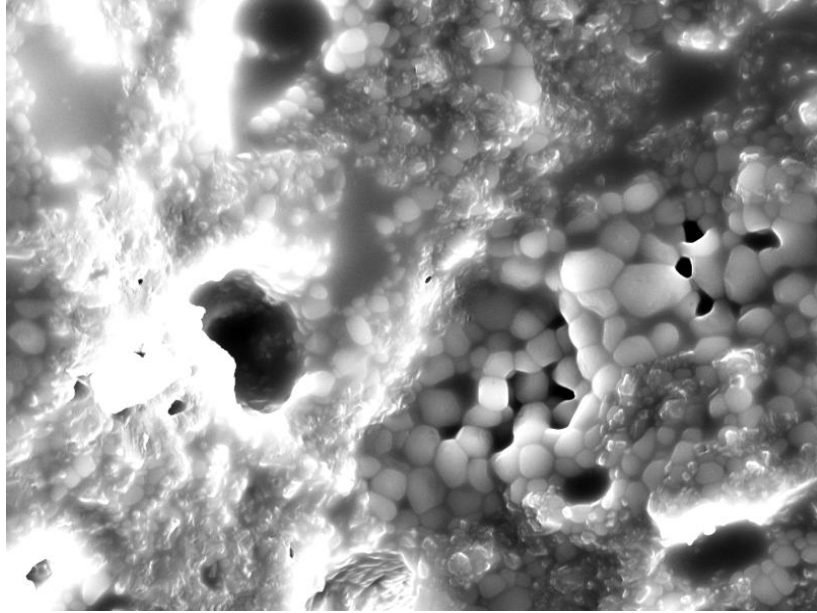
Şekil 6.59. 1240 °C'de Sinterlenen ticari bünyenin SEM görüntüsü

Şekil 6.60'da ticari bünyeden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü görülmektedir. Görülen beyaz, açık ve koyu gri renkli fazların sırasıyla β -TCP, anortit ve kuvars olduğu belirtilmiştir.



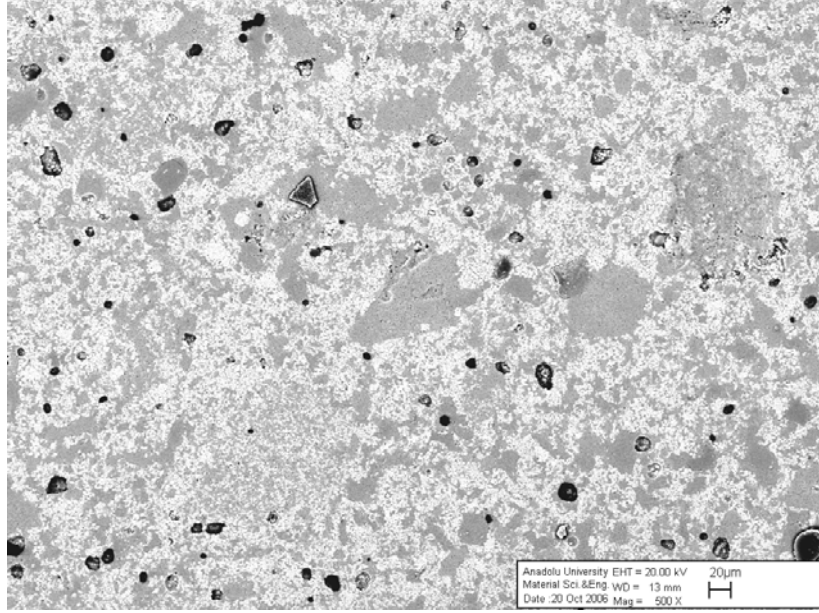
Şekil 6.60. Ticari bünyeye ait geri yansıyan elektron görüntüsü

Ticari bünyeden alınan kırık yüzey ikincil elektron görüntüsüne baktığımızda, kullanılan kemik külünden oluşan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ kristallerinin sinterlenmesi çok açık bir şekilde görülmektedir.

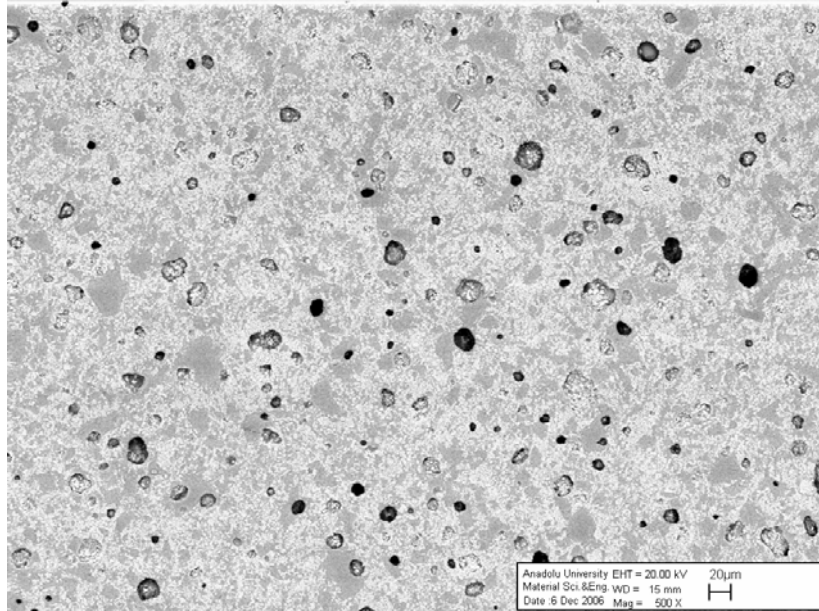


Şekil 6.61. Ticari bünyeye ait kırık yüzey ikincil elektron görüntüsü

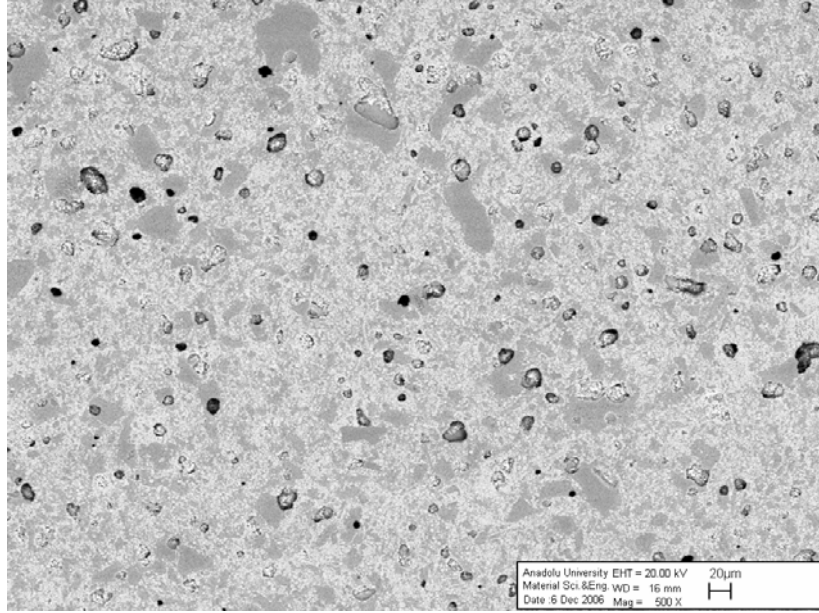
1240 °C’de sinterlenen ticari β -TCP ve sentezlenen tozlar ile hazırlanan bünyelerden düşük büyütme oranlarında alınan (500x) geri yansıyan elektron görüntüleri Şekil 6.62-6.68’de görülmektedir.



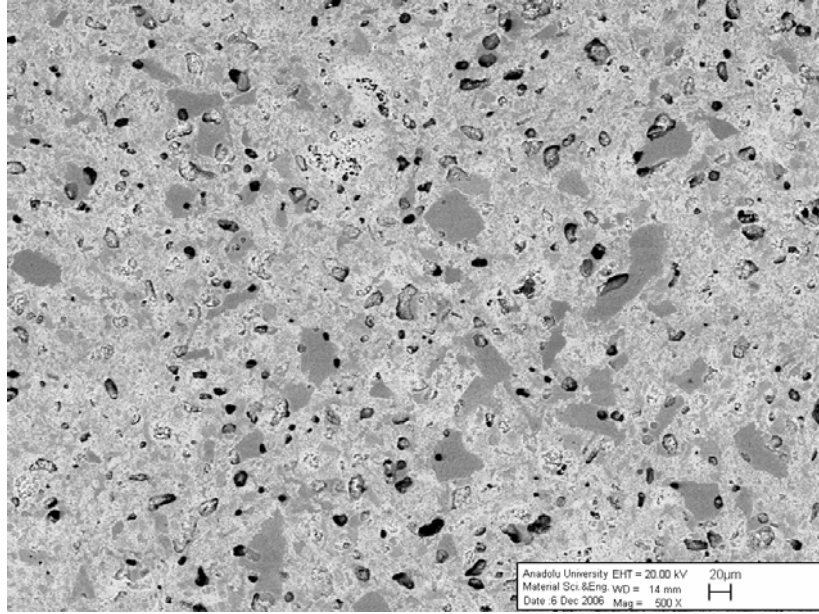
Şekil 6.62. B-TCP tozuyla hazırlanan bünnyeye ait SEM görüntüsü



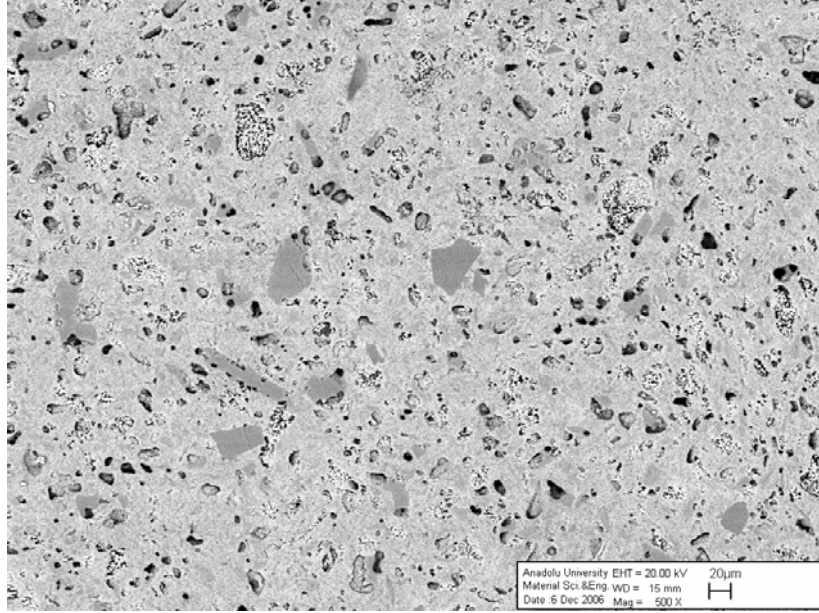
Şekil 6.63. 1 (Ca/P:1,40) numaralı bünnyeye ait SEM görüntüsü



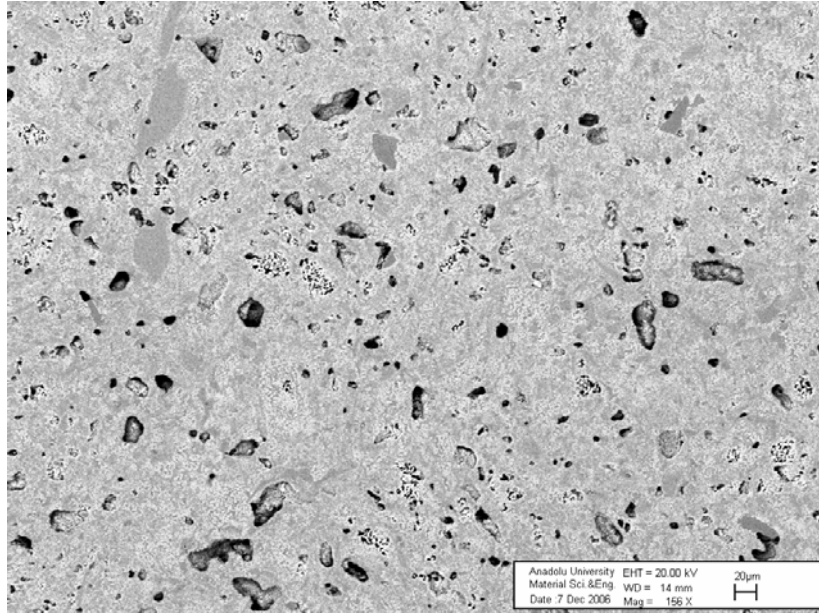
Şekil 6.64. 2 (Ca/P:1,45) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü



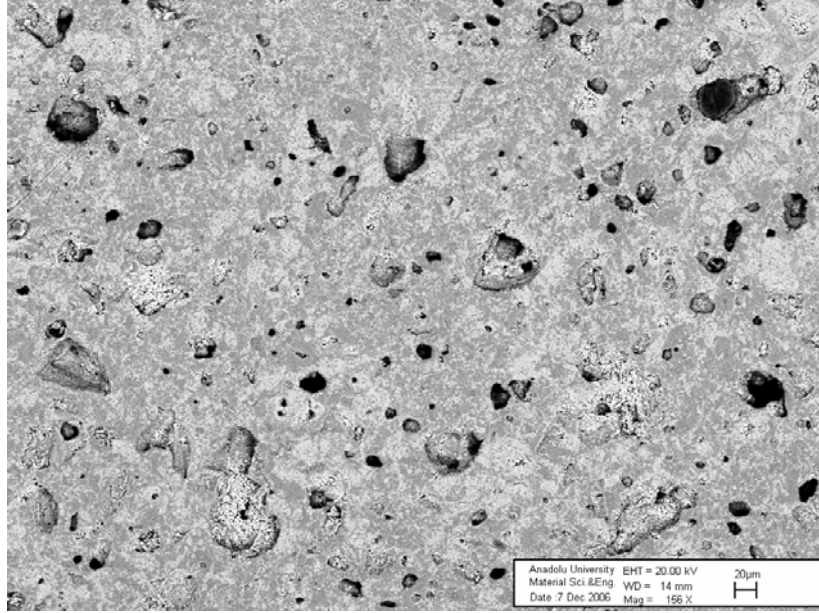
Şekil 6.65. 3 (Ca/P:1,50) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü



Şekil 6.66. 4 (Ca/P:1,67) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü



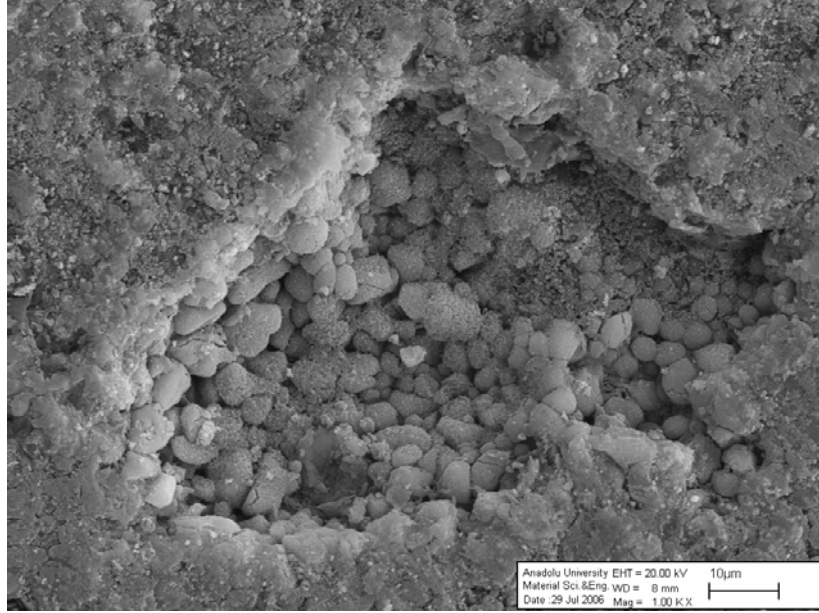
Şekil 6.67. 5 (Ca/P:1,80) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü



Şekil 6.68. 6 (Ca/P: 2,07) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü

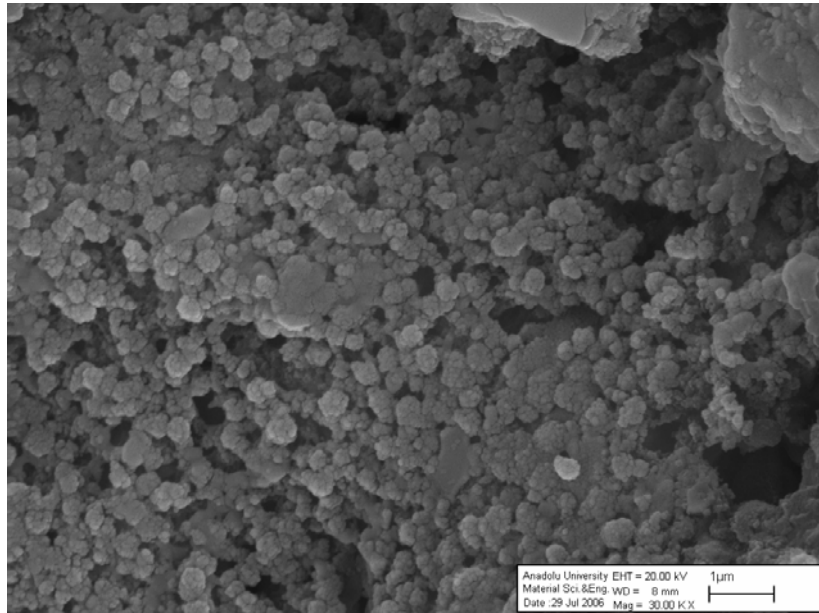
SEM fotoğraflarından β -TCP, 1 ve 2 numaralı bünyelerin oldukça porozitesiz bir şekilde sinterlendiği görülmüştür. Özellikle 3 numaralı bünyenin bu sıcaklıktaki düşük su emme değerine rağmen SEM analizinde gözlenen yüksek porozite miktarı, bünyedeki kapalı porların kesme ve parlatma işlemleri sırasında açık por formuna döndüğü şeklinde yorumlanabilir.

Özellikle 5 ve 6 numaralı bünyelerin SEM görüntülerinden elde edilen düşük poroziteye sahip oldukları izleniminin bu sıcaklıktaki su emme değerlerine bakıldığında doğru olmadığı anlaşılmaktadır. Bu bünyelerde tam olarak sinterlenmenin meydana gelmediği ve su emme değerinin bundan dolayı yüksek olduğu Şekil 6.69'den anlaşılmaktadır.

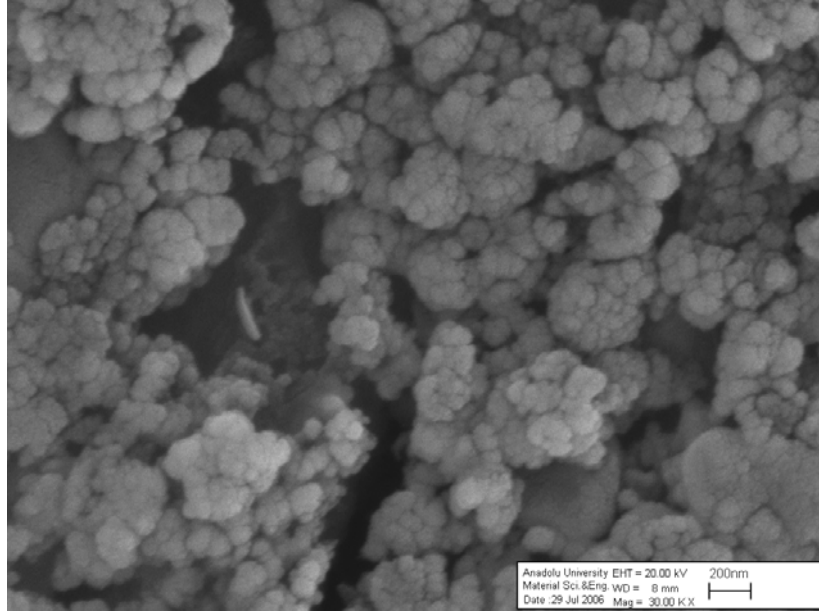


Şekil 6.69. 6 (Ca/P:2,07) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü

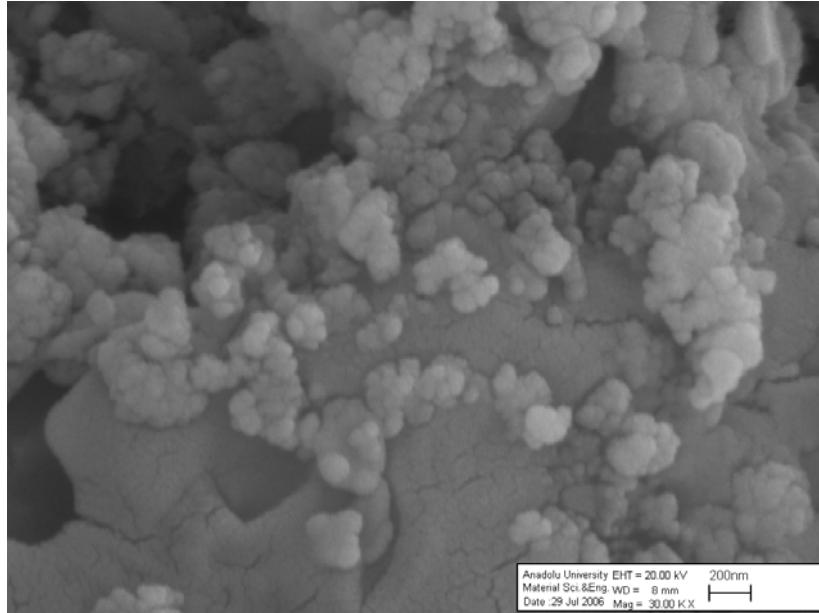
3, 5 ve 6 numaralı bünyelerden yüksek büyütmede (30000x) alınan ikincil elektron görüntülerinde nano boyuttaki β -TCP taneleri görülmektedir (Şekil 6.70-6.72).



Şekil 6.70. 3 (Ca/P:1,50) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü

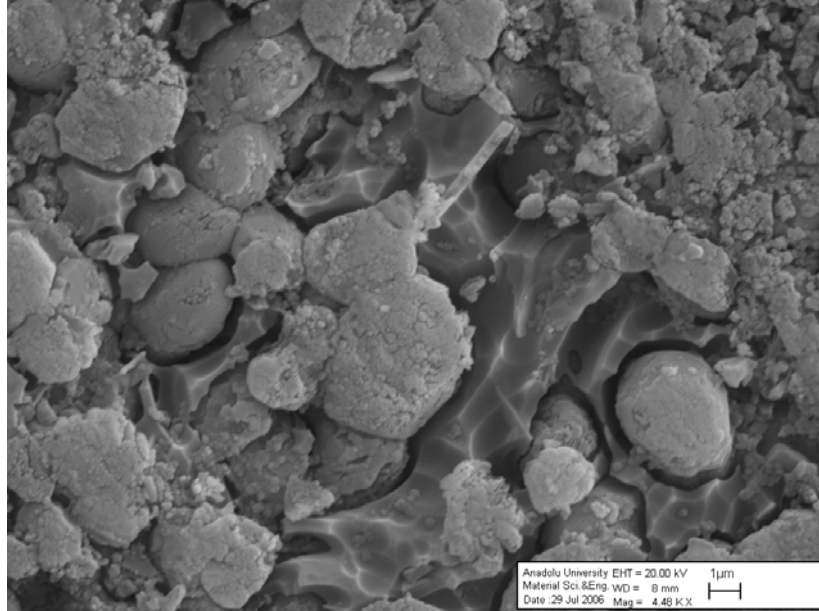


Şekil 6.71. 5 (Ca/P: 1,80) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü

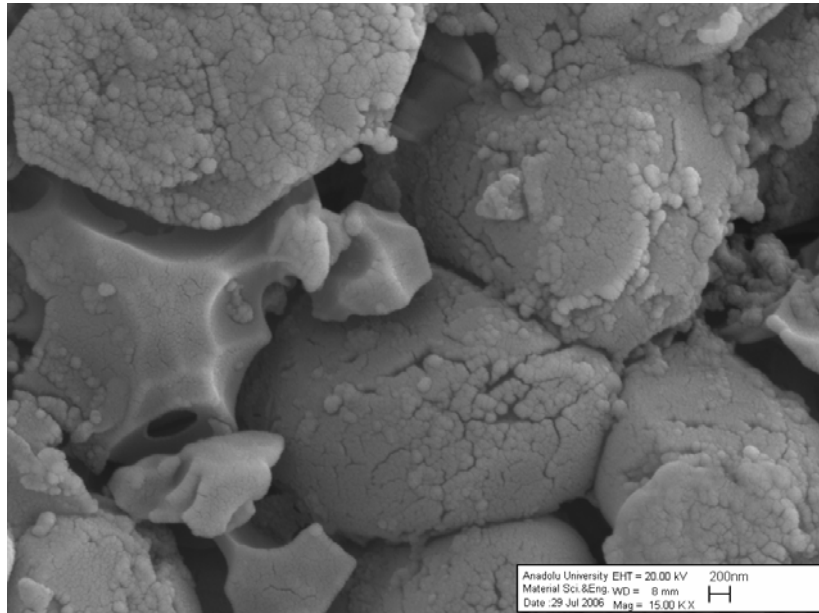


Şekil 6.72. 6 (Ca/P:2.07) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü

Şekil 6.73-6.75’de 4 ve 5 numaralı bünyelerden alınan ikincil elektron görüntüleri verilmiştir. Buradan camsı faz ve camsı faz içerisinde sinterlenen β -TCP taneleri açık bir şekilde görülmektedir.

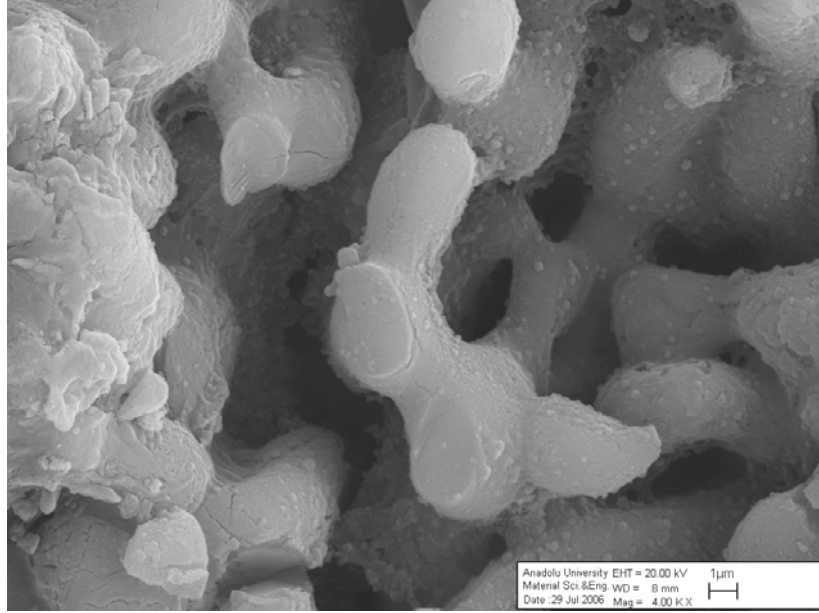


Şekil 6.73. 4 (Ca/P:1,80) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü

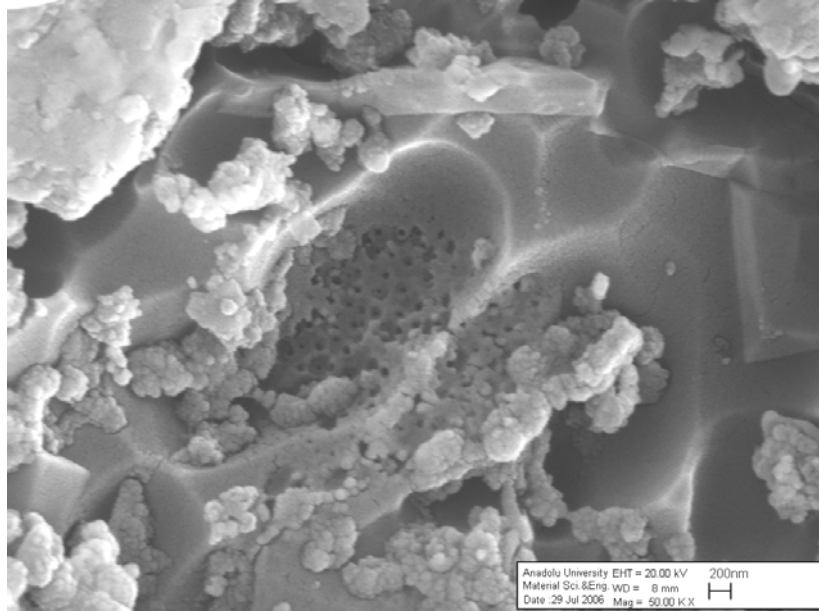


Şekil 6.74. 4 (Ca/P:1,67) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü

Şekil 6.76'de verilen 3 numaralı bünyeden alınan SEM fotoğrafından camsı fazın kaynaması görülmektedir, bu durum yoğunluk ve su emme bölümünde bahsedilen bünyelerin aşırı sinterlendiği düşüncesini doğrulamaktadır.



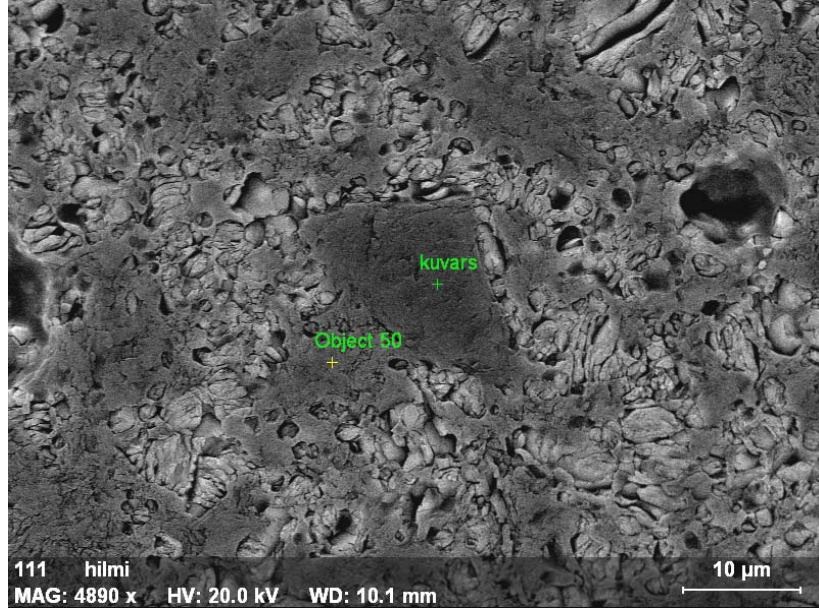
Şekil 6.75. 5 (Ca/P:1,80) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü



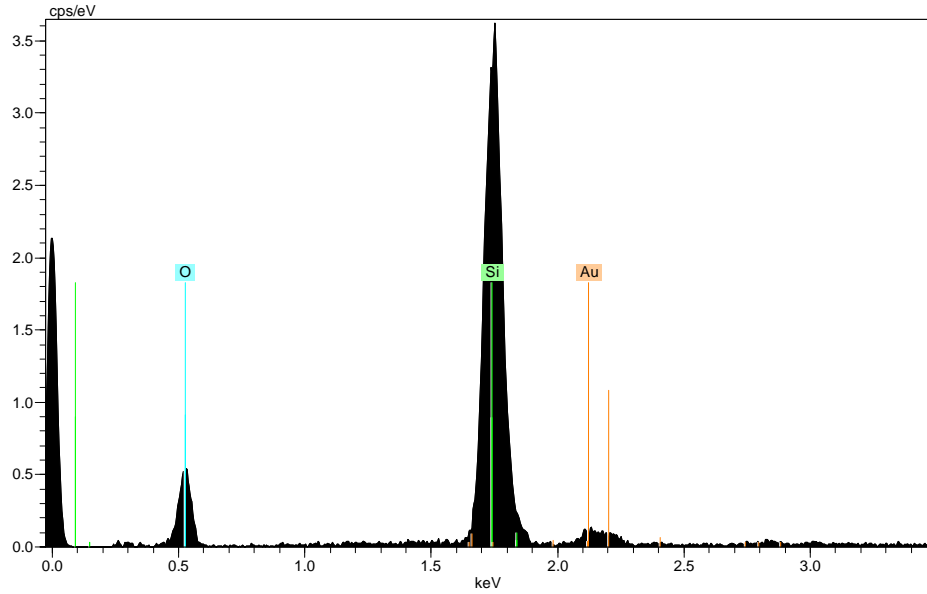
Şekil 6.76. 3 (Ca/P:1,50) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü

Şekil 6.77’da 1 numaralı bünyeden alınan geri yansıyan elektron görüntüsü verilmiştir. Ticari bünyede olduğu gibi yapıda beyaz, açık gri ve koyu gri renk olmak üzere 3 farklı fazın bulunduğu görülmektedir. Koyu gri tanelerin kuvars, açık gri

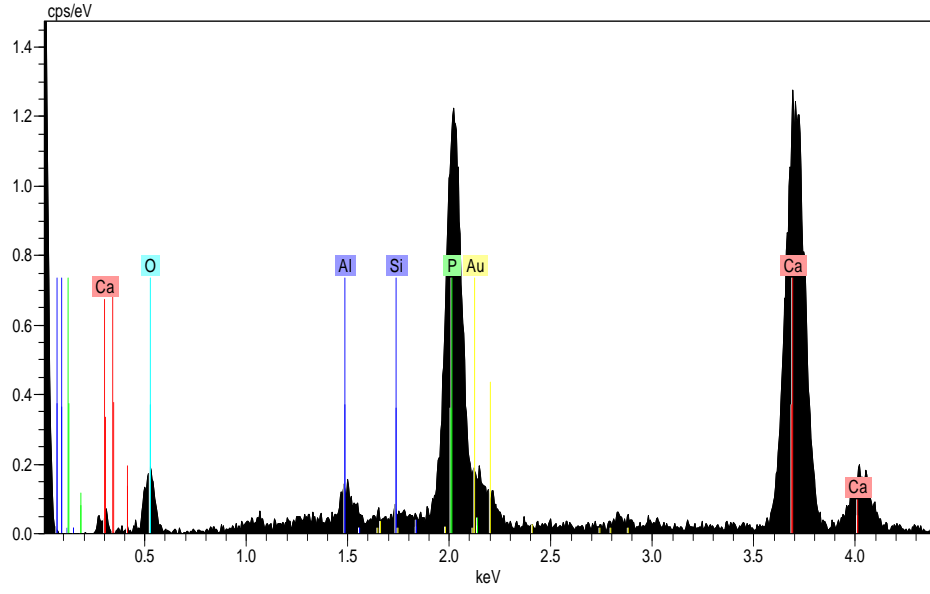
bölgelerin (object 50) anortit ve beyaz bölgelerin β -TCP olduğu yapılan EDX analizi ile tespit edilmiştir (Şekil 6.78-6.80).



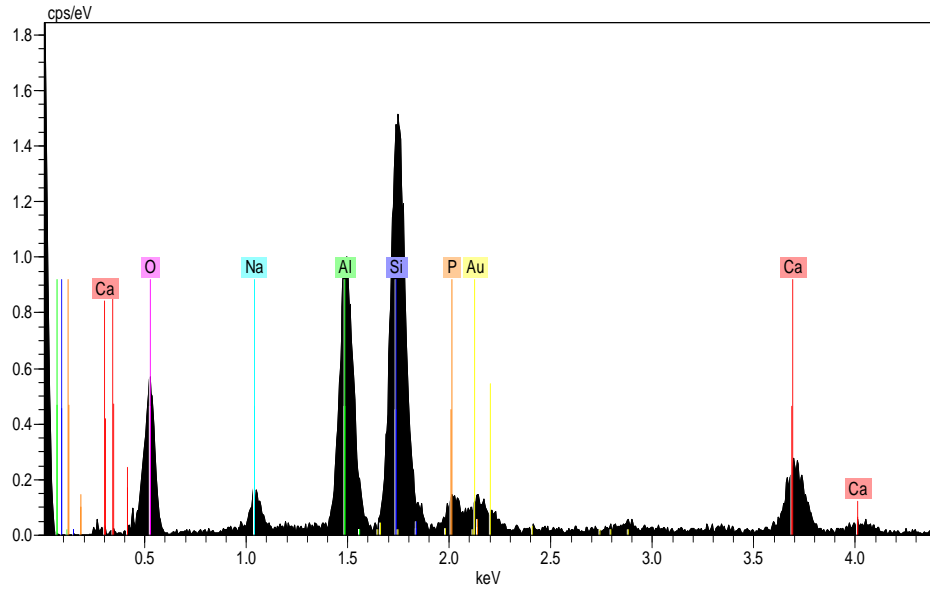
Şekil 6.77. 3 (Ca/P:1,50) numaralı bünyeye ait SEM görüntüsü



Şekil 6.78. Şekil 6.79'daki koyu gri taneden alınan EDX analizi



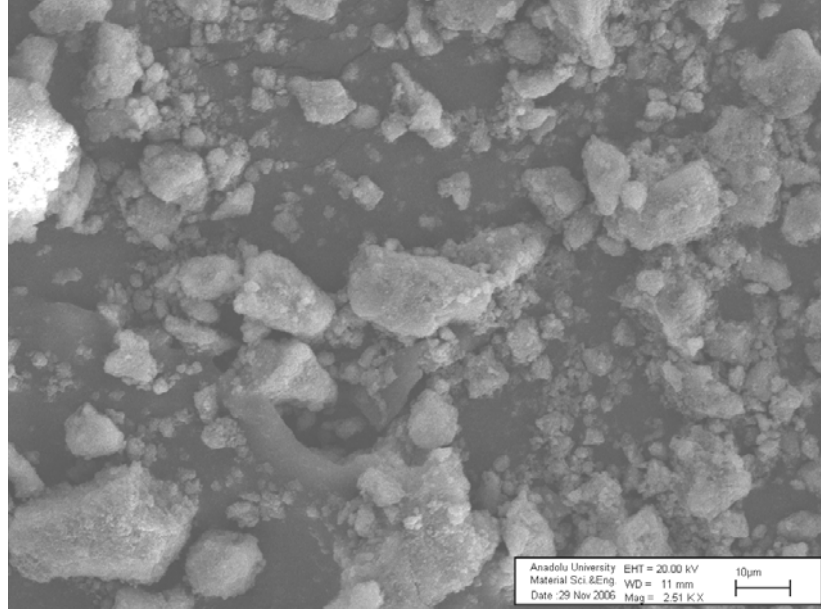
Şekil 6.79. Şekil 6.79'daki beyaz taneden alınan EDX analizi



Şekil 6.80. Şekil 6.79'daki açık gri taneden alınan EDX analizi

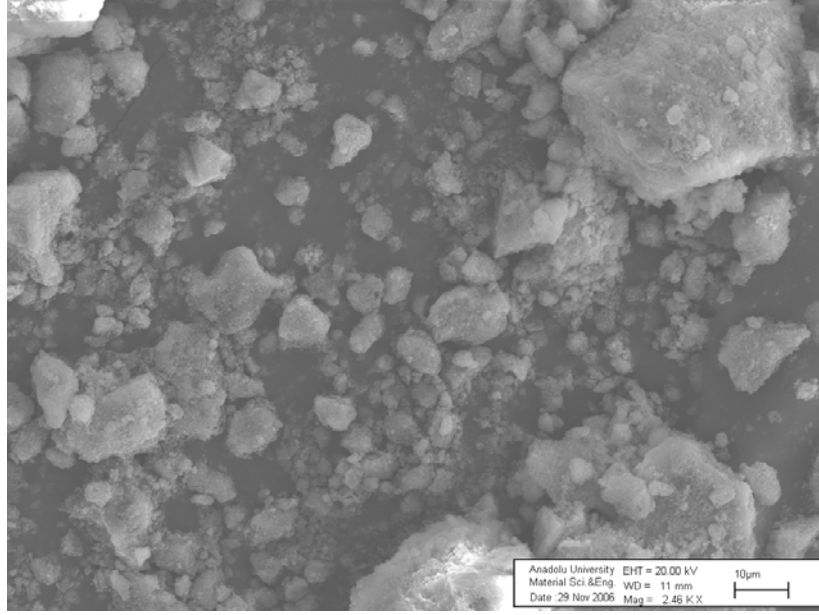
6.10.3. Sentezlenen Başlangıç Tozlarına Ait SEM Görüntüleri

Farklı Ca/P mol oranlarında sentezlenen hidroksiapatit başlangıç tozlarına ait SEM görüntüleri Şekil 6.81 –6.82’de verilmiştir.

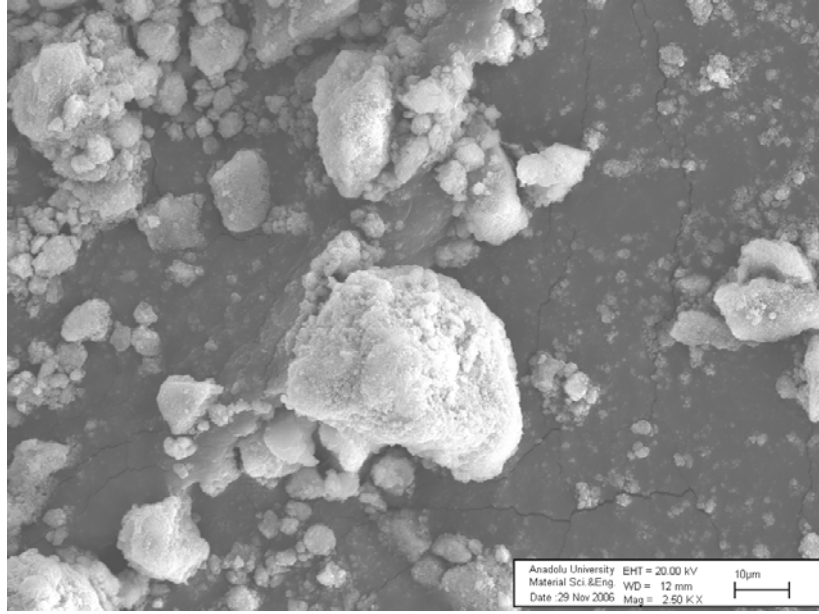


Şekil 6.81. 1 numaralı başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü

1, 3 ve 5 numaralı başlangıç tozlarına ait SEM görüntülerinde birincil partiküller ve bu partiküllerin oluşturduğu aglomereler görülmektedir.



Şekil 6.82. 3 numaralı başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü



Şekil 6.83. 5 numaralı başlangıç tozuna ait SEM görüntüsü

7. GENEL SONUÇLAR

1,50, 1,67 ve 1,80 Ca/P oranına sahip tozlar HA olarak sentezlenirken, 1,40 ve 1,45 oranına sahip tozlarda ilave olarak Brusit, 2,07'de ise Ca(OH)₂ fazı görülmüştür.

Tozların 1200°C'de sinterlenmesi sonucunda, 1,67-2,07'lik tozlardaki HA yapısını korurken, 1,40-1,50 oranına sahip tozlarda HA vitlokite dönüşmüştür.

Tozlara yapılan TG-DTA analizlerinden HA'nın ~800 °C'de vitlokite döndüğü tespit edilmiştir. Bünyelerin TG-DTA analizlerinden kilin ~550 °C'de metakaolene döndüğü, ~ 800 °C'de HA'nın bozunduğu ve ~1000°C'de anortit oluştuğu belirlenmiştir.

Bünyelere yapılan XRD analizlerinden tüm Ca/P oranlarında oluşan fazların anortit, β-TCP ve kuvars olduğu görülmüştür.

Ca/P oranındaki artış ile bünyelerin sinterlenmelerinin zorlaştığı optik dilatometre ve deformasyon analizi sonuçlarından anlaşılmıştır.

Tüm sonuçlar göz önüne alındığında 3 numaralı toz ile hazırlanan bünyelerin en iyi sonucu verdiği tespit edilmiştir.

Sentetik HA kullanımı ile pişme küçülmesi haricinde ticari bünyenin özelliklerine ulaşıldığı, reçetede yapılacak değişiklikler ile bu problemin giderilmesi durumunda kemik külü yerine sentetik HA'nın rahatlıkla kullanılabilceği görülmüştür.

KAYNAKLAR

- [1] Rado, P., Bone China, Ceramic Monographs- Handbook of Ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg, 1981.
- [2] Schuller, K.H., Porcelain, Ceramic Monographs- Handbook of Ceramics, Verlag Schmid GmbH Freiburg.
- [3] Rado, P., A Young Person's Guide to the Invention of Bone China, Interceram., **34**, 633, 1985.
- [4] Franklin, C. E. L. ve Forrester, A. J., The Development of bone China Parts I and II. Trans. Br. Ceram. Soc., **74 (4)**, 141-145, 1975.
- [5] Cooper, J.J., Bone for Bone China. Br. Ceram. Trans., **94 (4)**, 165-168, 1995.
- [6] Kara, A. ve Stevens, R., Characterization of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure- Part I : XRD and SEM of Crystalline Phases, J. Eur. Ceram. Soc., **22 (5)**, 731-736, 2002.
- [7] Suchanek, W. ve Yoshimura, M., Processing and Properties of HA Based Biomaterials for Use as Hard Tissue Replacement Implants, J. Matter. Res., **13 (1)**, 94-116, 1998.
- [8] Hench, L.L., Bioceramics, J. Am. Cer. Soc., **81 (7)**, 1705- 1728, 1998.
- [9] Hench, L.L., ve Wilson, J. An Introduction to Bioceramics, Advanced Series in Ceramics- **1 (1)**, World Scientific Publishing., 1993.
- [10] Corbridge, D.E.C, Phosphorous an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, Studies in Inorganic Chemistry, **10**, Elsevier, 1990.
- [11] Brown P.W., Phase Relationship in the Ternary System CaO-P₂O₅-H₂O at 25°C, J. Am. Cer. Soc. **75 (1)**, 17-22, 1992.
- [12] Tindall, D.L., Ceramics- Industrial Mineral Raw The Costumers View, Industrial Minerals, **137 (35)**, 1979.
- [13] Wild A.L., Modern Techniques in The Bone China Industry. Trans. VII th International Ceram. Congress. London, P. 3, 1961.

- [14] Alsop, S., Development of Unleaded Glazes for Ceramic Tableware, *Br. Ceram. Trans.*, **93** (2), 77-79, 1994.
- [15] Kara, A. ve Stevens, R., Characterization of Biscuit Fired Bone China Body Microstructure- Part II : Transmission Electron Microscopy (TEM) of Glassy Maatrix, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** (5), 731-736, 2002.
- [16] Ghosh, G., ve Samaddar, B.N., A Note on Translucency of Unglazed Bone-China Body, *Transactions of the Indian Ceramic Society*, Vol. 43 (5), 1984.
- [17] Pierre P.D.S. ST., Constitution of Bone China: II, Reactions In Bone China Bodies, *Journal of The American Ceramic Society*, **38** (6), 1955.
- [18] Roberts, G.J., Beech D. G., Some Experiments With Bodies Containing Artificial Phosphates, *The British Ceramic Research Association*, R.P. 360, 1957.
- [19] Prasad, C.S., K.N. Maiti, Thermo- Mechanical Properties of Bone China Bodies, *Interceram*, **47** (4), 1998.
- [20] Webster, A.V., Hampson C.J., ve J.J. Cooper, Bone and Bone China Part 2: Bone Ash, *The British Ceramic Research Association*, R.P. 700, 1979.
- [21] Beech D.G., Roberts W., ve Salt S., The Translucency of Bone China: A Survey, *The British Ceramic Research Association*, R.P. 164, 1952.
- [22] Fanovich, M.A., Porto Lopez, J.M., Influence of Temperature and Additives on the Microstructure and Sintering Behaviour of Hydroxyapatites With Different Ca/P Ratios, *Journal of Material Science Materials in Medicine*, **9**, 53-60, 1998.
- [23] Landi, E., Tampieri, A., Celotti, G. ve Sprio S., Densification Behaviour and Mechanism of Synthetic Hydroxyapatites, *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 2377-2387, 2000.
- [24] Fattah, W.I.A., Darwish S. ve Riad S., Structural, Thermal and Optical Characterization of Bone Chinas With Various Ca/P Ratios, *Ceramica Acta* n. 4-5/98.

- [25] Lazic, S., Zec, S., Miljevic N. ve Milonjic S., The Effect of Temperature on the Properties of Hydroxyapatite Precipitated From Calcium Hydroxide and Phosphoric Acid, *Thermochimica Acta*, **374**, 13-22, 2001.
- [26] Muralithran, G. ve Ramesh S., The Effects of Sintering Temperature on the Properties of Hydroxyapatite, *Ceramics International*, **26**, 221-230, 2000.
- [27] Sladek, R., Firing Techniques to Improve the Quality of Bone China, *Ceramic Industries International*, October 1993.
- [28] Thangamani, N., Chinnakali, K. ve Gnanam, F.D., The Effect of Powder Processing on Densification, Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite, *Ceramics International*, **28**, 355-362, 2002.
- [29] Raynaud S., Champion, E. ve Assolant, D.B., Calcium Phosphate Apatites With Variable Ca/P Atomic Ratio II. Calcination and Sintering, *Biomaterials*, **23**, 1073-1080, 2002.
- [30] Tampieri, A., Celotti, G., Sprio, S. ve Mingazzini C., Characteristic of Synthetic Hydroxyapatite and Attempts to Improve Their Thermal Stability, *Materials Chemistry and Physics*, **64**, 54-61, 2000.
- [31] Capoglu A., Elimination of discolouration in Reformulated Bone China Bodies, *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 3157-3164, 2005.
- [32] Kannan, S., Rocha J.H.G., Ventura J.M.G., Lemos A.F. ve Ferreira J.M.F., Effect of Ca/P Ratio of Precursors on the Formation of Different Calcium Apatitic Ceramics- An X-Ray Diffraction Study, *Scripta Materialia*, **53**, 1259-1262, 2005.