

Potansiyel Renklendirici Hammadde Olarak Limonitin Çeşitli Seramik Sırlarında Değerlendirilmesi

B. Karasu & G. Kaya

Anadolu Üniversitesi, Seramik Mühendisliği Bölümü, Eskişehir

ÖZET: Ülkemiz seramik sektöründe ürün çeşitliliğinin sağlanmasında ve müşteri seçiminde albeni faktörünü daha etkin kılmada vazgeçilmez konumdaki renklendiriciler genellikle yurtdışı kaynaklıdır. Direkt hammaddeden hareketle bir malzemenin renklendirici olarak kullanımı ülkemizde pek yaygın değildir. Yurtiçi hammadde kaynaklarını değerlendirmenin ülkenin ekonomisi açısından önemi yadsınmaz. Bu gerçekten hareketle Eskişehir Mihaliççık yöresinde çıkarılan limonitin ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) gerek ham gerekse çeşitli kalsinasyon sıcaklıklarında pişirilmiş- formları çeşitli seramik sırlarında denenmiş ve yaygın bir biçimde değerlendirilmeyen bu malzemenin renklendirme kapasitesinden sır maliyetini düşürücü etkisiyle birlikte geniş ölçütlere yararlanılabileceği görülmüştür.

ABSTRACT: Colouring agents, which are necessary to supply a wide selection range of products and make the attraction more effective to customers in our country's ceramic sector are generally dependent on technologically well developed foreign countries. Direct use of a raw material as a colouring constituent is quite rare in Turkey. From this reality, limonite ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) mined in Eskişehir Mihaliççık region has been studied as it is and in the calcined form for several ceramic glazes and it was found that colouring capacity of limonite can be efficiently and widely used utilized with the decrease in starting cost.

1. GİRİŞ

Seramik bünye ve sırlarında arzu edilmeyen renklemelere sebep olmalarından dolayı istenmeyen demir bileşenleri bazı uygulamalarda bizzat renklendirici şeklinde kullanılmaktadır. Demirin bileşik şeklinde bulunduğu minerallerin sayısı çok fazladır. Bir çok mineral az yada çok oranda demir içerir. Bu mineraller demirin oksijen, karbon, kükürt ve hidrojen ile yaptığı bileşiklerdir [Manyetit (Fe_3O_4), hematit (Fe_2O_3), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), pirit (kübik- FeS_2) ve markazit (ortorombik- FeS_2) gibi (Karasu ve Aydaşgil, 2000).

Yumuşak, kolay ufalanır bir yapıda olan limonit % 58-59 oranında demir oksit içerir (Mete ve Özçahk, 1998) ve sandan turuncu ve koyu kıvılcı kadar renkleri *varda*. Teorik olarak hidrate demir oksit, mangan di oksit, karbon silisyum di. oksit, alüminyum oksit ve kimyasal bağlı su içerir (Mete ve Özçahk, 1998). En çok çıkarıldığı yer İtalya'dır. Venezüella, Kanada, Brezilya ve Hindistan'da da rezervleri mevcuttur (Mottana ve ark., 1977).

Limonitten elde edilen pigmentin son rengi yanma sırasındaki koşullara ve kullanılan cevherdeki demir oranına bağlıdır. Pigmentteki Fe_2O_3 oranı % 30 ile % 86 arasında değişir. Büyük kısmı silikat olup yanma sırasındaki kayıp % 5-6 arasındadır. Limonitin tüm formlarından kil ve sır renklendirilmesinde faydalanılabilir. Fosfor safsızlığı nedeniyle, çoğunlukla demir çelik sanayinde kullanılmaz (Mete ve Özçahk, 1998).

2. LİMONİTİN FARKLI SİR SİSTEMLERİNDEKİ ETKİLERİ

Gerek ham gerekse 700, 800, 900, 1000, 1050, 1200 ve 1250r "C"lerde kalsine edilmiş limonit duvar karosu saten ve opak sırlarına, yumuşak porselen transparan ve çinko kristal sırlarına ve bazı stoneware sırlarına % 1'den % 5'e varan oranlarda ilâve edilerek sırların nihai renklerini ve genel dokuyu nasıl etkilediği araştırılmıştır.

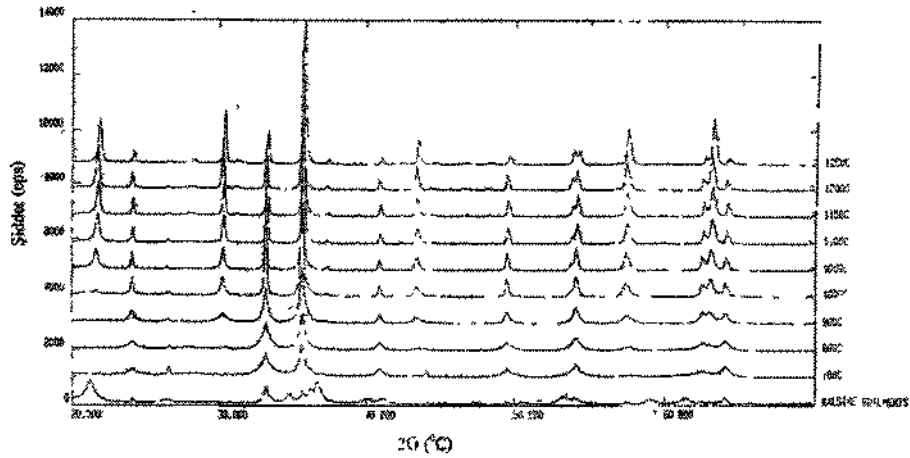
Eskişehir Mihaliççık yöresinden temin edilen limonit öncelikle kurutulup bünyesindeki nem uzaklaştırılmış daha sonra da alümina bilyeli değirmenlerde öğütülüp tane boyutu 63 mikronun altına indirilmiştir. Bu haliyle sır bileşimlerinde denenmesinin yanı sıra farklı sıcaklıklarda kalsine edilip standart boya hazırlama prosedüründen geçirilerek 63 mikrondan daha küçük tane boyutuna sahip renklendirici boyalar şeklinde de denenmiştir.

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında pişirime tabi tutulan limonit tozlarından alınan XRD grafikleri ham haldeyken neredeyse amorf bir davranış sergileyen limonitin farklı sıcaklıklarda kalsinasyondan sonra sadece Fe_2O_3 fazının oluştuğu ve bu fazın konsantrasyonunun da artan kalsinasyon sıcaklığıyla yükseldiği ortaya çıkmıştır (Şekil 1). Ayrıca görsel olarak yapılan incelemeler kalsinasyon öncesi başlangıç kına yeşili renginin oluşan Fe_2O_3 konsantrasyonuyla bağlantılı olarak açık sarıdan (düşük sıcaklıklarda) koyu kahveye (yüksek sıcaklıklarda) doğru değiştiğini ortaya çıkarmıştır.

2.1 Yumuşak porselen transparan ve çinko kristal sırlarında limonit

Limonitin tipik bir transparan sırdaki renklenme etkisini belirlemek için bu sıra % 1-5 oranında kalsine limonit ilâveleri yapılmıştır (Karasu ve ark., 2000). Limonitli sırlar Güral Porselen A.Ş.'den

temin edilen 60x60x15 mm boyutunda, 1000 °C'de 1 saat pişirime tabi tutulmuş yumuşak porselen bisküvi plakaların üzerine ragle ile çekilmek sureti ile uygulandıktan sonra 1280 °C'de 1 saat pişirilmiş, artan limonit oranıyla nihai sırda kahverengi tonları elde edilmiştir (Şekil 2). Rengin koyuluğu artan kalsinasyon sıcaklığıyla daha belirgin bir hâl almaktadır. Çinko esaslı kristal sırma limonit esaslı pigment ilâve edildikten sonra yine Güral Porselen A.Ş.'nin yumuşak porselen bisküvi plakaları üzerine uygulamalar gerçekleştirilmiş ve sırlı bünyeler 1280 °C'de 3 saat pişirime olgunlaştırılmışlardır. Kristal efekti elde etmek için yavaş soğutmanın yanı sıra kristallerin geliştiği sıcaklıklarda belli süreler beklenmesi gerekmektedir. Bu grupla yapılan çalışmalarda (Karasu ve ark., 2000) sır olgunlaşma kademesini takiben 1180 °C ve 1080 °C sıcaklıklarda 5'er saatlik bekleme yapılmıştır. Her iki kristal büyüme sıcaklığı ayrı ayrı denenmiştir. 1180 °C'deki kristalleşme işlemi makro boyutta plakamsı kristaller üretirken 1080 °C'deki işlem küresel kristal efekti sağlamaktadır (Şekil 3, 4, 5 ve 6). Porselen sırlarında limonitin akışkanlaştırıcı olarak davranıp sır olgunlaşmasını etkilemediği kristalleşme prosesi sonrasında camsı fazda kaldığı yapılan SEM ve EDX çalışmaları sonucu kesinlik kazanmıştır. Kristalin sırlarda temel çinko kristalleri villemit (Zn_2SiO_4) ve gahnit ($ZnAl_2O_4$) oluşumları söz konusudur (Karasu ve ark., 1999, Karasu ve ark., 2000, Karasu ve ark., 2000, Karasu ve ark., 2001, Karasu., 2001).



Şekil 1. Kalsine edilmemiş ve 700-1250 °C sıcaklıklarda kalsinasyona tabi tutulmuş limonitin x-ışınları paternleri. Bütün kristal pikleri Fe_2O_3 'e aittir

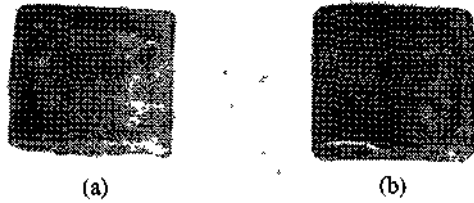
Kristalin sırdaki renklenme etkisinin % 1 seviyelerindeki limonitin kullanımıyla sağlanması yüzünden bu seri sirlara % 1'den fazla limonit ilâvesi yapılmamıştır.



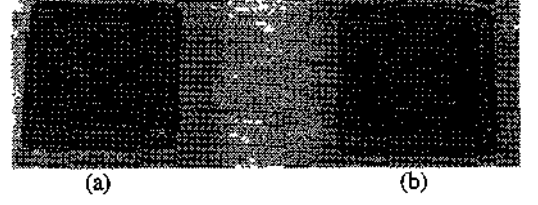
Şekil 2. 1000 °C'de kalsine edilen limonitin porselen" transparan sırina % 2 (a) ve 4 (b) oranında ilâvesinin nihai sırda sağladığı renk değişimi



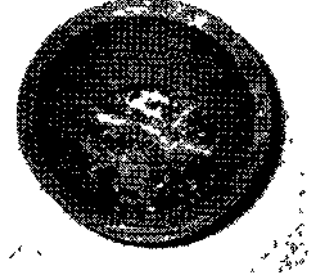
Şekil 3. 1000 °C'de kalsine edilen limonitin % 1 oranında yumuşak porselen çinko kristal sırma ilâvesinin ve 1180 °C'de kristal büyütme işleminin sağladığı yüzey dokusu. Demir oksitin bu sırda çekici bir mavi tonu sağladığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 1150 °C'de kalsine edilen limonitin % 1 oranında yumuşak porselen çinko kristal sırina ilâvesi ve sırasıyla 1180 (a) ve 1080 (b) °C'de kristalleşme sonucu elde edilen nihai görünüm.



Şekil 5. 1100 °C'de kalsine edilmiş limonitin (a) ve ham limonitin (b) yumuşak porselen çinko kristalin sırina 1180 °C'de kristalleştirme sonrası sağladığı görünüm.



Şekil 6. % 1 demir oksit eşdeğerinde ham limonit ilaveli kristalin sırin 1180 °C'de kristalleştirme sonucu yumuşak porselen form üzerinde sağladığı kristal gelişimi.

2.2 Duvar karosu opak ve saten sirlarında limonit

700-1250 °C sıcaklıklarda kalsine edilen limonit % 1 den % 5'e kadar duvar karosu saten ve opak sirlarina ilâve edilerek geleneksel duvar karosu bünyelerine (147x147mm ve 150x150mm) çekme metoduyla uygulanmış ve sirlı ürünlerin pişirimleri endüstriyel roller fırınlarında 1075 °C sıcaklığında ve 37 dakikada gerçekleştirilmiştir (Karasu ve ark., 2000, Karasu ve ark., 2001, Karasu ve Tosuner, 2001, Karasu ve Bahsi, 2001).

Duvar karosu saten ve opak sirlan üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında saten sirlarina 700-1050 °C arasında kalsine edilmiş limonit ilâvesi sar rengini kremden (% 1 limonit ilâvesi) koyu sarıya (% 5 limonit ilâvesi) doğru değiştirirken (Şekil 7) opak sirlarda sütlü kahveden (% 1 limonit ilâvesi) koyu kahveye (% 5 limonit ilâvesi) doğru bir geçiş gözlenmektedir (Şekil 8).

B. Karasu, G. Kaya

Saten sırlarında bütün kalsinasyon ürünlerinin % 1-3 ilâvelerinde herhangi bir sır hatasına neden olmaksızın kullanılabilmesinin görülmesinin yanı sıra sadece 1000-1100 °C'lerde kalsine edilmiş limonitin % 4'ün üzerindeki ilâvelerinin yüzeyde iğne başı ve ondülasyon hatalarına sebep olduğu ortaya çıkmıştır. Opak sırlarda ise bütün kalsinasyon ürünleri % 1-5 oranlarında rahatlıkla sıra ilâve edilebilmektedirler.

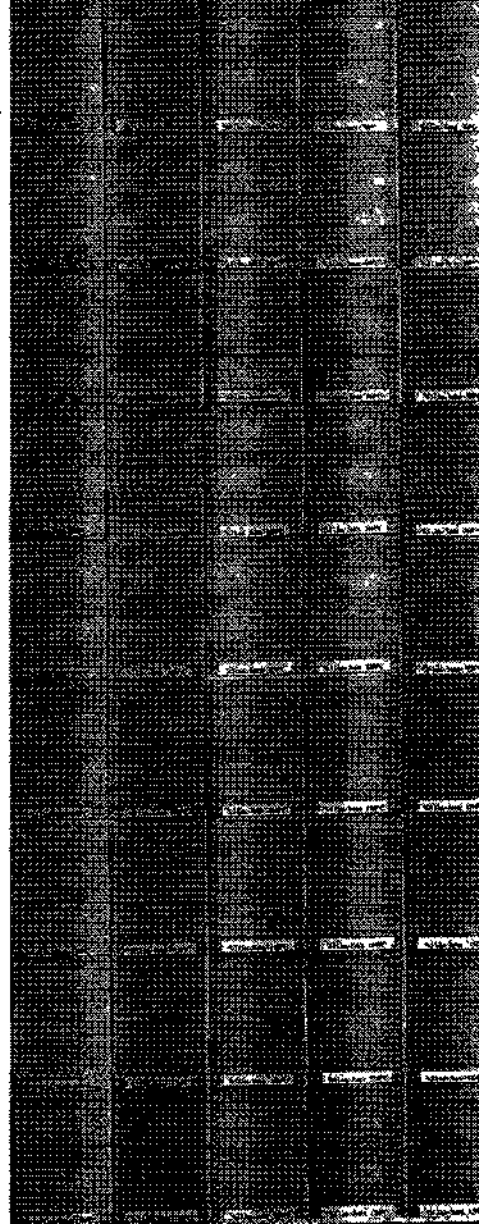
1100 °C'den başlamak üzere daha yüksek kalsinasyon sıcaklıkları limonitin verdiği renkte belirgin bir değişime yol açmaktadır. Saten sırlarında yukarıda belirtilen renklerde koyu tonlara doğru bir geçiş gözlenirken (Şekil 7) opak sırlarda renk artık kahverengi değil metalik gri tonlarında kendini göstermektedir (Şekil 8).

Ayrıca 1000 °C ve üzeri sıcaklıklardaki kalsinasyon ürünlerinde düşük sıcaklık kalsine ürünlerini farklı bir biçimde kalsinasyon sıcaklığındaki artışa paralel olarak yüzeyde belirgin bir fûme dokusu ortaya çıkmaktadır (Şekil 7 ve 8).

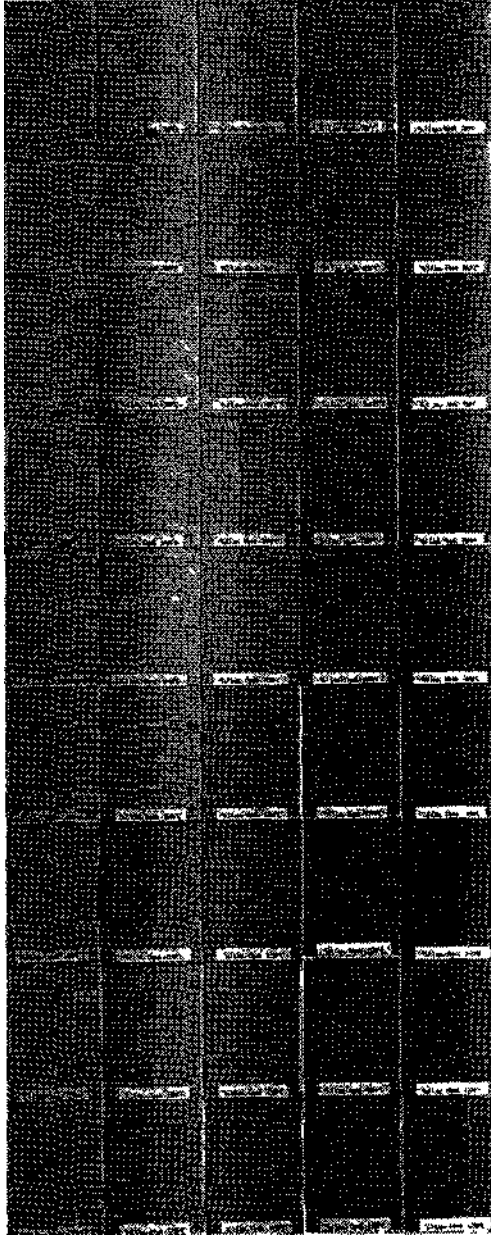
2.3 Stoneware sırlarında limonit

Ticari bir transparan stoneware sıraına % 1, 2, 3, 4 ve 5 konsantrasyonlarında limonit ilâveleri yapılmıştır (Karasu Ve ark., 2001, Karasu ve Aydaşgil, 2000). Bunun için alümina bilyeli değirmenlere uygun miktarda limonit eklenerek 1 saatlik öğütme ile sıranın boyaya doyması sağlanmıştır. Ayrıca Kütahya Güral Porselen A.Ş.'den alman sarı, yeşil, mavi ve pembe renkteki stoneware sırlarına % 3 ham limonit eklenerek değirmenlerde bir saat öğütme sonrası renkli sırların limonite doyması sağlanmıştır. Sırlama 900 °C'de bisküvi pişirime tabi tutulan Acem çay tabağı bisküvilerine daldırma yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Sırlı tabaklar ortam sıcaklığında kurutulduktan sonra 1160 °C'de sır pişirimi gerçekleştirilmiştir.

Stoneware sırlarında artan ham limonit ilâvesi ile başlangıç krem renginin nasıl değiştiği Şekil 9'da görülmektedir.



Şekil 7. 700-1250 °C'lerde kalsine edilen limonitin duvar karosu saten sırlarına % 1-5 oranlarında ilâve edilmesi sonucu meydana gelen renk değişimi.



Şekil 8. 700-1250 °C'lerde kalsine edilen limonitin duvar karosu opak sırlarına % 1-5 oranlarında ilâve edilmesi sonucu meydana gelen renk değişimi.

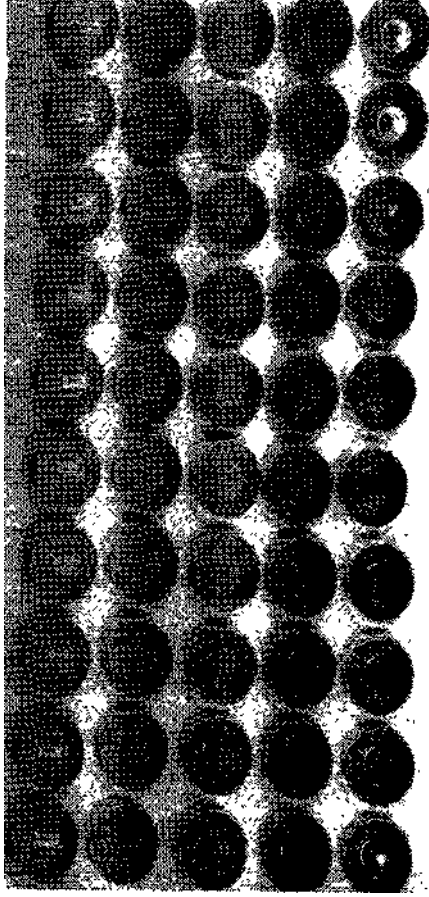
Ham limonit ve 700'den 1050 °C'ye kadar çalışılan kalsinasyon sıcaklıklarında ısıl işleme tabi tutulmuş limonit ilaveli sırlarla sarının değişik tonlarında Tenkler elde edilirken, 1050'den 1250 °C'lik ısıl işlem serisi limonit ilaveli sırlarla da kahverengi tonlarına geçiş gözlemlenmiştir. Limonitin konsantrasyonu arttıkça (% 1'den-% 5'e kadar) ve pigmentin kalsinasyon sıcaklığı yükseldikçe numunelerin renklerinde bir koyulaşma olduğu ortaya çıkmıştır (Şekil 10).



Şekil 9. Ham limonitin % 1, 2, 3, 4 ve 5 oranlarında ilâvesiyle hazırlanan krem renkli transparan sırlı stoneware Acem çay tabaklarında renk değişimi.

Transparan stoneware sırlarında renklendiricilik etkisi açık bir biçimde görülen limonitin yine ticari olarak üretilen çeşitli renklerdeki sırlara ilavesinin ne tür bir sonuç vereceğini belirlemek amacıyla sarı, mavi, yeşil ve pembe renkteki stoneware sırlarına % 3 konsantrasyonunda ham limonit eklenmiş ve böylesi bir değişikliğin başlangıç sırlarının rengini koyulaştırdığı, farklı tonlarda sarı, yeşil, mavi ve pembe renkl ürünler elde edildiği bulunmuştur (Şekil 11 ve 12).

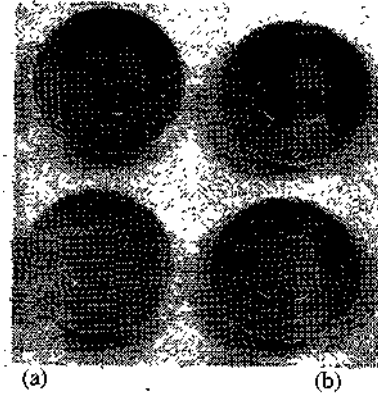
Görsel olarak yapılan incelemelerin yanı sıra Minolta kromometre ile elde edilen sonuçlara göre sırdaki limonit konsantrasyonu ve kalsinasyon sıcaklığının nihai sıranın renk parametreleri (L, a, b değerleri) üzerindeki etkisi Şekil 13'de şematik olarak gösterilmiştir. L, beyazlığın göstergesi olup daha düşük değerlere inildiğinde rengin siyaha doğru değiştiğini simgeler, -a kırmızı -a yeşil, +b sarı ve -b de mavi rengin göstergesidir. Ham limonitin miktarı arttıkça L değerleri azalmakta, a ve b değerleri artmaktadır. 700 ve 800 °C'lerde kalsine edilmiş limonitin konsantrasyonu arttıkça L değeri azalmakta, a değeri artmakta, b değeri ise % 4 konsantrasyon miktarına kadar artmakta % 5 konsantrasyonunda azalmaktadır.



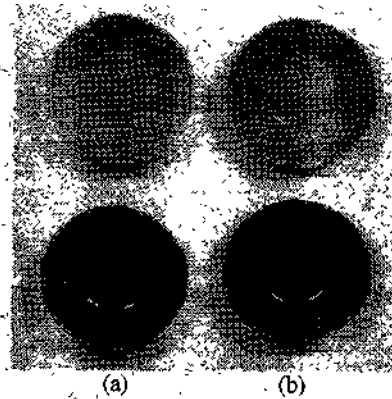
Şekil 10. Ham limonit ve sırasıyla 700, 800, 900, 1000, 1050, 1100, 1150, 1200 ve 1250 °C'de kalsine edilmiş limonitin % 1, 2, 3, 4 ve 5 konsantrasyonlarında ilaveleriyle hazırlanan transparan sırlı Acem çay tabaklarının görünümü.

900, 1000 ve 1050 °C'terde kalsine edilmiş limonitin artan ilâveleri sonucu L değeri azalmakta, a değeri artmakta, b değeri ise % 3 konsantrasyonuna kadar artmakta % 4 ve % 5 konsantrasyonunda ise azalmaktadır. 1100, 1150, 1200 ve 1250 °C'lerde kalsine edilmiş limonitin konsantrasyonu arttıkça L değeri azalmakta, a değeri % 4 oranına kadar artmakta, % 5 konsantrasyonunda azalmaktadır, b değeri ise % 3 ilâvesine kadar artmakta, % 4 ve % 5 oranlarında azalmaktadır. Sarı renkli sıra ham limonit ilavesi ilâve nihai ürünün L değeri limonitsiz sarı renkli sırlı L değerine göre azalmakta, a değeri negatif

ten pozitif geçmekte, b değeri ise azalmaktadır. Yeşil renkli sırlı ham limonit içermesi durumunda L, a, b değerleri orijinal sırlı L, a, b değerlerine göre azalmaktadır. Mavi renkli sırda L değeri limonitsiz mavi sıra göre azalmakta, a değeri pozitiften negatife geçmekte, b değeri ise azalmaktadır. Son olarak pembe renkteki limonit ilavesinin getirdiği değişikliğe bakacak olursak limonitsiz başlangıç sırma göre L ve a değerleri azalmakta, b değeri ise artmaktadır.



Şekil 11.-Sarı ve yeşil renkli sır uygulanmış stoneware çay tabaklarının (a) ve bunlara % 3 konsantrasyonunda ham limonit eklenerek hazırlanan sır uygulanmış çay tabaklarının (b) görünümü.-



Şekil 12. Mavi ve pembe renkli sır aplike edilmiş çay tabaklarının (a) ve bunlara % 3 konsantrasyonunda ham limonit eklenerek hazırlanan sır uygulanmış çay tabaklarının (b) görünümü.

Sjir	L	a	b
Ham Limonitli	↓	↑	↑
700, 800 °C'de Kalsine Limonitli	↓	↑	4-5 ↑ i
900,1000,1050 °C'de Kalsine Limonitli	↓	↑	j 3-4.5J
1100,1150, 1200,1250 °C'de Kalsine Limonitli	↓	↑ 4-5 ↓	↑ 3-4,5 ↓
San Renkli	↓	(-) → (+)	↓
Yeşil Renkli	↓	↓	↓
Mavi Renkli	↓	(+) → (-)	↓
Pembe Renkli	↓	↓	↑

Şekil 13. Transparan stonware sırlarına artan oranlarda (% 1-5) ilâve edilen ham, kalsine limonitin ve renkli sırlara % 3 oranında katılan ham limonitin L, a, b değerleri üzerindeki etkisi.

3. GENEL SONUÇLAR

- Limonitin artan kalsinasyon sıcaklıkları renklenmeyi sağlayan Fe_2O_3 konsantrasyonunu da arttırmaktadır.
- Farklı sıcaklıklarda kalsine edilen limonit yumuşak porselen transparan sıra kalsinasyon sıcaklıklarındaki artışa paralel olarak koyu kahve tonları vermektedir.
- Gerek ham, gerekse kalsine edilmiş limonit kristalin sırlarda aynı etkiyi göstermektedir. Limonitten gelen Fe_2O_3 kristalin sırlarda çekici buz mavisi efekti oluşturmaktadır. Kristal gelişimi ve çekici buz mavisi renk eldesi için % 1 oranında kalsine ve eş değer ölçüde ham limonit kristalin sır bileşimlerinde aynı ölçüde kullanılabilir. Gerek ham, gerekse çeşitli sıcaklıklarda kalsine edilmiş halde yumuşak porselen sırlarında değerlendirilebilirle kapasitesine sahiptir.

- Limonit kullanılan miktara bağlı olarak davar karosu saten sırlarında krem renginden koyu sarıya, opak sırlarda ise sütlü kahveden koyu kahve ve metalik gri tonlarına doğru bir renk yelpazesi vermektedir.
- Opak sırlarda % 1-5 oranında rahatlıkla kullanılabilen limonit saten sırlarında sadece % 4-5 oranlarında ve 1000-1100 °C kalsinasyon serilerinde sır yüzeyinde iğne başı ve ondülasyon hatalarına sebep olmaktadır.
- Kalsinasyon sıcaklığının alt sınırının 700°C'lere kadar çekiliyor olması boya maliyetim de büyük oranda düşürmektedir.
- Transparan stonware sırdaki limonitin konsantrasyonu ve pigmentin kalsinasyon sıcaklığı yükseldikçe nihai sırn renklerinde bir koyulaşma ortaya çıkmaktadır.
- Sarı, mavi, yeşil ve pembe renkteki stonware sırlarına % 3 konsantrasyonunda,ham limonit ilavesi başlangıç sırlarının rengini koyulaştırmakta,

B. Karasu, G. Kaya

farklı tonlarda sarı, yeşil, mavi ve pembe renkli ürünler elde edilmektedir.

• Ham ve değişik sıcaklıklarda kalsine edilmiş limonit, endüstriyel üretim şartlarında, transparan ve renkli stoneware sırlarında her hangi bir probleme yol açmaksızın kullanılabilir.

KAYNAKLAR

Karasu, B. ve Aydaşgil, A., 2000, *Limonitin Bazı Stoneware Sırlarında Renklendirici Olarak Değerlendirilmesi*, Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Türk Seramik Derneği, Sayı 11, Sayfa 26-28.

Mete, Z. ve Özçalık, G., 1998, *Seramikte Kulandan Doğal Demir Renklendiricileri*, Seramik Sırlan Semineri, 26-27 Mart, Bildiriler Kitapçığı, Türk Seramik Derneği.

Mottana, A., Crespi, R. and Liborio, G., 1977, *Simon and Schuster's Guide to Rocks and Minerals*, A Fireside Book published by Simon and Schuster Inc, p.88

Karasu B., Çakı M. ve Kılıç A., 2000, *Limonitin Yumuşak Porselen Transparan ve Çinko Kristal Sırlarında Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu, Denizli, 26-28 Nisan, Sayfa 459-464.

Karasu, B., Turan, S. and Çakı, M., 1999, *Scanning Electron Microscopy Studies on the Crystallisation Effects of Zinc in the Soft Porcelain Glazes*, 14* National Congress on Electron Microscopy with International Participation, Bursa, 1-4 September.

Karasu B., Turan, S. and Çakı, M., 2000, *The Effect of Heat Treatment on the Crystal Development of Zinc in the Soft Porcelain Glazes*, 10th Metallurgy and Material Congress, İstanbul, 24-28 May, Sayfa 1457-1464.

Karasu B., Çakı M. and Yeşilbaş Y. G., 2000, *Alhit Triyaj Atığının Yumuşak Porselen Kristal Sırlarında Değerlendirilmesi*, 10. Metalürji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 24-28 Mayıs, Sayfa 1465-1472.

Karasu, B., Çakı, M. and Yeşilbaş, Y. G., 2001, *The Effects of Albite Wastes in Some Soft Porcelain Zinc Crystal Glazes on Glaze Properties and*

Microstructure, The Journal of European Ceramic Society, Vol. 21/8, pp. 1131-1138.

Karasu, B., 2001, *Çeşitli Renklendirici Oksitlerin Yumuşak Porselen Çinko Kristal Sırlarında Makroyapı Harmonisi*, Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Türk Seramik Derneği, Sayı 14, Sayfa 33-35.

Karasu B., Çakı M. ve Tosuner L., 2000, *Limonitin Duvar Karosu Saten ve Opak Sırlarında Renklendirici Olarak Kullanımı*, 8. Denizli Malzeme Sempozyumu, 26-28 Nisan, Denizli, Sayfa 465-470.

Karasu, B., Çakı, M. and Tosuner, L., September 2001, *The Characterization of Some Limonite Containing Opaque and Satin Wall Tile Glazes*, The American Ceramic Society, Ceramic Bulletin, (basımda).

Karasu, B. and Tosuner, L., 2001, *The Microstructural Studies in Some Limonite Containing Opaque and Satin Wall Tile Glazes*, Journal of European Ceramic Society (incelemede).

Karasu, B. ve Bahsi, Z. B., 2001, *Bazı Atık Malzemelerin ve Alternatif Hammaddelerin Seramik Sektöründe Değerlendirilmesi*, Seramik Sanat, Bilim ve Teknoloji Dergisi, Türk Seramik Derneği, Sayı 15, sayfa 28-31.

Karasu, B., Aydaşgil, A. and Kaya, G., 2001, *Utilisation of Limonite as A Coloring Agent in Some Stoneware Glazes and Its Effect on Microstructure*, The American Ceramic Society, Ceramic Bulletin (incelemede).