

Mardin-Mazıdağı Fosfatının Karakterizasyonu¹

Pınar Biçici Çetinkaya²

İskender Işık³

Özet

Ülkemizin gereksinme duyduğu hammadde kaynakları içinde, yüksek fırınların ana girdisi olan demir cevherleri ile tarım alanındaki kullanımı dolayısı ile açığı her yıl dış alımla kapatılan fosfat yatakları önemli bir yer tutmaktadır. Bu fosfat cevherlerinin olduğu yerlerden birisi de Mardin iline bağlı Mazıdağı ilçesidir. Mardin’de Mazıdağı’nda zengin fosfat yatakları bulunmaktadır. Fosfat kayası, yeteri kadar (bir veya birden fazla) fosfat minerali içeren ve sadece fosfor veya fosforlu bileşenlerin kaynağı olarak ekonomik değere sahip olan bir kayaç çeşididir.

Bu çalışmada Mardin Mazıdağı’ndan temin edilen fosfatın karakterizasyonu yapılarak kimyasal özellikleri incelenmiştir. Mazıdağı yöresi fosfatının XRD, XRF, TG/DTA, Optik Dilatometre, FT-IR, SEM ve tane boyut dağılımı analizleri gerçekleştirilmiştir.

1. GİRİŞ

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

- 1 Bu çalışma birinci yazarın doktora tezinden üretilmiştir. Tez başlığı, ‘Mazıdağı Fosfatının Karakterizasyonu ve Kemik Porselen Üretiminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması’, (YÖK Tez merkezi Arşiv No: 2019/539499), Tez Danışmanı; Prof. Dr. İskender IŞIK
- 2 (Dr. Öğr. Üye.), İnönü Üniversitesi, Güzel San. ve Tas. Fak., Seramik Böl., Malatya, Türkiye, ORCID ID: 0000-0002-5989-5481
- 3 (Prof. Dr.), Dumlupınar Üniversitesi, Mühendislik Fak., Metalurji ve Malzeme Müh. Böl., Kütahya Türkiye, ORCID ID: 0000-0002-9523-2837

Jeolojik olarak doğada bulunan apatit, yeryüzünde en bol bulunan fosfat mineralidir. OH-, F- ve Cl-, apatitin kanal bölgelerinde çeşitli yüzdelerde bulunabilir (Wopenka, vd.2005). Florapatit, hidroksiapatit ve klorapatit mineralleri gibi doğal fosfat mineralleri apatit yapısında bulunur. Son zamanlarda apatit üzerinde önemli çalışmalar yapılmış olup, gelecekte apatit yapılarının geniş bir kullanım alanı bulacağı düşünülmektedir (Jones2013).

Türkiye’de üretilen ve ithal edilen fosfatın tamamına yakın kısmı gübre sanayinde tüketilmektedir. Fosfatın yerine ikame olacak herhangi bir madde bulunamadığından, özellikle sulanabilir tarım arazimizin artmasına paralel olarak (özelikle GAP Bölgesinde) fosfat tüketiminin önümüzdeki yıllarda da artacağı söylenebilir. Deterjan, ilaç ve kimya sanayilerinde de çok az miktarda fosfat kullanılmaktadır. Türkiye’de fosfat kayası ithalatının tamamına yakın kısmı yurtiçi gübre sektörü tarafından tüketilmektedir. Türkiye’de toplam gübre üretiminin ana girdisi bir madencilik ürünü olan fosfat kayasıdır. Ancak, yerli fosfat üretim maliyetlerinin ithal maliyetlerinin oldukça üzerinde olması nedeniyle yurtiçi madenciliğin gübre sanayine katkısı sınırlı düzeyde kalmaktadır. Buna karşılık, yerli üretimin rekabet gücünün artırılması için uygun tedbirlerin alınması durumunda, söz konusu katkının önemli düzeylere yükseltilebilmesi mümkün görünmektedir.

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

Bu çalışmada kullanılacak olan apatit Mardin Mazı Dağı’ndan temin edilmiştir. Çalışmada hidroksiapatitin XRF, XRD, DTA, TG, tane boyut dağılımı gibi analizlerinin yorumlarına yer verilerek malzeme karakterize edilmiştir. Büyük ebatla olanlarda kuruma sırasında çatlama, pişirim sonucunda da deformasyon gözlenmiştir. Üretilen ürünlerin sırlı etkisini gözlemlemek amacıyla ticari porselen sırları ile sırlanmış ve olumlu etkiler gözlenmiştir. Bu çalışmanın amacı Mazıdağı fosfat yataklarından alınan hammaddeyi karakterize etmek ve bu fosfatların kemik porselen üretiminde kullanılıp kullanılamayacağını araştırmaktır.

1.1. Türkiye’de Fosfat Kullanımı

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

Türkiye’de üretilen ve ithal edilen fosfatın tamamına yakın kısmı gübre sanayinde tüketilmektedir. Fosfatın yerine ikame olacak herhangi bir madde bulunamadığından, özellikle sulanabilir tarım arazimizin artmasına paralel olarak (özellikle GAP Bölgesinde) fosfat tüketiminin önümüzdeki yıllarda da artacağı söylenebilir. Deterjan, ilaç ve kimya sanayilerinde de çok az miktarda fosfat kullanılmaktadır. Türkiye’de fosfat kayası ithalatının tamamına yakın kısmı yurtiçi gübre sektörü tarafından tüketilmektedir. Türkiye’de toplam gübre üretiminin ana girdisi bir madencilik ürünü olan fosfat kayasıdır. Ancak, yerli fosfat üretim maliyetlerinin ithal maliyetlerinin oldukça üzerinde olması nedeniyle yurtiçi madenciliğin gübre sanayine katkısı sınırlı düzeyde kalmaktadır. Buna karşılık, yerli üretimin rekabet gücünün artırılması için uygun tedbirlerin alınması durumunda, söz konusu katkının önemli düzeylere yükseltilebilmesi mümkün görünmektedir.

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

1.2. Mazıdağı Fosfat Yatakları

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

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

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve SONUÇLAR

Bu çalışmada öncelikli olarak Mardin Mazıdağı’ndan elde edilen fosfat XRF, XRD, DTA, TG, SEM, FT-IR, tane boyut dağılımı gibi analizlerinin yorumlarına yer verilerek malzeme karakterizasyonu yapılmıştır. Kimyasal analizler Rigaku ZSXX-ışını floresans yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.1. Mazıdağı fosfatının karakterizasyon sonuçları

2.1.1. XRD ve XRF analiz sonuçları

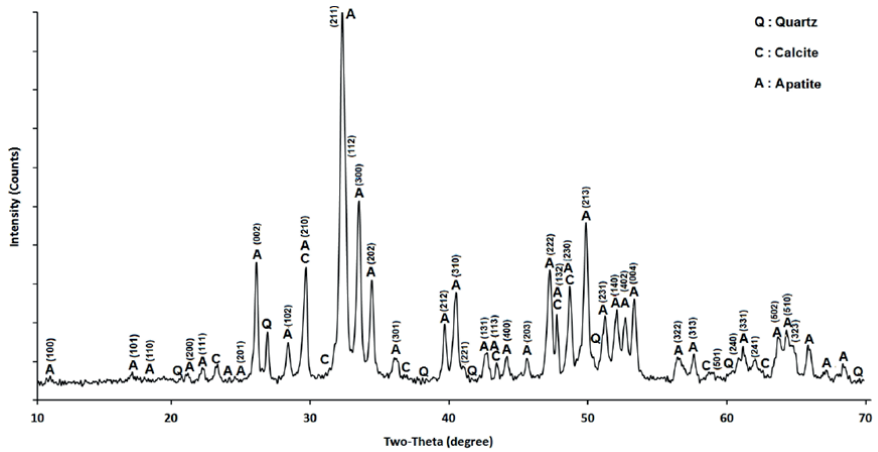
Apatitin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2.1.'de verilmiştir. Apatitte yaklaşık olarak % 54 CaO, % 28 P₂O₅ ve % 5,8 SiO₂ içermektedir. Ateş kaybı % 10,7. MgO, TiO and Fe₂O₃ gibi diğer oksitlerin yüzdesi % 1'den daha az olarak tespit edilmiştir. CO₂ oranı ise yaklaşık % 7, flor % 2, organik karbon oranı ise % 0,2'dir.

Çizelge 2.1. Mazıdağı fosfatının XRF metodu ile SAM'da yapılan kimyasal analizi.

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

Mazıdağı Fosfatının X ışını kırınım pikleri Şekil 2.1.'de verilmiştir. Karbonatlı apatit ve fluorapatit tepelerinin birbiriyle çakışması nedeniyle apatitin içerdiği hidroksiapatiti ayırt etmek zordur. Bu nedenle apatit, tek bir sembol ile gösterilir. Karbon dioksit % 7 ve flor % 1.9 olduğundan karbonatlı apatit ve fluorapatit ağırlıklı yapıdır.

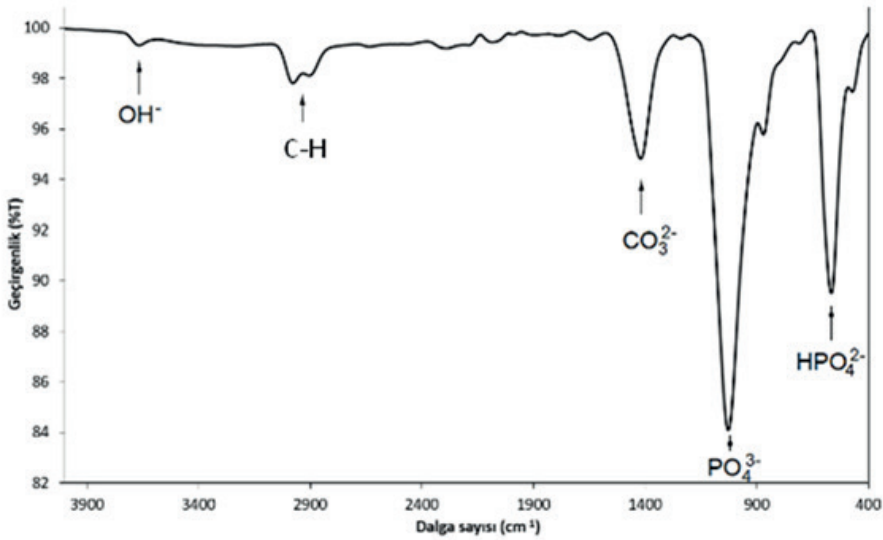
Hidroksiapatit, karbonatlı apatit ve florapatit pikleri üst üste binme eğiliminde olduğundan, bunları ayrı ayrı ayırt etmek zordur. Mineralojik analizlere göre, hidroksiapatit, karbonatlı apatit, florapatit, kuvars ve kalsit mineralleri tanımlanmıştır.



Şekil 2.1. Mazıdağı fosfatının XRD analizi.

Şekil 2.2. incelendiğinde spektrumda temel olarak yaklaşık 566 cm^{-1} 'de HPO_4^{2-} piki net olarak görülmektedir. Ayrıca 1030 cm^{-1} 'de $(\text{PO}_4)^{3-}$ gruplarına ait şiddetli gerilme titreşimi görülmektedir. Yine fosfat gruplarından kaynaklı 472 cm^{-1} 'de fosfat grubu gerilme titreşimi zayıf bir pik olarak görülmektedir. 1419 cm^{-1} de yapıda bulunan karbonatlara ait CO_3^{2-} gerilme titreşimi belirgin olarak görülmektedir.

Genel olarak Mazıdağı fosfat yapısında absorbanmış olan sudan kaynaklı OH^- pikleri $2700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ aralığında belirgin iki pik olarak görülmektedir. Tüm bu pikler ve piklere ait olan gruplar Şekil 2.2.'de işaretlenmiştir. Bu şekil dâhilinde yapının hidroksiapatit yapısına uyduğu literatürle uyumlu olarak tespit edilmiştir (Kara vd., 2002).

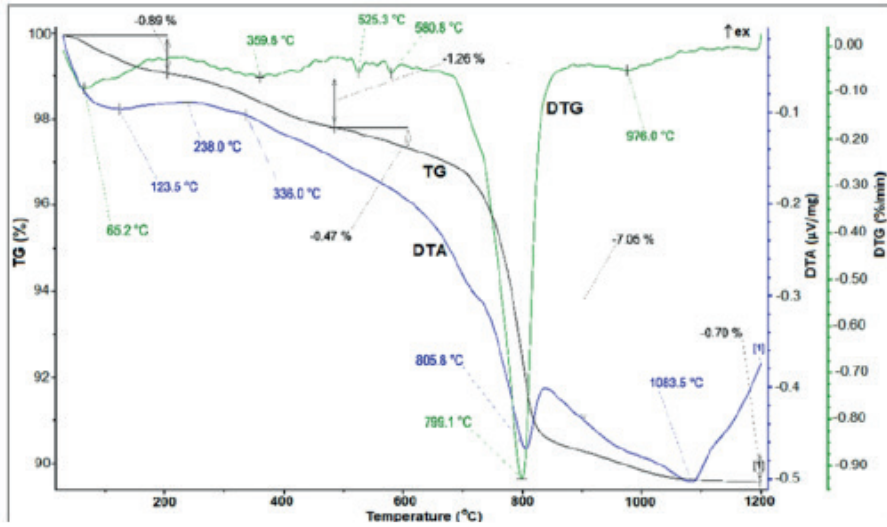


Şekil 2.2. Mazıdağı fosfatının FT-IR analizi.

2.1.2. TG/DTA analiz sonuçları

Mardin/ Mazıdağı Fosfatı incelendiğinde $123\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik pik oluşmuş ve yüzey suyunda % 0.89'luk bir kayıp olduğu gözlenmiştir. $238\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de başlayan ve $359\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de en yüksek olan kütle kaybı $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar devam etmiş ve % 1.26 oranında OH kaybına neden olmuştur. $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yaklaşık % 2, $800\text{-}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında ise yaklaşık % 7,05 ağırlık kaybı oluşmuştur (Şekil 2.3). $806\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gözlemlenen endotermik pik % 7,05 'tir, CO_2 'nin tükenmesinden kaynaklanır. $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üstünde TGA eğrisi yatay

olarak devam etmiş ve bu sıcaklığın üzerindeki kütle kaybı % 0.7 olarak gözlenmiştir.



Şekil 2.3. Mazıdağı Fosfatının TG/DTA eğrisi.

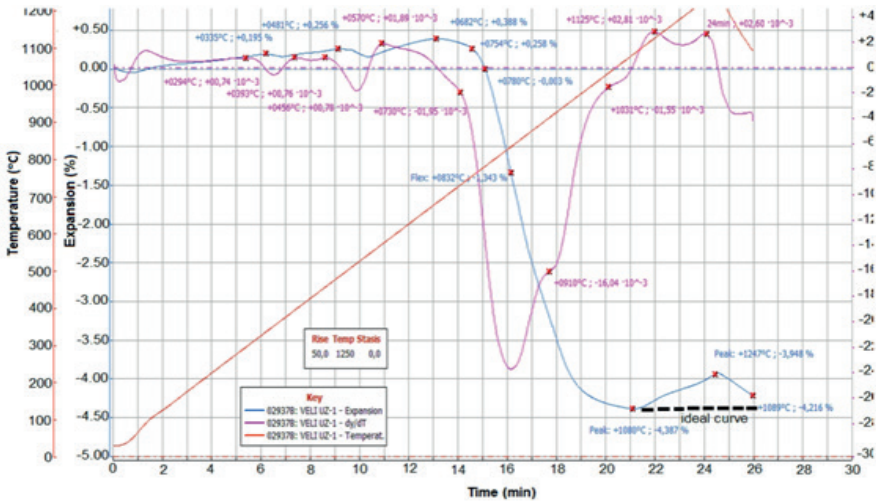
Apatitlerde, CO₂'nin tükenmesi 150 ° C'de başlar ve 900–1000 °C'ye kadar devam eder. Karbonat 800 °C'de hızla ayrışır. Atmosferik basınç altında dehidroksilasyon ve defluoridasyon yaklaşık 800–900 °C'de başlar ve 1360 °C'ye kadar devam eder. Mardin / Mazıdağı fosfatında bulunan doğal olarak oluşan organik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

2.1.3. Sinterleme davranışı (Optik dilatometre)

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

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

Bu derece ile birlikte hızlı sinterleme için sıcaklık aralıklarının belirlenmesi için çok sıradan analitik yöntemler vardır (Sobczak, 2012). Optik dilatometrede zaman ile ilişkili olan 1. türev büzülme eğrisi ile elde edilen parametreler eğri, büzülme hızının ölçülmesini sağlar. Türev eğrisinin ortaya koyduğu en yüksek tepe noktası 832 ° C ve büzülme oranı% 1.34 olarak tespit edilmiştir (Şekil 2.4.).

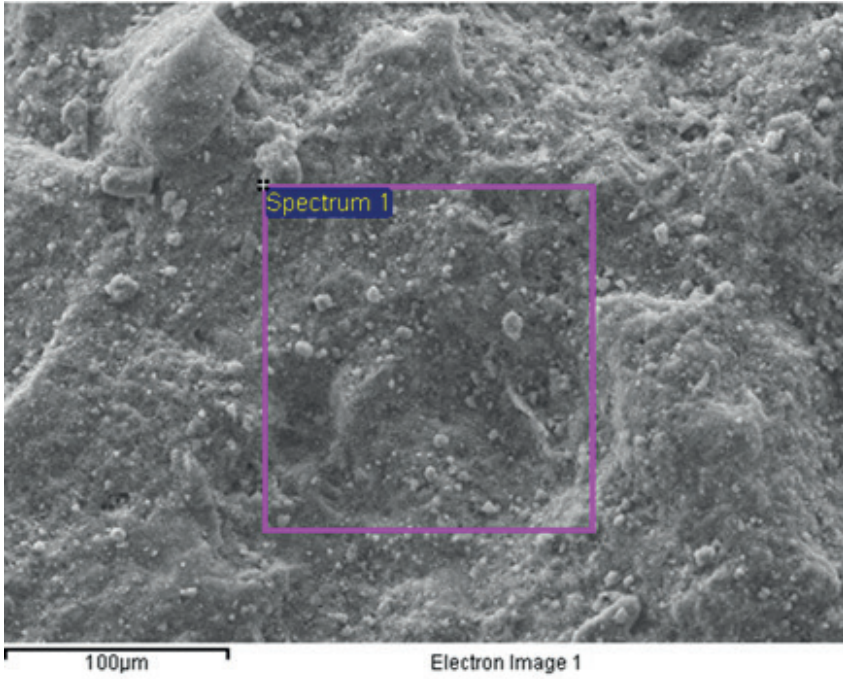


Şekil 2.4. Mazudağı fosfatının optik dilatometre eğrisi.

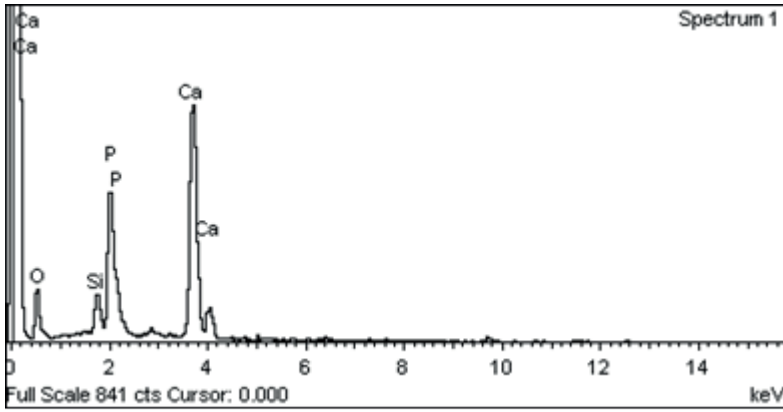
Dilatometre analizine göre, apatitin 832 ° C'de sinterlenebileceği, bunun hızlı büzülme oranı ve büzülme tamamlandığında 1080 °C'de büzülme oranının sıfır olduğu ve malzemenin genleşmeye başladığı belirlenmiştir. Büzülme hızını gösteren türev eğrisinden, 300 °C ve 450 °C'de hızın arttığı ve gaz çıkışının vücutta bu derecelerde genişlediği anlaşılmıştır. 754 °C'de başlayan büzülme kademeli olarak % 4.4'e kadar yükselir ve 1080 °C'de durur. Bu orandan sonra daralma hızı azalır. Dilatometre eğrisi, materyalin yaklaşık % 0,5'ini açığa çıkararak 1080-1247 °C arasındaki büzülme işleminin tersine döndüğünü gösterir. Bu gerçek, geleneksel bir sinterleme yöntemini uygulayarak, malzemenin genişleyeceğini ve bünyede sınırlı gözenekler gelişeceğini göstermektedir. Bu nedenle, bir malzeme elde edilmesi durumunda 1080 °C'de yüksek nispi yoğunlukta, apatiti uzun bir pişirim işlemine maruz bırakmak veya basınç altında sinterlemek gereklidir. Geleneksel sinterlemeden sonra göreceli yoğunluğun % 90 olduğunu veya daha yüksek bir yoğunluk elde etmek için daha uzun bir sinterleme işleminin gerekli olacağı iddia edilerek; HIP veya SPS gibi basınç altında sinterlemenin daha etkili olacağı öne sürülmüştür (Carty,1998; Pagenelli, 2004).

2.1.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve EDX sonucu

Mazıdağı Fosfatının kristal yapısı altıgendir. Doğada ince levha halinde ve fosfat kütleleri şeklinde bulunmaktadır. SEM görüntülerine göre apatitin yuvarlak tanecikler şeklinde olduğu (Şekil 2.5.) ve çok ince aglomere plaka benzeri nanometrik yapılara sahip olduğu gözlenmektedir. Şekil 2.6'da seçili alanın EDX grafiği verilmiştir. SEM altında gözleendiği gibi, ince levha benzeri kristaller birikmiş halde bulunmaktadır. Doğal olarak oluşan Mardin / Mazıdağı fosfat kristalleri aglomere edilir ve nanometrik boyutta plaka benzeri bir şekle sahiptir.



Şekil 2.5. Mazıdağı fosfatının mikroyapısı.



Şekil 2.6. Mazıdağı fosfatının Şekil 3.5'deki alanının EDS analizi.

4. GENEL SONUÇLAR

- Doğal apatit, çubuk benzeri apatit kristalleri ve teknolojik malzemelerin üretiminde kullanılacak ucuz bir öncül kaynaktır.

- Doğal apatitler, a eksenine yönelimli levha şeklindeki kristallerdir. Sinterlemeden sonra apatit kristalleri a ve c eksenine boyunca büyür. C eksenine boyunca büyümeleri, a eksenine boyunca büyümelerine kıyasla, sonunda 20 μm boyutunda çubuk benzeri kristaller gelişir.
- Sinterlemeden sonra apatitin kafes parametreleri azalmış ve a eksenine boyunca 9,305 Å, c eksenine boyunca ise 6,839 Å olmuştur.
- Apatitin kristallik yüzdesi, sinterlemeden sonra %10 artarak 88,00 olmuştur.
- Kristal morfolojisi, sinterlemeden sonra çubuk şeklinde bir gelişim göstermiştir. Küresel taneli kristallerde olduğu gibi, uzun bir sinterleme işleminden sonra büyüyüp çubuk benzeri bir şekil alabilecekleri belirlenmiştir.
- İnce, uzun çubuk benzeri apatit kristallerinde Ca/P oranının hesaplanması 1,25, kalın kristallerde ise 1,51 olarak bulunmuştur.
- Daha uzun sinterleme işlemlerinde çubuk benzeri kristallerin miktarı arttığından, zamana bağlı bir kristal evrimi araştırması gerekli olacaktır..

Kaynakça

- Arcasoy, A., (1995), Seramik teknolojisi, Güzel Sanatlar Fakültesi Seramik Anasanaat Dalı Yayınları, İstanbul, 1995.
- Aydın, O., (2011), Madencilik Türkiye, Sayı 15, s 38-43.
- B. Wopenka, J.D. Pasteris, A mineralogical perspective on the apatite in bone, *Mat. Sci Eng* 25, 131-43, 2005.
- Barralet, J. E. Best, S. M. Bonfield, W. (2000), Effect of sintering parameters on the density and microstructure of carbonate hydroxyapatite, *J Mater Sci-Mater M*, 11 719-724.
- Batista, S. A. F., Messer, P. F. ve Hand, R. J., (2001), Fracture toughness of bone china and hard porcelain, *Brit. Ceram. Trans.*, 100 (No:6), 256 – 259.
- Bergaya, F.A. (2008), Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 107, 141–148, 2008.
- Braganca, S. R., Bermann C. P., Hübner H., (2006), “Effect of Quartz particle size on the Strength of Triaxial Porcelain”, *Jour. Euro. Ceram. Soc.*, 26, 3761 – 3768.
- Cacciotti, I. Bianco, A. Lombardi, M. Montanaro, L. (2009), Mg-substituted hydroxyapatite nanopowders: Synthesis, thermal stability and sintering behaviour, *J Eur Ceram Soc*, 2969-2978.
- Champion, E., (2013), Sintering of calcium phosphate bioceramics, *Acta Biomater*, 9 5855-5875.
- Çetin, M. F., Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Mazıdağı Fosfat Tesislerinin Genel Durumu ve Türkiye’nin Fosfat Talebi.
- Das, S. K., Dana, K., Snight, N. ve Sarkar, R. (2005), Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions, *Applied Clay Science*, 29, 137 – 143.
- Fraser, H. (2010), Seramik hataları ve çözüm yöntemleri, Karakalem kitabevi Yayınları, İzmir.
- Gibson, I. R. Bonfield, W. (2002), Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite, *J Biomed Mater Res*, 59, 697-708.
- Gündoğmaz, G., Güler, H. (2008), ‘Kolemanit ve dimonyum fosfatının farklı yüksek sıcaklıklarda oluşturduğu ürünlerin yapılarının karakterizasyonu’, *BAÜ FBE Dergisi*, Cilt:10, s 3-18
- Işık, İ. (1996), Kil ve kil minerali tanımı: AIPEA ve CMS terminoloji komitelerinin ortak raporu (çeviri), *Seramik Dünyası Dergisi*, Temmuz –Ağustos, 15.
- J.R. Jones, Review of bioactive glass: From Hench to hybrids, *Acta Biomater* 9, 4457-86, 2013.

- Junior, A. D. N., Hotza, D., Soler, V. C. ve Vilches, E. S. (2008), "Analysis of the development of microscopic residual stresses on quartz particle in porcelain tile", Jour. Euro. Ceram. Soc., 28, 2629-2637.
- Karakaya Çelik, M., (2006), Kil minerallerinin özellikleri ve tanımlama yöntemleri.
- Karakaya Çelik, M., Karakaya, N., (2007), Sistematik mineraloji, 393.
- Kibici, Y., (2002), Seramik hammaddeleri ve teknolojik özellikleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Yayınları.
- Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. (1976), Introduction to Ceramics, New York.
- Lafon, J. P. Champion, E. Bernache-Assollant, D. (2008), Processing of AB-type carbonated hydroxyapatite $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_{2-x-2y}(\text{CO}_3)_y$ ceramics with controlled composition, J Eur Ceram Soc, 28, 139-147.
- Lange, F. F. (1989), "Powder processing science and technology for increased reliability", Jour. Am. Ceram. Soc., 72, 3-15.
- Leroy, N. Bres, E., (1994), 'Structure and substitutions in fluorapatite', European cells and materials, p 36-48.
- Mackenzie, R. C. (1970), Simple phyllosilicates based on gibbsite and brucite-like sheets, in Differential Thermal Analysis, C.I. (R. C. Mackenzie, ed.), Academic Press, London, 497-537.
- Mazıdağı ve fosfat gerçeği raporu, (2006), Türk Müh. Ve Mimar Odaları Birliği, Şubat, Ankara.
- M. Gruselle, Apatites: A new family of catalysts in organic synthesis, Organomet Chem 793, 93-101, 2015.
- Olhero, S. M., Ferreira J. M. F. (2004), "Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica based suspensions", Powder Tech., 139, 69-75.
- Pabst, W., Kunes K., Havrda J., Grogrov E. (2000), "A note on particle size analyses of kaolins and clays", Jour. Euro. Ceram. Soc., 20, 1429-1437.
- Paganelli, M. (2004), "The properties of ceramic material during the firing process", Ceramic World Review, 55.
- Paganelli, M. (2002), Using the optical dilatometer to determine sintering behavior, Am Ceram Soc Bull, 81, 25-30.
- Pang, Y.X. Bao, X. (2003), Influence of temperature, ripening time and calcination on the morphology and crystallinity of hydroxyapatite nanoparticles, J Eur Ceram Soc, 23, 1697-1704.
- Rado, P., (1988), An Introduction to the Technology of Pottery, Pergamon Press, New York.
- Raynaud S., Champion, E. ve Assollant, D.B., Calcium Phosphate Apatites With Variable Ca/P Atomic Ratio II. Calcination and Sintering, Biomaterials,

- 23, 1073-1080, 2002. Reed, J. (1995), Principles of Ceramics Processing, U.S.A.
- Ruys, A. J. Wei, M. Sorrell, C. C. Dickson, M. R. Brandwood, A. Milthorpe, B. K. (1995), Sintering Effects on the Strength of Hydroxyapatite, Biomaterials, 16, 409-415.
- Seyhan, İ., Berker, E., Kutay, A. (1972), 'Mazıdağı fosfat havzasının bugünü ve yarını', TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Madencilik, 124-126, Temmuz.
- Singer, F., Singer, S.S. (1963), Industrial Ceramics, Chapman Hall.
- Sobczak-Kupiec, A. Wzorek, Z. (2012), The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite, Ceram Int, 38, 641-647.
- Suchanek, W., Yoshimura, M. (1998), Processing and properties of HA based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, J. Mater. Res., 13(1), 94-116.
- Thangamani, N., Chinnakali, K. ve Gnanam, F. D. (2002), The Effect of Powder Processing on Densification, Microstructure and Mechanical Properties of Hydroxyapatite, Ceramics International, 28, 355-362.
- Tindall, D. L. (1979), Ceramics- Industrial Mineral Raw The Costumers View, Industrial Minerals, 137 (35).
- Tonsuaadu, K. Gross, K.A. Pluduma, L. Veiderma, M. (2012), A review on the thermal stability of calcium apatites, J Therm Anal Calorim. 110, 647-659.
- Tulyaganov, D. U., Agathopoulos, S., Fernandes, H.R. ve Ferreira, J.M.F., (2007), The influence of incorporation of zno-containing glazes on the properties of hard porcelains, J. Eur. Ceram. Soc., 27, 1665-1670.
- Uda, M., Kanno, H. ve Mukoyama, T. (1999), "Preliminary report on porcelain in Meissen (Germany) and Arita (Japon), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B", 150, 597-600.
- Weyl, W. A., (1992b), Phosphates in Ceramics 2.Role of Phosphorus in Bone China, Journal of the American Ceramic Society, 24(8).
- Wild A. L., Modern Techniques in The Bone China Industry. Trans. VII th International Ceram. Congress. London, P. 3, 1961.
- Yeniyol, M. (2004), 'Mineroloji', s.243, İstanbul.
- Zhang, Y., J. A., Benham, A. W., (2004), Influence of powder \ liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelain, The Journal of Prosthetic Dentistry, 91(2), 128-135.

