



INIJOSS

İnönü University International Journal of Social Sciences / İnönü Üniversitesi Uluslararası Sosyal Bilimler Dergisi

Volume/Cilt 9, Number/Sayı 2, (2020)

<http://inonu.edu.tr/tr/inijoss> --- <http://dergipark.gov.tr/inijoss>

ARAŞTIRMA MAKALESİ | RESEARCH ARTICLE

Gönderim Tarihi: 24.09.2020 | Kabul Tarihi: 28.10.2020

SERAMİK SIRLARINDA PİROFİLLİT KULLANIMI

H. Serdar MUTLU

Doç., İnönü Üniversitesi, Güzel Sanatlar ve Tasarım Fakültesi, Seramik Bölümü
hsmutlu@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0002-8609-9077>

Atıf / Citation: Mutlu H. S. (2020). Seramik Sırlarında Pirofillit Kullanımı. *İnönü Üniversitesi Uluslararası Sosyal Bilimler Dergisi, (INIJOSS)*, 9(2), 555-563.

Öz

Pirofillit, $(Al_2Si_4O_{10}(OH)_2)$ formülüyle bilinen bir kil mineralidir. Seramik bünye ve sırlarına ilave edildiğinde ısıya dayanım özelliğini artırmaktadır. Bu nedenle refrakter ve seramik sanayinde kullanılmaktadır. Ülkemizde Malatya ili Pütürge ilçesinde bol miktarda bulunan pirofillit cevheri, refrakter-seramik ve beyaz çimento kalitesinde olmak üzere iki çeşit olarak üretilmektedir.

Pirofillit katkılı üretilen seramik ürün ve sırlar, fiziksel özellikleri bakımından porselene benzemektedir. Seramik bünye ve sırlarda yüksek mekanik dayanımı ve çatlaksız özelliği ile dikkat çekmekte ve termal şoklara daha yüksek dayanıklılık gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Bu bildiride, Malatya Pütürge pirofillit cevherinin seramik sır reçetelerinde kullanımı üzerine tarafımızdan yapılmış çalışmalarayer verilmiştir.

Anahtar kelimeler: Pirofillit, Seramik, Bünye, Sır.

UTILISATION OF PYROPHYLLITE IN CERAMIC GLAZES

Abstract

Because of providing perfect thermal properties, pyrophyllite, a hydrous aluminium silicate mineral, is used as an additive in refractory and ceramic products, and in the manufacture of white cement. Pyrophyllite ores which have deposits only in Malatya, Pütürge of Turkey are mainly two types as ceramics and cement quality. Ceramic products manufactured by adding pyrophyllite to the recipes are very similar to porcelain by their physical properties; shows higher mechanical strength and therefore attracts by forming crackles glazing properties. Besides, it was clearly determined that ceramic bodies with pyrophyllite have higher resistivity to thermal shocks. In this paper, the studies on the utilisation of Malatya Pütürge

pyrophyllite ore in the recipes of ceramic bodies and glazes, which were conducted by us, are collectively presented.

Keywords: Pyrophyllite, Ceramics, Body, Glaze

1.Giriş

Pirofillit, bir alüminyum silikat mineralidir ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$). İçeriğinde SiO_2 (%66,7), Al_2O_3 (%28,3) ve H_2O (%5) bulunur. Mohs skalasında sertlik derecesi 1,5 olup, yoğunluğu $2800-2900 \text{ kg/m}^3$ arasındadır. Fiziksel özellikleri bakımından talka ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$) benzerlik gösterse de, yüksek sıcaklıklardaki üstün özellikleri nedeniyle ileri teknoloji seramik ve refrakter malzeme üretiminde kullanılmaktadır. Pirofillit 1200°C de kristobalit ve mullite (amorfl silika) dönüşür ve mullitleşme tepkimeleri 1450°C ye kadar sürer; Mohs sertliği 7-8 e yükselir. Isı iletim özelliği yüksek, ısıl genleşme katsayısı ise düşüktür (Cornish, 1983). Bu nedenle fırın içi malzemelerin, seramik be beyaz çimento yanında sabun, boya, kozmetik ve lastik üretiminde dolgu maddesi ve böcek ilaçlarında dağıtıcı olarak kullanılmaktadır.

Talkın özelliklerine benzeyen pirofillit, onun yerine kullanıldığında daha beyaz ve saflık özellikleriyle dikkat çekmektedir. Yüksek saflıkta olan pirofillit refrakter malzeme üretiminde aranırken, beyaz çimento üretiminde düşük saflıktaki pirofillit cevheri kullanılmaktadır. Seramik ve porselen malzeme üretiminde ise cevherin Fe_2O_3 ve alkali metal içeriği önem kazanmaktadır. Çizelge 1’de kullanım yerlerine göre pirofillit cevherinde aranan başlıca kimyasal özellikler sıralanmaktadır.

Çizelge 1. Bazı sektörlerde tüketilen pirofillitin tipik analizi ve cevher gereklilikleri (CIM Bulletin, 1994).

Bileşen, %	Tüketim Sektörü			
	Kontakt Refrakter ¹	Fırın Döşemesi ²	Seramik İşleri ³	Beyaz Çimento
Al_2O_3	15,80	20,60	28,20	9-18
SiO_2	78,50	73,90	65,80	70-86
Fe_2O_3	0,38	0,45	0,11	0,15-0,30
Na_2O	0,11	0,12	0,10	
K_2O	0,24	0,44	0,004	
CaO	0,30		0,01	
MgO	0,12		0,01	
TiO_2	0,39		0,18	
Ateşte kayıp	3,90	4,30	5,10	2,9-3,4
Tane Boyu	6 meş	6 meş	200-325 meş	5-50 mm

¹ Metalurji ve çelik endüstrisi için Al_2O_3 %14-20 ve $K_2O + Na_2O$ %0,5 ten az olmalı.

² Sürekli çalışan tünel fırın malzemelerinde Al_2O_3 %18-20 ve alkali oranı %1 olmalı.

³ Sanat seramik çalışmalarında, yer/duvar karoları, sağlık gereçleri ve elektro porselende Al_2O_3 en az %22, Fe_2O_3 ve Na_2O en fazla %0,5 olmalı.

Dünya ülkeleri arasında bir yılda en çok pirofillit tüketen Japonya (bir milyon ton), daha sonra Güney Kore, ABD ve Tayvan gelmektedir. 2010 yılı dünya pirofillit üretimi toplam 1,51 milyon ton

olup, Japonya pirofillit üretim miktarı bakımından da dünya lideridir (IndianMinerals Yearbook, 2011). Pirofillit, Türkiye’de daha çok beyaz çimento üretiminde kullanılmaktadır.

Türkiye’de yalnızca Malatya ili Pütürge bölgesinde 7 milyon ton görünür rezerve sahip alanda çıkarılmaktadır. Tahmin edilen rezervin daha yüksek olduğu ifade edilmiştir (Yılmaz ve diğ., 1993). Bu sahadan çıkarılan pirofillitin analizlerine göre beş farklı tip cevher bulunmuştur (Çizelge 2.). Daha çok beyaz çimento üretiminde tüketilen pirofillit, refrakter ve seramik üretiminde daha az kullanılmaktadır (Erdemoğlu ve Sarıkaya, 1999).

Çizelge 2. Pütürge Masifinde belirlenen cevherlerin tipik içerikleri (Uygun ve diğ., 2002).

İçerik, %	Cevher Tipi				
	Yüksek Alüminalı Silisli	Düşük Silisli	Yüksek Silisli	Se rizitli	Düşük Alkalili
SiO ₂	54,5	64,4	74,9	77,7	75,8
Al ₂ O ₃	37,9	25,6	17,4	15,6	16,2
Fe ₂ O ₃	0,4	0,3	0,2	0,2	0,2
K ₂ O+Na ₂ O	0,6	1,2	1,7	2,9	0,4
TiO ₂	0,4	0,5	0,5	0,6	0,6
Ateşte Kayıp	2,6	4,7	2,7	3,2	5,0
Silis Modülü	1,4	2,5	4,2	4,9	4,6

2. PİROFİLLİTİN FARKLI SERAMİK ÜRÜNLERDE KULLANIMI

Pirofillit, seramik bünye ve sır reçetelerinde özellikle elektrik izolatörlerinde, fayans, sofraya eşyası ve refrakter üretiminde, katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Seramik sektöründe pirofillitin kullanıldığı alanlar aşağıda kısaca özetlenmiştir:

2.1. Elektroporselenler

Pirofillitin katkı maddesi olarak kullanıldığı elektro porselenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer porselene benzer. Gözenek yapısının sifıra yakın olması ve mekanik dayanımı sayesinde delme işlemlerine de uygun olduğu gözlenmiştir.

2.2. Yer/Duvar Karoları ve Sofra Eşyaları,

Pirofillit talkın yerine kullanıldığında beyazlık ve saflık bakımından daha çok tercih edilmektedir. Talk ve pirofillitkarışımı reçeteler ABD yer/duvar karosu ve yarı vitrifiye sofraya eşyaları üretiminde kullanılmaktadır. Yer/duvar karosu üretiminde feldispat yerine kullanıldığında, sofraya eşyalarına yüksek mekanik dayanıklılık kazandırmakla birlikte termal şok, pişme ve soğuma küçülmeleri ile oluşabilen kılcal sır çatlaklarını engellemektedir.

2.3. Refrakter Malzemeler

Refrakter ve seramik malzemelerin üretiminde pirofillit oranı en yüksek cevherler tercih edilmektedir. Pirofillit ön ısıtma yapılmadan ham madde olarak refrakter üretiminde kullanılması enerji tasarrufu sağlar. Pirofillit, mullit kristallerinin oluşum sıcaklığını 1200-1450°C aralığında

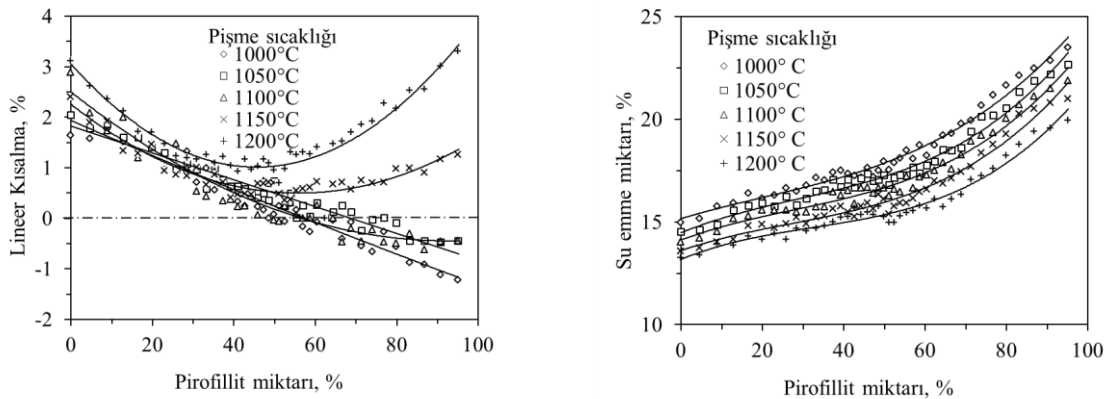
devam ettirdiği için, çelik eritme potalarındaki tuğla derzlerini genişleterek kapatması nedeniyle şamot kiline oranla daha iyi performans sergilemektedir.

3. PİROFİLLİT KATKILI SERAMİK BÜNYE ve SIR ARAŞTIRMALARI

Pirofillit eklenerek hazırlanmış karışımlarla üretilen sofr seramikleri yüksek mekanik dayanım göstermekte ve kılcal çatlaksız sır özelliği ile de dikkat çekmektedir (Sproat,1936; Mukhopadhyay ve diğ., 2009). Bununla birlikte, pirofillit kullanılması durumunda termal şoklara dayanıklılık özelliği, fırındaki pişirim koşullarında ve seramik ürünlerin ısıtma, mikrodalga ve fırın kullanım kaplarının ısı şoklarına dayanımında üstün özellikler gösterdiği saptanmıştır (Mutlu ve Erdemoğlu, 2007).

Refrakter ve seramik ve malzemelerin üretiminde kullanılan pirofillitin başlıca avantajları; düşük sıcaklıkta silikat bünye oluşturması, düşük nemle hazırlanması gereken ve çatlaksız reçete karışımlarını yapabilmeye, daha az çekme ve küçülme gibi özelliklerinin denetlenebilmektedir. Ayrıca, ısı iletkenliğinin yüksek, ısı genleşme katsayısının düşük olması ve vitrifiye malzemelerin sıcaklık değişimlerine karşı dayanımını artırması sayılabilir (Cornish, 1983; Bhasin ve diğ., 2003).

Pirofillitin seramik ürünlerde kullanımıyla ilgili olarak ortaya çıkan olumlu sonuçlar, Pütürge pirofillitlerinin kullanıldığı çeşitli seramik malzeme üretimi araştırmalarına konu olmaya devam etmektedir. Örneğin Mutlu ve Erdemoğlu (2007) ve Mutlu (2009) döküm kiline artan oranlarda pirofillit (%28 Al_2O_3 , %66,5 SiO_2 ve %0,1 Fe_2O_3 , %4,7 Ateşte kayıp) eklemişler; seramik bünye denemeleri gerçekleştirerek bünye ve sır reçetelerine eklenmesiyle ortaya çıkan etkileri araştırmışlardır. Pirofillit içeren bünye ve sırlar 950-1250°C aralığında değişik sıcaklıklarda pişirilmiş ve ürünlerin bazı özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir. Mutlu ve Erdemoğlu (2007) ile Kızılkaya (2011) seramik kompozisyonlarda pirofillit oranı arttıkça, su emme, asit direnci, sıkıştırma, bükme, dona karşı dayanıklılığı ve ısıl direncinin arttığını, kuru ve pişme küçülmesinin azaldığını belirlemişler (Şekil 1); pirofillit cevherinin içerdiği kuvars nedeniyle tekrar kuvars katkısına gereksinim olmayacağı ve bu nedenle de ürün maliyetinde azalmalar olacağı sonucuna ulaşmışlardır. Yılmaz (2007) ise vitrifiye sağlık gereçlerinde kullanılan bünye seramik reçetesine pirofillit katkısının sonuçlarını incelediği çalışmasında pirofillitin hazırda kullanılan vitrifiyemassesine %5 ve %10 oranlarında katkı ve %10 kuvarsa alternatif olarak kullanılmasının uygun olabileceği sonucuna varmıştır.



Şekil 1. Pişirme sıcaklığının artışıyla birlikte seramik bünyede pirofillit miktarı artışının lineer kılma ve su emme miktarına etkisi (Mutlu ve Erdemoğlu, 2007).

Pirofillit, bünyeye pişirim öncesi kurutmada yüksek mekanik dayanım ve sonraki tüm pişirimler sırasında iyi bir ısı şok direnci sağlayarak deformasyondan korumaktadır. Pirofillit eklenmesiyle pişmiş ürünlerin toplam küçülme değerlerinde fark edilebilir azalmalar ve fiziksel, kimyasal ve mekanik dayanımlarında ise iyileşmeler olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Çizelge 3 ve 4, sırasıyla, pirofillit katkılı seramik bünyelerde şeffaf ve renkli sır denemelerine ait bulguları topluca vermektedir.

Çizelge 3. Şeffaf sirla sırlanmış olan pirofillit katkılı bünyelerin özellikleri (Mutlu, 2009).

Pirofillit miktarı, %	Özellik Kodu	Şeffaf Sır							
		ŞSB		SAD		ŞSB		SAD	
		Sırlı bünyenin pişme sıcaklığı							
		1000 °C		1050 °C		1100 °C		1150 °C	
0	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	2	2	3	3	3	3	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	3	3	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1
10	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	2	3	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	3	3	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1
25	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	2	2	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	3	3	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1
50	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	2	2	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	3	2	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1
75	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	2	2	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	2	2	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1

ŞSB: Şeffaf sırlı bünye; SAD: Sıraltı dekorlu bünye

A: Yüzeyde yayılma [1: Çatlaklı; 2: Çatlaksız]

B: Parlaklık [1: Opak; 2: Yarı-opake; 3: Yarı parlak; 4: Parlak]

C: Termal şok direnci [1: Çatlaklı; 2: Çatlaksız]

D: Tımı [1: Çok tiz; 2: Tiz; 3: Orta; 4: Kalın]

E: Ara tabaka [1: Uyumlu; 2: Uyumsuz]

Çizelge 4. Renkli sırırlanmış pirofillit katkılı bünyelerin özellikleri (Mutlu, 2009).

Pirofillit miktarı %	Özellik Kodu	Metal oksit (Renkli) Sır							
		K	M	K	M	K	M	K	M
		Sırlı bünyenin pişirme sıcaklığı							
		1000 °C	1050 °C	1100 °C	1150 °C				
0	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	3	3	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	3	3	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1
10	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	3	3	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	3	3	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1
25	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	3	3	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	2	2	2	2	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1
50	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	3	3	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	2	2	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1
75	A	2	2	2	2	2	2	2	2
	B	3	3	3	3	4	4	4	4
	C	1	1	1	1	1	1	1	1
	D	3	3	2	2	2	2	1	1
	E	1	1	1	1	1	1	1	1

K: Kırmızı sır; M: Mavi sır

A: Yüzeyde yayılma [1: Çatlaklı; 2: Çatlaksız]

B: Parlaklık [1: Opak; 2: Yarı-opak; 3: Yarı parlak; 4: Parlak]

C: Termal şok direnci [1: Çatlaklı; 2: Çatlaksız]

D: Tını [1: Çok tiz; 2: Tiz; 3: Orta; 4: Kalın]

E: Ara tabaka [1: Uyumlu; 2: Uyumsuz]

DeneySEL bulguları büyük ölçekte denenerek üzere iki yüz adet elektrikli çaydanlık-demlik (sıcak baskılı) üretilmiş ve bu ürünler kullanıcılara sunulmuştur. Resim 1 sır reçetesine metal oksit eklenerek oluşan renkleri ve Resim 2 ise bünye ve sırında pirofillit kullanılan çaydanlık ve demliği

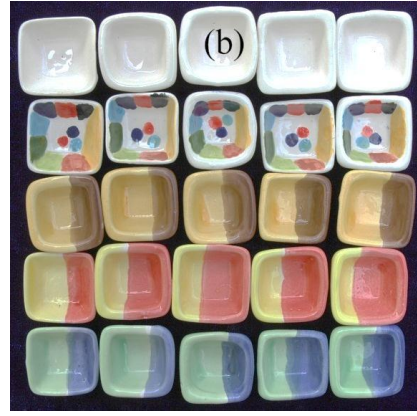
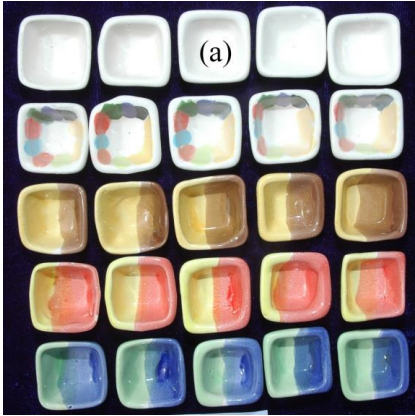
göstermektedir. Resim 3 artan oranlarda pirofillit içeren bünyelerdeki sırlama çalışmalarını göstermektedir. Reçetelerde pirofillit kullanımının 1400°C'de pişirilmiş porselen etkilerine yakın yumuşak porselen sınıfına girebilecek bu ürünlerden başka değişik ürünlerin üretimine de olumlu yanıt vereceği sonucuna varılmıştır [8].



Resim 1



Resim 2



Resim 3. (a) 1000, (b) 1050, (c) 1100 ve (d) 1150°C de pişirilmiş şeffaf ve sıraltı boylarıyla renklendirilmiş denemeler. Bünyedeki pirofillit miktarı soldan sağa artmaktadır (Mutlu ve Erdemoğlu, 2009; Mutlu ve Erdemoğlu, 2013).

4.SONUÇLAR

a) Bünye ve sır reçetelerine eklenen kuvars mineralinin artan sıcaklıkla faz değişimlerinin yol açtığı **aşırı gerilmeler** pirofillit eklenerek giderilmektedir,

b) Pirofillite bağlı olarak reçeteye giren alüminyum oksidin **yüksek sıcaklığa dayanımı** ya da refrakter özelliği bünye ve sırlardaki **ergime sıcaklık aralığını** esnetmektedir,

c) Pirofillit, kurutma sırasında **deformasyon** oluşumunu engellemekte ve kuruma süresini azaltmaktadır,

d) İnce taneli pirofillit bünyenin **camlaşma sıcaklığını ve sıranın ergime sıcaklığını** düşürmektedir,

e) Pirofillit, sırdaki fiziksel ve kimyasal dayanıklılığın artırılmasında ve bünyenin sır tabakası tarafından belirli bir basınç altında tutulmasında etkili olmakta, **bünye-sır ara tabakasını** sıkı bağlayarak bünye üzerinde çatlaksız ve mekanik dayanıklılığı yüksek sır elde edebilme olanağı sağlamaktadır.

f) Pirofillitli sır reçeteleri çeşitli metal oksitlerle renklendirildiğinde, metal oksitlerin çeşidine göre sırların pişme sıcaklığını düşürme veya yükseltme yönünde etkilemektedir.

g) Pirofillit katkısının iç ve dış mekân artistik duvar seramiklerinde doğa koşullarına dayanıklılığı artırdığı belirlenmiştir.

Böylece, pirofillit eklenerek üretilen seramik ve refrakter malzemelerde üstün özellikler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca tarafımızca sürdürülen ön deneme aşamasındaki endüstriyel ölçekli pirofillit katkılı seramik bünye ve sır reçetelerine çeşitli bor mineralleri de eklenmiş olumlu sonuçlar alınmaktadır.

KAYNAKÇA

Bhasin, S.S., Amritphale , S., Chandra, N., 2003. Effect of pyrophyllite additions on sintering characteristics of flyash based ceramic wall tiles, British Ceramics Transactions, 102(2), 83-86.

CIM Bulletin Report. 1994. Industrial Minerals: The beneficiation of Canadian talc and pyrophyllite ores. CIM Bulletin, Volume 87, 65-76.

Cornish, B.E. 1983. Pyrophyllite, in Lefond S.J. (Editor) Industrial Minerals and Rocks. SME Publications, New York, 1085-1108.

Erdemoğlu, M., Sarıkaya, M., 1999. Malatya-Pütürge Pirofillit cevherinin flotasyon lazengleştirilmesi, 3. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 124-131, 14-15 Ekim 1999, İzmir, Türkiye.

Indian Minerals Yearbook 2011. 2012. (Part-II) 50th Edition. Pyrophyllite. (Advance release) Ministry of Mines, Indian Bureau of Mines (www.ibm.gov.in). Indira Bhavan, Civil Lines, Nagpur.

Kızılkaya, N. 2011. Pirofillitin Seramik Bünyelerde Kullanım Özelliklerinin Araştırılması ve Değerlendirilmesi. İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Malatya.

- Mukhopadhyay, T.K., Ghosh, S., Ghatak, S., Maiti, H.S., 2009. Effect of Pyrophyllite on Themullitization in Triaxial Porcelain System, *Ceramics International*, 35, 1493- 1500.
- Mutlu, H. S. 2009. A Study On Glaze Holding Properties of Pyrophyllite Added Ceramics. *Proceedings of the 1st International Ceramic, Glass, Porcelain, Glaze and Pigment Congress*, 574-584, Eskişehir.
- Mutlu, H. S., Erdemoğlu, M. 2005. Pirofillitin Vitrikiye Bünye VE Sır Hammaddesi Olarak Kullanılabilirliği. *3. Uluslararası Katılımlı Seramik, Cam, Emaye, Sır ve Boya Semineri Bildiriler Kitabı*, 200-209, Eskişehir.
- Mutlu, H.S., Erdemoğlu, M. 2007. Effects of pyrophyllite on the properties of whiteware ceramics. *Proceedings of XII. Balkan Mineral Processing Congress*, 397-404, Haziran 2007, Delphi, Yunanistan.
- Mutlu, H.S., Erdemoğlu, M., 2013. Pütürge Pirofillit Yatağının Özellikleri ve Seramik Ürünlerde Kullanımı. *Malatya ve Çevre İllerinin Maden Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 227-234, 27-29 Nisan 2013, Malatya.
- Sproat, I. E., 1936. Use of Pyrophyllite in Walltilebodies, *Journal of American Ceramic Society*, 19(5), 135-142.
- Uygun, A., Solakoğlu, E. 2002. Malatya Pütürge Masifindeki pirofillit yataklarının jeolojisi ve kökeni, *MTA Dergisi*, 123-124: 13-19.
- Yılmaz, H., Ağrılı, H., Aras, A. 1993. Taşmış-Pütürge Pirofillit Yatağı Maden Jeolojisi Raporu. MTA Rapor No: 9598, Ankara.
- Yılmaz, R. 2007. Malatya Yöresi Pirofillitin Karakterizasyonu Ve Vitrikiye Bünyede Kullanımının Araştırılması. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi*, Kütahya.