



**MUĞLA YÖRESİNE AİT MERMERLERİN
PÜRÜZLÜ YÜZEYLERİNDE SERBEST
YÜZEY ENERJİSİNİN TESPİTİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Caner ÇİFTÇİ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Fatih CAN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Kasım 2018

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MUĞLA YÖRESİNE AİT MERMERLERİN PÜRÜZLÜ
YÜZEYLERİNDE SERBEST YÜZEY ENERJİSİNİN TESPİTİ**

Caner ÇİFTÇİ

Danışman
Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Fatih CAN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Kasım 2018

TEZ ONAY SAYFASI

Caner ÇİFTÇİ tarafından hazırlanan “Muğla Yöresine Ait Mermerlerin Pürüzlü Yüzeylerinde Serbest Yüzey Enerjisinin Tespiti” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 16/11/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Fatih CAN

İmza

Başkan : Prof. Dr. Cengiz KARAGÜZEL
Dumlupınar Ünv. Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Fatih CAN
Afyon Kocatepe Ünv. Mühendislik Fakültesi

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN
Afyon Kocatepe Ünv. Mühendislik Fakültesi

[Handwritten signatures of Prof. Dr. Cengiz KARAGÜZEL, Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Fatih CAN, and Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN]

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

16/11/2018


Caner ÇİFTÇİ

ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**MUĞLA YÖRESİNE AİT MERMERLERİN PÜRÜZLÜ YÜZEYLERİNDE
SERBEST YÜZEY ENERJİSİNİN TESPİTİ**

Caner ÇİFTÇİ
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Fatih CAN

Muğla yöresinde metamorfik kökenli kendine has beyaz rengi ve sıkı dokusu ile ticari olarak işletilen "Muğla Beyazı" mermeri; yüzey işlem çalışmaları için önem taşıyan saflık, kristal homojenitesi ve kontrol edilebilir yüzey işlenebilirliğinin sağladığı kolaylıklar ile doğal taşların yüzey enerjileri üzerine pürüzlülüğün etkisi konulu bu çalışmanın öznesi olmuştur. Üniversitemiz laboratuvarında yer alan Toyamer marka pilot ölçekli kalibre ve dört kafadan oluşan silim hattı üzerinde 120 - 220 - 320 - 400 - 600 numaralı abrasivler ile 5 farklı yüzey imal edilmiştir. Muğla Beyazı mermerinin XRD, XRF, ince kesit ile mineralojik ve petrografik analizleri tamamlanmıştır. Üretilen yüzeylerin pürüzlülüklerinin tanımlanması için iki ayrı yelpazede (mikro ve nano) üç boyutlu yüzey taramaları ZYGO New View 7100 optik profilometre ve Park System marka AFM ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen yüzey taramaları Mountains Map yazılımı ile istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve 3 boyutlu pürüzlülük parametreleri belirlenmiştir. Üretilen yüzeylerin mikro ortalama yükseklikleri (S_a) 0,423 - 1,127 mikron nano S_a değerleri ise 0,0806 - 0,173 mikron arasında değişirken pürüzlülük ile artan yüzey alanı oranı (S_{dr}) mikro % 33,7 - % 40,1 nano % 5,19 - % 18,5 arasında gerçekleşmiştir. Bu birbirine benzemez 5 numune ile damla bırakma yöntemi uygulanarak Attension Theta marka model tensiyometre ile saf su, formamid ve diodametan kullanılarak Van Oss, Good Chaudrey yaklaşımı ile yüzey enerjisindeki değişimler takip edilmiştir. Bu hesaplamalar dâhilinde Young, Wenzel, Cassie - Baxter temas açısı yaklaşımları test edilmiştir. Bu safhada katı yüzey enerjisinin belirlenemediği görülmüş ortaya çıkan tutarsızlığın ancak Cassie - Baxter yaklaşımının modifiye edilmesi ile düzenlenebileceği

ortaya konmuştur. Dahası geçmiş çalışmaların öngörmediği su damlacığının altında yer alan hava paketlerinin varlığı hesaben ortaya konmuş ve bu yüzeylerde en az % 26 en çok % 35 miktarında hava paketi olabileceği tespit edilmiştir.

2018, xi + 62 sayfa

Anahtar Kelimeler: Doğal taş, Pürüzlülük, Yüzey enerjisi, Temas açısı, Nano hava paketi



ABSTRACT
M.Sc. Thesis

**DETERMINATION OF FREE SURFACE ENERGY ON ROUGHENED SURFACES
OF MUĞLA REGION MARBLES**

Caner ÇİFTÇİ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Muhammed Fatih CAN

"Muğla Beyazı" marble, which is commercially operated with its own white color and full crystalline texture of metamorphic origin in Muğla region; is the subject of this work on the effect of roughness on the surface energies of natural stones with the ease given by purity, crystal homogeneity and controllable surface machinability that are important for surface treatment operations. Five different surfaces were fabricated with abrasives of 120-220-320-400-600 on Toyamer pilot scale calibrated and four headed sliver line located in our university laboratory. Mineralogical and petrographic analyzes of Muğla Beyazı marble with XRD, XRF, thin section were completed. Two different scales (micro and nano) three dimensional surface scans were performed with ZYGO New View 7100 optical profilometer and Park System AFM9 to define the roughness of the produced surfaces. Obtained surface scans were statistically evaluated with Mountains Map software and 3D roughness parameters were determined. The surface area ratio (Sdr), which is increased by roughness, was found between 0.423 - 1.127 micron Nano Sa values and 0.0806 - 0.173 micron, while the surface area ratio (Sdr) was found between 0.423 - 1.127 micron Nano Sa values, was found between 0.0806 - 0.173 micron, 33.7 % - 40.1 % Nano 5.19 - 18.5 %. Among these calculations young, Wenzel, Cassie, Cassie - Baxter contact angle approaches have been tested. At this stage, it was observed that solid surface energy could not be determined and inconsistency could be determined only by changing the Cassie - Baxter approach. Moreover, the presence of air packages under the water droplet that is not foreseen by previous studies has been calculated and it has been determined that at least 26 % and at most 35 % of these surfaces can be air packs.

2018, xi + 62 pages

Keywords: Natural stone, Roughness, Surface energy, Contact angle, Nano air package



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Muhammed Fatih CAN' a, Deneysel çalışmalarında desteklerinden dolayı Maden mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Bahri ERSOY' a, Jeoloji Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet YILDIZ' a, Dr. Öğr. Üyesi Sevgi ÇETİNTAŞ' a, Teknoloji ve Uygulama Araştırma Merkezi müdürü Dr. Öğr. Üyesi Metin ÖZGÜL' e, Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN' a, manevi katkılarından dolayı Dr. Öğr. Üyesi Ali Ekrem ARITAN' a teşekkür ederim.

Maddi manevi desteklerini esirgemeyen, sabırla yanımda olan beni bu günlere getiren annem Filiz ÇİFTÇİ' ye, babam Coşkun ÇİFTÇİ' ye teşekkür ederim.

Caner ÇİFTÇİ

AFYONKARAHİSAR, 2018

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET	ii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
RESİMLER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. MERMER.....	4
2.1 Mermerin Tanımı	4
2.2 Mermerin Sınıflandırılması.....	4
2.3 Mermerin Özellikleri	5
2.3.1 Sertlik	6
2.3.2 Özgül Ağırlık.....	6
2.3.3 Basınç Mukavemeti	6
2.3.4 Gözeneklilik	7
2.3.5 Görünüş	7
2.4 Kullanım Alanları ve Standartları	7
2.5 Muğla Mermeri	8
2.5.1 Fiziksel Özellikleri	8
2.5.2 Kimyasal Özellikler.....	8
2.6 Endüstriyel Kullanım ve Üretim.....	8
2.7 Mermer İşlemede Kullanılan Makinalar	10
2.8 Doğal Taşlarda Bozunma Faktörleri.....	13
2.8.1 Kimyasal Faktörler	13
2.8.2 Fiziksel Faktörler.....	14
2.8.3 Biyolojik Faktörler	14
2.9 Doğal Taşların Korunması için Alınan Önlemler.....	14
2.9.1 Sağlamlaştırıcı Kimyasallar	15
2.9.2 Koruyucu Kimyasallar	15

3. YÜZEY ENERJİSİ ve TEMAS AÇISI.....	17
3.1 Yüzey Enerjisi ve Gerilimi	17
3.2 Temas Açısı	18
3.2.1 Temas Açısı Ölçümü	19
3.2.2 Statik Temas Açısı.....	19
3.2.3 İlerleyen Temas Açısı.....	20
3.2.4 Gerileyen Temas Açısı	21
3.2.5 Temas Açısı Karmaşası	21
3.3 Pürüzlülük ve Kimyasal Özelliğin Temas Açısına Etkisi.....	22
3.3.1 Young Yaklaşımı	23
3.3.2 Wenzel Yaklaşımı.....	24
3.3.3 Cassie ve Cassie - Baxter Yaklaşımı	25
3.4 Katıların Yüzey Enerjisi	26
3.5 Yapılan Çalışmalar	27
4. MATERYAL ve METOT	29
4.1 Materyal	29
4.2 Metot.....	29
5. BULGULAR.....	36
5.1 Numune Analizleri.....	36
5.2 Yüzeyin Enerjisi Tespiti	42
5.2.1 Young Yaklaşımı	42
5.2.2 Wenzel Yaklaşımı.....	43
5.2.3 Cassie Yaklaşımı.....	43
5.2.4 Cassie - Baxter Yaklaşımı	49
5.2.5 Pürüzlülük Yüzey Enerjisi İlişkisi.....	50
6. TARTIŞMA ve SONUÇ	52
7. KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	62

SİMGELER DİZİNİ

Simgeler

θ	Temas açısı
θ_y	Young açısı
θ_w	Wenzel açısı
θ_c	Cassie açısı
θ_{cb}	Cassie - Baxter açısı
θ_i	İlerleyen temas açısı
θ_g	Gerileyen temas açısı
γ_l^-	Sıvı elektron verme enerjisi
γ_l^+	Sıvı elektron alma enerjisi
γ_s^-	Katı elektron verme enerjisi
γ_s^+	Katı elektron alma enerjisi
γ_{sl}	Ara faz yüzey gerilimi
γ_s	Katı yüzey gerilimi
γ_l	Sıvı yüzey gerilimi
γ_l^d	Sıvının dağılım bileşeni
γ_l^p	Sıvının polar bileşeni
γ_s^d	Katının dağılım bileşeni
γ_s^p	Katının polar bileşeni
R_f	Wenzel pürüzlülük katsayısı
R_{fn}	Wenzel nano yüzey pürüzlülük katsayısı
R_{fm}	Wenzel mikro yüzey pürüzlülük katsayısı
$A_{gerçek}$	Damla altında kalan gerçek alan
$A_{geometrik}$	Damla altında kalan geometrik alan
S_a	3 boyutlu aritmetik ortalama yükseklik
S_{dr}	Gerçek alanın geometrik alanına oranı
f_{sl}	Katı - sıvı oranı
f_{lv}	Hava - sıvı oranı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Mermer üretim tesisi örnek akım şeması	10
Şekil 3.1 Sıvı içerisindeki ve yüzeyindeki moleküllerin birbiriyle olan etkileşimi.	18
Şekil 3.2 Temas açısı.....	19
Şekil 3.3 (a) İlerleyen temas açısı (b) Gerileyen temas açısı.	21
Şekil 3.4 Temas açısı karmaşası.....	22
Şekil 3.5 Üçlü faz temas çizgisi	23
Şekil 3.6 Wenzel modelinde, pürüzlü yüzeydeki damla.	24
Şekil 3.7 Wenzel pürüzlülük temas açısı ilişkisi.....	25
Şekil 3.8 Cassie - Baxter modeline katı yüzeyindeki damla gösterimi.....	26
Şekil 4.1 Çalışma şeması.....	30
Şekil 4.2 Üç farklı yönden alınan numuneler gösterimi.....	31
Şekil 5.1 Mermer yüzeyinin pürüzlülük değişimine yüzey enerjisine etkisi.	45
Şekil 5.2 Wenzel göre pürüzsüz ve pürüzlü yüzeylerin enerjilerinin karşılaştırılması. .	46
Şekil 5.3 Su ile temas açısı ölçümleri.	47
Şekil 5.4 Formamid ile temas açısı ölçümleri	47
Şekil 5.5 Diiodometan ile için temas açısı ölçümleri.....	48
Şekil 5.6 Su için f_{lv} grafiği.	48
Şekil 5.7 Formamid için f_{lv} grafiği.....	49
Şekil 5.8 Diiodometean için f_{lv} grafiği.	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Mineral bileşimi ve oranına göre sınıflandırma.	5
Çizelge 2.2 Mermer yapı ve dokularına göre sınıflandırılması.	5
Çizelge 2.3 Mermerin jeolojik açıdan sınıflandırılması.	5
Çizelge 2.4 Mermerlerin mineral tane boyutuna göre sınıflandırılması	5
Çizelge 2.5 Muğla yöresine ait bazı mermerlerin kimyasal bileşimi.	9
Çizelge 2.6 Açık ocak üretim yöntemleri.	9
Çizelge 3.1 Temas açısı ile yüzey enerjinin hesaplasında kullanılan formüller.	27
Çizelge 4.1 Silim hattında uygulanan cilalama işlemi.	31
Çizelge 4.2 Kullanılan sıvıların yüzey gerilimi bileşenleri.	33
Çizelge 5.1 1M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.	36
Çizelge 5.2 2M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.	37
Çizelge 5.3 3M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.	38
Çizelge 5.4 4M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.	39
Çizelge 5.5 5M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.	40
Çizelge 5.6 Muğla beyaz mermerinin ince kesit verileri.	41
Çizelge 5.7 Young açısına göre enerji hesabı.	43
Çizelge 5.8 Mikro pürüzlülüklere göre yüzey enerjisi tespiti.	44
Çizelge 5.9 Nano pürüzlülüğe göre yüzey enerjisi.	44
Çizelge 5.10 Mikro - Nano çarpımı pürüzlülük katı yüzey enerjisi üzerine etkisi	45
Çizelge 5.11 Kalsit kristali üzerinde ölçülen temas açıları.	50
Çizelge 5.12 Üç sıvı ile yüzeyde elde oluşan boşluk oranları.	50
Çizelge 5.13 Abrasiv boyutu ile Sa, Sdr ilişkisi.	51
Çizelge 5.14 Pürüzlülük yüzey enerjisi ilişkisi.	51

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1 Görüntü işleme programı ile yapılan temas açısı ölçümü.....	20
Resim 4.1 Silim hattı.....	30
Resim 4.2 Polarizan mikroskop.	32
Resim 4.3 İnce kesit hazırlama ve kesit inceltme makinesi.....	32
Resim 4.4 Temas açısı ölçüm cihazı.	33
Resim 4.5 Optik profilometre	34
Resim 5.1 1M numunesi ait 10 x 10µm AFM görüntüsü.	36
Resim 5.2 1M numunesi ait 50 x 50µm profilometre görüntüsü.	36
Resim 5.3 1M Numunesi ait SEM görüntüleri.	37
Resim 5.4 2M numunesi ait 10 x 10 µm AFM görüntüsü.	37
Resim 5.5 2M numunesi ait 50 x 50 µm porfilometre görüntüsü.	37
Resim 5.6 2M Numunesi ait SEM görüntüleri.	38
Resim 5.7 3M numunesi ait 10 x 10 µm AFM görüntüsü.	38
Resim 5.8 3M numunesi ait 50 x 50 µm porfilometre görüntüsü.	38
Resim 5.9 3M Numunesi ait SEM görüntüleri.	39
Resim 5.10 4M numunesi ait 10 x 10 µm AFM görüntüsü.	39
Resim 5.11 4M numunesi ait 50 x 50 µm porfilometre görüntüsü.	39
Resim 5.12 4M Numunesi ait SEM görüntüleri.	40
Resim 5.13 5M numunesi ait 10 x 10 µm AFM görüntüsü	40
Resim 5.14 5M numunesi ait 50 x 50 µm porfilometre görüntüsü.	40
Resim 5.15 5M Numunesi ait SEM görüntüleri.	41
Resim 5.16 İnce kesit görüntüsü a, b ve c yüzeyleri.....	42
Resim 5.17 XRD grafiği	42

GİRİŞ

Mermer eski çağlardan beri çoğunlukla dış mekânlarda duvar, zemin, merdiven basamamağı, kaldırım, parke taşı, bordür taşı olarak kullanılmakta iç mekânlarda ise banyo, mutfak gibi yerlerde kaplama, tezgâh olarak ve sanatsal faaliyetlerde kullanılmaktadır. Gelişen teknolojinin artan ihtiyacı son yıllarda fonksiyonel özellik katılmış yüzeyler (akıllı yüzeyler, anti bakteriyel yüzeyler, su ve yağ tutmaz yüzeyler gibi) geliştirilmesini teşvik etmiş ve bu konuda artan büyüklükte araştırmalar yapılmaktadır. Ülkemiz mermer üretiminin yüksek seviyesi göz önüne alındığında fonksiyonel mermer yüzeylerinin geliştirilmesi konusunda bir çalışma yapılması ciddi bir gerekliliktir. Bir yandan mermer yüzeyleri üzerine gerçekleştirilen çalışmalar incelenirken diğer yandan yüzey işlem teknolojisinin eriştiği düzey takip edilmiş ve ortak bir anlayış açığa çıkarmanın gerekliliği görülmüştür.

Mermer yüzey literatürü temelinde taş yapılarda yüzey tanımlamaları burada meydana gelen bozulma, fiziksel, kimyasal ve biyolojik süreçlerin takibi formundadır (Kapridaki and Maravelaki 2013, Warscheid and Braams 2000). Bunun neticesinde sürecin etkisi ancak taşın yapısındaki bozulmalar ile izlenip; dayanım ve estetik özelliklerindeki azalma ile değerlendirilmektedir. Bu doğrultuda yapılan tüm tanımlamalar özellikle bozulma sürecine odaklanmış bu etkilerin azaltılması için çeşitli kimyasallar geliştirilmesine yönelik olmuştur. İncelenen kimyasallar arasında yer alan akrilik polimerler, kopolimerler, vinil polimerler, organik silikon bileşikleri ve florlu malzemeler, hidrofobik kaplamalar olarak bilinmektedir (Kapridaki and Maravelaki 2013, Khallaf *et al.* 2011). Elbette endüstriyel su sevmez olan bu kimyasallar ile gerçekleştirilen yüzey kaplama tekniklerinin mermer yüzeyi dışında farklı uygulamaları da mevcuttur. Buna en yaygın örnek olarak tekstil ürünlerinde su geçirmez özelliğin kazandırılması, optik cihazlarda buharlaşmanın (buğulanma) önlenmesi ve lekeye dirençli boyaların üretilmesi verilebilir (Zhang and Severtson 2014).

Genel bir tanımlama ile gerçekleştirilen çalışmalarda; kimyasal kaplama yöntemi özellikle malzeme yüzeyi değiştirilerek su ve yağ itici özellik gösteren yüzeyler elde edilmesinde kullanılmaktadır (Xue *et al.* 2010). Doğal taşlar mevzubahis olduğunda

kalker ve kumtaşı örneklerinde yapılan çalışmada polimer kimyasal kullanmıştır. Polimer sağlamlaştırıcılar taşın porozite, birim hacim kütle ve özgül kütlelerinde etkili olurken su iticiler ise su emme özelliğinde etkili olmuşlardır (Tintin 2012, Zezza and Garcia 1996).

Mermerin yüzey kaplama yapılabilmesi için belirli yüzey özelliklerinin bilinmesi gerekmektedir. Kullanılacak olan kaplayıcı ile uyumluluğunun sağlanması fiziko-kimyasal özelliklerinin tanımlanmasını gerektirir. Maddenin yüzey yapısı temelde su itici veya su seven olarak tanımlanır. Çünkü madde içerisinde bulunan moleküller birbirlerini eşit şekilde çekerken yüzeyindeki moleküller alt moleküller tarafından çekilmekte ve yüzeydeki moleküllerin ince bir zar şeklinde gerilerek ortaya bir yüzey gerilimi oluşturmaktadır (Doğancı 2007, Medendorp 2011). Bu gerilim sadece yüzey enerji toplamı olup bileşenleri olan Asit-Baz, Van der Waals Hidrofobik kuvvetler vs. olarak tanımlanan DLVO kuvvetlerini içermektedir (Busireddy and Rao 2007). Bilakis bu yüzey özelliklerini etkileyen parametreler geometrik etkiden muaf değildir Daha kesin bir şekilde yüzeyi oluşturan fiziko-kimyasal yapı anlaşılacak istendiğinde yüzeyin pürüzlülüğünün incelenmesi elzemdir. Çünkü yüzey pürüzlülüğü yüzeyin iticilik derecesini değiştirmektedir (He *et al.* 2004, Gao and Yan 2012, Brink *et al.* 2015).

Bilinen kaplama yöntemleri haricinde yüzey topografyası düzenlenmesi ile fonksiyonelleştirilmiş yüzey geliştirilmesi ile ilgili son yıllarda birçok çalışma gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalar temelinde özellikle "Lotus etkisi" temelli doğayı taklit eden hidrofobik yüzeyleri daha hidrofobik ya da hidrofilik yüzeyleri daha hidrofilik yapan çalışmalar mevcuttur (Cappelletti *et al.* 2016, Martines *et al.* 2005). Bu çalışmaların ortak paydası yüzey enerjileri ile yüzey geometrik yapılarını birleştirerek ele almalarıdır İşte bu hususu detaylı incelemek için özellikle katı yüzeyi ile yüzey gerilimi bileşenlerinin iyi anlaşılması önemlidir.

Katılar veya sıvıların yüzey gerilimleri birbirinden farklı ele alınır. Katı yüzey gerilimleri üzerinde yapılan çalışmada teflon yüzeye damlatılan suyun temas açısı 105° ve cam yüzeye damlatılan suyun temas açısı 30° olması katıların farklı yüzey gerilimlerine sahip olmasıdır. Farklı yüzey enerjisine sahip katıların yüzey enerjileri de farklı olacağından ölçülecek temas açısı da her katı için farklı olacaktır. Katı yüzeyler sıvılardan farklı olarak

moleküller hareketli değildir ve çoğu durumda katı molekülleri hareketsiz görmek mümkündür (Birdi 2009, Goydan *et al.* 1989).

Sıvının yüzey enerjisi; sıcaklık, basınç koşulları altında değiştirilebilir. Fakat katılar için kimyasal potansiyelini etkilemeden değiştirilemez. Katının elastik kuvvetlerin karşı iş yapılması gerekmektedir. Bu nedenle katının yığm ve yüzey özelliklerini tanımlamak zordur. Katı yüzeyini ıslatma, geleneksel olarak katı yüzeylerin enerjilerini analiz etmenin standart metodudur (Chaudhury 1996). Katıların yüzey enerjisini tespitinde birçok yöntem geliştirilmiştir. Bu çalışmalardan ilki ideal bir katı yüzeyinde (pürüzsüz, homojen) yüzey kuvvetleri ile temas açısı arasındaki ilişkiyi açıklamıştır (Chaudhury 1996, Young 1805). Dupre katı-sıvı-buhar ara yüzeyinde yaptığı çalışmada katı-sıvı, sıvı-buhar, katı-buhar gerilimlerini yüzeylerini birleştirerek Young-Dupre eşitliğini oluşturmuştur. Dupre denkleminde iki fazın birleşme ve ayrılmasında toplam enerji korunmalıdır (Chaudhury 1996, Dupré 1869). Good ve Grifalco Young-Dupre eşitliğinin yüzey gerilimlerinin geometrik ortalaması olarak ifade edilebileceğini gösterdi (Chaudhur 1996, Grifalco ve Good 1957). Fowkes, Owens, Wend, Rabel, Kaelble, Van Oss ve Chen gibi araştırmacılar katı materyal üzerinde çalışmalar yapmışlardır (Chen and Chang 1991, Fowkes 1964, Owens and Wendt 1969, Van Oss *et al.* 1989). Tüm modeller katı veya sıvı yüzeyinin serbest enerjisinin bağımsız ve kısmen bağımsız bileşenlerden oluştuğu varsayımına dayanır (Medendorp 2011).

Gerçekleştirilen literatür incelemesi neticesinde doğal taş yüzeylerinde yapılan çalışmalarda; doğal taşların iklim koşulları altında nasıl deforme olduğu ve nasıl korunması gerektiğini açıklandığı lakin bu iyileştirme önerilerinin bir ömrü olduğu çünkü kullanılan hidrofobik kaplayıcıların UV dirençlerinin düşük, yapısal dayanımlarının az, dokuyu bozmamaları için kalınlıklarının ince olması gerekliliğini açıklanmaktadır (Ersen 2010, Tintin 2012). Bunun haricinde evsel hijyenik kullanımlarda bir kararlılık konusu ele alındığında bu kimyasalların yardımı olmadan sadece yüzey topoğrafyası düzenlenerek ne olabileceği incelenmemiş araştırma konusudur. Bu doğrultuda çalışmanın amacı; Muğla mermeri üzerinde katı yüzey enerjisinin tespiti ve farklı yüzey pürüzlülüklerinin temas açısı üzerindeki etkilerinin açığa çıkartılması olmuştur.

1. MERMER

İnceleme konusu olan doğal taş; metamorfik ince, tam kristalli kireçtaşı olup yapısal detayların anlaşılabilmesi ve diğer yapılar ile karşılaştırılabilmesi için genelden yola çıkmak gerekmektedir. Aşağıda genel bir mermer tanımlanması ardından Muğla beyaz mermeri tanımlanmıştır. Bu mermerin seçilme nedeni olan yapısal özelliklerine değinilmiştir. İnce kristallerden oluşan, kristaller arası boşluk içermeyen, kirlilik (empürite) değeri en düşük olan beyaz doku sahibi bu yüzeylerin endüstriyel olarak nasıl işlendiği anlatılmıştır. Doğal taş yüzeylerini değerlendirmeden önce gerçekleştirilmiş doğal taş yüzey çalışmalarının derinliğini anlamak gereklidir. Önce bu doğal yüzeylerin nasıl ve neden bozunduğu listelenmeli ve bunlara karşın alınan önlemler genel manası ile açıklanmalıdır.

2.1 Mermerin Tanımı

Mermer tanımı “hakiki kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşının ısı ve basınç altında yeniden metamorfizmaya uğrayarak, kristallenmesi ilk kayaktan farklı bir yapı kazanmasıyla oluşan bir kayaktır” şeklinde tanımlanmıştır (Sağlam 2012). Ticari standartlara uygun olarak blok verebilen kesilip parlatılan veya yüzeyi işlenebilen ve taş özellikleri kaplama taşı normlarına uygun olan her türden (tortul, metamorfik) taş ticari dilde mermer olarak tanımlanmaktadır (Çelik 2004).

2.2 Mermerin Sınıflandırılması

Mermerler farklı sınıflandırmalara tabi tutulmuştur. Mineral boyutu, mineral bileşimi ve oranı, tane boyutu ve dokusuna göre sınıflandırılmıştır (Çizelge 2.1, 2.2, 2.3, 2.4, 2.5) (Sağlam 2012). Kullanım alanlarına, kökenlerine ve sertliklerine göre de sınıflandırmaya tabi tutulmuştur (Mert 2001).

Çizelge 1.1 Mineral bileşimi ve oranına göre sınıflandırma (Sağlam 2012).

Kayaç Adı	İçerdiği Mineraller	Kalsit (%)
Hakiki mermer	Mika, Kuvarsit, Hematit, Pirit	95
Kalşist	Klorit, Epidot, Mika, Lepidolit	60-70
Sipolen	Flogoplt, Tremotıl, Diops, Plajiyoklas, Granat	80
Magmatik Skam	Epidot, Diopsit, Granat, Olivin Plajiyoklas-cevher minerali	80-90 -

Çizelge 1.2 Mermer yapı ve dokularına göre sınıflandırılması (Sağlam 2012).

Yapı	Özellikleri
Masif	Kompakt, ince ve iri tanelidir.
Lamina Mermer	İri taneli, renkli şeritli görünümündedir.
Şistli Mermer	Yapraklı yapıda, önemli miktarda mika içerir.
Breşik Mermer	Kırıklanmış, tekrar ikincil minerallerle bağlanmışır.
İri taneli Mermer	Tane boyutu 5 mm'den büyük tane türleridir.

Çizelge 1.3 Mermerin jeolojik açıdan sınıflandırılması (Sağlam 2012).

Sınıf	Özellikleri
I. Grup	Tam kristalli olup renkleri beyaz gridir. Yabancı mineral içerir.
II. Grup	Oniks ve travertenler içerir. Yapılarında yalnız CaCO vardır.
III. Grup	Magmatik kökenli mermerleri içerirler.

Çizelge 1.4 Mermerlerin mineral tane boyutuna göre sınıflandırılması (Çelik 2004).

Tanım	Değeri	Örnek
Çok ince taneli	<100 µm	Afyon Mermeri
İnce taneli	100µm - 2 mm	Muğla- Milas Mermeri
Orta taneli	2 mm - 5 mm	Bursa Mustafa Kemalpaşa beyazı
İri taneli	>5 mm	Kırşehir beyazı

2.3 Mermerin Özellikleri

Mermerlerin ana kullanım alanları binaların içi ve dışında(yer ve duvar döşemeleri, basamaklar, sütunlar, mutfak ve banyo-hamam, dış cephe kaplamaları) başta olmak üzere, süs eşyaları ve hediyelik eşyalardır. Mermer kırıntıları da mozaik olarak

değerlendirilmektedir. Yukarıda anılan kullanım alanlarına uygun özellikler taşıyan mermerlerin seçilmesi büyük önem taşır. Bu nedenle, aşağıda incelenen özelliklerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

2.3.1 Sertlik

Kayacın sertliği, kayacın taze yüzeyinin çeşitli ölçü aletleri ile ölçülerek tespit edilebilen bir özelliğidir. Mermerin sertliği Mohs sertlik ölçeğine göre 3,5-4 arasındadır. Mermerde dolomit oranı arttıkça ve kristal boyutu inceliyor ve tane sınırları sıklaştıkça mermerin sertliği artmaktadır (Sönmez 2010). Mermer sertliği, tane sınırlarında yuvarlaklık ve tane boyutu arttıkça azalmaktadır.

2.3.2 Özgül Ağırlık

Mermerlerin yoğunluğu genel olarak 2200 kg/cm^3 - 3200 kg/cm^3 arasında değişmektedir (Sönmez 2010). Yoğunluğu yüksek mermerler kaliteli olarak değerlendirilmektedir. Daha yüksek yoğunluklara sahip taşlar erken yoruldukları için taşıyıcı olarak kullanılmazlar. Fakat dolgu malzemesi ve döşeme kaplaması olarak kullanılabilir (Öcal ve Dal 2012). TS EN 1910 standardına göre yoğunluğu $2,55 \text{ g/cm}^3$ düşük olmaması gerekmektedir (Çılgı 2004).

2.3.3 Basınç Mukavemeti

Mekanik bir etki altında kırılma, taşın dayana bildiği maksimum basınç değeridir. Taşın litoloji, süreksizlik, su içeriği, çimentolanma, kristallenme derecesi, homojenite, izotropluk ve ayrışma derecesi gibi özellikleri basınç dayanımı etkilemektedir (Mert 2001). Ortalama mermerlerin basınç mukavemeti $500 - 1500 \text{ kgf/cm}^2$ arasında değişmektedir (Sönmez 2010). TS EN 1469 ve TS EN 1467 bir kayacın doğal kaplama taşı olarak kullanılabilmesi için basınç dayanımının en az 50 MPa olmalıdır (Gümüşçü ve Turgut 2012).

2.3.4 Gözeneklilik

Gözenek boyutu ve gözenek dağılımı malzeme mukavemeti bakımından önemli bir parametredir. Mermerlerde gözeneklilik mermer bünyesindeki fosillerin erimesiyle oluşur (Sönmez 2010). Soğuk bölgelerde ve nemli bölgelerde taşların içindeki boşluk oranı taşın dayanımına olumsuz yöne etki edebilir (Öcal ve Dal 2012). Kaliteli bir mermerde gözeneklilik oranı %0,0002 ile 0,5 arasında değişmektedir. Gözeneklilik oranı yüksek olan mermerler atmosferik şartlar sonucu daha hızlı bozulmaya uğrarlar, emilen suların donmasıyla mermerlerde çatlama meydana gelebilir (Sönmez 2010). TS EN 1910 standardına göre mermer doluluk oranı değerinin %98'den daha düşük olamaz (Çılgı 2004, Öztekin 2007).

2.3.5 Görünüş

Saf mermerin rengi beyazdır. Mermerde renk değişimi, mermerin içerisinde bulunan safsızlıklardan kaynaklanmaktadır. Mermerlerde kalsit, dolomit ve manyezit beyaz; azurit ve lazurit mavi, hematit kırmızı; limonit kahverengi, serpantin koyu yeşil, kuvars renksiz, gri ve değişik renkleri; diopsit saydam, sodalit mavi, gri; olivin zeytin yeşili renkleri verir (Bilir 2009, Sönmez 2010). Renk, mermerlere albeni kazandırması yanı sıra kullanım alanlarının doğru belirlenmesi açısından önemli bir özelliktir (Öztank ve Bacakoğlu 2001).

2.4 Kullanım Alanları ve Standartları

Mermerin kullanım yeri belirlenirken birçok faktör etki etmektedir. Mermerin kullanım alanının tespit edilebilmesi için mermerin fiziksel, kimyasal, mekanik mineralojik özelliklerini tanımlamak gerekir. Mermerin kullanım alanları genel olarak taşıyıcı yapı elemanı, taşıyıcı konsol ve merdiven basamağı, duvar kaplaması, taban kaplaması, çatı kaplaması, tezgâh, masaüstü, iç dekorasyon, plastik sanatlar, heykel ve büst olmaktadır (Sönmez 2010, Altaş 2006). Sektörler içinde en çok inşaat sektöründe kullanılmakta, büyük şehirlerin caddelerinde ve duvarlarında ayrıca park ve bahçelerde mermer kullanılmaktadır (Mert 2001). Kimya, yem ve gübre endüstrilerinde ayrıca karayolu,

beton asfalt, son kat dolgu malzemesi olarak kullanılır (Şatırer 1999). Mermerin kullanılacağı alanın tercihinde mermerin özelliklerinin belli nitelikleri karşılaması gerekir. Bunlar standartlarla belirlenmiştir. Mermerde aranan özellikler renk ve desen homojenliği, blok verme, kesilip cilalanabilme ve atmosferik etkilere dayanıklılık olarak gösterilebilir (Sönmez 2010).

2.5 Muğla Mermeri

Muğla yöresinde doku, renk ve desen açısından, farklılıklar sunan dört ayrı stratigrafik seviyede mermer üretimi yapılmaktadır. Blok üretimi Muğla iline bağlı Milas, Yatağan ve Kavaklıdere ilçeleri ve yakın bölgelerde yapılmaktadır (Yavuz 2002).

2.5.1 Fiziksel Özellikleri

Muğla yöresi mermerleri poroziteli kayalar grubuna girmektedir. İri mineralli Üst Kretase yaşlı mermerlerinin porozite ve ağırlıkça su emme oranlarının dolomitik mermerler ile yöredeki mermer türlerine oranla su emme oranlarının yüksek olduğu belirlenmiştir (Yavuz 2002).

2.5.2 Kimyasal Özellikler

Muğla mermeri yörenin birçok bölgesinde çıkmaktadır. Bu nedenle kimyasal özellikler çıkan bölgelere göre farklılık göstermektedir (Yavuz 2002). Muğla yöresine ait mermerlerin Muğla yöresi mermerlerinin jeolojik yaşlarının farklı olması kimyasal içeriklerinde belirgin bir farklılığın olmadığını göstermektedir (Yavuz 2002). Mermerin kimyasal bileşiminde kalsit ve dolomit haricinde kuvars, epidot, tremolit, aktinolit, feldspat gibi mineraller bulunabilir (Çizelge 2.6) (Öztank ve Bacakoğlu 2001, Çılgı 2004).

2.6 Endüstriyel Kullanım ve Üretim

Muğla yöresi mermerleri 60 ülkeye ihraç edilmektedir. 2016 yılı ihracat gelirleri 350 milyon dolar olmuştur (Bağcı ve Karataş 2017). Bu yörenin mermerlerinin tercih

edilmesinde cilalama kapasitesinin iyi olması, dayanımlarının yüksek renk ve desenlerinin çeşitli olması önemli yer tutmaktadır (Akçakoca *vd.* 2003). Tercih edilen ürünler arasında Muğla beyaz, Sedef, Karya beyazı, Ege gümüş, Muğla gri bulunmaktadır (Akçakoca *vd.* 2003). Endüstriyel olarak beyaz yapısı ve kendine has dokusu ile kullanım alanlarına sahip Muğla mermeri inceleme konusu olan doğal taş fonksiyonelleşmiş yüzeyleri ile özellikle dış yüzey kaplama (kendi kendini temizleme) ve kapalı alanlarda hijyenik kullanım (yağ sevmez ve anti bakteriyel) hususunda geliştirilebileceği önerilmektedir.

Çizelge 1.5 Muğla yöresine ait bazı mermerlerin kimyasal bileşimi (Yavuz 2001).

Mermer	Kimyasal Yapı (%)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO
Ayhan Beyaz	0,12	0,016	0,030	0,534	54,8	0,01>	0,01>	0	0,012
Oruç Beyaz	0,196	0,016	0,01>	0,253	55,5	0,01>	0,01>	0	0,01>
Özer Beyaz	0,08	0,016	0,048	1,207	54,6	0,01>	0,017	0	0,01>

*Kızdırma kaybı Ayhan beyaz % 43,67, Oruç beyaz % 43,89, Özer beyaz % 43,85 tir

Üretim kayacın ana kayadan koparılacak piyasaya uygun boyuta indirilmesi ile gerçekleşir. Mermer üretimi yeraltı ve açık ocak şeklinde sürdürülmektedir (Görgülü, 1998). Mermer üretiminde, yüzeyinde bulunan örtü tabakası kalınlığının ekonomik sınırlar içinde olduğu durumlarda açık ocak işletme yöntemi kullanılır. Örtü tabakası değişik kalınlıklarda yanık denilen mostralardan oluşmuştur (Çizelge 2.7) (Görgülü 1998).

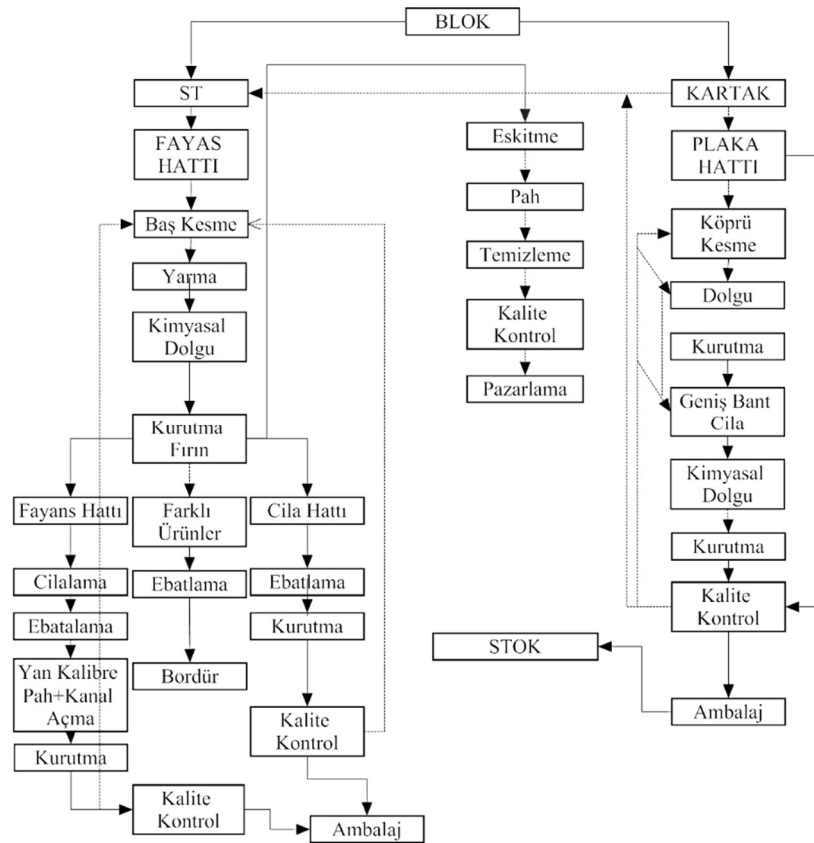
Çizelge 1.6 Açık ocak üretim yöntemleri (Görgülü 1998).

Üretim Yöntemleri	
• -Patlayıcı Madde	• -Zincirli Kesiciler
• -Kamalama	• -Elmas Diskli Kesici Makine
• -Helezonik Tel	• -Alev ile kesme
• -Elmas Tel Testere	• -Basınçlı Su
• -Karma	

Elmas telli testere yöntemi ve kombine üretim yöntemi ile çalışan işletmelerin sayısı azdır (Bilgin ve Çakır 1998). Örtü tabakası kalınlığı ekonomik sınırları üzerindeyse yeraltı üretim metodu uygulanır. Bu yöntemde doğal çatlakların sınırlı olduğu ekonomik değeri yüksek mermerlerde uygulanır. Yeraltı üretimine genelde oda - topuk yöntemi uygulanır (Görgülü 1998).

2.7 Mermer İşlemede Kullanılan Makinalar

Ocaklarda üretilen blok mermerler fabrikalarda işlenerek piyasaya uygun ürün haline getirilmektedir (Güler ve Yücedağ 2011). Mermer fabrikaları genel benzer süreçlerle üretim yapmaktadır (Şekil 2.1). Üretim yöntemleri mermerin özelliklerine göre değişiklik gösterebilir.



Şekil 1.1 Mermer üretim tesisi örnek akım şeması.

Katraklar platform üzerine dizilen lamaların blok yüzeyine uygun bir baskı ve ileri - geri ekzantirik hareketi ile mermer yüzeyini aşındırması prensibi ile çalışır (Görgülü 1998). Katraklarda verimliliği etkileyen önemli parametreler kesme hızı, taşın özelliği, soketlerin yapışı, su miktarı ve basıncı, blok boyutu kalifiye eleman ve makine tamir bakımındır (Mert 2001). S/T tek ayaklı, iki ayaklı 4 ayaklı olabilmektedir. Bu makinaların ortak özelliği bir adet dikey testere birde yatay testere bulunmasıdır (Sakaoğlu 2008). S/T katraklara göre m³ başına blok kesimi, su sarfiyatı ve enerji bakımından maliyetli fakat ilk yatırım maliyetleri düşüktür. S/T'lerin bir diğer özelliği katrakların altında parçalanma riski olan blokların ve moloz boyutunda parçaların kesimi için idealdir(Sakaoğlu 2008, Gürcan vd. 2012).

Baş kesme makinaları, S/T makinalarından çıkan levhaların blok geometrisinden dolayı oluşan düzgün olmayan uç kısımlarını düzeltilmesinde kullanılır. Baş kesme makinaların 350 - 400 mm çapında çelik testere bulunur. Metal bir şase bağlı çelik testere hidrolik ünite vasıtasıyla ileri geri hareket etmektedir. Levhaların yatay konumda hareket etmeleri için metal tamburlar veya taşıyıcı plastik bantlar kullanılmaktadır (İnci 2013). Baş kesme makinaları S/T çıkış hattına yakın olmaları iş gücü kaybını azaltmaktadır. Baş kesme makinaları 75 cm genişliğine kadar kesim yapabilmektedir (Özge 2015).

Köprü kesme makinaları ktrak makinesinden çıkan levhaların bozuklukların düzeltilmesinde kullanılır. Köprü üzerine monte edilmiş motor ve testere grubundan oluşur. Testere çapı 650 - 1600 mm arasındadır. Testere köprü üzerinde bulunan kızak ve dişli sistemi sayesinde ileri geri hareket edebilmektedir (İnci 2013).

Yarma makinaları 80 - 160 cm çapında dairesel disk ve motor ünitesine sahiptir. Disk çevresine belirli aralıklarla soketler yerleştirilmiştir. Soketlerin içeriğinde bulunan elmas parçacıklar mermer yüzeyini baskı ve dönme hareketi ile aşındırarak kesme işlemini gerçekleştirmektedir (Yaman 2015). Yarma makinaları besleme tipi (dikey veya yatay besleme) ve testere sayısına göre isimlendirilmektedir. Dikey tipleri yataylara oranla daha düzgün ürünler vermektedir. Motor güçleri 2 - 6 HP değişmektedir (Akkoyun 2006). Yarma makinalarında besleme hızına etki eden parametreler soketlerin durumu kayacın fiziko - mekanik özellikleridir (Aydoğan 2006).

Ocakta üretilen bloklar arazi şartlarından dolayı oluşum sırasında uygun şartlarda kristalleşememesi sonucu içerisinde çoğu zaman mikro çatlaklar oluşmakta veya kil oranı yüksek olmaktadır. Bu tür mermerlerin plaka verimi düşük olmaktadır. Epoksi bazlı reçineler bu tür boşlukları doldurmak için kullanılır. Epoksi reçineler makro yapıdaki epoksit molekülerinden oluşur (Acar 2003, Akkoyun 2006). Uygulama öncesi plakalar 25 - 30 °C arası ve epoksi reçineler en fazla 50 °C kadar ısıtılır. Mermer yüzeyine epoksi uygulandıktan sonra dolgu odalarında bekletilir (Sarıkaya 2014).

Kalibratör, Katrak ve S/T makinelerinden çıkan levha ve plakaların yüzeylerinde makinanın düzgün ayarlanmaması (baskının, soket seçimi ve kesme hızı) ve kayacın özelliklerinden dolayı kesimden sonra mermerde kalınlık farkları ve kesici izleri oluşur. Silme ve cilalama işlemlerinin düzgün yapılabilmesi için plakalar arasında kalınlık farklarının giderilmesinde kullanılır.

Cila Makinası; Fayans, levha ve plakaların yüzey pürüzlülüklerinin giderilmesinde, yüzey parlatma işlemlerinde ve parlaklığın kazandırmasında cila makinaları kullanılır. Birden çok kafalıdır. Eni 40 - 70 cm aralığındaki plakaların cilalamasında dar bant cila makinası ve eni 250 cm kadar olan levhaların cilalamasında geniş bant cila makinaları kullanılır (Gürcan 2011).

Dar bant cila makineleri; S/T, baş kesme veya yan kesmeden çıkan fayans, plaka ve levha boyutlarına getirilen mermerlerin parlatılması için kullanılır (Gürcan 2011). Makinalarda bulunan kafaların üzerinde diskler bulunmakta bu disklerin çapları 40 - 48 cm ve sayısı 6 - 18 arasında değişmektedir. Üzerinde bulunan aşındırıcı ve cila takılan diskler mermer plaka yüzeyine basınç uygulayarak aşındırmaktadır. Bu basınç hidrolik veya pnömatik olarak sağlanmaktadır (Yaman 2015).

Geniş bant cila makinaları, katraktan çıkan boyutları 180 - 230 cm genişliğinde 5 cm kalınlığındaki plakaların cilalanması için kullanılır. Hareketli köprü üzerine yerleştirilmiş küçük çaptaki aşındırıcı kafalar mermer levha üzerinde ileri-geri hareket yaparak mermer yüzeyi parlatılır (Gürcan 2011). Motor güçleri 60 - 80 kW su tüketimleri 250 - 300 lt/dk arasında değişmektedir (Ersoy 2000, Gürcan 2011).

Yan kalibre; mermer plaka, levha ve fayans kenarlarının piyasaya standartlarına uygun ölçülerde hazırlamaktadır.

Pah çekme işlemi mermerin kullanım alanına bağlı olarak keskin ve sivri köşelerin giderilmesinde kullanılır. Fayanslara pah çekme işlemi sırasında alt tarafta bulunan bir testere yardımıyla kanal açılır. Bu kanallar bir veya iki tane olabilir. Bu kanalların amacı mermerin kullanılacağı yüzeye daha iyi tutunması sağlanmaktadır. Yan kalibre, pah ve kanal açma işlemi genellikle tek bir makinada gerçekleştirilir (Akkoyun 2006).

2.8 Doğal Taşlarda Bozunma Faktörleri

Doğal taşlar ocaktan çıkarıldıktan itibaren bozunma süreci başlar. Bozulma süreçleri faz geçişleri şeklinde ve bir zaman aralığında gerçekleşmektedir. Doğal taşları etkileyen faktörler iç ve dış etkenler olarak ikiye ayrılır. Kullanılan malzemenin kimyasal içeriği, işçilik kalitesi, mineralojik yapısı, malzeme kalitesi ve hatalı malzeme kullanımı iç etkenler olarak tanımlanır. Dış etkenler, insan kaynaklı zararlar (yangın, savaş, çarpık kentleşme gibi) ve doğal etkenler (sel, depremler yangınlar gibi) olarak tanımlanır (Tintin 2012). Maruz kaldığı atmosferik etkiler, taşın mineralojik ve kimyasal yapısı taşın bozunma sürecini etkiler. Doğal taşlar bulunduğu ortam faktörlerine uyum sağlamışlardır. Ortamından alarak başka bir bölgede kullanıldığında, bulunduğu ortamın şartlarına bağlı olarak deformasyona uğrarlar (Tintin 2012).

2.8.1 Kimyasal Faktörler

Kayacın kullanıldığı yerde gösterdiği dayanım, kayacın içeriğinde bulunan minerallerin kristal yapısına ve suyla girdiği etkileşimlere bağlıdır (Aslan 2012). Farklı cins taşların bozulma süreçleri farklıdır. Tortul taşlar (kalker, konglomera, kumtaşı) çiçeklenme, ayrılma ve kabuklanma gibi bozulmalar görülmektedir. Metamorfik kökenli taşlar tortul taşlara göre yapı ve doku bakımından daha dayanıklıdır. Metamorfik kökenli taşlar düzlemsel ve çizgisel yapı gösterebilirler bu nedenle kayacın dayanımı azalabilir (Tintin 2012).

2.8.2 Fiziksel Faktörler

Kayaçların fiziksel ayrışması, yapılarında kimyasal değişim meydana gelmeden parçalanması ufanmasıdır. Fiziksel ayrışmayı oluşturan nedenler sıcaklık farkı, tuz, buz ve kök çatlamadır. Fiziksel ayrışmaya en çok sıcaklık farkı etki etmektedir. Kalkerli taş içeriğinde bulunan kalsitin kristal içerisindeki yönü termal genleşme katsayısını etkilediğinden sıcaklık değişimlerinden etkilenir. Bu sebeple sıcaklık değişimleri kristaller arası bağlarda kopmalara boşluk oluşumlarına ve su emilimine bağlı olarak kayaç dayanımının düşmesine neden olur (Öcal ve Dal 2012). Boşluk oluşumu fazla olan taşların sıcaklık farklarının yüksek olduğu yerlerde genleşme ve büzüşme nedeniyle kayaçlar çabuk bozulmaktadır (Aslan 2012). Taş yapılarda bozulmayı etkileyen bir diğer faktör nemdir. Nem taşın içeriğindeki boşluklara basınç yoluyla ya da kılcallık etkisiyle girebilmektedir.

2.8.3 Biyolojik Faktörler

Biyolojik bozulma canlı organizmaların malzeme üzerinde neden olduğu bir bozulma türüdür. Biyolojik bozulma canlı organizmalar taş yapısını değiştiren istenmeyen değişikliklerdir. (Tintin 2012). Mikro organizmalar kılcal çatlaklar ve boşluklardan girerek kayacın fiziko - kimyasal yapısını değiştirerek bozulmayı hızlandırmaktadır. Mantar ve likenlerin elektron mikroskobu altın incelendiklerinde taş içerisinde kendi yollarını açabildiği gözlenmiştir (Dumlupınar 2000).

2.9 Doğal Taşların Korunması için Alınan Önlemler

Günümüz mimari yapılarında ve tarihi eserlerde koruma işlemi, değişken atmosferik koşullara karşı taşın direnci artırılarak fiziksel özelliklerinin geliştirilmesini sağlamak ve böylelikle bozulmayı mümkün olduğu kadar azaltmak veya durdurmak amacıyla yapılmaktadır. (Tintin 2012). Mimari yapılara koruma uygulaması yapılabilmesi için öncelikle taşın morfolojisini, kir çeşitlerini, bozulma deriliği gibi taşın durumu hakkında ayrıntılı bir haritalama yapılır. Daha sonra temizleme işlemine geçilir. Temizleme işlemi su ile yıkama, atomize su ile yıkama mekanik kimyasal temizleme, mikro boyutlu

agregalarla kumlama, lazer temizleme ve tuz çıkarmadır. Temizleme işleminden sonra yüzey sağlamlaştırılması için organik (alkoksi silanlar, epoksi reçineler) veya inorganik (kireç suyu, barita, ve baryum hidroksit gibi) kimyasallar kullanılır.

2.9.1 Sağlamlaştırıcı Kimyasallar

Sağlamlaştırma, doğal taşın ayrışmaya, aşınmaya uğramış ve yüzeyde oluşan aşınma nedeniyle özelliğini kaybetmiş bağlayıcı çimentonun yerine geçecek ve taşın ayrışmış parçalarını birleştirecek sağlamlaştırarak şekilde yapılmalıdır. Sağlamlaştırmanın başarılı olması kullanılacak kimyasalın penetrasyon derinliği ve kalıcılığı ile alakalıdır (Ersen 2010).

İnorganik Sağlamlaştırıcılar: Kireç suyu arızalı taşın yüzeyine emdirilerek çatlak ve boşlukların içerisine girmesi sağlanır havada ki CO₂ tepkimeye girerek CaCO₃ dönüşmektedir. Bu uygulamada taş yüzeyinde yeterli penetrasyon sağlanamamıştır. Kireç suyu emdirme yöntemi taş üzerinde bakteri oluşumunu önlediği gözlenmiştir.

Organik Sağlamlaştırıcılar: Organik sağlamlaştırıcıların en yaygın kullanılabilecek alkoksi silanlar ve bu organik sağlamlaştırıcıların en çok yaygın iki çeşidi TEOS (tetra etoksi silan) ve METMOS (metil trimetoksi silan) tür. Silanlar su ile hidroliz olarak silanoller oluşturur ve kondansasyon tepkimeleri ile silisyum polimeri oluşturmaktadır. Silanoller derin penetrasyon derinliği ve uzun dayanımı sebebiyle tercih edilmektedir (Ersen 2010). Ancak Alkoksil silanlar yüzeyden hidroliz olmadan dönüşümsüz buharlaşmaları problem oluşturmaktadır (Özgünler 2007).

2.9.2 Koruyucu Kimyasallar

Koruyucu kimyasallar su iticiler, emülsiyonlar, anti-grafitti kaplamalar, tuz inhibitörleri, kolloidsilika ve biosidlerdir (Ersen 2010). Su itici yüzeyler kimyasalları alkoksil-silanlar, floropolimerler ve silikonlardır.

Su itici kimyasallardan beklenen yüzeyde suyun uzaklaşması ve taşın hava ile temasının kesilmesidir (Ersen 2010). Su bazlı emilasyon su iticilerin solvent bazlı emilasyon iticilere taş iyi nüfuz (penetrasyon) edemediği gözlenmiştir. Ancak nemli ortamlarda daha iyi nüfuz ettiği granit gibi düşük porozitesi olan kaylarda daha iyi performans gösterdiği görülmüştür (Özgünler ve Gürdal 2008). Araştırmalar sonucu silikon esaslı su iticilerin ultraviyole ışıklardan etkilenmediği gözlenmiştir. Yapılan çalışmalarda atmosfer koşullarında pro-pil-oktil silan ve metil-oktil siloksan beraber kullanıldığı durumda silan esaslı ürünler daha iyi performans göstermiştir (Özgünler 2007). Sağlamlaştırıcı ve korurucu uygulamalar, bozunmayı tamamen engelleyememekte fakat bozulma hızını yavaşlatabilmektedir (Özgünler 2007).



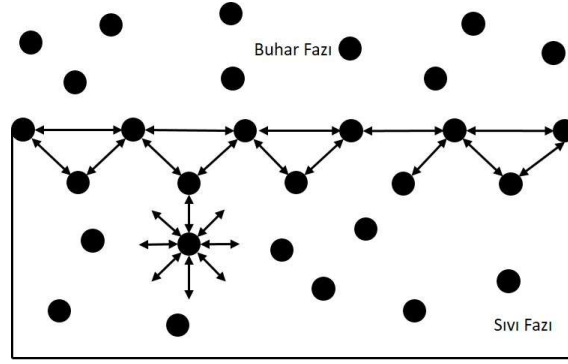
2. YÜZEY ENERJİSİ ve TEMAS AÇISI

Katılar üzerinde yüzey enerjisi tespit çalışmaları 19. yüzyılın başından günümüze devam eden bir inceleme konusudur. Temelde katıların farklı sıvılar ile meydana getirdikleri temas açılarından yola çıkan bu incelemeleri tanımlayabilmek için bir dizi terim ve tarihsel teoremi gözden geçirmelidir. Bu doğrultuda ideal pürüzsüz yüzeylerden çıkıp, pürüzlülüğü tanımlanmış yüzeyler üzerinde gerçekleştirilen temas açısı ölçümlerinin yüzey enerjisi komponentleri ile tanımlanması gerçekleştirilmiştir. Dahası sentetik ve geometrik olarak iyi tanımlanmış yüzeylerde geliştirilen bu modeller, tabiatta yer alan kontrolsüz ve heterojen pürüzlülüğe sahip yüzeylerle test edildiği çalışmalar mevcut ve fakat yetersizliği ortadadır.

3.1 Yüzey Enerjisi ve Gerilimi

Sıvılarda maddenin iç kısmında bulunan moleküller birbirlerini tarafından eşit kuvvette çeker ve sıvı içerisindeki tüm moleküller dengede olurlar fakat yüzeyde bulunan atomlar sıvı içerisindeki atomlar tarafından çekilirken buhar fazında moleküller yeterli çekim kuvveti uygulayamazlar. Böylece sıvının yüzeyi ince bir zar gibi gerilmesi ile oluşan bu kuvvete yüzey gerilimi denir (Şekil 3.1) (Doğancı 2007, Medendorp 2011). Yüzeydeki moleküller, sıvı içindeki moleküllerden daha yüksek enerjiye sahiptir (Cansoy 2011). Her sıvının tek bir yüzey gerilimi vardır. Temas açısı ile sıvı yüzey gerilimi doğrusal ilişki ıslanmanın zayıf olduğu durumlarda çoğunlukla geçerlidir (Zisman 1964, Chaudhury 1996).

Serbest yüzey enerjisi, γ , sabit sıcaklık ve basınçta birim alana yeni bir yüzey oluşturmak için molekülleri yığın fazdan yüzeye getirmek için yapılması gereken iş miktarı olarak tanımlanır. SI birimi ile J/m^2 dir. Küre en küçük yüzey/hacim oranına sahip olduğundan sıvı damlacıkları küresel şekil almaya çalışırlar. Belirtilen biçim oluşturma eğilimine karşın yerçekimi gibi diğer bazı kuvvetler sıvının küresel yapısını bozar (Açıkbaş 2007). Yüzey enerjisi; sıvıların yüzeyleri dışında, katıların yüzeyleri ve çeşitli fazların ara yüzeyleri için de söz konusudur (Bağceci 2010, Mülazim 2011).

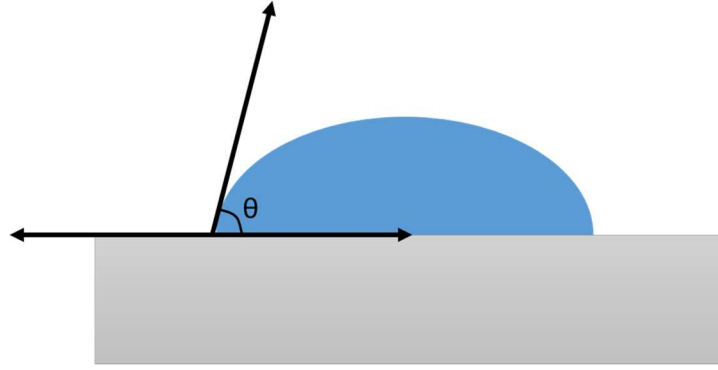


Şekil 2.1 Sıvı içerisindeki ve yüzeyindeki moleküllerin birbiriyle olan etkileşimi.

Ara yüzey komşu iki yığın faz arasındaki fiziksel sınırdır. Moleküler model oluşturabilmek için, ara yüzey en azından bir molekül çapı kalınlığa sahip olmalıdır. Yüzey kavramı ise komşu iki yığın fazdan biri için (sıvı yüzeyi veya katı yüzeyi gibi) fiziksel sınırı tanımlamada kullanılır. Gerçekte, katılar için olan tam vakum şartı haricinde diğer tüm şartlar için ara yüzeyden bahsedebiliriz. Bunun sebebi her bir fazın diğer faz ile temas halinde (katı-hava veya sıvı-hava) olmasıdır (Cansoy 2011).

3.2 Temas Açısı

Temas açısı sıvı ile katı arasında atomik veya moleküler kuvvetlerin birlikte yüzeyin (pürüzlü-ideal yüzey) fiziksel yapısının bir sonucu ile oluşmaktadır. Katı bir düzlem üzerinde duran sıvı damlası ile katı arasındaki açıya temas açısı denir. Ölçümü gonyometre ile yapılır. Gonyometre kamera, ayarlı numune tablası, yüzeyi aydınlatan ışık kaynağından oluşmaktadır. Yüzeylerin hidrofob ve hidrofil olup olmadığını temas açısı ölçümü yardımıyla tespit edilebilir (Cansoy 2011). Temas açısı üç fazlı temas çizgisinin geçtiği sıvı - buhar, katı - buhar, katı - sıvı ara yüzeylerini en önemli özelliğidir (Şekil 3.2) (Fabretto *et al.* 2003). İki farklı yüzeyin etkileşimini tanımlamak için üç fazlı temas çizgisi ile ifade edilir. Üç fazlı temas çizgisi, yüzey serbest enerjisini veya ara yüzey enerjisini ya da iki faz arasındaki yapışma kuvvetlerinin bir ölçümüdür (Salager 1994). Sıvı temas açısının 0° ile 90° arasında olduğu durumlarda yüzeyler hidrofilik, 90° büyük ise hidrofobik olarak adlandırılır (Verplanck *et al.* 2007). Islatma davranışını karakterize etmek için tek bir temas açısı ölçümü yeterli değildir. Aynı zamanda sıvının ilerleyen ve gerileyen temas açıları ölçülmelidir (Bracco and Holst 2013).



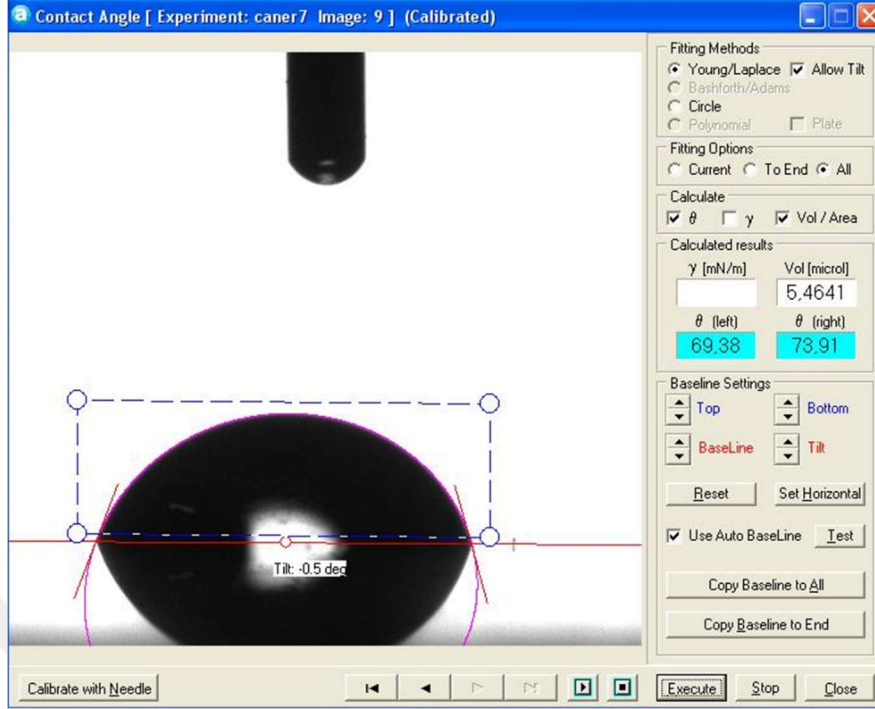
Şekil 2.2 Temas açısı.

3.2.1 Temas Açısı Ölçümü

Temas açısı ölçümü için farklı birçok metot geliştirilmiş olmasına rağmen bunlardan sadece birkaçı kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden genel olarak tercih edilen video kamera ve optik teleskop (gonyometre) kullanarak pürüzsüz düz bir katı üzerine yerleştirilen damlanın statik temas açısının ölçümü yöntemidir (Cansoy 2011). Temas açısı ölçümü yaparken yüzeye damlatılan sıvı dengedeyken etrafını çevreleyen atmosfer ile alışveriş yapmadığı kabul edilir. Termal dalgalanmalar damla içerisinde moleküler seviyede değişimler olabilir.

3.2.2 Statik Temas Açısı

Düz bir katı yüzey üzerine yerleştirilen damlanın statik temas açısının bir video kamera veya optik teleskop (gonyometre) kullanarak ölçülmesi en yaygın olarak kullanılan metottur. Gonyometrik metodun temeli damlanın profilinin saptanmasıdır. Düz bir katı yüzey üzerindeki durgun bir damlanın temas açısı açıölçer göz merceği bulunan mikroskop kullanarak veya son zamanlarda daha geliştirilmiş uygun büyütme lensi olan, çektiği resimde tanjant değerini belirleyen resim- analiz yazılımı ile bilgisayar kontrollü bir video kamera kullanarak ölçülebilir (Resim 3.1) (Cansoy 2011).



Resim 2.1 Görüntü işleme programı ile yapılan temas açısı ölçümü.

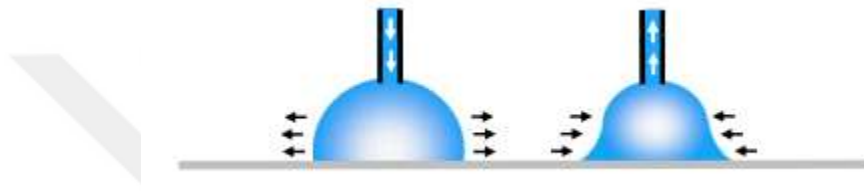
Statik temas açısı ölçümünün birçok avantajı vardır. Denemeler az miktarda sıvı kullanılarak yapılabilir. Statik temas açısı ölçüm yöntemleri basit ve kullanışlıdır. Ölçüm almaya yeterli derecede düz olan ve cihaza yerleştirilebilecek şekildeki herhangi bir katı ile ölçüm alınabilir. Ancak yöntemin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Ölçümlerde tanjant çizgisinin belirlenmesi araştırmacının sübjektifliğine ve tutarlılığına bağlıdır. Bu hatalı ölçüm alınmasına sebep olabilir. Bu problem damla şeklinin bilgisayar kullanarak analiz edilmesiyle ortadan kaldırılabilir (Cansoy 2011). Yöntemin olumsuz yönü fiber teller gibi yeterince geniş olmayan yüzeylerde damlacık tutunamamaktadır (Doğancı 2007).

3.2.3 İlerleyen Temas Açısı

Temiz ve kuru bir yüzeye şırınga ile enjekte edilen sıvı damlası ilerlerken ölçülen temas açısı ilerleyen temas açısı olarak adlandırılır (Şekil 3.3a). Yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenlik ilerleyen temas açısını etkileyen önemli faktörlerdir. Yüzey üzerinde şırınga ile enjekte edilen sıvı damlasının hacmi artırılırken damlanın yüzeyde takılmasının sonucu olarak temas açısı artar (Cansoy 2011).

3.2.4 Gerileyen Temas Açısı

Gerileyen temas açısı önceden yüzeyde oluşturulan damladan iğne ile sıvının geri çekilmesiyle ölçülür (Şekil 3.3b). Damla hacmi azalırken yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal heterojenliği gerileyen temas açısını etkiler. Gerileyen temas açısı ölçümünde damla hacmi azalırken damla üçgen şeklini almakta ve temas açısı da azalmaktadır. Yüzey pürüzlülüğü veya heterojenliğinden dolayı damlanın takılması damla temas çapı sabit kalırken temas açısının azalmasına neden olur (Cansoy 2011).



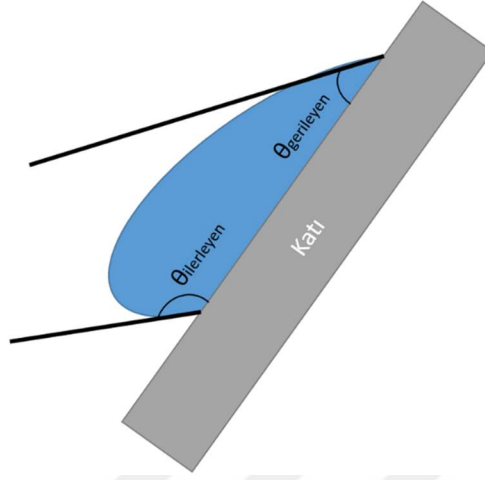
Şekil 2.3 (a) İlerleyen temas açısı (b) Gerileyen temas açısı.

3.2.5 Temas Açısı Karmaşası

Temas açısı karmaşası yüzey üzerinde damlacığın hareket edeceği en düşük eğim olarak tarif edilir (Wang *et al.* 2011). Temas açısı karmaşası ilerleyen ve gerileyen temas açıları arasındaki farktır (Şekil 3.4) (Eşitlik 2.1). Örneğin nilüfer yaprağında ölçülen temas açısı karmaşası 3 ° dir (Liu *et al.* 2014). Temas açısı karmaşası sıvı damlacıkların hareketinde önemli rol oynamaktadır. Burda H temas açısı karmaşasını, θ_i ilerleyen temas açısını ve θ_g gerileyen temas açısını ifade etmektedir.

$$H = \theta_i - \theta_g \quad (3.1)$$

Temas açısı karmaşasını etkileyen faktörler Yüzey pürüzlülüğü, kirlilik, kimyasal, heterojenlik, damla boyutu, moleküler yönelim sıvı moleküllerin geçişi ve deformasyon (Büklü 2006). Örneğin bir sıvı yayılır ve tekrar geri çekilir ise ilerleyen temas açısı genel olarak gerileyen temas açısından büyük olur (Bhushan 2010).



Şekil 2.4 Temas açısı karmaşası

$$W = \cos(\theta) * \gamma_l \quad (3.2)$$

$$\Delta W = W_g - W_i \quad (3.3)$$

Temas açısı histerisinin ($\theta_i > \theta_g$) aynı zamanda yapışma histerisini (ΔW) ifade etmektedir (Eşitlik 3.3) (Bhushan 2010).

3.3 Pürüzlülük ve Kimyasal Özelliğin Temas Açısına Etkisi

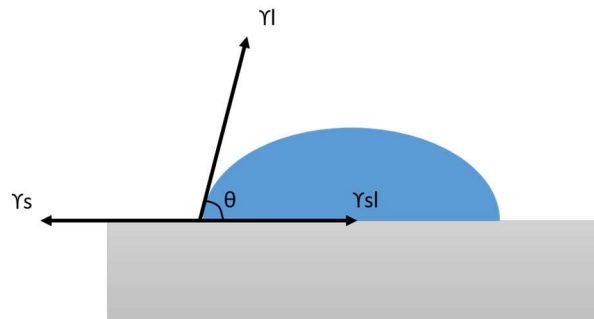
Katının yüzey alanı gerçek yüzey alanı geometrik yüzey alanından büyük olması katı ile sıvı arasındaki etkileşim artırır (Cansoy 2011). Bu nedenle gerçek katı yüzeyler pürüzsüz ve kimyasal açıdan homojen olmaması atomik seviyede düzgün bir yüzeye göre farklı yüzey enerjileri gösterir. Doğal bir yüzeyde ölçülen temas açısı Young'un tarif ettiği temas açısından farklı olacaktır (Wang *et al.* 2011). Temas açısı yüzey pürüzlülüğü ve kimyasal yapıya göre değişen bir faktördür. Yüzey kimyasının ve pürüzlülüğü değiştirilebilmesi, yüzeyin ıslanabilirliğinin değiştirilmesinde kilit rol oynar (Brink *et al.* 2015, Gao and Yan 2012). Lotus bitkisi ve buna benzer yüzeyler su itici (Hidrofob) özellik kazanmasında, yüzeyin fiziko - mekanik özellikleri ve pürüzlülüğün etkisi önemli rol oynamıştır (He *et al.* 2004). Islanmayan yüzeyler için pürüzlü yüzey pürüzsüz

yüzeylere göre temas açısı büyüktür. Katı yüzeyinin artan alanı ve sivri şekilli yüzey şekilleri temas açısını etkiler (Nosonovsky and Bhushan 2007). Pürüzlü bir yüzey üzerine damlanın bulunabileceği iki durum vardır. Sıvı damla pürüzlü yüzey ile temas ederken alt bölgelere hava hücreleri oluşur ya da sıvı pürüzlü yüzeyin tamamını ıslatır (He *et al.* 2004). Pürüzlü yüzey tamamen ıslandığı durumda Wenzel yaklaşımı ile ifade edilirken sıvı damlasının altın hava paketlerinin oluşması durumunda Cassie yaklaşımı ile ifade edilir (He *et al.* 2004). Temas açısı ve damla yüzey etkileşimleri Cassie ve Wenzel denklemlerine dayanmaktadır (Li and Shan 2012).

3.3.1 Young Yaklaşımı

Young yaklaşımı sıvı buharı çevirili bir katı yüzeyinin üzerinde sıvı damlasının durumunu tanımlamak için geliştirilmiştir (Liu *et al.* 1995, Letellier *et al.* 2007). Katı - sıvı fazlar arasındaki etkileşimi açıklamak Young denklemi kullanılır (Liu *et al.* 1995). Sistem idealse (düzgün, düzlemsel, sert ve homojen) denge temas açısı; katı, sıvı ve buhar tarafından oluşturulan üçlü faz temas çizgisindeki yüzeyler arası gerilimlerin kuvvet dengesinden belirlenen Young açısına eşittir (Eşitlik 3.4) (Şekil 3.5) (Nishino *et al.* 1999, Mülazim 2011). “ γ_s ” katı - hava fazının yüzey enerjisi, “ γ_{sl} ” katı - sıvı ara fazın enerjisi ve “ γ_l ” sıvı - hava fazının yüzey enerjisi olarak tanımlanmıştır (Roura and Fort 2004, Letellier *et al.* 2007).

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos(\theta_y) \quad (3.4)$$



Şekil 2.5 Üçlü faz temas çizgisi

3.3.2 Wenzel Yaklaşımı

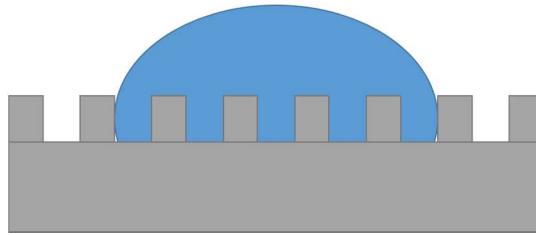
Young eşitliği yüzeyin atomik seviyede pürüzsüz, düz ve homojen olduğunu kabul etmektedir. Pürüzlü yüzeyler için Wenzel (1936) yılında pürüzlülük ve temas açısı arasındaki ilişkiyi açıklamıştır (Eşitlik 3.5). Sıvının, pürüzlü yüzeyin oluşturduğu boşlukları tamamen doldurduğunu kabul etmektedir (Mülazim 2011).

$$\cos\theta_w = R_f * \cos\theta_y \quad (3.5)$$

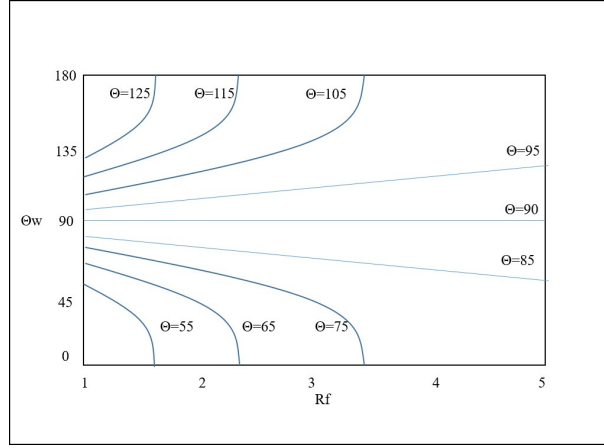
$$R_f = \frac{A_{\text{gerçek}}}{A_{\text{geometrik}}} \quad (3.6)$$

Burada “ θ_w ” hesaplanmış Wenzel temas açısı, “ θ_y ” Young temas açısı “ R_f ” ise pürüzlülük faktörüdür. $A_{\text{gerçek}}$ sıvının temas ettiği yüzeydeki gerçek alan $A_{\text{geometrik}}$ geometrik yüzeye yukardan bakıldığında görünen yüzey alanıdır (Eşitlik 3.6).

Wenzel bir sıvı damlasının pürüzlü yüzey tüm boşluklarını doldurduğunu varsaymaktadır (Şekil 3.6). Düz alanla kıyaslandığında, pürüzlü yüzeyde daha fazla miktarda yüzey alanı ıslatmaktadır. Bu nedenle, ıslatmada net enerji azalır ve pürüzlü bir yüzey için su itici (Hidrofob) yüzey özelliği düz yüzeye göre daha fazladır. Dolayısıyla pürüzlü yüzeyin su iticiliği artmış olur. Benzer durum, su çekici (Hidrofil) yüzeylerde gözlenir (Açıkbaş 2007, Lai 2003, Blossey 2003).



Şekil 2.6 Wenzel modelinde, pürüzlü yüzeydeki damla.



Şekil 2.7 Wenzel pürüzlülük temas açısı ilişkisi.

Wenzel denklemi “ $R_f > 1$ ” büyük olduğu durumlarda iki tip davranış gösterir. Hidrofilik yüzeylerde $\theta < 90^\circ$ dir. Hidrofobik yüzeylerde $\theta > 90^\circ$ dir (Şekil 3.7) (Büklü 2006).

3.3.3 Cassie ve Cassie - Baxter Yaklaşımı

Cassie, sistemin ara yüzey serbest enerjisinin yüzey üzerinde bulunan farklı komponentlerin temas açısı üzerindeki ilişkiyi ifade etmiştir(Eşitlik 3.7) (Büklü 2006).

$$\cos\theta_c = \sum f_i * \cos\theta_i \quad (3.7)$$

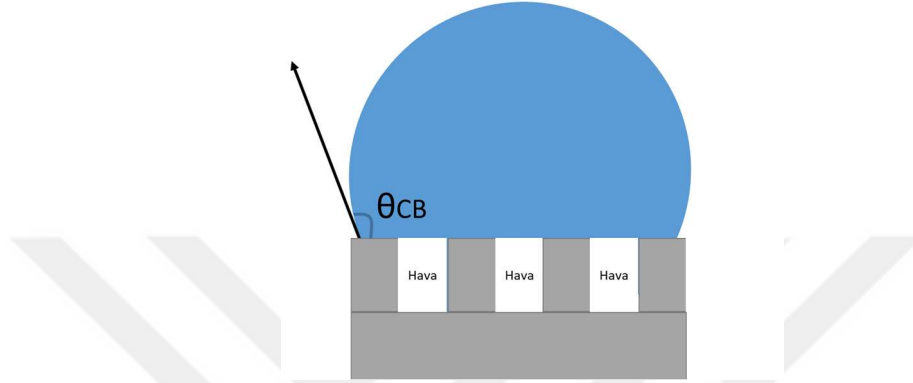
f_i yüzeyde bulunan komponentin alansal oranı, θ_i alanda ölçülen temas açısı değeridir. İki bileşik sistem için aşağıdaki şekilde ifade edilir (Eşitlik 3.8).

$$\cos\theta_c = \cos\theta_1 * f_1 + \cos\theta_2 * f_2 \quad (3.8)$$

Cassie denkleminde katı - sıvı ve hava - sıvı fazlarından oluşan iki komponentli bir yüzey için düzenlenirse katı - sıvı fazı için $f_1 = f_{lv}$, $\theta_1 = \theta_y$, sıvı-hava fazı için $\theta_2 = 180$, $f_2 = 1 - f_{lv}$ olmalıdır. Katı - sıvı fazı Wenzel pürüzlülük faktörü (R_f) ile birlikte ele alındığına pürüzlü yüzeyler için Cassie - Baxter eşitliği elde edilir (Eşitlik 3.9) (Bhushan 2010, Mülazım 2011). Wenzel ve Cassie yaklaşımlarının bir birleşimi olan Cassie - Baxter eşitliği damla altındaki yüzeyin üzerinde bulan hava paketleri ile aynı zamanda pürüzlülük faktörünün etkisi dikkate alınmıştır (Şekil 3.8)

$$\cos\theta_{cb} = R_f * (1 - f_l) * \cos\theta_y - f_l \quad (3.9)$$

Denklemden f_{sl} = katı sıvı ara yüzey oranı ise f_{lv} = Sıvı - hava ara yüzey oranıdır. Sıvının temas ettiği katı yüzeyinin oranı f_{sl} ile f_{lv} toplamı “1” dir. “ θ_y ” Young temas açısı, “ θ_{cb} ” pürüzlü yüzeyin temas açısı, “ R_f ”pürüzlülük oranını ifade etmektedir.



Şekil 2.8 Cassie - Baxter modeline katı yüzeyindeki damla gösterimi.

3.4 Katıların Yüzey Enerjisi

Yüzey enerjisi çeşitli moleküllerin toplamıdır. Bu moleküller dağılım enerjisi dipol - dipol enerjisi indüktif enerji, hidrojen bağı ve asit - baz etkileşimleri içermektedir. Dağılım enerjisi bütün moleküllerde bulunmaktadır. Diğer kuvvetlere ise polar grupların varlığında rastlanmaktadır. Yüzey enerjisinin genellikle dağılım ve polar kuvvetler ile açıklanmaktadır (Güleç 2004). Owens - Wendt yaklaşımına göre toplam serbest yüzey enerjisi (γ_s) dağılım (γ_s^d) ve polar (γ_s^p) bileşenlerin toplamına eşittir. İki bileşenli yapının yüzey ve ara yüzey enerjilerinin apolar ve elektrodinamik merkezli Lifshitz - van der waals kuvvetleri ve polar veya asit - baz etkileşimleri olduğunu kabul etmektedir. Lewis asit - baz burada ki anlamı asit elektron alıcısı, baz elektron vericisidir. Yüzey enerjisinin polar bileşenin, sürekli indüklenmiş dipoller ve hidrojen bağı olan üç farklı intermoleküler kuvvetten meydana geldiğini söylemiştir (Güleç 2004)

Çizelge 2.1 Temas açısı ile yüzey enerjinin hesaplarında kullanılan formüller.

Yaklaşım	Formül
Neumann	$\cos\theta = \frac{(0,015\gamma_s - 2) * (\gamma_s * \gamma_l)^{\frac{1}{2}} + \gamma_l}{\gamma_l \left[0,015 * (\gamma_s * \gamma_l)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]}$
Owens - Wendt	$(1 + \cos\theta) * \gamma_l = 2[(\gamma_s^d * \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^p * \gamma_l^p)^{\frac{1}{2}}]$
(Harmonik Ort.)	$(1 + \cos\theta) * \gamma_l = \left[4 \frac{\gamma_s^d * \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} + 4 \frac{\gamma_s^p * \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \right]$
Van Oss	$(1 + \cos\theta)\gamma_l = 2[(\gamma_s^{LW} * \gamma_l^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^+ * \gamma_l^-)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_s^- * \gamma_l^+)^{\frac{1}{2}}]$
Fowkes	$(1 + \cos\theta) * \gamma_l = 2[(\gamma_s^d * \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}}]$
Geometrik Ortalama Eşitliği	$(1 + \cos\theta) * \gamma_l = 2\sqrt{\gamma_s^d * \left(\frac{\sqrt{\gamma_s^d}}{\gamma_l} \right)} + 2\sqrt{\gamma_s^p * \left(\frac{\sqrt{\gamma_s^p}}{\gamma_l} \right)}$

* γ_l, γ_s : Sıvı ile katının serbest yüzey enerjileri; γ_l^d, γ_s^d : sıvı ile katının dağılım bileşenleri; γ_l^p, γ_s^p : sıvı ve katının polar terimleri; $\gamma_l^{LW}, \gamma_s^{LW}$: sıvı ve katının Lifshitz van der Waals terimleri; γ_l^+, γ_s^+ : sıvı ile katının elektron alıcı terimleri; γ_l^-, γ_s^- : sıvı ile katının elektron verici terimleri.

*(Güleç 2004)

Hidrofilik ve hidrobik kavramları arasındaki fark yüzey davranışının anlaşılması için çok önemlidir. Yüzey enerjisinin hidrofobik karaktere sahip bileşeni γ_{sv}^d ve hidrofilik karaktere sahip bileşeni γ_{sv}^p dir (Luner and Oh 2001, Güleç 2004).

Katıların yüzey enerjisini hesaplanmasında farklı yüzey enerjisine sahip sıvıların katı yüzeyi üzerindeki davranışını sayısallaştırarak birden fazla yöntem geliştirilmiştir (Çizelge 3.1) (Kloubek 1992).

3.5 Yapılan Çalışmalar

Arsalan *et al.* (2013), yaptığı çalışmada kalsiyum karbonat kökenli (Kalsiyum ve dolomit) kayaların yüzeyinde tuzlu su ve ham petrolün yayılma ve yapışma etkinliklerini anlamak için kayaç yüzeyini incelemişlerdir. Ters gaz kromatografisi ile karbonatlık kayaların yüzey özelliklerini karakterize etmişlerdir. Kutupsal ve polar olmayan etkileşim kuvvetlerinin davranışları farklı sıcaklıklarda araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki; suyun kayaç yüzeyinde temas alanı arttıkça Lifshitz–van der Waals

kuvvetlerinin azaldığı ve asit-bileşenin de düşme eğilimindedir. Sıcaklığın artmasına bağlı olarak kalsitin yüzey serbest enerjisi azalırken dolomitin artmıştır

Okayama *et al.* (1997), yaptığı çalışmada farklı yüzey işlemlerine tabi tutulmuş kalsitin 3 farklı yöntem kullanılarak su ile yapışma davranışı incelenmiştir. Kalsitin taze açılmış yüzeyinde su ve alkanlarla yapılan ölçümlerde yüzeyin tamamen ıslanması kalsitin yüksek serbest yüzey enerjisine sahip olduğunu göstermektedir. Asit-baz yöntemi ile yapılan analizde ısı artışına bağlı olarak yüzey serbest enerjisi azalma eğiliminde olduğu görülmektedir.

Chibowski and Hotysz (1994), yaptıkları çalışmada kalsiyum karbonat bileşiğinin serbest yüzey enerji bileşenlerini belirlemişlerdir. Washburn denklemine dayanan ince tabaka tekniği ile elde edilen veriler kullanılarak Lifshitz-van der Waals bileşeni $48,0 \text{ mJ/m}^2$ ve asit-baz bileşenin negatif enerji parametresi $79,0 \text{ mJ/m}^2$ olarak belirlenmiştir. Fakat pozitif parametresi belirlenememiştir. Bu sonuçlara göre kalsiyum karbonatın yüksek monopolar bir yapıya sahip olduğu anlaşılmıştır.

Koç ve Bulut (2014), yaptıkları çalışmada asfalt kaldırımlarında su kaynaklı hasarların önlenmesi için asfalt bağlayıcı ve agregaların yüzey etkileşimleri incelenmiştir. Asfaltlarda yüzey enerjisini tespit etmek için kullanılan Washburn yöntemi ve agregaların yüzey enerjisi tespiti için kullanılan kapsamlı soğurma cihazı (Universal Sorption Device) yerine her iki malzeme içinde temas açısı yöntemi kullanılmıştır. Asfalt ve agrega farklı sıvılarla temas açıları ölçülerek yüzey enerjilerinin hesaplanmıştır. Agregaya yüzeylerinden alınan temas açısı ölçümleri literatürden alınan temas açısı ölçümleri ile uyushmaktadır. Fakat kapsamlı soğurma cihazı verileri ile uyushmamaktadır. Asfalt yüzeyinden alınan temas açısı ölçümleri Washburn yöntemi ile yapılan ölçümlerle bire bir uyushmaktadır.

3. MATERYAL ve METOT

4.1 Materyal

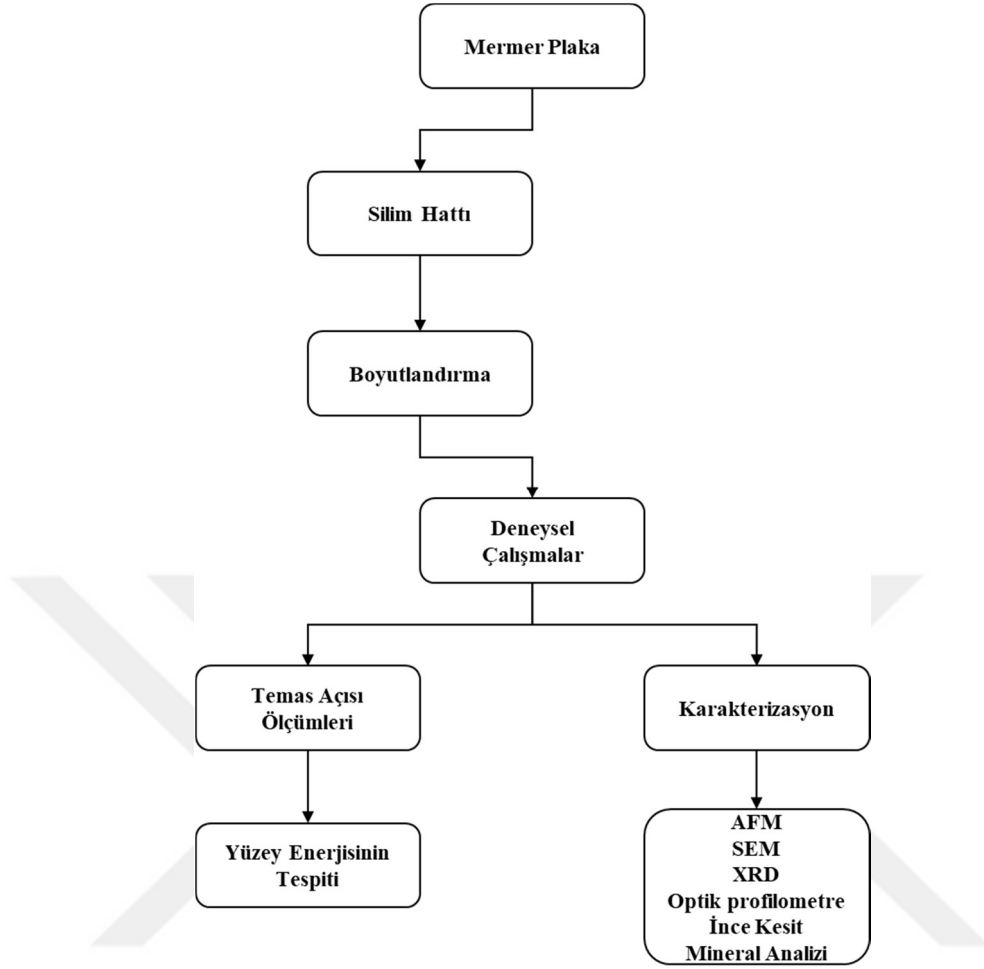
Bu çalışmada kullanılan Muğla beyazı ait mermer plakalar Afyon Kocatepe Üniversitesi maden mühendisliği laboratuvarlarından temin edilmiştir. Plakalar 60 - 120 - 20 cm boyutlarındadır. Saf kalsit kristalinden oluşmakta ve kristal tane boyutu homojen bir dağılım göstermektedir. Muğla mermeri kimyasal bileşimi; SiO₂ “0,12”, Al₂O₃ “<0,01”, Fe₂O₃ “<0,04”, MgO “0,36”, CaO “56,17”, Na₂O “0,03”, K₂O “<0,01”, TiO₂ “<0,01”, MnO “<0,01”, P₂O₅ “<0,01”, Cr₂O₃ “<0,002”, Ni “<0,002”, ateş yarıyatı “43,3” tür. Numune % 99,97 saf kalsit kristalinden oluşmaktadır.

4.2 Metot

Akım şemasına uygun olarak ilk aşamada mermer yüzeyleri silim hattından geçirilmiş daha sonra polarizan mikroskop ile kristal taneleri 3 farklı yönden incelenmiştir (Şekil 4.1). Üç farklı sıvı ile temas açısı ölçümleri alınarak optik profilometrede mikro boyutta yüzey haritası çıkarılmış daha sonra Atomik kuvvet mikroskobu nano boyutta yüzey haritası çıkarılmıştır. Elde edilen veriler sırasıyla Wenzel, Cassie ve Cassie Baxter modelleri yüzey özellikleri ve yüzey enerjilerinin tespit edilmesi için bir yaklaşım ortaya konmuştur.

XRD: X-ışını toz kırınımı analizi kristal yapıların ve minerolojik fazların belirlenebilmesi için uygulanmaktadır. Mermer numunesi -100 µm altına öğütülmüş Shimadzu marka XRD cihazında ölçümler alınmıştır.

Silim Hattı: Afyon Kocatepe üniversitesi bünyesinde bulunan Toyamer marka silim hattı, 4 abrasiv kafa 2 kalibre kafadan oluşan PLC kontrollü bir cihazdır (Resim 4.1). Mermer plakalar silim hattından belirlenen seride abrasivlerden geçirilerek farklı pürüzlülükte yüzeler elde edilmiştir. Plakalar daha sonra portatif dairesel testere ile 10 x 10 x 2 cm ve 5 x 5 x 2 cm boyutlarına indirilerek isimlendirilmiştir(Çizelge 4.1).



Şekil 3.1 Çalışma şeması.

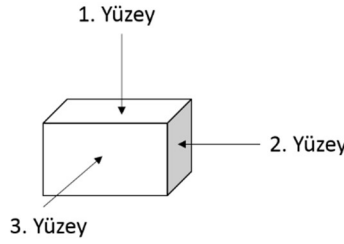


Resim 3.1 Silim hattı.

Çizelge 3.1 Silim hattında uygulanan cilalama işlemi.

Numune	Uygulanan işlem
1M	120
2M	120 + 220
3M	120 + 220 + 320
4M	120 + 220 + 320 + 400
5M	120 + 220 + 320 + 400 + 600

Polorizan Mikroskop: Mermer numunesi 3 farklı yüzeyinden 1,5cm x 3cm x 2mm boyutlarında numune alınmış bu yüzeylerin 1, 2 ve 3 olarak isimlendirilmiştir. 1, 2 ve 3 numuneleri lama yüzeyine epoksi ile yapıştırılıp 1 gün oda sıcaklığında kuruması için beklenmiştir. Kuruyan numuneler aşındırıcı toz ve su karışımı ile tane sınırları netleşinceye kadar aşındırma işlemine tabi tutulmuştur (Resim 4.3).



Şekil 3.2 Üç farklı yönden alınan numuneler gösterimi.

Afyon Kocatepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Laboratuvarında bulunan Leica marka polorizan mikroskop ile kristaller 3 yönden incelenmiştir (Resim 4.2). Kristal tane boyutu, kristal sınırları en/boy oranı gibi petrografik özellikleri ortaya konmuştur (Şekil 4.2).

Temas Açısı Ölçer: Attension Theta marka temas açısı ölçüm cihazı; bir led ışık kaynağı, hızlı görüntü kaydedebilen CDD kamera, ayarlanabilir numune tablası, şırınga ve görüntü verilerinin işlendiği bilgisayar programından oluşmaktadır (Resim 4.4). Temas açısı ölçümleri gerçekleştirilmeden önce cihaz kalibrasyonu gerçekleştirilmiş 3 saf sıvı ile sıvı yüzey gerilimi hesaplamaları yapılarak kontrol edilmiştir. Numuneler temas açısı ölçümü öncesi saf su ile yüzey temizliği gerçekleştirilmiş ve etüvde 105 °C de 2 saat kuruması için bekletilmiştir. Etüvden çıkarılan numuneler oda sıcaklığına gelene kadar

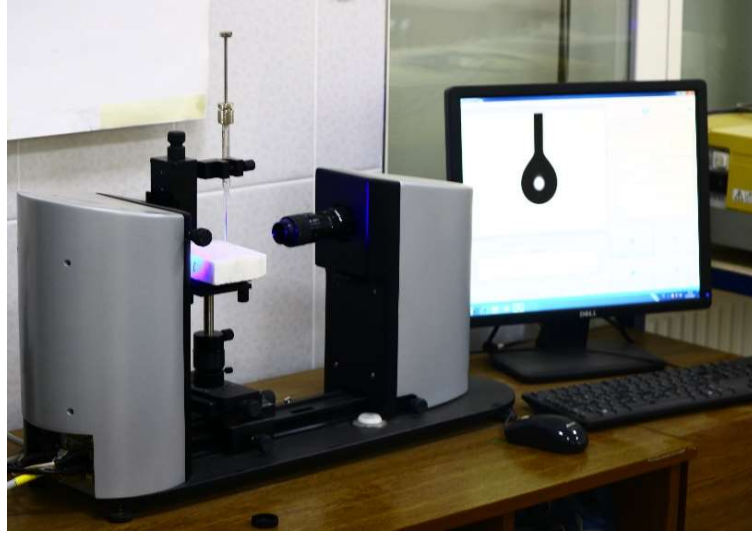
beklenmiştir. Temas açısı ölçümlerinden önce yüzeyde oluşan tozlanma basınçlı hava ile yüzey temizlenmiş ve cihaz kalibrasyonu yapılmıştır. Sonra cihaz çalıştırılarak numuneler sırası ile numune tablasına yerleştirilmiştir. Damlayı oluşturacak şırınga saf su ve aseton ile temizlenmiştir Kamera görüntülerinden takip edilerek damla hacmi 5 μ l olacak şekilde damlalar kullanılmıştır. Farklı yüzey gerilimlerine sahip üç farklı sıvı ile (Diodometan, Formamid, Saf su) her numunede belirlenen 10 farklı bölgeden ölçümler alınmıştır (Çizelge 4.2)



Resim 3.2 Polarizan mikroskop.



Resim 3.3 İnce kesit hazırlama ve kesit inceltme makinesi.



Resim 3.4 Temas açısı ölçüm cihazı.

Çizelge 3.2 Kullanılan sıvıların yüzey gerilimi bileşenleri.

Sıvı	γ (mJ/m ²)	γ_{LW} (mJ/m ²)	γ_{L^+} (mJ/m ²)	γ_{L^-} (mJ/m ²)
Formamid	58	39	2,28	39,6
Diiodometan	50,8	50,8	0	0
Su	72,8	21,8	25,5	25,5

Optik Profilometre: İşlenmiş mermer numunelerinin 3 boyutlu haritasını çıkarmak için kullanılmıştır. Ölçümler İstanbul Teknik Üniversitesi Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi laboratuvarında bulunan Zygo NewView 7100 optik profilometre ile 50 x 50 μm alanın yüzey haritası çıkarılmıştır (Resim 4.5).

Taramalı elektron mikroskobu (SEM): Afyon Kocatepe Üniversitesi teknoloji uygulama ve araştırma merkezi (TUAM) laboratuvarlarından bulunan mikroskop kullanılmıştır. Mermer numunelerin aşındırma sonrası yüzeyin mikro yapısı taramalı elektron mikroskobu ile görüntülenmiştir. Taramalı elektron mikroskobu yüksek çözünürlüklü resim oluşturmak için vakum ortamında oluşturulan ve aynı ortamda elektromagnetik lenslerle inceltelen elektron demetinin yüzeye etkileşimi sonucu ortaya çıkan elektron saçınımlarını toplayarak numunenin görüntüsü elde edilmektedir.



Resim 3.5 Optik profilometre

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM): Afyon Kocatepe Üniversitesi teknoloji uygulama ve araştırma merkezi (TUAM) laboratuvarlarından bulunan mikroskop kullanılmıştır. Atomik kuvvet mikroskobu yüzeyi taramak için esnek bir manivelaya bağlı bir sivri uçtan ve uçtaki hareketleri ölçen lazer ve foto detektörden oluşur. Bu uç nanometre ölçeğinde eğrilik yarıçapına sahiptir. Uç yüzeydeki topografya bağlı olarak hareket eder. Bu hareketler uç üzerine yansıtılan lazerin yaydığı ışınlar foto detektör tarafından toplanarak yüzeyin topografyasını ortaya çıkarmaktadır. Atomik kuvvet mikroskobundan ölçümlerinde $10 \times 10 \mu\text{m}$ tarama alanı tüm yüzeyi temsil edecek şekilde 5 ölçüm alınıp bunların ortalaması alınmıştır. Profilometre ölçümlerinde $5 \times 5 \text{ cm}$ numunelerden $140 \times 187 \mu\text{m}$ alan profilometre ile taranıp pro program ile bu yüzeyi temsil edecek $50 \times 50 \mu\text{m}$ boyutunda 5 alanının ortalaması alınmıştır. Ölçümler Mountains Map (v7.4) programı ile 2 boyutlu pürüzlülük parametreleri ve 3 boyutlu pürüzlülük parametreleri verileri hesaplanmıştır (ISO 4287, ISO 25178). Ölçümlerde mikro ($50 \times 50 \mu\text{m}$) ve nano ($10 \times 10 \mu\text{m}$) boyutlardaki pürüzlülükler dikkate alınmıştır. 3 boyutlu pürüzlülük parametreleri (S_a , S_{dr}) ISO 25178 standardına göre hesaplanmıştır. S_a ortalama yükseklik, S_{dr} parametresi ise yüzeyin geometrik yüzey alanına göre yüzeyin alan artışını yüzdesel

olarak ifade etmektedir. Bu parametreden yola çıkarak pürüzlü yüzeyin gerçek yüzey alanına oranı olan Wenzel pürüzlülük faktörü (R_f) hesaplanmıştır.



4. BULGULAR

5.1 Numune Analizleri

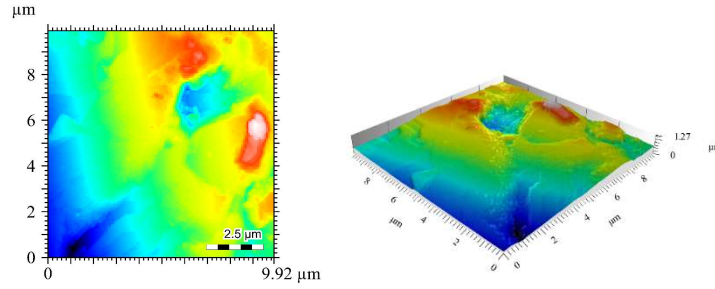
Malzemeyi tanımlamak için XRD, SEM, İnce kesit ve mineralojik sonuçları değerlendirilmiştir. Yüzeylerden alınan AFM ve optik profilometre görüntülerinin işlenmesiyle elde edilen pürüzlülük verileri ile temas açısı verileri birlikte değerlendirilmiştir.

1M numunesine ait atomik kuvvet mikroskopundan, profilometreden elde edilen görüntüleri ve temas açısı sonuçları aşağıda verilmiştir (Çizelge 5.1) (Resim 5.1, 5.2, 5.3).

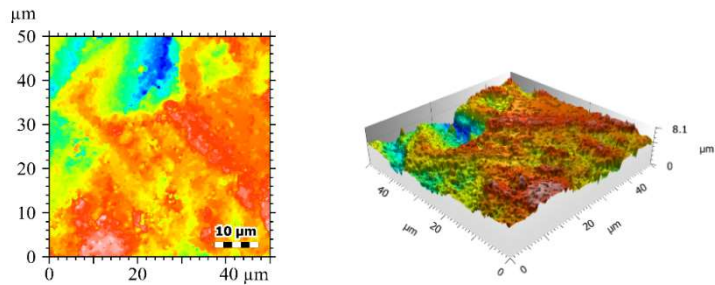
Çizelge 4.1 1M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.

Numune	AFM		Profilometre		Temas Açısı (θ°)		
	S _{dr} (%)	S _a (μm)	S _{dr} (%)	S _a (μm)	SS	FA	DM
1M	5,19	0,173	45,2	1,127	30,5	17,40	21,50

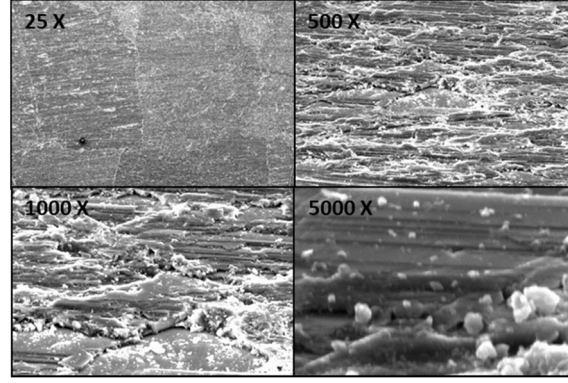
*SS : Saf su, FA: Formamid, DM: Diiodometan



Resim 4.1 1M numunesi ait 10 x 10μm AFM görüntüsü.



Resim 4.2 1M numunesi ait 50 x 50μm profilometre görüntüsü.

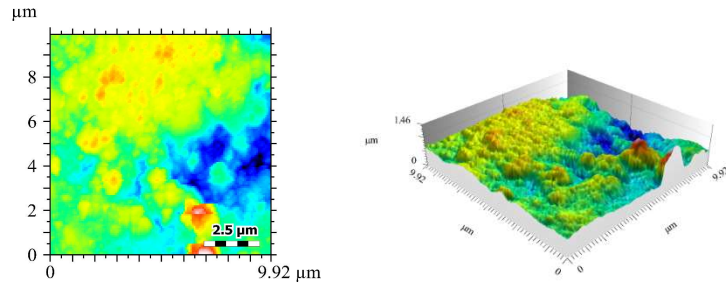


Resim 4.3 1M Numunesi ait SEM görüntüleri.

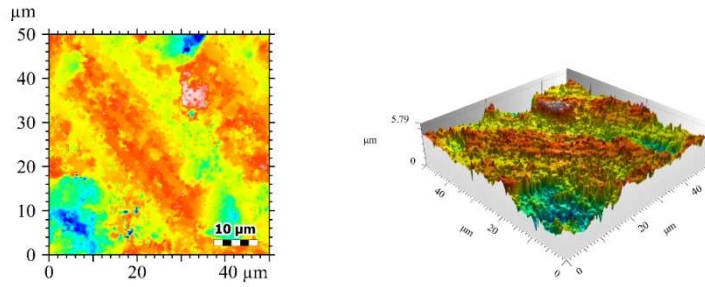
2M numunesine ait atomik kuvvet mikroskobundan, profilometreden elde edilen görüntüleri ve temas açısı sonuçları aşağıda verilmiştir (Çizelge 5.2) (Resim 5.4, 5.5, 5.6).

Çizelge 4.2 2M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.

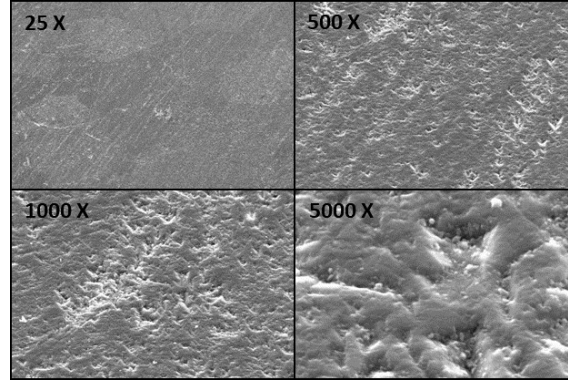
Numune	AFM		Profilometre		Temas Açısı (θ°)		
	S _{dr} (%)	S _a (μm)	S _{dr} (%)	S _a (μm)	SS	FA	DM
2M	14,7	0,153	39,7	0,676	36,93	23,4	30



Resim 4.4 2M numunesi ait 10 x 10 μm AFM görüntüsü.



Resim 4.5 2M numunesi ait 50 x 50 μm porfilometre görüntüsü.

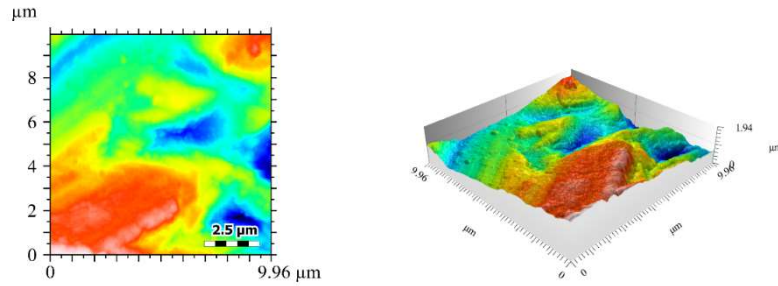


Resim 4.6 2M Numunesi ait SEM görüntüleri.

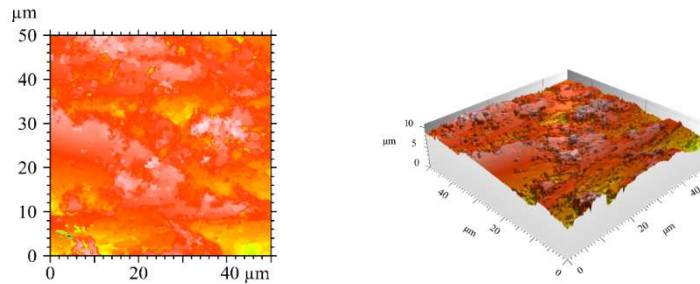
3M numunesine ait atomik kuvvet mikroskopundan, profilometreden elde edilen görüntüleri ve temas açısı sonuçları aşağıda verilmiştir (Çizelge 5.3) (Resim 5.7, 5.8, 5.9).

Çizelge 4.3 3M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.

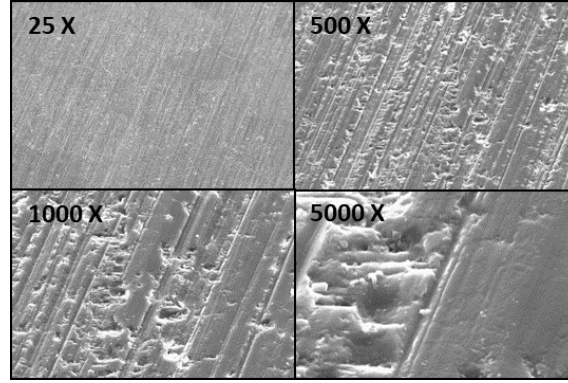
Numune	AFM		Profilometre		Temas Açısı (θ°)		
	S _{dr} (%)	S _a (μm)	S _{dr} (%)	S _a (μm)	SS	FA	DM
3M	16	0,13	38,1	0,582	33,77	33,71	30,3



Resim 4.7 3M numunesi ait 10 x 10 μm AFM görüntüsü.



Resim 4.8 3M numunesi ait 50 x 50 μm porfilometre görüntüsü.

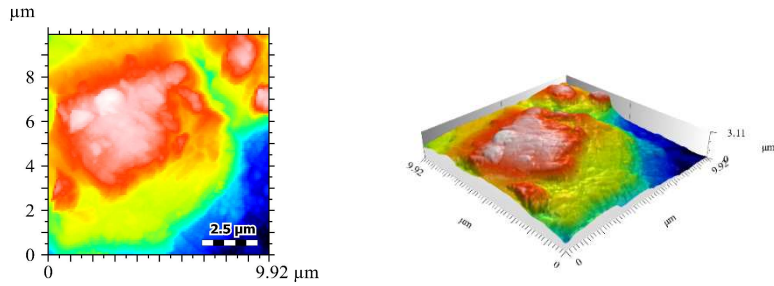


Resim 4.9 3M Numunesi ait SEM görüntüleri.

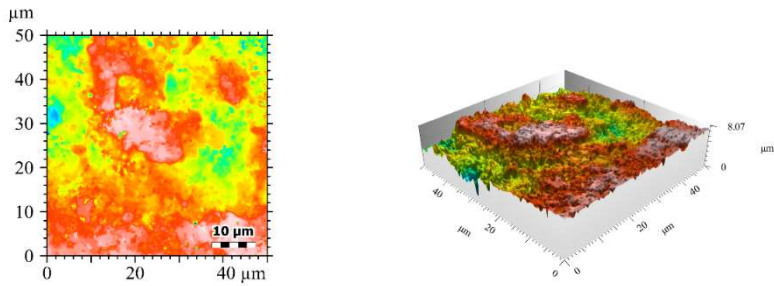
4M numunesine ait atomik kuvvet mikroskobundan, profilometre görüntüleri ve temas açısı sonuçları aşağıda verilmiştir (Çizelge 5.4) (Resim 5.10, 5.11, 5.12).

Çizelge 4.4 4M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.

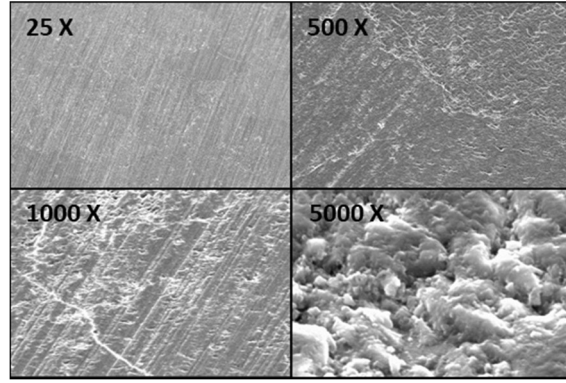
Numune	AFM		Profilometre		Temas Açısı (θ°)		
	S _{dr} (%)	S _a (μm)	S _{dr} (%)	S _a (μm)	SS	FA	DM
4M	18,5	0,114	37,2	0,511	45,5	32,2	40,2



Resim 4.10 4M numunesi ait 10 x 10 μm AFM görüntüsü.



Resim 4.11 4M numunesi ait 50 x 50 μm porfilometre görüntüsü.

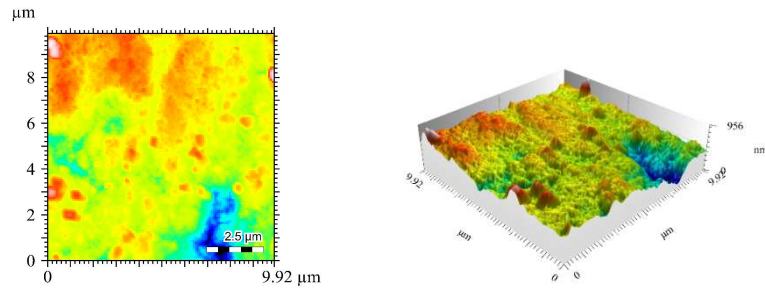


Resim 4.12 4M Numunesi ait SEM görüntüleri.

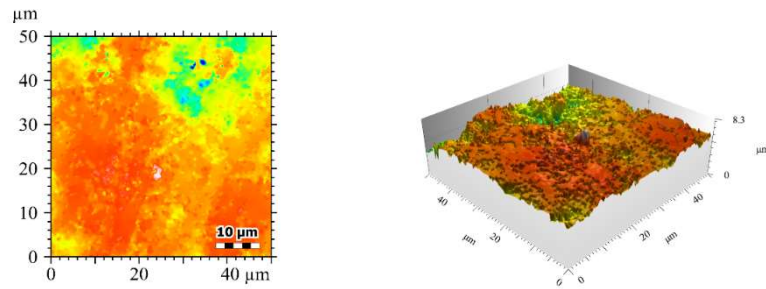
5M numunesine ait atomik kuvvet mikroskopundan, profilometreden elde edilen görüntüleri ve temas açısı sonuçları aşağıda verilmiştir (Çizelge 5.5) (5.13, 5.14, 5.15).

Çizelge 4.5 5M AFM, profilometre, temas açısı ölçüm verileri.

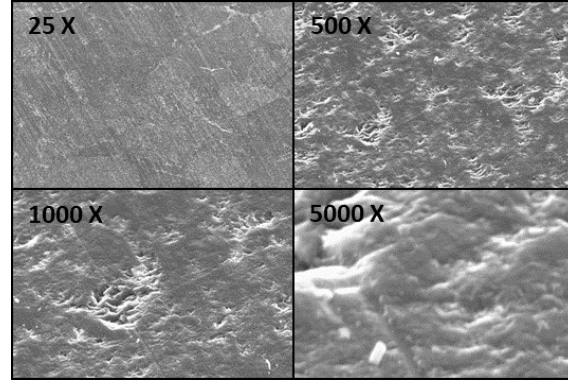
Numune	AFM		Profilometre		Temas Açısı (θ°)		
	S _{dr} (%)	S _a (μm)	S _{dr} (%)	S _a (μm)	SS	FA	DM
5M	6,85	0.0806	33,7	0,423	34,4	15,2	37,0



Resim 4.13 5M numunesi ait 10 x 10 μm AFM görüntüsü



Resim 4.14 5M numunesi ait 50 x 50 μm porfilometre görüntüsü.



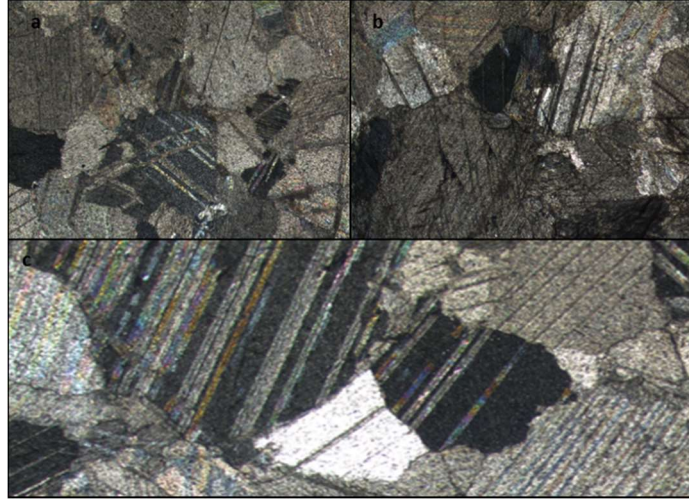
Resim 4.15 5M Numunesi ait SEM görüntüleri.

Abrasiv numarası ile aşındırıcı tane boyutu arasında ters ilişki vardır. Abrasiv numarası büyüdükçe mermer yüzeyi üzerinde mikro ve nano S_a (ortalama tepe yükseliği) değeri düşmüştür. S_{dr} (yüzey alanı genişlemesi) değeri mikro ve nano boyutta azaldığı görülmüş fakat 5M numunesinde farklı olarak bu nano boyutta S_{dr} düşmüştür. 600 abrasivin aşındırıcı tane boyutunun yüzeyden yeni parça koparacak irilikte olmamasından kaynaklanmaktadır.

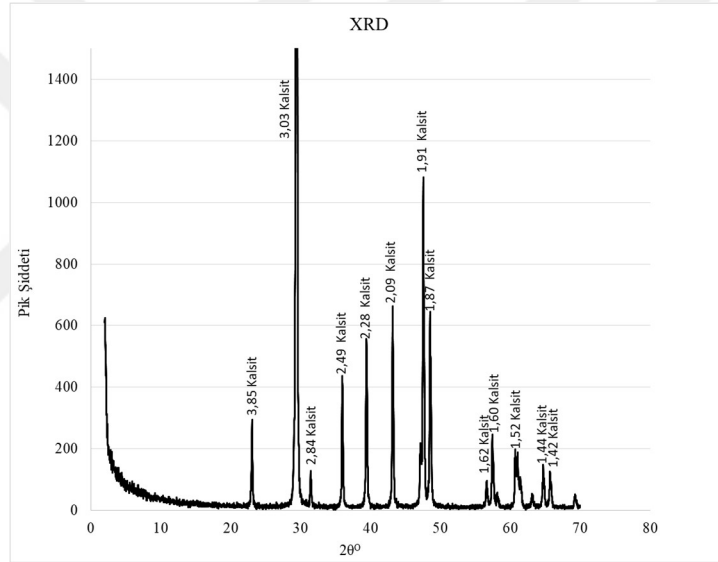
Muğla beyaz mermeri granoblastik dokuya sahip mükemmel dilinimli yapıya sahiptir. Monomineralik olup kalsit kristalleri öz şekilli ve kristal sınırları belirgindir (Resim 5.16) (Çizelge 5.6). Renk verici minerallere rastlanmamıştır (Resim 5.17).

Çizelge 4.6 Muğla beyaz mermerinin ince kesit verileri.

	Yüzey	Genişlik (mm)	Uzunluk (mm)	Alan (mm ²)	Çevre (mm)	En/Boy
A	Ortalama	1,4	1,45	1,5	5486	1,60
	Yüksek	3,1	3,3	4,7	12,2	
	Düşük	0,2	0,4	0,05	0,94	
B	Ortalama	1142	1160	0,8	4,5	1,5
	Yüksek	2,8	2,6	2,5	11,6	
	Düşük	0,3	0,3	0,05	1,7	
C	Ortalama	1549	1350	1,4	5,9	1,54
	Yüksek	3,8	2,7	4,9	12,8	
	Düşük	0,7	0,6	0,3	2,6	



Resim 4.16 İnce kesit görüntüsü a, b ve c yüzeyleri.



Resim 4.17 XRD grafiği

5.2 Yüzeyin Enerjisi Tespiti

5.2.1 Young Yaklaşımı

Young denklemine göre katı yüzey enerjisi hesaplanırken yüzeyin pürüzlülüğü ihmal edilmiştir. Ölçülen temas açıları Van Oss, Good and Chaudhury (1988) asit-baz denklemi kullanılarak su, formamid ve diiodometan alınan ölçümler için üç eşitlik yazılmış bu eşitlikler matris yöntemi kullanılarak katının yüzey enerjisi bileşenleri hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7 Young açısına göre enerji hesabı.

Numune	Görünür Temas açısı(θ°)			Enerji (mj/m ²)
	SS	FA	DM	
1M	30,5	17,4	34,7	55,3
2M	36,9	23,4	30,0	53,8
3M	40,4	19,2	30,3	55,6
4M	44,9	32,2	40,2	49,9
5M	34,4	15,2	37,0	56,2

Ölçülen görünür temas açıları ve aynı zamanda bu temas açılarından elde edilen veriler ile katı yüzeyinin enerjisi hesaplanmıştır. Young yaklaşımı ile açıklama yaptığımızda bunun tekbir yüzey enerjisi ve tek temas açısı vermesi gerekmektedir. Farklı temas açıları ve yüzey enerjilerinin olması burada katı yüzey enerjisi dışında başka faktörlerinde etkili olduğu görülmektedir (Çizelge 5.7).

5.2.2 Wenzel Yaklaşımı

Wenzel (1936) yaptığı çalışmada yüzeye damlatılan sıvının yüzeyi tamamen kapladığını ifade etmektedir. Pürüzlülük artışı bağlı olarak temas açısının davranışını ifade etmiştir. Buna bağlı olarak Young temas açısıyla görünür temas açısı arasındaki ilişkiyi açıklamıştır(Eşitlik 5.3). Young temas açısını θ_y pürüzlülük faktörü R_f birleştirerek pürüzlü yüzeyler için görünür temas açısını θ_w ifade edilmiştir. Bu çalışmada yüzeyin mikro pürüzlülük faktörü R_{fm} ve nano pürüzlülük faktörü R_{fn} ile ifade edilecektir. R_{fn} ve R_{fm} hesaplanmasında kullanılacak S_{dr} verisi görüntü analiz programı tarafından elde edilmiştir.

$$\cos\theta_w = R_f * \cos\theta_y \quad (5.1)$$

$$R_f = A_{gerçek}/A_{geometrik} \quad (5.2)$$

$A_{gerçek}$ ve $A_{gemoterik}$ sırasıyla pürüzlü yüzeyin alanı ve pürüzlüyü yüzeyin pürüzsüz yüzey alanına oranını (R_f) ifade etmektedir.

$$R_f = S_{dr}/100 + 1 \quad (5.3)$$

Görünür temas açısı ($\theta=\theta_w$) ve pürüzlülük oranı (R_f) formülde yerine konularak Young açısı (θ_y) hesaplanmıştır. Bu aşamada mikro pürüzlülük oranı (R_{fm}) ve nano boyutta pürüzlülük oranı (R_{fn}) birleştirilerek yüzeydeki tüm pürüzlülüklerin değerlendirmeye katılması sağlanmıştır. 5 numune için R_{fm} , R_{fn} ve R_{fn*m} değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.8, 5.9, 5.10).

$$R_{fn*m} = R_{fm} * R_{fn} \quad (5.4)$$

Çizelge 4.8 Mikro pürüzlülüklere göre yüzey enerjisi tespiti.

Numune	R_{fm}	Katı Yüzey Enerjisi (mj/m ²)
1M	1,45	39,6
2M	1,39	40
3M	1,38	41,7
4M	1,37	38,2
5M	1,34	43,1

Katının yüzey enerjisi hesaplanmasında mikro, nano ve mikro-nano pürüzlülük değerleri için 3 farklı sıvı için ölçümleri θ_y hesaplanmıştır. Van Oss, Good, Chaudhury (1988) denklemi ile her pürüzlülük değeri için ayrı ayrı yüzey enerjisi hesaplanmıştır.

Çizelge 4.9 Nano pürüzlülüğe göre yüzey enerjisi

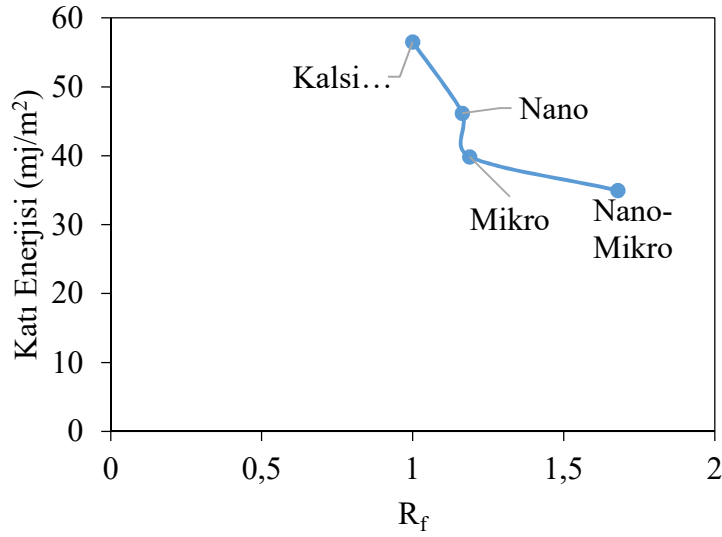
Numune	R_{fn}	Katı Yüzey Enerjisi (mj/m ²)
1M	1,05	52,8
2M	1,15	47,3
3M	1,16	48,4
4M	1,19	43,0
5M	1,07	52,7

Wenzel yaklaşımına göre hesaplanan Young temas açılarının Wu ve ekibinin kalsit kristali için ölçtüğü referans temas açısı (Kalsit (Ref)) değerlerine göre yüksek olması temas açısını etkileyen başka bir faktörün olduğu göstermektedir (Van Oss *et al.* 1988,

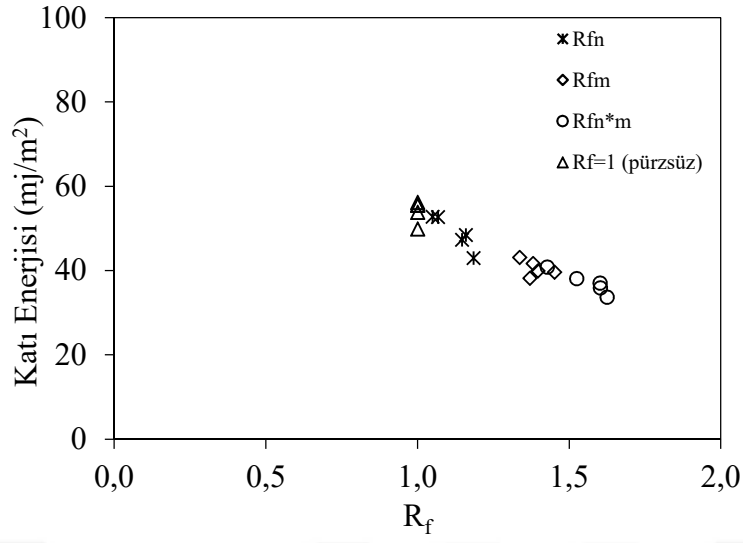
Wu *et al.* 1996). 5 numunenin pürüzlülük ve yüzey enerjilerinin ortalaması karşılaştırıldığında tek bir yüzey enerjisine varılamadığı görülmüştür (Şekil 5.1, 5,2).

Çizelge 4.10 Mikro - Nano çarpımı pürüzlülük katı yüzey enerjisi üzerine etkisi

Numune	R_{fn*fm}	Katı Yüzey Enerjisi (mj/m ²)
1M	1,52	38,1
2M	1,60	35,9
3M	1,60	36,7
4M	1,62	33,7
5M	1,43	40,8



Şekil 4.1 Mermer yüzeyinin pürüzlülük değişimine yüzey enerjisine etkisi.



Şekil 4.2 Wenzel göre pürüzsüz ve pürüzlü yüzeylerin enerjilerinin karşılaştırılması.

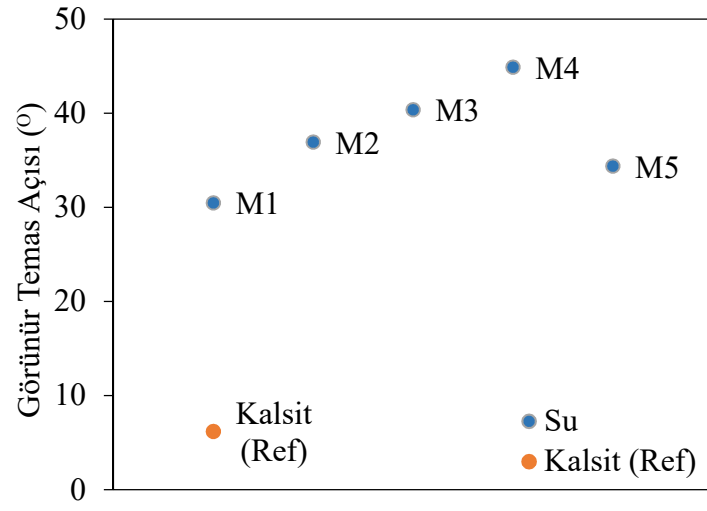
5.2.3 Cassie Yaklaşımı

Cassie (1944) yaptığı çalışmada boşluklu yüzeylerden θ_y açısı hesaplanmasını ortaya koymuştur. Damla altında kalan alanın katı yüzeyi ve boşluk yüzeylerine hapsolmuş buhar kabarcıklarından oluştuğunu ifade etmektedir. Yüzeyde katı-sıvı ve boşluk içinde oluşan buhar sıvı ile yaptığı yüzey iki bileşeni vardır.

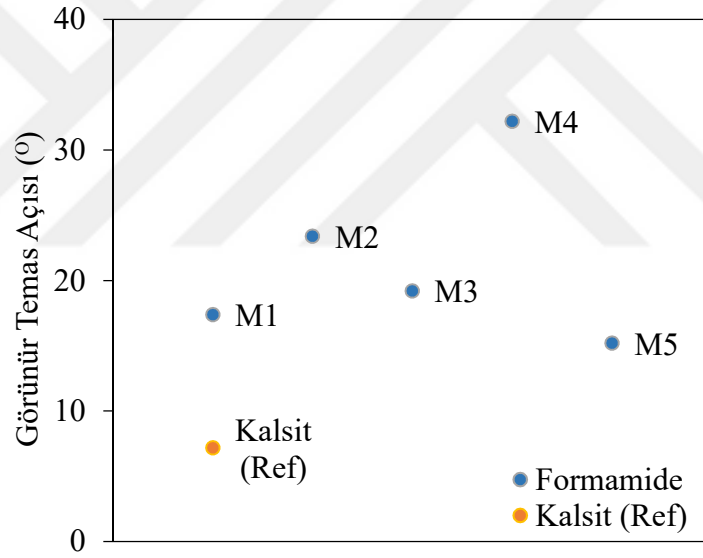
$$\cos\theta = \Sigma f_i * \cos\theta_i \quad (5.5)$$

$$\cos\theta = f_{sl} * \cos\theta_y \quad (5.6)$$

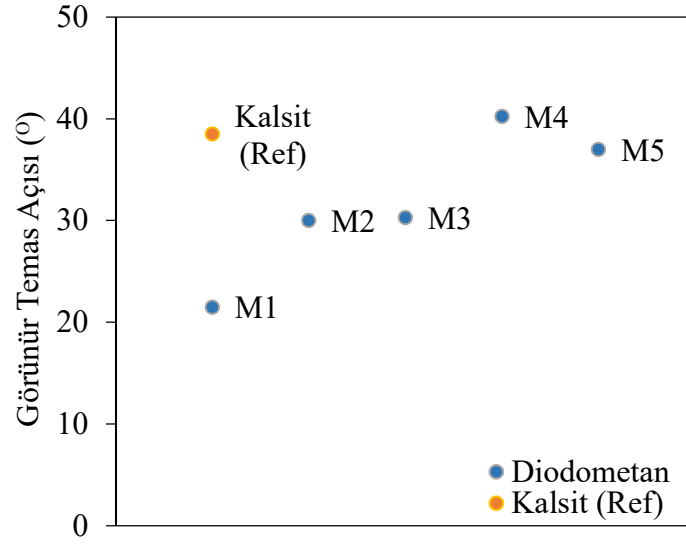
Cassie yaklaşımına göre kimyasal bileşimi sadece kalsit kristalinden oluşan mermer yüzeyi için ölçülen görünür temas açıları ve hesaplanan f_{sl} değerleri grafiklerle gösterilmiştir.



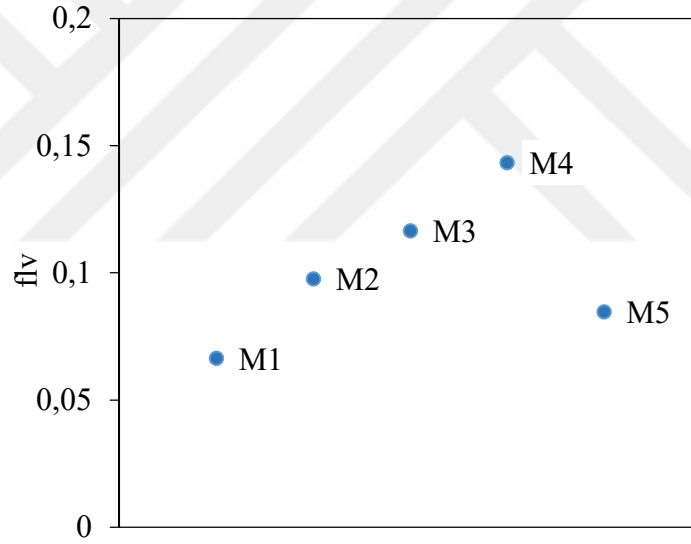
Şekil 4.3 Su ile temas açısı ölçümleri.



Şekil 4.4 Formamid ile temas açısı ölçümleri

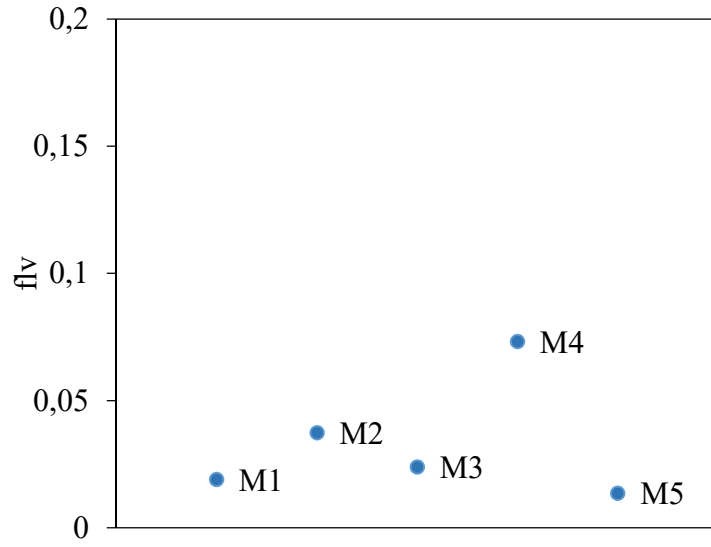


Şekil 4.5 Diodometan ile için temas açısı ölçümleri

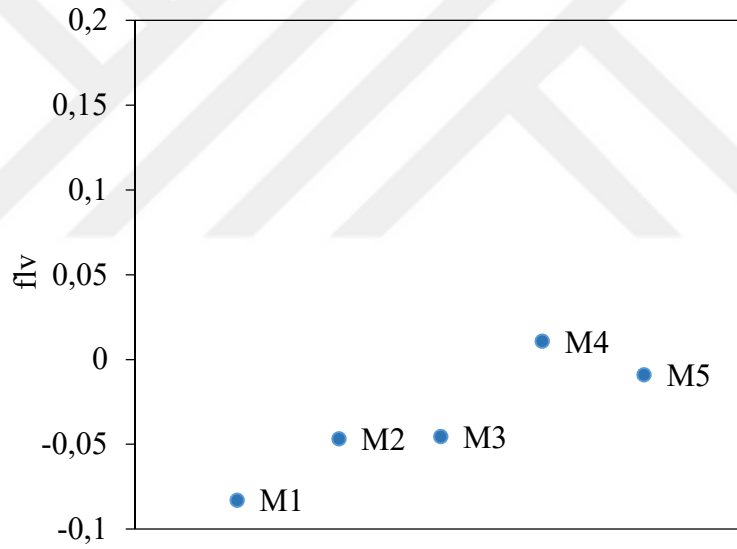


Şekil 4.6 Su için f_v grafiği.

Cassie ifade ettiği yaklaşıma göre kalsit kristallinden oluşan bu katı yüzeyinin başka bir kirliliğin olmamasına rağmen 3 sıvıda farklı temas açıları ve boşluk oranların (f_{lv}) oranlarının elde edilmesi başka bir faktörün etkili olduğunu göstermektedir (Şekil 5.3, 5.4, 5.5, 5.6, 5.7, 5.8) Cassie - Baxter yaklaşıma göre bu b faktörünün pürüzlülükler arasına oluşabilecek hava paketleri ile açıklanabilmektedir.



Şekil 4.7 Formamid için f_{IV} grafiği



Şekil 4.8 Diiodometean için f_{IV} grafiği.

5.2.4 Cassie - Baxter Yaklaşımı

Cassie - Baxter katı üzerine damlatılan sıvının pürüzlü yüzeyin boşluklarının tamamını doldurmayacağını arada hava boşluklarının var olacağını söylemiştir. Buna göre katı-sıvı ve sıvı-havadan oluşan sistem için eşitlik aşağıda verilmiştir (Eşitlik 5.6).

$$\cos\theta_{cb} = R_f \cdot \cos\theta_y - f_{IV}(R_f \cdot \cos\theta_y + 1) \quad (5.7)$$

θ_{CB} görünün temas açısı, θ_y Young temas açısı, R_f pürüzlülük faktörü ve f_{lv} damla altında ki hava-sıvı boşluk oranını ifade etmektedir. Cassie - Baxter eşitliğini kullanarak Wu ve arkadaşlarının pürüzsüz kalsit yüzeyi üzerinde ölçülen temas açıları referans olarak kullanılmıştır (Eşitlik 5.7) (Çizelge 5.11) (Wu *et al.* 1996). Muğla mermer yüzeyinin f_{lv} değeri ve kalsit yüzeyine ölçülen enerji değeri hesaplanmıştır (Çizelge 5.12).

Çizelge 4.11 Kalsit kristali üzerinde ölçülen temas açıları (Wu *et al.* 1996)

Sıvı	Temas Açısı (θ°)
Su	6,2
Formamid	7,2
Diiodometan	38,5

Çizelge 4.12 Üç sıvı ile yüzeyde elde oluşan boşluk oranları.

Boyut	1M	2M	3M	4M	5M
Su					
Nano	0,093	0,159	0,182	0,216	0,115
Mikro	0,238	0,247	0,257	0,277	0,216
Mikro*Nano	0,264	0,306	0,320	0,346	0,246
Formamid					
Nano	0,047	0,103	0,096	0,151	0,046
Mikro	0,199	0,196	0,179	0,217	0,155
Mikro*Nano	0,226	0,259	0,249	0,293	0,183
Diiodometan					
Nano	0,01	0,02	0,02	0,09	0,02
Mikro	0,15	0,11	0,10	0,15	0,121
Mikro*Nano	0,17	0,17	0,18	0,22	0,151

5.2.5 Pürüzlülük Yüzey Enerjisi İlişkisi

Abrasiv numarası büyüdükçe pürüzlülüğün azalacağı kuralı geçerli olmuştur. Nano boyuttaki değişimleri takip etmek önemlidir. Üretilen yüzeylerin Mikro S_a değerleri 0,423-1,127 mikron, nano S_a değerleri ise 0,0806-0,173 mikron arasında değişirken pürüzlülük ile artan yüzey alanı oranı (S_{dr}) mikro %33,7-%40,1 nano %5,19-%18,5 arasında gerçekleşmiştir (Çizelge 5.13).

Çizelge 4.13 Abrasiv boyutu ile Sa, Sdr ilişkisi

Numune	Abrasiv	AFM		Profilometre	
		S _a (μm)	S _{dr} (%)	S _a (μm)	S _{dr} (%)
1M	120	0,173	5,19	1,127	45,2
2M	120-220	0,153	14,7	0,676	39,7
3M	120-220-320	0,130	16	0,582	38,1
4M	120-220-320-400	0,114	18,5	0,511	37,2
5M	120-220-320-400-600	0,0806	6,85	0,423	33,7

Çizelge 4.14 Pürüzlülük yüzey enerjisi ilişkisi.

Numune	R _{fm}	Katı Yüzey Enerjisi (mj/m ²)	R _{fn}	Katı Yüzey Enerjisi (mj/m ²)	R _{fn} * _{fm}
1M	1,45	39,6	1,05	52,8	1,83
2M	1,38	40	1,15	47,3	1,60
3M	1,48	41,2	1,16	48,4	1,71
4M	1,54	35,5	1,19	43,0	1,82
5M	1,34	43,1	1,07	52,7	1,43

Görünür temas açılarına Birbirine benzemez 5 numune ile damla bırakma yöntemi uygulanarak Adhezyon marka model tensiyometre ile saf su, formamid ve diodametan kullanılarak Van Oss, Good Chaudrey yaklaşımı ile yüzey enerjisindeki değişimler takip edilmiştir. Pürüzlülük dâhilinde tek bir yüzey enerjisine varamama ancak görünmeyen bir başka etken ile açıklanabilir (Çizelge 5.14). Bu yüzeylerde sanki bir başka komponent katının yüzey enerjisine ek yaparak görünür temas açısını yükseltmektedir.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Kimyasal saflığı açık olan numunelerde ancak hava yastıkları/boşlukları gibi hidrofobik karakterde olan yapılar var olabilir. Cassie yaklaşımı bir yüzeyin yapısal heterojenitesini hesaba katabilen bir yaklaşımdır. Bu doğrultuda önerilen hava yastığı yapısı denklemde b parametresi olarak sunulduğundan 3 farklı sıvı altında 5 numunenin birbirine benzemez f_{lv} değerleri ürettiği görülmüştür. Ayrıca denklemin pürüzlülüğü dikkate almaması nedeniyle daha gelişmiş bir model olan Cassie - Baxter yaklaşımı test edilmiştir. Cassie Baxter mikro-nano pürüzlülük değerleri birlikte değerlendirilmesi neticesinde literatürde hiyerarşik pürüzlülük diye tanımlanan bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Bu safhada bir sıvının katı bir topografik girinti üzerinde köprü kurup kurmayacağı veyahut bir vadiye baskın yapıp yapmayacağı, sadece katının geometrisi değil ayrıca o sıvının katıyı ıslatma enerjisinin; altta kalan havanın iç basıncı, sıvının viskozitesi, film direnci ve sıvının ayrışma basıncı (disjoining pressure) toplamını yenip yenemeyeceğine bağlıdır.

Bu safhada katı yüzey enerjisinin belirlenemediği görülmüş ortaya çıkan tutarsızlığın ancak Cassie - Baxter yaklaşımının modifiye edilmesi ile düzenlenebileceği ortaya konmuştur. Dahası geçmiş çalışmaların öngörmediği su damlacığının altında yer alan hava paketlerinin varlığı hesaben ortaya konmuş ve bu yüzeylerde en az %20 en çok % 33 miktarında hava paketi olabileceği tespit edilmiştir.

Gerçekleştirilen inceleme neticesinde sadece endüstriyel doğal taş yüzey işlem prosesi olan slim hattı kullanılarak bir mermer yüzeyinde Mikro ve Nano pürüzlülüklerin değiştirilebileceği, dahası uygulama sonrası doğal taşlar üzerinde nano hava yastıkları oluşturulabileceği tespit edilmiştir. Wu *et al.* (2016), yılında çalışmada hiyerarşik yapılı doğal yüzeylerin varlığından bahsetmekle birlikte, hiyerarşik yapıların farklı geçiş teorilerine sahip olabileceğini belirtmiştir. Uygulamaları sadece hesaplamalı olan bu çalışmalarda yüzeyler iyi tanımlanmış geometrik sabitlere sahip olmaları ile tabiattaki gerçek yüzeylerden farklılık arz etmektedir. Bizim örneğimizdeki gibi rastgele dağılım gösteren pürüzlülük, S_a ve buna bağlı olarak değişen S_{dr} değerleri ile yüzeyin CB,W - W,W ve CB,CB-W,W geçiş bölgesi olduğunu tespit etmiş durumdayız (Wu *et al.* 2016).

Can vd. (2012), yüzey işlem tekniği ile üretilen numunelerde yüzey topoğrafyasının koşullandırılması ile fonksiyonel yüzeylerin elde edilmesinin mümkün olduğu, silika bir yüzeyden ultra hidrofil bir yüzeyde pürüzlülüğü değiştirip ultrahidrofob bir yüzeyde (ref) elde edilebileceğini ortaya koymuştur (Can vd. 2012). Yine aynı mantıkla yüzeyin olifobisitesinde aynı mantıkla değiştirilebileceği açıktır. Hâlihazırda epoksi uygulaması sonrası gerçekleştirilen Slim hattı uygulaması finalinde yüzeyde sadece azaltılmış pürüzlülük değil epoksilerden oluşan adacıklarda bulunabilir. Buda Cassie ye göre artırılmış su iticiliğe sebep olarak kendi kendini temizlemede artırılmış hidrofobisite ile yardımcı olabilir. Dahası epoksi içerisine dâhil edilebilecek CPC, etc. (ref) gibi antibakteriyel ajanlar, aynı zamanda yüzeyi modifiye edip fonksiyonelleştirecektir

3 farklı sıvıda hesap edilen Boşluk yüzdelerinin değişim trendleri incelendiğinde sıvı enerjilerindeki farklılıkların belirgin şekilde ıslatmayı etkilediği gözlenmekte ve burada nano pürüzlülük değerinin belirleyiciliği gözlenmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda daha büyük yapısal etkiyi görmek için kimyasal aşındırma, lazer ile topoğrafya işleme gibi daha gelişmiş yöntemler önerilir. Ayrıca gerçek zamanlı AFM deneyleri ile bahsedilen hava paketlerinin tespit edilmesi, bu hava paketlerini mümkün kılan fizikokimyasal parametrelerin ortaya konması tavsiye edilir.

6. KAYNAKLAR

- Acar, H. (2003). Doğal Taşlarda Çatlak Tamir ve Gözenek Dolgu Sistemleri. TMMOB Maden M. Odası IV. Mermer Sempozyumu, Afyon, 18-19 Aralık, 415-434.
- Açıkbaş, G. (2007). Seramik Yüzeylerinde Mikromorfoloji Oluşturulması. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Akçakoca, H., Uysal, Ö., Topal, İ. (2003). Mermerlerin Kalite Kontrol Süreci Açısından Tekno-Mekanik Özelliklerinin Önemi. TMMOB Maden M. Odası IV. Mermer Sempozyumu, Afyon, 18-19 Aralık, Afyon, 475-496.
- Akkoyun, Ö. (2006). Mermer İşleme Tesislerinde Kalite Maliyetlerine Bağlı Üretim Optimizasyonu. Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Arsalan, N., Palayangoda, S. S., Burnett, D. J., Buiting, J. J., Nguyen, Q. P. (2013). Surface energy characterization of carbonate rocks. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **436**: 139-147.
- Aslan, E. (2012). Tarihi Binaların Dış Yüzeylerinin Korunması. Uzamlık Tezi, Kültür ve Turizm Bakanlığı Kültür Varlıkları ve Müzeler Genel Müdürlüğü Konya Rölöve ve Anıtlar Müdürlüğü, Konya.
- Aydoğan, E. (2006). Çekiçler Mermer Fabrikası'nda Kusurlu Fayans Üretiminin Analizi Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi, , Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Bağceci, B. İ. (2010). Nano Partikül Yüzey Kaplama. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, , Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bağcı, M. ve Karataş, M. (2017). The Investigation Swot Analysis of Muğla Marbles. *Afyon Kocatepe University Journal of Sciences and Engineering*, **17**: 736-752.
- Bhushan, B. (2010). Springer handbook of nanotechnology. Springer Berlin Heidelberg, 3 edition, Heidelberg, Berlin, 883.
- Bilgin, M. ve Çakır, E. (1998). Mermer Araştırması. İstanbul Ticaret Odası, 44.

- Bilir, M. N. (2009). Haymana (Demirözü) Yöresi Mermerlerinin Fiziksel Ve Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, , Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Birdi, K. S. (2009). Surface Tension and Interfacial Tension of Liquids. In: Birdi, K. S. (ed.), Handbook of surface and colloid chemistry. Florida: CRC Press/Taylor & Francis, 107.
- Brink, G. H., Foley, N., Zwaan, D., Kooi, B. J., Palasantzas, G. (2015). Roughness controlled superhydrophobicity on single nanometer length scale with metal nanoparticles. *RSC Advances*, **5**: 28696-28702.
- Büklü, L. B. (2006). Süper Hidrofob Kaplamaların Yüzey Enerjisi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Busireddy, C. and Rao, D. N. (2007). Development of a model for thin-film stability and spreading in solid–liquid–liquid systems. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **21**: 243-265.
- Can, M. F., Guvendik, S., Benli, B., Trabzon, L., Kizil, H., Celik, M. S. (2012). Predicting the extent of hydrophilicity on Si nano-column surfaces. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, **43**: 366-372.
- Cansoy, C. E. Ö. (2011). Mikro Desenli Süperhidrofobik Yüzeylerde Yüzey Pürüzlülüğü ile Su Temas Açısı İlişkisi. Doktora Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Cappelletti, G., Fermo, P., Golgi, V. (2016). 15. Hydrophobic and superhydrophobic coatings for limestone and marble conservation. Smart Composite Coatings and Membranes, Elsevier Ltd, Cambridge, 421-452
- Çelik, M. Y. (2004). Muğla Beyaz Mermerinin Tane Boyut Dağılımının Görüntü Analiz Yöntemi ile Ölçülmesi. TMMOB Maden M. Odası V. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, 13-14 Mayıs, 222-232.
- Chaudhury, M. K. (1996). Interfacial interaction between low energy surfaces. *Materials Science & Engineering R: Reports*, **16**: 97-159.

- Chen, F., & Chang, W. V. (1991). Applicability study of a new acid base interaction model in polypeptides and polyamides. *Langmuir*, **7**: 2401-2404.
- Chibowski, E. and Hotysz, L. (1994). Changes in zeta potential and surface free energy of calcoum carbonate due to exposure to radiofrequency electric field. *Colloids and Surfaces*, **92**: 79-85.
- Çılgı, G. K. (2004). Bazi Mermerlerin Termal Bozunma Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Dumlupınar, Ö. (2000). Bazı Kumtaşı, Kireç Taşı ve Tüflerde Kimyasal Yöntemlerle Sağlamaştırma Üzerine Bir Araştırma. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dupré, M. A. and Dupré, P. (1869). Théorie mécanique de la chaleur. Gauthier-Villars, 369.
- Doğancı, E., (2007). Cyclic Olefin Kopolimerden Süperhidrofobik Yüzey Sentezi ve Karakterizasyonu. Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Ersen, A. (2011). Taş Korumada Son 20 Yıldaki Gelişmeler ve Yenilikler. Restorasyon ve Konservasyon Dergisi, **10**: 3-19.
- Ersoy, M. (2000). Mermerlerin Mekanik Özellikleriyle Parlatılabilirlik Arasındaki İlişkinin Araştırılması. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi , Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Fabretto, M. V, Sedev, R., Ralston, J. (2003). Advancing, receding and vibrated contact angles on rough hydrophobic surfaces. Proceedings of the 3rd International Symposium, Utrecht, 20-23 May, 161-173.
- Fowkes, F. M. (1964). Attractive Forces at Interfaces. Industrial & Engineering Chemistry, **56**: 40-52.
- Gao, N. and Yan, Y. (2012). Characterisation of surface wettability based on nanoparticles. *Nanoscale* **4**: 2202.

- Girifalco, L. A. and Good, R. J. (1957). A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension. *The Journal of Physical Chemistry*. American Chemical Society **61**: 904-909.
- Goydan, R., Reid, R., Tseng, H. (1989). Estimation of the solubilities of organic compounds in polymers by group-contribution methods. *Industrial & engineering*, 445-454.
- Güleç, H. A. (2004). Plasma Polimerizasyonu ile Modifiye Yüzeylerde Islanabilirlik ve Yüzey Enerji Seviyesinin Ölçümü. Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Güler, T. and Yücedağ, M. (2011). Entegre Mermer İşleme Tesisi Fizibilite Raporu. Elazığ.
- Gümüşçü, M. and Turgut, P. (2012). Karacadağ Bazaltının Fiziko-Mekanik ve Isıl Özellikleri, *Türk Doğa ve Fen Dergisi*, **1**: 84-88.
- Gürçan, S. (2011). Metamorfik Kökenli Mermerlerin Parlatılmasında Mineralojik ve Petrografik Özelliklerin Etkisi. Doktora Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, , Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Gürçan, S., Yıldız, A., Gökten, R. M. (2012). Mermerlerin parlatılmasında mineralojik özelliklerin etkisi. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fen Bilimleri Dergisi*, **28**: 280-286.
- He, B., Lee, J. and Patankar, N. A. (2004). Contact angle hysteresis on rough hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **248**: 101-104.
- İnci, S. (2013). Elazığ Vişne Mermerinin İşlenebilirliğine Kesici Takım Matris Bileşenlerinin Etkisi. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Kapridaki, C. and Maravelaki, P. K. (2013). TiO₂-SiO₂-PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection. *Progress in Organic Coatings*, **76**: 400-410.

- Görgülü, K. (1998). Bazı Mermer Birimleri için Optimum Aşındırma-Cilalama Koşullarının Araştırılması ve Malzeme Özellikleri ile İlişkilendirilmesi. Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, , Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.
- Khallaf, M. K., El-Midany, A. A. & El-Mofty, S. E. (2011). Influence of acrylic coatings on the interfacial, physical, and mechanical properties of stone-based monuments. *Progress in Organic Coatings*, **72**: 592-598.
- Kloubek, J. (1992). Development of methods for surface free energy determination using contact angles of liquids on solids. *Advances in Colloid and Interface Science*, **38**: 99-142.
- Koç, M. and Bulut, R. (2014). Assessment of a sessile drop device and a new testing approach measuring contact angles on aggregates and asphalt binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, **26**: 391-398.
- Letellier, P., Mayaffre, A. and Turmine, M. (2007). Drop size effect on contact angle explained by nonextensive thermodynamics. Young's equation revisited. *Journal of Colloid and Interface Science*, **314**: 604-614.
- Li, R. and Shan, Y. (2012). Contact angle and local wetting at contact line. *Langmuir*, **28**: 15624-15628.
- Liu, F., Gardner, D. and Wolcott, M. (1995). A Model for the Description of Polymer Surface Dynamic Behavior 1. Contact Angle vs Polymer Surface Properties. *Langmuir*, 2674-2681.
- Liu, Y., Li, S., Zhang, J., Wang, Y., Han, Z. and Ren, L. (2014). Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with controlled adhesion by electrodeposition. *Chemical Engineering Journal*, **248**: 440-447.
- Luner, P. E. and Oh, E. (2001). Characterization of the surface free energy of cellulose ether films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **181**: 31-48.
- Martines, E., Seunarine, K., Morgan, H., Gadegaard, N., Wilkinson, C. D. W. & Riehle, M. O. (2005). Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. *Nano Letters* **5**: 2097–2103.

- Medendorp, C. A. (2011). Atomic force microscopy method development for surface energy analysis. Doctoral Thesis, University of Kentucky, College of Pharmacy, Kentucky.
- Mert, B. (2001). Mermer İşleme Teknolojisi ve Katrak. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, , Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Mülazım, Y. (2011). Uv Işınlarıyla Sertleşebilen Hidrofobik ve Oleofobik Kaplamaların Geliştirilmesi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Nishino, T., Meguro, M., Nakamae, K., Matsushita, M. and Ueda, Y. (1999). The lowest surface free energy based on -CF₃ alignment. *Langmuir*, **15**: 4321-4323.
- Nosonovsky, M. and Bhushan, B. (2007). Hierarchical roughness optimization for biomimetic superhydrophobic surfaces. *Ultramicroscopy*, **107**: 969-979.
- Öcal, A. D. ve Dal, M. (2012). Doğal Taşlardaki Bozunmalar. Mimarlık Vakfı İktisadi İşletmesi, İstanbul.
- Okayama, T., Keller, D. S. and Luner, P. (1997). The Wetting of Calcite Surfaces. *The Journal of Adhesion*, **63**: 231-252.
- Owens, D. K. & Wendt, R. C. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **13**: 1741-1747.
- Özgünler, S. A. (2007). Tarihi Yapılarda Kullanılan Volkanik Tüflerin Konservasyonu Üzerine Bir Araştırma: Od Taşı Örneği. Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özgünler, S. A. & Gürdal, E. (2008). Ahi Çelebi Camii” nde kullanılan od taşının konservasyon çalışmaları. *İtü Dergisi* **7**: 52-63.
- Öztank, N. & Bacakoğlu, F. T. (2001). Mermer Kireçtaşı ve Konglomeraların Yapılarda Kullanımını Denetleyen Parametreler. TMMOB Maden M. Odası IV. Mermer Sempozyumu, Afyon, 3-5 Mayıs, 123-130.
- Öztekin, L. (2007). Mermerlerde Uygulanan Kimyasallar, Epoksi ve Polyester Uygulanmış Mermerlerde Çekme ve Eğilme Dayanım-Sıcaklık İlişkisi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- Roura, P. & Fort, J. (2004). Local thermodynamic derivation of Young's equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **272**: 420-429.
- Sağlam, G. (2012). Çimento Üretiminde Atık Mermer Tozu ve Atık Alçının Kullanılabilirliği. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Sakaoğlu, M. (2008). Mermer Fabrikalarında Kullanılan Dairesel Testereli Blok Kesme (S/T) Makinelerinde Performans Analizleri. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, , Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Sarıkaya, H. (2014). Özçelik Mermer Fabrikasında İş Güvenliği ve Risk Analizi. Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Şatırcı, F. Y. (1999). Türkiye Mermer Sektörünün Sorunları ve Çözüm Önerileri. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Kütahya.
- Sönmez, G. (2010). Tercan (Erzincan) Rekristalize Kireçtaşlarının Mermer Olarak Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Tintin, Z. (2012). Arkeolojik Alanda Taş Koruma: Sağlamaştırma Yöntemleri. Uzmanlık Tezi, Kültür ve Turizm Bakanlığı Ankara Anadolu Medeniyetleri Müzesi Müdürlüğü, Ankara.
- Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. & Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems. *Chemical Reviews*, **88**: 927-941.
- Van Oss, C. J., Ju, L., Chaudhury, M. K., & Good, R. J. (1989). Estimation of the polar parameters of the surface tension of liquids by contact angle measurements on gels. *Journal of Colloid And Interface Science*, **128**: 313-319.
- Verplanck, N., Coffinier, Y., Thomy, V. & Boukherroub, R. (2007). Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. *Nanoscale Research Letters*, **2**: 577-596.
- Wang, L., Wei, J. & Su, Z. (2011). Fabrication of surfaces with extremely high contact angle hysteresis from polyelectrolyte multilayer. *Langmuir*, **27**: 15299-15304.

- Warscheid, T. & Braams, J. (2000). Biodeterioration of stone: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 343-368.
- Wu, W., Giese, R. F. & VanOss, C. J. (1996). Change in surface properties of solids caused by grinding. *Powder Technology*, **89**: 129-132.
- Wu, H., Zhu, K., Wu, B., Lou, J., Zhang, Z., & Chai, G. (2016). Influence of structured sidewalls on the wetting states and superhydrophobic stability of surfaces with dual-scale roughness. *Applied Surface Science*, **382**: 111-120.
- Xue, C. H., Jia, S. T., Zhang, J., & Ma, J. Z. (2010). Large-area fabrication of superhydrophobic surfaces for practical applications: an overview. *Science and Technology of Advanced Materials*, **11**: 033002-033002.
- Yaman, Ö. (2015). Mermer Fabrikalarında Ürün Kalite Kontrolünün Görüntü Analiz Yöntemi ile Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Yavuz, A. B. (2001). Muğla Yöresi Mermer Ocaklarında Blok Mermer Üretimini Etkileyen Jeolojik Parametreler. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Yavuz, A. B. (2002). Muğla Yöresi Mermerlerinin . Mineralojik , Kimyasal Fiziksel ve Mekanik özellikleri. *Engineering*, **28**: 1-18.
- Young, T. (1805). An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **95**: 65-87.
- Zezza, F. & Garcia Pascua, N. (1996). Experiment Al Physico-Chemical Methods For Identification Of Previous Interventions In Porous Stones. *International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 801-817.
- Zhang, J. & Severtson, S. J. (2014). Fabrication and use of artificial superhydrophilic surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **28**: 751-768.
- Zisman, W. A. (1964). Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, **43**: 1-51.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Caner ÇİFTÇİ
Doğum Yeri ve Tarihi : Eyüp 27.10.1988
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : cciftci@usr.aku.edu.tr

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Alibeyköy Lisesi, (2002-2006)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Maden Mühendisliği,
(2008-2012)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri
Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı,
(2012-2018)