

SURFACE CONSOLIDANTS AND THE EFFICACY OF SURFACE COATING BY USING TITANIUM DIOXIDE

ABSTRACT

“Surface consolidants” enclose products and methods such as water repellents, emulsions, anti-graffiti surface coatings, salt inhibitors, oxalate coatings, lime wash for surface protection, colloidal silica, biocides, bioremediation treatments and surface coatings by using nano-technological products such as titanium dioxide. Nano-technological products form a coating with approximately 1µ thickness over the surface. This coating may dissolve by crumbling or powdering of the surface due to weathering. Moreover, the presence of water soluble salts under the coating may cause internal stresses caused by salt crystallization and this eventually prompts surface erosion. Aside from these occasions, nano-technological surface coatings prevent soiling over the surface by means of photo catalytic activities.

This paper aims to present the results of the research on the efficacy of titanium dioxide coatings as a surface consolidant on limestone. Experimental research was followed up on samples with and without coating that were 20x20x2cm in dimensions in order to determine the coefficient of capillarity, water vapor diffusion permeability and their salt content. Coated and uncoated samples were inspected by SEM-EDX. The samples were also observed during aging tests by wetting-drying cycles in de-ionized water, %2 K₂SO₄ and %3 H₂SO₄ solutions. The samples were tested under UV light for 28 days after the application of %3 H₂SO₄ + %0.1 C solution over their surface. The results present that the titanium-dioxide surface coating does not prevent water transmission in liquid and gas form. The application did not make any changes on the physical properties of the samples. The coating does not cause any discoloration under UV light. The application of TiO₂ appears to be efficient on sound and clean surfaces of limestone or marble, whereas this can not be said for decayed surfaces.

Yüzey Koruyucular ve Titanyum Dioksit Yüzey Kaplama Metodu

Kireçtaşı Yüzeylerde Nano-Teknolojik Yüzey Koruyucu Uygulamasının Taşın Fiziksel Özelliklerine Etkisi ve Kirlenmeye Karşı Koruma Etkinliği



AHMET ERSEN, İREM VERDÖN,
İŞİL POLAT PEKMEZCİ

► Giriş

Taş sağlamlaştırma ve yüzey koruma kavramlarından *reversibility* (tersinim), yani sağlamlaştırma veya yüzey koruma amacıyla uygulanan maddenin ileride daha başarılı ve uzun ömürlü bir malzemenin üretilmesi durumunda geri alınabilmesi kavramı, bugün konserve türleri arasında tartışılmaktadır. Acaba tersinir kabul edilen sağlamlaştırıcıların veya su iticilerin yapı ölçeğinde uygulanmaları durumunda geri alınabilirliği pratikte ne kadar gerçekleşebilmektedir? Veya olağan dışı bir hızla süren yüzey erozyonlarında kaybedilen yüzeyler geri gelebilmekte midir?

zeyler geri gelebilmekte midir?

Günümüzde *reversibility* kavramı, hemen hemen ‘yenilenebilir, tekrarlanabilir’ uygulamalar kavramıyla yer değiştirmiştir (Teutonico, vd., 1997; Van Balen, vd., 1999; Hansen, vd., 2003). Bu bağlamda düşünüldüğünde, yapıların periyodik bakım-onarım programlarında su itici ve yüzey koruyucularının uygulamalarının yenilenmesi de ele alınmalıdır. Uygulama yapılan yüzeyin erozyon derecesi ile doğrudan ilişkili olmak üzere, yenileme süresinin 5-10 yıl olduğu kabul edilmektedir.

Yüzey koruyucular; su iticiler, emülsiyonlar, anti-grafitti yüzey kaplamaları, tuz inhibitörleri, koruyucu oksalat kaplamalar, koruyucu

cu kireç badanaları, kolloid silika, biosidler ve biyolojik yöntemlerle CaSO₄·2H₂O’yu kalsite dönüştürme (*bioremediation treatments*) işlemi ile titanyum dioksit (nanoteknolojik) yüzey kaplamalarını içerir. 1970-1980 yılları arasındaki taş koruma uygulamalarında sağlamlaştırıcı ve su iticinin tek üründe birleştirilmesi hedeflenmiş ve bu tür malzemeler kullanılmıştır. 1990 sonrasında sağlamlaştırıcı ve su iticilerin ayrı ayrı ve ardışık olarak kullanılmalarının, *durabilité* yani dayanıklılık açısından daha olumlu olduğu görülmüştür.

Su iticilerden derin penetrasyon beklenmemekte ve periyodik olarak yenilenmeleri tercih edilmekte iken; sağlamlaştırıcıların derin pe-

netrasyon yapması ve buna bağlı olarak derin konsolidasyon sağlanması ve uzun ömürlü olmaları beklenmektedir (Félix ve Furlan, 1994; Alonso, vd., 1994). Yalnızca su iticilerin uygulanmasıyla taş koruma yapılması kuramı günümüzde anlamını yitirmiştir. Çünkü her ne kadar su iticiler suyu taş yüzeyinden uzaklaştırarak fiziko-kimyasal veya biyolojik bozulma süreçlerini yavaşlatsalar da, eğer yüzey daha önceden sağlamlaştırılmamışsa yüzey erozyonu yoluyla kaybedilmektedir (Honeyborne, vd., 1990).

Su iticilerle ilgili deneysel çalışma sonuçlarını yayınlayan bilimsel çalışmalarla ilgili derleme ve değerlendirme, şu araştırmacıların yayınlarında bulunabilir: Charola, 1995; Bromblet ve Martinet, 2002; Vallet, vd., 2000.

Uygulama koşulları ve özellikle yüzey sıcaklığı ile uygulama ortamının sıcaklık ve bağıl neminin basarıdaki etkileri de dikkate alınmalıdır (De Clercq ve De Witte, 2001).

Su iticilerin nitelikleri, uygulama ortamı, koşulları ve yöntemlerinin sonuçta elde edilecek teknik başarıya etkileri hakkında, son 10 yılda Avrupa Birliği'nde çeşitli konferans dizileri oluşturulmuştur. Bu dizinin sonuncusu 2008'de Belçika'nın Brüksel kentinde gerçekleştirilmiştir (*International Conference on Water Repellent Treatment on Building Materials: HYDROP-HOBE V*, 2008; De Clercq ve Charola, 2008).

Su itici yüzeyler; büyük ölçüde alkoksili silanlar, silikonlar ve floropolimerler tarafından sağlanmaktadır. Floropolimer, politetrafloroeten'in (PTFE veya teflon) amaca uygun olarak dizayn edilmiş şeklidir. Yeni tasarım polimerlerin adezyonlarının güçlü olduğu, yağ ve su iticilik özellikleriyle uzun süreli koruma yaptıkları savunulmaktadır (Piacenti, vd., 1993). Ancak hızlandırılmış eskitme testlerinde ve yerinde uygulamaların izlenmelerinde, su iticilik özelliklerini hızla yitirdiklerine de değinilmektedir.

Fassina ve araştırma grubu, florinatlı akrilik polimerlerini tasarla-

muş; Paraloid B72'de görülen foto oksidasyon zaafının geliştirilmesi hedeflenmiştir (Fassina vd., 1994).

Doğal taşların gözeneklerinde suda çözünür tuzların kristallerinin depolanması durumunda su iticiler kullanılmamalıdır. Çünkü yüzeydeki ve boşluk çeperlerindeki polimer filmlerinin arkasında kristal büyümeleri sürmekte ve artan iç gerilme etkisiyle polimer filmi parçalanmakta; bu bağlamda su iticilik özelliği azalmakta ve ıslanma-kuruma süreçlerinde yüzey altı kristallenmeleri gerçekleşmektedir (De Witte, 2001). Bu araştırmalarda, anti-grafitlerin su buharı difüzyonu direncini artırdığı sonucuna varılmıştır. Benzer sonuçlar, İTÜ Mimarlık Fakültesi Mimarî Koruma Laboratuvarı'ndaki araştırmamızda da elde edilmiştir.

1990 sonrasında sağlama ve su iticilerin ayrı ayrı ve ardışık olarak kullanılmalarının, *durabilité* yani dayanıklılık açısından daha olumlu olduğu görülmüştür.

Yüzey koruyucu olarak kullanılan emülsiyonlar; akrilikler (Kumar ve Gnell, 1995; Karatasios vd., 2009), silikonlar (Snethlage ve Wandler, 1991; Ciabach, 1996; Botin, 2001), silanlar (Biscontin, vd., 1993; Witmann, vd., 2008), florinatlı polimerler (Croveri ve Chiarini, 2000) olarak tanıtılmaktadır.

Tuz kristallerinin büyümelerini durduran inhibitörler, fosfonatların kullanıldığı formüllerdir ve baryum sülfat ve kalsiyum sülfat depolanmalarını önlemek amacıyla kullanılmaktadırlar. Uzun süredir araştırma konusu olan kristal büyümesi inhibitörleri, yapı ölçeğinde uygulanmamıştır. Bunların yapılarada uygulanmasına ilişkin yayınlar sınırlıdır: Puehringer ve Engström,

1995; Selwitz ve Doehne 2002; Cassar, vd., 2008. Fosfonatların ve karboksilatların, tuzların yüzey çiklenmesi şeklinde kristallenmelerine yardımcı olmalarıyla, kristallenme basınçlarının azaltıldığından söz edilmektedir.

Bazen de tuz çözeltilerinin derişikliklerini doyma ötesi seviyeye taşıyarak kristallenmeleri hızlandırdıklarından ve yüzey erozyonunun artmasına neden olduklarından söz edilmektedir (Cassar, vd., 2008).

Oksalat kaplama; seyreltik amonyum oksalat çözeltisinin yüzey kompresi yapılması ile kireçtaşı ve mermer yüzeylerine emdirilmesi ve oluşan tepkime sonucunda $CaCO_3$ ve $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 'nun kalsiyum oksalata dönüşmesidir. Oluşan kohesiv film, hidrofilik özellikte olduğundan su iticilik özelliği yoktur (Hansen vd., 2003; Doherty, vd., 2007; Sikka, vd., 2008; Charola, 2010).

Kireç suyu (doymuş portlandit çözeltisi) ile yüzey sağlamlaştırılmasından sonra, 125µ - 63µ ve altında taş tozu içeren bir kireç banyosu ile taş yüzeyinin kaplanması ve bu geçici tabakanın (*sacrificial coating, shelter coating*), hava kirliliği kaynaklı fiziko-kimyasal bozulmalarla tepkimeye girerek bozulması ve alttaki özgün taş yüzeylerinin deformasyonunu geciktirmesi hedeflenmektedir. Bu teknik, 1970'lerden itibaren İngiltere'de, kireçtaşı yüzeylerini korumada kullanılmaktadır. Ancak gerek kalsiyum oksalat gerekse kalsit kaplama, estetik nedenlerle eleştirilmektedir ve fazla taraftar bulamamıştır.

Hava kirliliğinden etkilenmiş ve alçıtaşı kabuk oluşturmuş veya kısmen yüzey boşluklarında alçıtaşı kristalleri birikmiş kireçtaşlarında, alçıtaşının bakterilerin kullanılması yoluyla kalsite dönüştürülmesi; son yirmi yıldır araştırma konusudur ve yapı ölçeğinde bir uygulaması yoktur (Webster, Vicente ve May, 2004; May, vd., 2008).

Kolloid silika, kireçtaşı ve mermer yüzeylerindeki boşlukları ve kılcal çatlakları silika ile doldurarak su iticilik özelliği kazandırmaktadır. Bu malzeme, ayrıca yüzeydeki kovukların doldurulmasında kulla-

nılacak olan kozmetik onarım harcının bağlayıcısı olarak da kullanılabilir (Simon, Shaer ve Kaiser, 2006).

Bu araştırmanın konusu olan titanyum dioksit yüzey kaplama metoduyla yüzey koruma, dolu yoğun kireçtaşı veya mermer yüzeylerin korunmasında denenebilir. Yüzey kaplama kalınlığı bir mikron (1µ) civarında olduğundan; kaplanan yüzeyde iklimsel bozulmalar sonucunda kırınlanma, kavlanma, yapraklanma şeklindeki yüzey erozyonlarının oluşması durumunda, kaplama yüzeyi de birlikte yok olmaktadır. Ayrıca kaplanan yüzeyin altında suda çözünür tuzların kristallerinin bulunması durumunda, kristallenme basınçlarının neden olduğu iç gerilmelere bağlı olarak yüzey kaplaması kısa sürede erozyona uğramaktadır. Bu koşulların olmadığı durumlarda, fotokatalitik tepkimeler yoluyla yüzey, kendi kendini temizleyerek kirlenmeyi önlemektedir.

Kendi kendini temizleyen yüzeyler, iki temel ilkeye bağlı olarak oluşturulmaktadır: Yüzeylerin mikroyapılarının su iticilerde olduğu gibi süper hidrofobik yüzeyler haline getirilmesi *Lotus effect* veya süper hidrofilik yüzeyler, cam, seramik, plastik yüzeylerin yarı iletken fotokatalist 'titanyum dioksit (TiO₂) ile kaplanması' ile elde edilmektedir. TiO₂ ışık

Bu çalışmada, kireçtaşı yüzeylerde titanyum dioksit (TiO₂) yüzey koruyucu uygulamasının taşın fiziksel özelliklerindeki etkisi ve hava kirliliği ortamında yüzey koruyucunun etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır.

ile temas ettiğinde yağ, kir ve organik depolanmalar dekompoze olarak yağmur suyuyla yıkanıp yüzeyden uzaklaşmaktadırlar. Benzeri durum, harç, sıva ve taş yüzeyleri için de geçerlidir. Hidrofobik yüzeylerde yüzey temas açısı 180°, hidrofilik yüzeylerde ise 0 derecedir. Sıfır derece temas açısı, suyun tamamen emilmesi anlamına gelmektedir.

Su itici yüzeylerin kendi kendilerini temizleme etkilerinin olabileceği, Barthlott ve araştırma grubu tarafından kanıtlanmıştır (Barthlott, vd., 1997). Bu araştırma grubu, mikroyapı/su emme özellikleri ve kirlen maddelerin ilişkisini *Lotus effect* (Lotus etkisi) olarak tanımla-

mıştır. Çünkü ortaya çıkan görüntü, lotus çiçeği formuna benzemektedir. Oluşturulan "microrough" yüzeylerin temas açısı 130° olup, yüzeye su ve kirlen maddelerin (is, kurum, toz, kil, vs.) yapışmasını önlemektedir. Kirlen maddeler, su damlası içine hapsolunarak yüzeyden uzaklaştırılmaktadırlar.

Deterjanlar, suyun yüzey gerilmesini ve dolayısıyla temas açısını azaltmaktadırlar. Benzer şekilde yüzeyde temas açısını azaltmak amacıyla yüzeyde ince film tabakası oluşturmak, fotokatalitik aktif metal oksitlerle veya sülfidlerle gerçekleştirilebilmektedir. TiO₂ kaplanmış yüzeylerde UV altında 1 dereceden küçük temas açısı elde edilebilmektedir. Bu malzemeler, yüzeyi su itici yapmak yerine hidrofilik (su sever) yapmaktadırlar. Yüzeyde su damlacıkları oluşturmak yerine bir film tabakası gibi yapışmaktadırlar. UV ışınımı azalsa bile TiO₂ yüzeyin süper hidrofilik özelliği yaklaşık 2 gün daha sürmektedir. Yüzeyin UV ışınımıyla etkileşimi; bakteri, organik ve inorganik maddeleri oksitlemekte ve dekompoze etmektedir. Örneğin;



tepkimesi ile ortaya çıkan su molekülleri, kirlen maddeleri yüzeyden uzaklaştırmaktadırlar (Benedix, vd., 2010).

Kireçtaşı Yüzeylerde Nano-Teknolojik Yüzey Koruyucu Uygulamasının Etkinliği

Bu çalışmada, kireçtaşı yüzeylerde titanyum dioksit (TiO₂) yüzey koruyucu uygulamasının taşın fiziksel özelliklerindeki etkisi ve hava kirliliği ortamında yüzey koruyucunun etkinliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalar, 20/20cm boyutlarında ve 2cm kalınlığındaki yeni, makro ve mikro fosilli, killi ve kumlu organik kireçtaşı örnekleri üzerinde yürütülmüştür. Yüzey kaplamaları, SAMPAŞ Nanotechnology tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bu bağlamda aşağıdaki deney programı oluşturularak araştırma

yapılmıştır:

- Uygulama yapılmış ve yapılmamış örneklerin kılcallık katsayısı tayini;
- Uygulama yapılmış ve yapılmamış örneklerde su buharı difüzyonu direnç faktörü tayini;
- Uygulama yapılmış ve yapılmamış yüzeylerde SEM-EDX analizi yapılması;
- Uygulama yapılmış ve yapılmamış örneklerin de-iyonize suda ıslanma-kuruma çevrimleri;
- Uygulama yapılmış ve yapılmamış örneklerin kalitatif tuz analizleri;

■ Uygulama yapılmış örneklerin %2 K₂SO₄ (ph 6,1) çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimleri;

■ Uygulama yapılmış örneklerin %3 H₂SO₄ (ph 1,6) çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimleri;

■ Yüzeyine uygulama yapılmamış bir örneği temiz olarak; uygulama yapılmış ve yapılmamış iki ayrı örneği ise yüzeylerine [%3 H₂SO₄ + %0,1 C] çözeltisi fırçayla uygulanmış olarak, 28 gün UV ışınları altında bekletme;

■ Eskillmiş örneklerde SEM-EDX analizleri.

Örnek No	Cl ⁻	NO ₃ ⁻ , NO ₄ ⁻	SO ₄ ⁻²	CO ₃ ⁻²
UY1	±	±	-	-
UY2	±	++	-	-
UY3	±	±	-	-
UY1	±	+	-	-
UY2	±	-	-	-
UY3	±	±	-	-

Tablo 1.
Kalitatif Tuz
Analizleri

UY: Uygulama yapılmış, UYY: Uygulama yapılmamış

(-) yok, (±) eser miktarda var, (+) az miktarda var, (++) dikkate alınacak miktarda var, (+++) çok miktarda var.

Deney Sonuçları

1. Suyun Sıvı ve Buhar Halindeki Hareketlerinin, İslanma-kuruma Hızlarının Etkilenip Etkilenmediğinin Araştırılması

Üçer adet uygulama yapılmış ve yapılmamış örneğe DIN 52615 standardına göre kuru kap metodu uygulanmıştır. Uygulama yapılmamış örneklerde $\mu=45$, uygulama yapılmış örneklerde $\mu=58$ olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre, su buharı difüzyonu direnç artışı, uygulama yapılmış örneklerde %24 artmıştır. Ancak kireçtaşı gibi heterojen porozimetri özellikli bir malzemenin uygulama yapılmamış farklı kesimlerinde de bu fark görülebileceğinden ve artış kabul edile-

bilir sınırlar içinde kaldığından, uygulamanın su buharı hareketini etkilemediği sonucuna varılmıştır.

Üçer adet örnek üzerinde TS EN 1925 standardına göre kılcallık katsayısı tayini deneyi uygulanarak su iticilik özelliği olup olmadığı araştırılmış ve kılcallık katsayısının uygulama yapılmamış örneklerde $42,96 \text{ g/m}^2 \cdot \text{sn}^{0,5}$, uygulama yapılmış örneklerde ise $41,81 \text{ g/m}^2 \cdot \text{sn}^{0,5}$ olduğu ve bir değişme olmadığı saptanmıştır. Malzemenin su iticilik özelliği yoktur.

2. Kalitatif Tuz Analizleri

Kalitatif tuz analizleri, spot testlerle yapılmıştır. Sonuçları Tablo 1'de verilmektedir. Sonuçta uygulama ya-

pılmış örneklerde bir tuz kirliliğinin meydana geldiği görülmüştür.

3. Eskitme Deneyleri ve Sonuçları

Üçer adet 10/10cm boyutlarında, 2cm kalınlığındaki örnek, dört ayrı eskitme deneyine tabi tutulmuştur. Bunlar:

I.1. De-iyonize suda 24 saat ıslanma, 48 saat $22^\circ\text{C}\pm 1$, %65 bağıl nemde laboratuvar ortamında kurumadan meydana gelen bir çevrim, 15 kez tekrarlanmıştır.

Sonuç: De-iyonize suda ıslanma-kuruma çevrimleri sonrasında uygulama yapılmış ve yapılmamış örneklerde herhangi bir yüzey erozyonu görülmemiştir (Şekil 1, 2, 3).



Şekil 1. De-iyonize suda ıslanma-kuruma çevrimlerine başlamadan önce (I.1.)

Şekil 2. Uygulama yapılmış yüzeylerin de-iyonize suda ıslanma-kuruma çevrimlerinden 15. çevrim sonundaki resmi (I.1.)

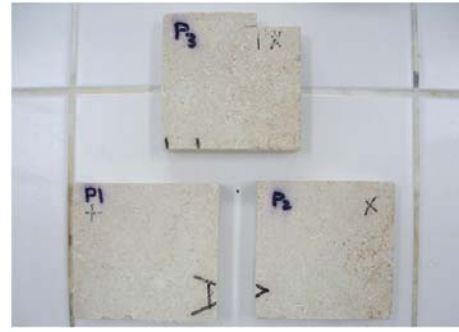


Şekil 3. Uygulama yapılmamış yüzeylerin de-iyonize suda ıslanma-kuruma çevrimlerinden 15. çevrim sonundaki resmi (I.1.)



Şekil 4. Örneklerin %2 K₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimlerine başlamadan önceki durumu (I.2.)

Sekil 5. Uygulama yapılmış taş yüzeylerinin %2 K₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimlerinde 15. çevrimden sonraki resimleri (I.2.)



Sekil 6. Uygulama yapılmamış taş yüzeylerinin %2 K₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimlerinde 15. çevrimden sonraki resimleri (I.2.)

Sekil 7. %2 K₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimlerinde 15. çevrimden sonraki resim, sağda uygulama yapılmış yüzey, solda uygulama yapılmamış yüzey (I.2.)



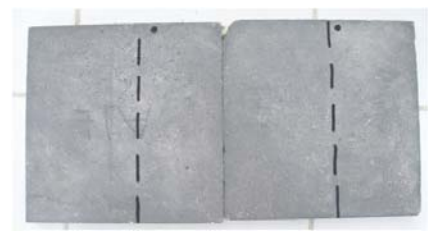
Sekil 8. %3 H₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimlerinden önceki resimler (I.3.)



Sekil 9. Uygulama yapılmış taş yüzeylerinin %3 H₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimlerinden 15. çevrim sonundaki resmi (I.3.)



Sekil 10. Uygulama yapılmamış taş yüzeylerinin %3 H₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimlerinden 15. çevrim sonundaki resmi (I.3.)



Sekil 11. Yapay olarak kirletilmiş örneklerin UV ışınları altında 28 gün bekletildikten sonraki durumu (Sağda uygulama yapılmamış örnek, solda uygulama yapılmış örnek yer almaktadır. Noktalı bölge örtülmeyerek, UV ışınlarına maruz bırakılan kısımdır.) (I.4.)

I.2. %2 K₂SO₄ çözeltisinde (ph 6,1) 24 saat kapalı kapta daldırılmış ve 48 saat 22°C±1, %65 bağıl nemde laboratuvar ortamında kurutulmuş; 15 çevrim uygulanmıştır.

Sonuç: %2 K₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimleri sonucunda uygulama yapılmış ve yapılmamış örneklerde herhangi bir yüzey erozyonu görülmemiştir (Şekil 4, 5, 6). Uygulama yapılmış yüzeyde herhangi bir renk değişimi yokken, diğer yüzeyde hafif bir renk kızarması vardır (Şekil 5, 6, 7).

I.3. %3 H₂SO₄ çözeltisine (ph 1,6) kapalı kapta 24 saat daldırılmış, 48 saat 22°C±1, %65 bağıl nemde laboratuvar ortamında kurutulmuş; 15 çevrim uygulanmıştır.

Sonuç: %3 H₂SO₄ çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimlerinde, 1. çevrim sonrasında örnek yüzeylerinde CaSO₄.2H₂O kristalleri görülmüş, yüzeydeki çiçeklenme iler-

leyen çevrimlerle artmış ve noktasal kabarma ve genel kavlanmalarla yüzey erozyonu izlenmiştir. 15. çevrimin sonucunda 20-30µ civarında bir derinlikte yüzey erozyonu oluşmuştur (Şekil 8, 9, 10).

I.4. Bir adet temiz uygulama yapılmış örnek ve birer adet uygulama yapılmış ve yapılmamış yüzeylere (%3 H₂SO₄ + %0,1 karbon (kurum)) çözeltisi fırçayla 5dk süreyle emdirilip 7 gün süreyle bekletildikten sonra, tüm örneklerin yarı yüzeyleri alüminyum folyo ile sarılarak, 28 gün süreyle UV lambası altında bekletildikten sonra renk değişimleri izlenmiştir.

Sonuç: Temiz ve yüzeyinde kurum + CaSO₄.2H₂O'dan oluşan yüzeyel kir ve kabuklanma oluşturularak uygulama yapılmış ve yapılmamış örneklerde, 28 gün UV ışınları altında bekletildikten sonra yapılan incelemede:

■ Temiz ve uygulama yapılmış örnekte herhangi bir renk değişimi olmamıştır.

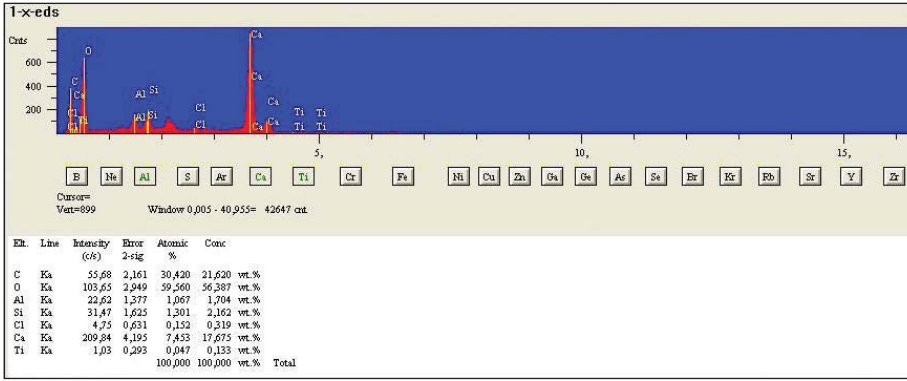
■ Kirletilmiş, uygulama yapılmamış örnekte herhangi bir ton değişikliği görülmemiştir (Şekil 11).

■ Kirletilmiş, uygulama yapılmış örnekte herhangi bir ton değişikliği görülmemiştir (Şekil 11).

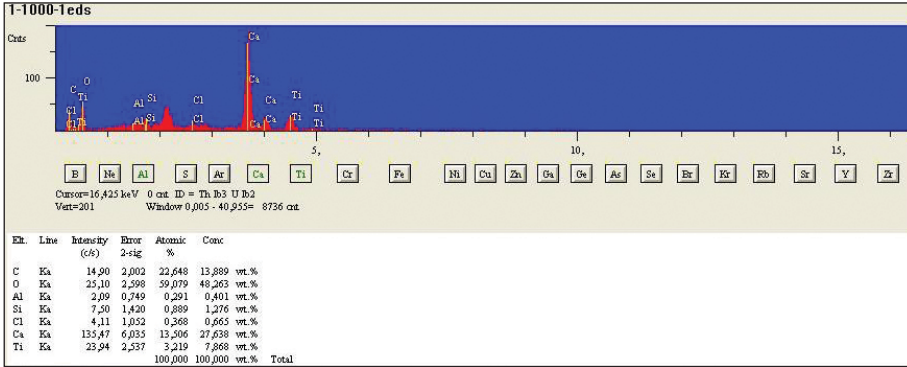
4. Uygulama Yapılmış ve Yapılmamış Örneklerin SEM-EDX Analizi

Uygulama, örnek yüzeylerinde yaklaşık olarak 1µ civarında bir kaplama oluşturmaktadır. Uygulama yapılmamış yüzeyde Ti ve O elementleri yoktur (Çizelge 1).

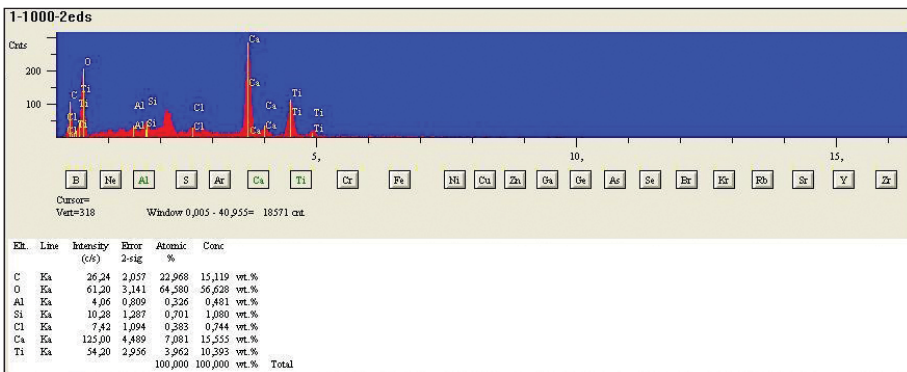
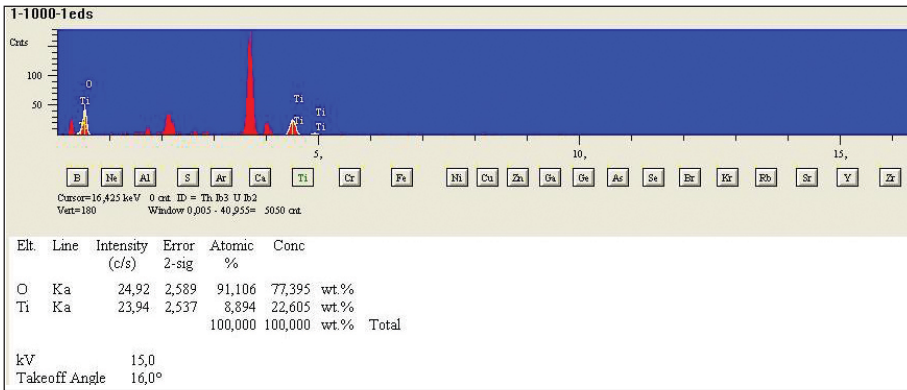
Uygulama yapılmış yüzeylerde Ti ve O elementleri kayda değer miktarda artmaktadır. Bu da uygulamada kullanılmış TiO₂'nin, CaCO₃'ün CO₃⁻² iyonuna fiziksel bağla tutunarak yüzeyi kapladığını göstermektedir (Çizelge 2, 3, 4).



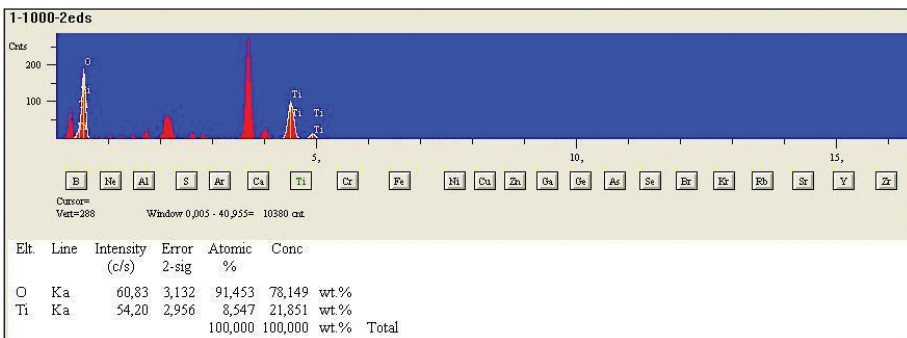
Çizelge 1. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde yapılan analiz sonuçları

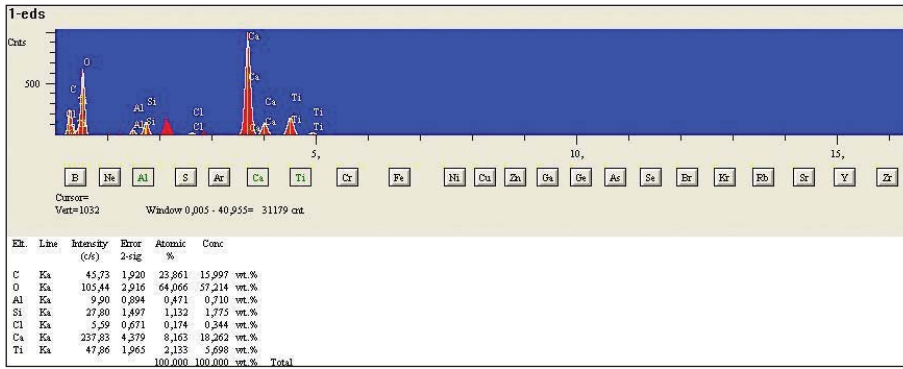


Çizelge 2. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde yapılan analiz sonuçları

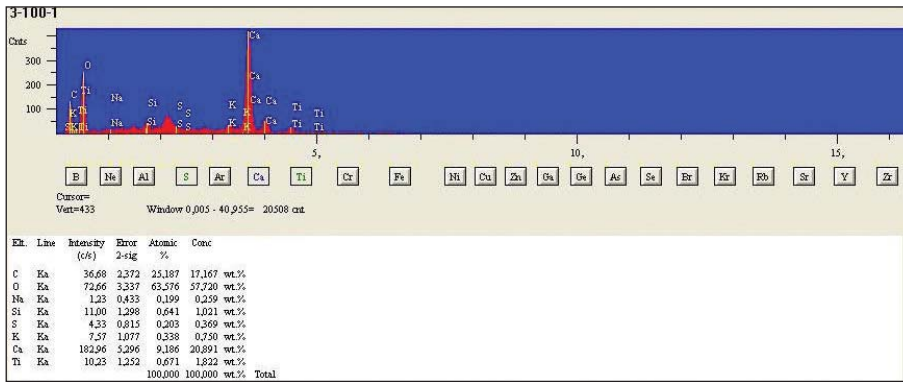
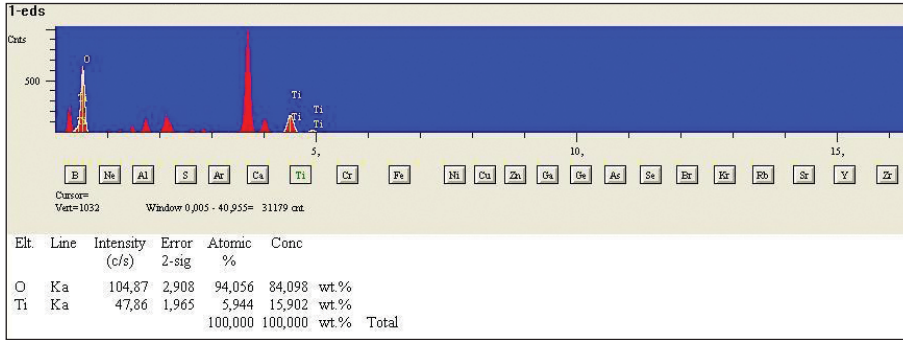


Çizelge 3. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde yapılan analiz sonuçları

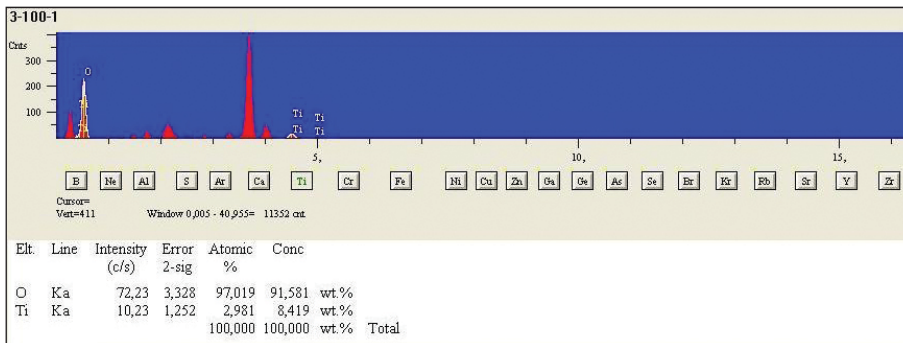




Çizelge 4. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde yapılan analiz sonuçları



Çizelge 5. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde K_2SO_4 çözeltisi ile ıslanma-kuruma çevrimleri sonrasında yapılan analiz sonuçları

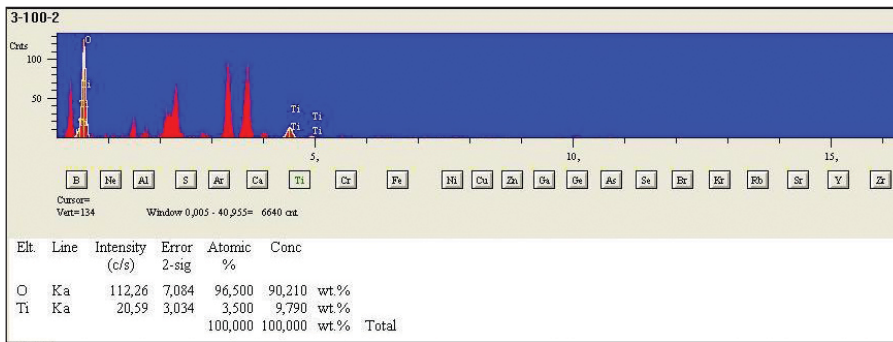
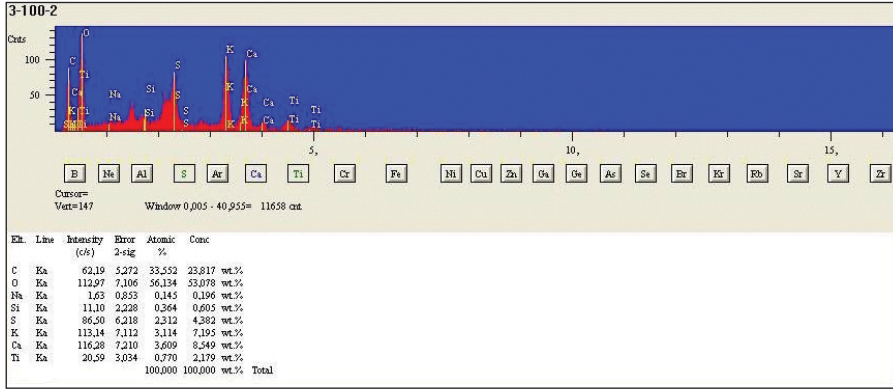


■ %2 K_2SO_4 çözeltisinde ıslanma-kuruma çevrimleriyle eskitilmiş örnek yüzeyindeki Ti ve O elementlerinin incelenmesinde, Ti miktarının %50 civarında azaldığı görülmektedir. Buradan, yüzeydeki K ve S elementlerindeki artışlar da dikkate alın-

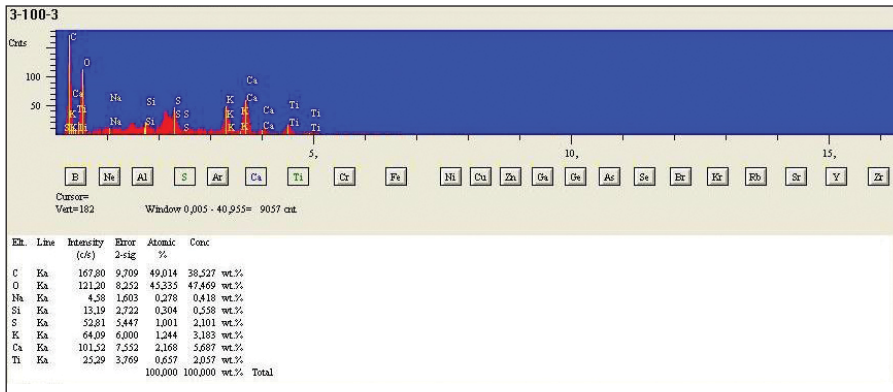
dığında; K_2SO_4 kristallenmelerinin başladığı, çıplak gözle görülemeyen yüzey erozyonunun yüzeyde tutunmuş olan TiO_2 'leri yerinden kopararak uzaklaştırdığı sonucu çıkarılmaktadır (Çizelge 5, 6, 7, 8, 9).

■ %3 H_2SO_4 çözeltisinde

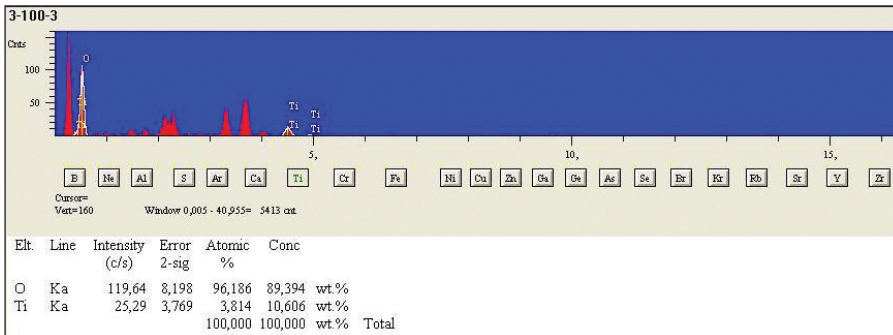
ıslanma-kuruma çevrimlerinde ortaya çıkan $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ oluşumu, çiçeklenme, kavlanma ve kırıntılılanma morfolojisindeki yüzey erozyonu, uygulama yapılmış yüzeyi aşındırdığından; yüzeyde SEM-EDX analizi yapılamamıştır.

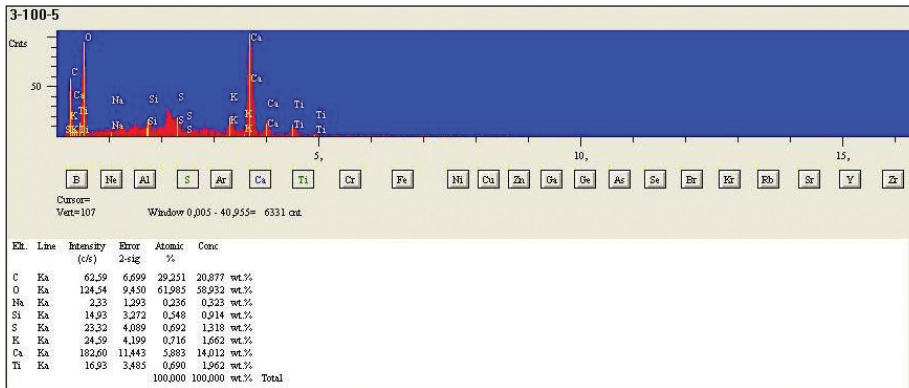


Çizelge 6. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde K_2SO_4 çözeltisi ile ıslanma-kuruma çevrimleri sonrasında yapılan analiz sonuçları

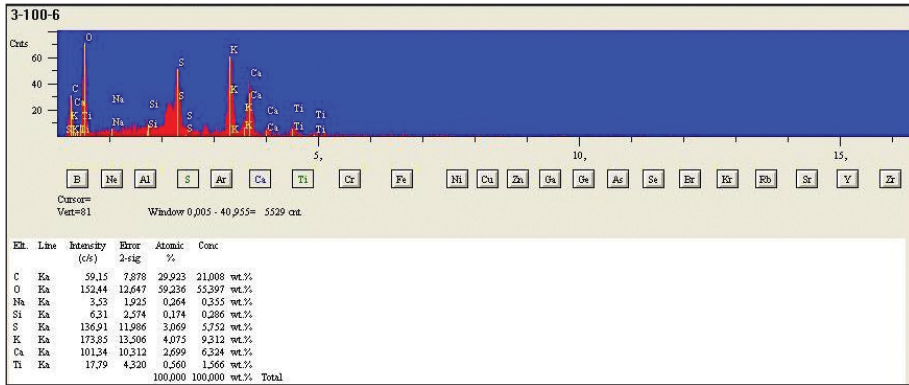
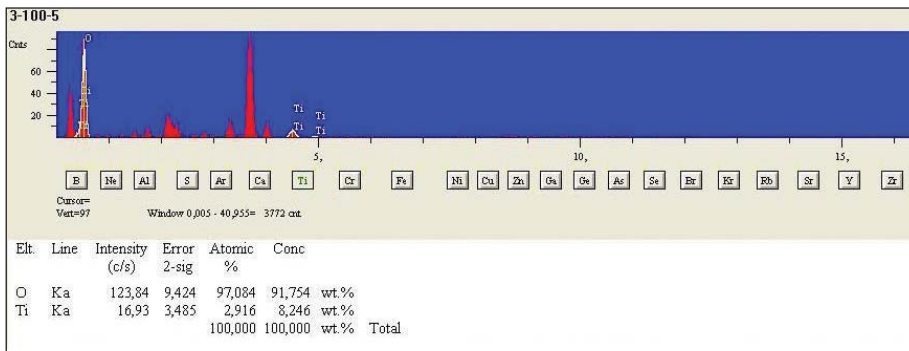


Çizelge 7. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde K_2SO_4 çözeltisi ile ıslanma-kuruma çevrimleri sonrasında yapılan analiz sonuçları

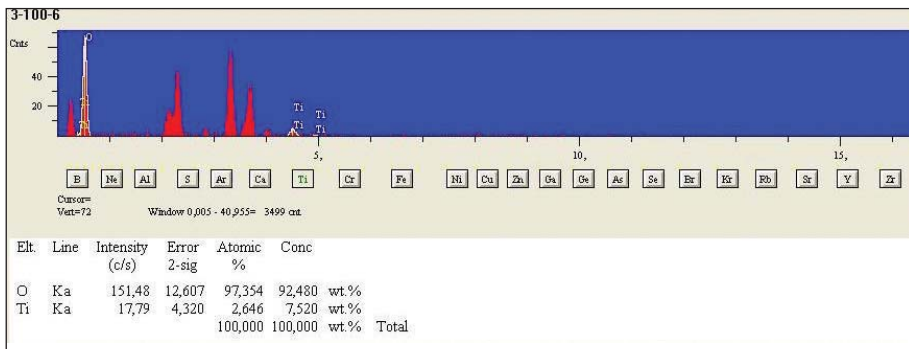




Çizelge 8. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde K_2SO_4 çözeltisi ile ıslanma-kuruma çevrimleri sonrasında yapılan analiz sonuçları



Çizelge 9. TiO_2 uygulanmış taş yüzeyinde K_2SO_4 çözeltisi ile ıslanma-kuruma çevrimleri sonrasında yapılan analiz sonuçları



Değerlendirmeler

%5 ve daha fazla boşluklu, makro ve mikro boşlukluluk özelliklerini farklı oranlarda bir arada bulunduran kireçtaşlarının yüzeylerinde, hava kirliliği ortamında (özellikle CO₂ ve SO₂ kirliliği ortamında) seyreltik karbonik asit ve sülfürik asit aerosollerini ve özellikle H₂SO₃ ile tepkimeye girmeleri sebebiyle, kalsiyum karbonat/kalsiyum bikarbonat veya CaSO₄.2H₂O oluşumu gözlemlenir. Bu oluşumlar ile ayrılan kısımların yağmur suyuyla yıkanması sonucu, zaman içerisinde yüzey erozyonları gerçekleşir.

Ayrıca yağmur suyu ile yıkanmayan, suyun perkolasyon yoluyla kılcallığa yürüdüğü veya yapı cephesinin korunaklı bölümlerinde kuru birikimin olduğu noktalarda, CaSO₄.2H₂O oluşumu ve birikimi söz konusudur. Alçıtaşı oluşumu sürecinde, yüzey yoğunlaşmalarıyla, kirli havada asılı duran karbon, is, kurum, toz gibi partikül hava kirletenler de kuru birikime katılarak, oluşan kabuğun parçala-

rı haline gelmekte; bu nedenle kabuğun rengi birikime göre koyulaşmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan TiO₂ (nanoteknolojik) kaplama örnekleri, tarihi yapılarda en fazla kullanılmış olan organik bir kireçtaşı üzerinde yapılmıştır.

■ Uygulama yapılmış örneklerin SEM-EDX analizlerinde kireçtaşı örneklerin yüzeylerinde yaklaşık 1 µm civarında bir kaplama olduğu saptanmıştır.

■ Uygulama, suyun sıvı veya gaz halindeki hareketlerini engellemektedir. Uygulama yüzeysel olduğundan, diğer fiziksel özelliklerini değiştirmesi söz konusu değildir.

Hafif asidik ortamdaki ıslanma-kuruma çevrimlerinde malzeme, bulunduğu taşın mineralojik kompozisyonu, kimyasal yapısı ve porozimetri özelliklerine bağlı olarak değişen miktarda dirençlidir. Örneğin, bu ortamda cilalı mermer, granit veya yoğun kalker yüzeylerinde, bulunduğu yüzeyin erozyonu

daha yavaş olacağından, dayanıklılığı da daha fazla olacaktır. Ancak yumuşak ve yüksek oranda boşluklu yeni kireçtaşı veya ayrılmış, porozitesinde suda çözünür tuzlar birikmiş eski taşlarda; taş yüzeyi, tuz kristallenmeleri, ısı genleşme ve donma - çözülmeden ortaya çıkan iç gerilmeler nedeniyle, yüzey erozyonu ve parça kopmalarından aşınan ve yıkanan yüzeyle birlikte, bulunduğu yüzeyden uzaklaşacaktır.

■ Uygulama yapılan yüzeylerde UV altında bir renk tonu değişmesi yapılmamaktadır.

■ Uygulamanın, mermer, yoğun kalker ve granit gibi temiz ve dolu yüzeylerde fiziksel bağlarla taş yüzeyine tutunmaya çalışan partikül hava kirletenlere karşı etkili olması mümkündür. Buna karşılık; is, kurum, toz, vs.'nin kireçtaşı yüzeylerinde alçıtaşı kabuk oluşumuna neden olacağı süreçlerde, kabuğun kompozisyonuna katılması durumunda etkili olmamaktadır.

REFERANSLAR

- 1- Alonso, F.J., Esbert, R.M., Alonso, J., Ordaz, J., 1994, "Saline Spray Action on a Treated Dolomitic Stone", *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin: Proceedings of the Third International Symposium, Venice, 22-25 June 1994*, (ed. V. Fassina, H. Ott and F. Zezza), 860-870.
- 2- Barthlott, W., Neinhuis, C., 1997, "Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces", *Planta*, 202, 1-8.
- 3- Benedix, R., Dehn, F., Quaas, J., Orgass, M., 2010, "Application of titanium dioxide photocatalysis to create self-cleaning building materials", *Leipzig Annual Civil Engineering Report (LACER), no.5*, Leipzig, Germany, 157-167 (<http://www.nanoes.com/Reference/Self-Clean%20Materials.pdf>)
- 4- Biscontin, G., Mavrelaki, P., Zendri, E., Glisenti, A., Tondello, E., 1993, "Investigation into the interaction between aqueous and organic solvent protection and building materials", *Conservation of the Stone and Other Materials: Proceedings of the International RILEM/ UNESCO Congress "Conservation of Stone and Other Materials: Research-Industry-Media*, (held at UNESCO Headquarters, Paris, June 29-July 1 1993), RILEM Proceedings 21, London and New York, E. FN Spon, 689-696.
- 5- Bromblet, P., Martinet, G., 2002, "Joints, mortiers de pose et produits de ragréage: Les différentes pathologies: Réflexions et préconisations", *Pierre actual: Matériaux, ouvrages, techniques*, 785, 66-79.

- 6- Boutin, F., 2001, "Comparative Study of the efficiency of protective treatments applied to Stone, Surface Technology with Water-repellent agents", *Proceedings of Hydrophobe III, Third International Conference on Surface Technology with Water-repellent agents, Universitat Hannover, Germany, Sept 25-26, 2001*, (ed. K.Littman and A.E. Charola), 233-244.
- 7- Cassar, J., Marrocchi, A., Santarelli, M.L., Muscat, M., 2008, "Controlling crystallization damage by the use of salt inhibitors on Malta's limestone", *Materiales de Construcción*, Volume: 58, Issue: 289-290, CASTINEIRA LIBRERIA TECNICA, 281-293 (C.A. Price'dan naklen).
- 8- Ciabach, J., 1996, "The effect of water soluble salts on the impregnation of sand stone with silicone micro emulsions", *Proceedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Berlin, 30 Sept.-4 Oct. 1996*, (ed. J. Riederer), Berlin: Möller Druckund Verlag, 1215-1221.
- 9- Charola, A.E., 1995, "Water-repellent Treatments for Building Stones: A practical over-view", *APT Bulletin*, 26 (2-3), 10-17.
- 10- Charola, E., Centeno, S.A., Normandin, K., 2010, "The New York Public Library: Protective Treatment for Sugaring Marble", *Journal of Architectural Conservation*, No 2, July, Donhead, 29-44.
- 11- Croveri, P., Chiavarini, M., 2000, "Evaluations of the effectiveness of innovative perfluoropolyurethanes polymers as consolidants for porous materials", *Proceedings of the 9th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Venice, June 19-24, 2000*, (ed. V. Fassina), Vol. 2, Amsterdam and New York: Elsevier, 263-271.
- 12- De Clercq, H., Charola, A.E. (ed.), 2008, "Hydrophobe V: Water-repellent Treatment of Building Materials: Proceedings of Hydrophobe V", *Fifth International Conference on Water-repellent Treatment of Building Materials, Royal Institute for Cultural Heritage (KIK-IRPA), Brussels, Belgium, April 15 - 16, 2008*, Freiburg: Aedificatio Publishers.
- 13- De Clercq, H., De Witte, E., 2001, "Effectiveness of silicon based water-repellent agents at different application conditions, Part II: Commercial water-repellents", *Restoration of Buildings and Monuments: An International Journal=Bauinstandsetzen und Baudenkmalpflege: Eine internationale Zeitschrift* (6), 641-654.
- 14- De Witte, E. (ed.), 2001, "Salt Compatibility of Surface Treatments (SCOST): Final Report", *European Contract ENV4-CT98-0710*, Brussels: KIK-IRPA.
- 15- Doherty, B., Pamplona, M., Selvaggi, R., Miliani, C., Matteini, M., Sgamellotti, A., Brunetti, B., 2007, "Efficiency and resistance of the artificial oxalate protection treatment on marble against chemical weathering", *Applied Surface Science*, Volume 253, Issue10, Elsevier, 4477-4484 (C.A. Price'dan naklen).
- 16- Fassina, V., Arbissani, R., Botteghi, C., Matteoli, U., Passaglia, E., Aglietto, M., 1994, "Behavior of 2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate Polymers as Stone Protective Materials", *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin: Proceedings of the Third International Symposium, Venice, 22-25 June 1994*, (ed. V. Fassina, H. Ottand, F. Zezza), 911-923.
- 17- Félix, C., Furlan, V., 1994, "Variations dimensionnelles de grès et calcaires, liées à leur consolidation avec un silicate d'éthyle (Dimensional variations of sand Stone and limestone in connection with their consolidation with ethylsilicate.)", *The Conservation of Monuments in the Mediterranean Basin: Proceedings of the Third International Symposium, Venice, 22-25 June 1994*, (ed. V. Fassina, H. Ottand, F. Zezza), 855-859.
- 18- Hansen, E., Doehne, E., Fidler, J., Larson, J., Martin, B., Matteini, M., Rodriguez-Navarro, C., Pardo, E.S., Price, C., de Tagle, A., Teutonico, J.M., Weiss, N., 2003, "A review of selected inorganic consolidants and protective treatments for porous calcareous materials", *Reviews in Conservation*, 4, 13-25.
- 19- Honeyborne, D., Ashurst, J., Price, C., Ross, K., 1990, "Surface Treatments", *Conservation of Building and Decorative Stone*, (ed. J. Ashurstand, F.G. Dimes), Vol. 2, London, Butterworth-Heinemann, Series in Conservation and Museology, 155-184.
- 20- Karatasios, I., Theoulakis, P., Kalagri, A., Sapalidis, A., Kilikoglou, V., 2009, "Evaluation of consolidation treatments of marly limestones used in archaeological monuments", *Construction and Building Materials*, 23 (8), 2803-2812.
- 21- Kumar, R., Ginell, W.S., 1995, "Evaluation of consolidants for stabilization of weak Maya limestone", *Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments: International Colloquium, Rome, 19-21 June 1995*, Preprints, Rome, ICCROM, 163-178.
- 22- May, E., Webster, A.M., Inkpen, R., Zamarrefio, D., Kuever, J., Rudolph, C., Warscheid, T., Sorlini, C., Cappitelli, F., Zanardini, E., Ranalli, G., Krage, L., Vgenopoulos, A., Katsinis, D., Mello, E., Malagodi, M., 2008, "The Biobrush Project

for bioremediation of heritage stone", *Heritage Microbiology and Science: Microbes, Monuments and Maritime Materials*, (ed. E. May, M. Jones, J. Mitchell), Royal Society of Chemistry (Great Britain) Special Publication, 315, Cambridge, 76-93 (<http://www.rsc.org/ebooks/2008/BK9780854041411/BK9780854041411-00076.pdf>).

23- Piacenti, F., Camaiti, M., Manganelli del Fa, C., Scala, A., 1993, "Fluorinated aggregating materials for Stone", *Stone Conservation and Other Materials: Proceedings of the International RILEM/ UNESCO Congress, Conservation of Stone and Other Materials: Research-Industry-Media, UNESCO Headquarters, Paris, June 29-July 1 1993*, RILEM Proceedings 21, London and New York, E. FN Spon, 740-747.

24- Price, C.A., Doehne, E., 2010, (2nd edition), *Stone Conservation: An Overview of Current Research*, Getty Conservation Institute, Getty Publications.

25- Puehringer, J., Engström, L., 1985, "Unconventional methods for the prevention of salt damage", *Ve Congrès international sur l'altération et la conservation de la pierre: Actes, Lausanne, 25-27.9.1985 = 5th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone: Proceedings, Lausanne, 25-27.9.1985*, (ed. G. Félix), International Congress on Deterioration and Conservation of Stone 5. Lausanne: Presses polytechniques romandes, 241-250.

26- Selwitz, C., Doehne, E., 2002, "The evaluation of crystallization modifiers for controlling salt damage to limestone", *Journal of Cultural Heritage*, 3 (3), 205-216.

27- Sikka, S., Selwitz, C., Doehne, E., Chiari, G., Khanjian, H., 2008, "Qualitative and Quantitative methods of detection of calcium oxalate deposits on treated limestone and marble", *Stone Consolidation in Cultural Heritage: Research and Practice: Proceedings of the International Symposium, Lisbon, 6-7 May 2008*, (ed. J. Delgado Rodrigues, J.M. Mimoso), Lisbon I. NEC., 445-454.

28- Simon, S., Shaer, M., Kaiser, E., 2006, "The salt-laden rock-carved tomb facades in Petra, Jordan: Scientific Investigations", *Proceedings of the ARCCCHIP Workshop ARIADNE 13: Problems of Salts in Masonry: "SALTEXPERT" (with the Getty Conservation Institute), November 27 - December 1, 2002*, (ed. S. Simon, M. Drdacky), Vol.5, European Research on Cultural Heritage: State of the Art Studies, Prague: Institute for Theoretical and Applied Mechanics, Academy of Sciences of Czech Republic, 341-349.

29- Snethlage, R., Wendler, E., 1991, "Surfactant sand adherent silicon resins: New protective agents for natural stone", *Materials Issues in Art and Archaeology II Symposium, April 17-21, 1990, San Francisco*, (ed. P.B. Vandiver, J.R. Druzik, G.S. Wheeler), Materials Research Society Symposium Proceedings 185, Pittsburgh: Materials Research Society, 193-200.

30- Teutonico, J.M., De Witte, E., Grassegger, G., Koestler, R.J., Laurenzi Tabasso, M., Sasse, H.R., Snethlage, R., 1997, "Group Report: How Can We Ensure The Responsible And Effective Use Of Treatments (Cleaning, Consolidation, Protection)?", *Saving Our Architectural Heritage: The Conservation of Historic Stone Structures; Report of Dahlem Workshop on Saving Our Architectural Heritage: The Conservation of Historic Stone Structures, Berlin, March 3-8 1996*, (ed. N.S. Baer, R.Snethlage), Dahlem Workshop Reports, Chichester and New York, John Wiley and Sons, 299-313.

31- Vallet, J.M., Bromblet, P., Vergès-Belmin, V., Pallot-Fossard, I., Henry, F., 2000, "La protection des pierres: Guide sur le shydrofuges de surface", *Les cahiers techniques du cercle des partenaires du patrimoine 3. Champs-sur-Marne: Cercle des partenaires du patrimoine*.

32- Van Balen, K., Ercan, E.P.S., Patricio, T.C., 1999, "Compatibility and retreatability versus Reversibility: A Case Study at the Late Hellenistic Nymphaeum of Sagalassos (Turkey)", *The Use of and Need for Preservation Standarts in Architectural Conservation*, (ed. L.B. Sickles-Taves), ASTM Special Technical Publication 1335, W. Conshohochen PA:ASTM., 105-118. (C.A.Price'dan Naklen).

33- Webster, A., Vicente, D., May, E., 2004, "Bacteria and the bioremediation of stone: The potential for saving Cultural heritage", *Enviromental Biotechnology - ESEB 2004, Proceedings of the European Symposium on Enviromental Biotechnology, 25-28 April 2004, Oostende, Belgium*. (ed. W. Verstraete), 793-796 (A.C.Price'dan naklen).

34- Witmann, F.H., Xian, Y.Z., Zhao T.J., Giessler-Blank, S., 2008, "Moisture diffusion and siloxane distribution in integral water repellent concrete", *Restoration of Buildings and Monuments an International Journal*, Bauinst and setzen und Bau-denkmal pflgeeine internationale Zeitschrift, Volume:14, Issue:1, 15-26.