

Farklı kil mineralleri ile modifiye edilmiş su bazlı ticari boya ların alüminyum yüzey uygulamaları üzerine etkisinin incelenmesi

Investigation of the effect of water-based commercial paints modified with different clay minerals on aluminum surface applications

Ayşenur ÇETİN UĞURLU¹ , Emir Zafer HOŞGÜN^{1*} 

¹Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi, Eskişehir, Türkiye.
aysenurcetin26@hotmail.com, ezhosgun@anadolu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 27.09.2022
Kabul Tarihi/Accepted: 17.08.2023

Düzeltilme Tarihi/Revision: 14.08.2023

doi: 10.5505/pajes.2023.58701
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada amaç; kimya sektöründe kullanılan su bazlı boyalara fiziksel olarak ilave edilen kil esaslı çeşitli katı maddelerinin, boya ların fiziksel dayanımları üzerindeki etkilerinin incelenmesidir. Bu amaçla üç farklı renkte temin edilen ticari su bazlı boyaya (Ral 6034, Ral 7012, Ral 9003), üç farklı kil esaslı katkı maddesi (kaolin, montmorillonit ve sepiyolit) üç farklı oranda (%0.5-1-2) ilave edilerek boya testleri gerçekleştirilmiş ve bu ilavelerin bazı boya özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda, katkısız ticari su bazlı boyalara benzer parlaklık, çapraz kesme yapışma sınıfı, renk ölçümü ve FT-IR sonuçları elde edilmiştir. Katkısız boya ların test sonuçlarına en yakın değerler; "Ral 6034+%1 kaolin", "Ral 7012+%2 mmt" ve "Ral 9003+%0.5 kaolin" kombinasyonlarında elde edilmiştir. Bu boya ların diğer özellikleri bozulmadan, yapışma mukavemetlerinde Ral 6034+%1 kaolin, Ral 7012+%2 mmt ve Ral 9003+%0.5 kaolin kombinasyonları için sırasıyla, %11.1, %55 ve % 3.9 artış gözlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Kaolin, Montmorillonit, Sepiyolit, Su bazlı boya, Yapışma mukavemeti.

Abstract

The aim of this study is to investigate the effects of different clay-based additives, which are physically added to water-based paints used in the chemical industry, on the physical strength of paints. For this purpose, three different clay-based additives (kaolin, montmorillonite and sepiolite) were added in three different amounts (0.5-1-2%) to commercial waterborne paints (Ral 6034, Ral 7012, Ral 9003) supplied in three different colors for paint tests and the effects of these additives on some paint properties were studied. As a result of the tests, gloss, cross-cut adhesion class, colorimetry and FT-IR results comparable to those of commercial waterborne coatings without additives were obtained. The values closest to the test results of paints without additives were obtained with the combinations of "Ral 6034+1% kaolin", "Ral 7012+2% mmt" and "Ral 9003+0.5% kaolin". Without deteriorating the other properties of these paints, an increase of 11.1%, 55% and 3.9% was observed for the combinations of "Ral 6034+1% Kaolin", "Ral 7012+2% mmt" and "Ral 9003+0.5% Kaolin", respectively.

Keywords: Kaolin, Montmorillonite, Sepiolite, Water-based paints, Adhesion strength.

1 Giriş

Boya lar, bir malzemeye uygulandığında koruyucu ve estetik amaçlı bir film oluşturan sistemlerdir. Genel anlamda aynı temel bileşenleri içerirler. Bunlar; bağlayıcılar, pigmentler, dolgu maddeleri, katkı maddeleri ve çözücülerdir. Su bazlı akrilik boya lar, verimli maliyet/fayda oranı, düşük uçucu organik bileşen, UOB (VOC, volatile organic compound), koku ve toksisite nedeniyle mimari koruyucu sistemlerde en çok kullanılanlar haline gelmiştir [1]. Tipik bir su bazlı boya; yaklaşık %20 su, %30 bağlayıcı, %10 ajan (katkı maddesi) ile %40 pigment ve mineralden (dolgu maddesi) oluşur [2]. Katkı maddeleri; boyanın imalatı, depolanması, taşınması veya uygulanması sırasında bitmiş kaplamanın veya kaplama malzemesinin belirli özelliklerini iyileştirmek veya değiştirmek için küçük miktarlarda eklenen maddelerdir. Boya formülasyonlarında çok çeşitli ve farklı fonksiyonları olan katkı maddeleri kullanılmaktadır [3]. Killer bu katkı maddelerinden birisidir [4]. Köken ve yapısal kimya temelinde kil mineralleri çeşitli kategorilere ayrılır. Kil mineralleri, tabaka benzeri katmanlı yapıdaki değişikliklere bağlı olarak temel de dört ana gruba ayrılır. Kil minerallerinin ana grubu kaolinit, simektit, illit ve klorit grubunu kapsar [5]. Kristal suyu içeren alüminyum silikat, kaolin olarak bilinir. Aynı mineral, M.Ö 700 yıllarından

bu yana Çinliler tarafından kağıt kaplaması amacıyla kullanılmakta olduğundan 'Çin kili' (China Clay) olarak da anılır [6]. Kaolin çok yönlü bir endüstriyel mineraldir. Geniş bir pH aralığında kimyasal olarak inerttir ve beyaz renktedir. Pigment ve katkı maddesi olarak kullanıldığında örtücülük özelliği yüksektir. Kaolin yumuşaktır ve aşındırıcı değildir. Düşük ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir. Kaolin, kâğıt endüstrisinde baskı kalitesini artırmak için hem dolgu maddesi olarak hem de kaplama maddesi olarak kullanılmaktadır. Boya ve plastik endüstrisinde ise dolgu maddeleri, partikül boyutu, renk, parlaklık ve viskozite özelliklerini ayarlamak için kullanılırlar [7]. Montmorillonit (mmt) kili, smektit kil ailesinin bir üyesidir. Bu kil, iki dörtyüzlü (tetrahedral) silisyum tabakası arasına sekizyüzlü (oktahedral) alüminyum tabakasının bağlanması sonucu oluşur [8],[9]. Montmorillonit (Bentonit) tipi killer, adsorban ve kıvamlandırma gibi geniş kullanım alanı olan endüstriyel minerallerdir. Yüksek yüzey alanından dolayı (özellikle aktive edilmiş bentonit) yağların filtrasyonunda ve su içerisinde şişme özelliği göstermesi sebebiyle boya sanayinde kullanılmaktadır [10]. Sepiyolit, Sepiyolit-Paligorskite grubuna mensup magnezyum hidrosilikattan ibaret doğal bir kil mineralidir. Özellikle yüksek reolojik özellik gösteren sepiyolitler, sondaj çamuru, boya, yapıştırıcı, dolgu maddesi, asfalt, havyan yemi, katalizör desteği ve taşıyıcısı, kozmetik,

*Yazışılan yazar/Corresponding author

gübre süspansiyonu, yemeklik yağ rafinasyonu, ilaç ve seramik sektöründe uç ürün olarak kullanılmaktadır [11].

Alicılar ve arkadaşlarının yaptıkları bir çalışmada, bor katkı farklı katkı maddeleri su bazlı stiren akrilik boyaya farklı derişimlerde ilave edilerek boyalar hazırlanmıştır. Hazırlanan boyaların, alev geciktirme, duman bastırma ve antibakteriyel özellikleri ile boya uygulama performansları belirlenmiştir. Çalışmanın sonucunda sodyum tetraboratın alev geciktirici ve duman bastırıcı katkı maddesi olarak bu boyalarda kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Çalışmada kullanılan çinko borat alev geciktirme özelliğine sahip olup antibakteriyel özellik göstermiştir [12]. Acaralı ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada; su bazlı boyaya bilyalı öğütücü ile toz haline getirilen zeolit, çinko borat ve mısır püskülü eklenmiştir. Boyaya ekleme aşamasında boya içerisinde homojen dağılımı sağlamak için mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Çapraz kesme testi sonucunda, boya yapışma direncinin artmış olduğu, hidrofobiklik testinde de boya yüzeyinde hidrofobik özellik olduğu tespit edilmiştir [13]. Boyada maliyeti yüksek olan titanyum dioksit (TiO₂) yerine kalsine kaolinin kullanıldığı bir çalışmada [14], boyanın kalitesi, yoğunluk, viskozite, parlaklık gibi hem kuru hem de yaş film özellikleri incelenmiştir. Kalsit ve kalsine kaolin ile hazırlanan boyalarda özellikle mineral partiküllerin titanyum dioksit partikülleri arasındaki boşlukları etkin bir şekilde doldurduğu ve boyanın fiziksel özelliğinde iyileşme görüldüğü bildirilmiştir. C. Küçüköğlü'nun yaptığı çalışmada; su bazlı boyaların yapışma mukavemetini artırmak için, bir kil türü olan kaolin kullanılmıştır. Kaolin, su bazlı boyalara kütlece %5 oranında eklendiğinde, parlaklık değerinde olumsuz bir etki gözlenmezken, %10 oranında eklendiğinde ise, parlaklık değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Boyaların yapışma mukavemetleri incelendiğinde, kütlece %5 kaolin içeren su bazlı boyanın yapışma mukavemetinin %67 oranında arttığı tespit edilmiştir [15].

Bu çalışmanın amacı; üç farklı renk kodunda katkısız akrilik su bazlı ticari boyaya; kaolin, montmorillonit (mmt) ve sepiyolit gibi kil esaslı katkı maddelerinin belli oranlarda ilave edilmesi ve bu katkı maddelerinin, boyanın bazı film özelliklerine (parlaklık, cross-cut çapraz kesme ve Pull-off çekme testleri ile yapışma ve renk özellikleri) etkisinin incelenmesidir.

2 Malzeme ve yöntem

2.1 Malzemeler

Bu çalışmada; su bazlı akrilik esaslı, Ral 9003 (beyaz), Ral 6034 (turkuaz), Ral 7012 (gri) kodlu renkli boyalar kullanılmıştır. Firmalardan, iki komponentli epoksi yapıştırıcı, alüminyum plakalar (100 x 150 x 1 mm), son kat boyalar, macun ve kum alınmıştır. İki komponentli epoksi yapıştırıcı yapışma mukavemeti testinde kullanılmıştır. Kum ve macun boya öncesi plakaları hazırlamak için kullanılmıştır. Macun kalınlığı maksimum 1000 mikron olacak şekilde plakalar hazırlanmıştır. Kaolin ve mmt Sigma' dan temin edilmiştir. sepiyolit kili ise lületaşı atölyelerinden atık malzeme olarak temin edilip yıkayıp temizlendikten sonra kullanılmıştır.

2.2 Boya hazırlama ve uygulama

Boylar Ral Kodlarına göre Tablo 1'de sunulmuştur. Boyaların katkı maddeleri ile karıştırılmasında, Yökeş marka karıştırıcı kullanılmış ve bıçak çapı 5.5 cm, karıştırma hızı 1500 devir/dk. ve karıştırma süresi de 30 dk. olarak belirlenmiştir.

Tablo 1. Su bazlı boyalara ilave edilen katkıları ve oranları.

Table 1. Additives and additive amounts added to water-based paints.

Boya Kodları	Katkı Maddeleri		
	Kaolin (%)	Sepiyolit (%)	mmt
Ral 9003	0.5-1-2	0.5-1-2	0.5-1-2
Ral 7012	0.5-1-2	0.5-1-2	0.5-1-2
Ral 6034	0.5-1-2	0.5-1-2	0.5-1-2

Bu çalışmada 100 mm x 150 mm x 1 mm ölçülerinde hazırlanan alüminyum plakalar üzerine boya uygulaması yapılmıştır. Su bazlı Ral 6034, Ral 7012, Ral 9003 kodlarındaki son kat boyalara %0.5, %1, %2 oranlarında kaolin, mmt, sepiyolit eklenerek boyalar hazırlanmış ve kuru film kalınlığı 60-80 mikron olacak şekilde plakalara boyalar uygulanmıştır. Boyaların hazırlanması firmaların verdiği teknik bilgi doğrultusunda yapılmıştır. Boyaların her birine %10-15 aralığında çözücü (su) kullanılarak boyalar hazırlanmıştır. Boyalar, havalı boya tabancasıyla çalışma basıncı 4 bar olacak şekilde uygulanmıştır. Yaş boyalı plakalar etüvde 80 °C'de 2 sa. fırınlanmıştır. Ardından 1 gün oda sıcaklığında bekletilmiştir.

2.3 Analizler

2.3.1 Parlaklık testi

Yüzeyin aynamsı yansıtmayı ne oranda yaptığını belirlemek için 'parlaklık ölçer (Rhopoint novo-glossmeter)' adı verilen cihaz kullanılmıştır. (TS EN ISO 2813 Metalik olmayan boya filmlerinin 20, 60 ve 85 açılarda parlaklık tayini [16] standardına göre parlaklık tayini yapılmıştır. Ölçümler 60°'de orta parlaklık olan boyalar için yapılmıştır). Parlaklık için değerler plaka üzerinde en az üç farklı nokta belirlenerek ölçülmüştür.

Parlaklık tayinlerinde sektörde her alan kendi parlaklık değerlerini belirlemektedir. Standart değer yoktur.

2.3.2 Çapraz kesme testi (Cross-Cut)

Ölçümler, ISO 2409 Çapraz Kesme Deneyi standardına [17] göre yapılmıştır. Plakalar üzerine uygulanan katkılı ve katkısız tüm boyaların kuruma süresi beklendikten sonra, boya yüzeyinde birbirine dik açıyla çizilen iki seri paralel çizikle karelerden oluşan bir desen oluşturulmuş ve oluşturulan desene yapışkan bant yapıştırılıp çekilmiştir. Daha sonra plaka yüzeyinde elde edilen görüntü Standart tablo ile karşılaştırılmıştır. Böylece boya filminin alüminyum yüzeye adezyonu (yapışması) belirlenmiştir.

Çapraz kesme testi için sektörde her alan kendi yapışma sınıfını belirlemektedir. Standart değer yoktur. Ancak yapışma sınıfı genellikle tüm sektörlerde 1 derecesini geçmesi istenmez.

2.3.3 Yapışma mukavemeti testi (Pull-off yapışma testi)

Bu test, toplam film kalınlığı 250 µm'yi geçen, metalik, ahşap ya da yumuşak yüzeylere tek veya çok katlı uygulanmış boya ve vernik numunelerinin yapışma derecesinin tayinini kapsar.

TS EN ISO 4624 Standardına uygun olarak Pull-off yapışma testi yapılmıştır. Defelsko PosiTest AT-A cihazı kullanılmıştır. Çekme-Yapışma direnci, Mpa olarak belirlenmiştir. Test yapıştırma aparatı, iki komponentli epoksi yapıştırıcı ile levha yüzeylerine yapıştırılmıştır. 48 sa. oda şartlarında bekletilmiştir. Sonrasında maksimum 20 MPa yüke sahip bir dijital yapışma test cihazı ile ölçüm alınmıştır.

2.3.4 Renk ölçümü

X-Rite Ci64 renk spektrometresi cihazı ile ölçümler alınmıştır.

Renk ölçümüyle ΔE değerleri hesaplanarak, boyaların renk farkları belirlenmiştir. Bu değer, aşağıdaki eşitlik 1 kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

L^* -Açıklık (lightness) koordinatı ($L^*=0$ siyahı gösterir ve $L^*=100$ beyazdır)

a^* -kırmızı/yeşil koordinatıdır, $+a^*$ kırmızıyı, $-a^*$ ise yeşili belirtir

b^* -sarı/mavi koordinatıdır ve $+b^*$ sarıyı, $-b^*$ ise maviyi belirtir.

ΔE : Toplam renk farkı

ΔL^* : L^* numune- L^* referans

Δa^* : a^* numune- a^* referans

Δb^* : b^* numune- b^* referans

ΔE değeri için sektörler kendi değer aralığını belirlemektedir. Belirli bir standart değerlendirilmesi bulunmamaktadır.

X-Rite Ci64 renk spektrometresi cihazı ile ölçümler alınmıştır.

Renk farklılığı (ΔE) değeri renk ölçümünde renk kalitesinin nicel olarak değerlendirilmesi için kullanılan tek yöntemdir. Bu nedenle renk farklılığı değerlerinin yorumlanması için bazı limit değerleri vardır. Bu limit değerleri için herhangi bir uluslararası standart yoktur. Bu değerleri belirlemede etken üreticinin kalite politikası ve müşteri ile üreticiler arasındaki ikili anlaşmalardır [18]. Kısaca ΔE^* , iki renk arasındaki farkın ölçümüdür.

2.3.5 FT-IR analizi

Fourier Dönüşümlü Infrared Spektroskopisi (FT-IR), spektrometre tarafından üretilen verileri, numunenin dalga sayısına karşı absorpsiyon veya transmittansın olduğu bir spektruma dönüştürmek için FT-IR spektroskopisinin analitik kimyada bilinen ve bilinmeyen kimyasal türlerin nicel ve nitel değerlendirilmesi için çok yönlü bir araç olarak kullanıldığı kanıtlanmıştır [19].

FT-IR analizi ile, katkı maddesi eklenen boyalar ve katkısız boyalar birbiri ile karşılaştırılmıştır. 4000-650 cm^{-1} dalga boyu aralığında ölçüm yapan, ZnSe ile kaplı, ATR modülü içeren Agilent Cary 630 FT-IR cihazı kullanılmıştır.

3 Bulgular ve tartışma

Boyalarda, parlaklık, çapraz kesme yapışma sınıfı, pull-off yapışma mukavemeti, FT-IR sonuçları ve renk ölçümleri testleri tüm boyalar için yapılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda sunulmuştur. Çapraz kesme (cross-cut) testi sonunda, katkısız boyaların tümünde yapışma sınıfı 1 olarak gözlenmiştir. Katkılı boyalarda, Ral 9003'de %1 ve %2 katkı maddesi olanlar için yapışma sınıfı 2 olarak gözlenmiştir. Katkısız boyaya benzer parlaklık, yapışma sınıfı ve ΔE^* değeri < 2 olan boyalarda en uygun sonucu veren boyalar sırasıyla; Ral 6034 %1 kaolin, Ral 7012 %2 montmorillonit, Ral 9003 % 0.5 kaolin katkısı olarak görülmüştür. Acaral ve Çifte'nin yaptığı çalışmada [13], su bazlı boyaya mekanik karıştırıcıyla toz haline getirilmiş farklı oranlarda mısır püskülü, çinko borat ve zeolit eklenerek deneyler yapılmıştır. Boyaya ilave edilen katkıların; parlaklık, renk uygunluğu ve kuruma süresine etki ettiği görülmüştür. Hazırlanan boyaların katkısız boyalar ile benzer bağ yapısına sahip olduğu FT-IR spektrumları ile belirlenmiştir.

Ceyda Küçüköğlü'nün yaptığı çalışmada [15]; su bazlı boyalara %5 ve %10 kaolin katkı ilave edilip boyaların kuru film testlerine bakılmıştır. Kaolin, su bazlı boyalara kütlece %5 olarak eklenildiğinde parlaklık değerinde olumsuz bir etki göstermezken, %10 olarak eklendiğinde ise parlaklık değerini düşürdüğü tespit edilmiştir. Boyaların yapışma mukavemetleri incelendiğinde, kütlece %5 kaolin içeren su bazlı boyanın yapışma mukavemetinin %67 oranında artırdığı tespit edilmiştir. Katkı maddelerinde oran arttıkça boyaların kuru film özelliklerini olumsuz etkilediği, sadece yapışma mukavemetinde iyileşme olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada da katkı maddeleri eklenmiş boya plakalara uygulandığında benzer duruma ortaya çıkmıştır. Bu çalışmada su bazlı boyaya Tablo 1'de belirtilen oranlarda katkı maddeleri eklenerek parlaklık testi, cross-cut yapışma testi, FT-IR analizi, pull-off yapışma mukavemeti testi, renk ölçümü analizleri yapılmıştır. Çalışma sonucunda, Tablo 2'de testlerin sonuçları verilmiştir. Testler sonucunda, Ral 6034 %1 kaolin, Ral 7012 %2 mmt, Ral 9003 %0.5 kaolin katkılı boyalarda, parlaklık testi, çapraz kesme testi, FT-IR analizi, renk ölçümlerinde katkısız boyalara benzer sonuçlar olduğu tespit edilmiştir. Çekme-yapışma mukavemeti (pull-off yapışma) testi sonucunda ise, boyaların pull-off yapışma mukavemetinin arttığı gözlemlenmiş, 3 farklı boyada en uygun değerleri sağlayan kil ve oranları belirlenmiştir.

3.1 Parlaklık testi sonuçları

Parlaklık testleri sonucunda Ral 6034 %1 kaolin, Ral 7012 %2 mmt, Ral 9003 %0.5 kaolin katkılı boyalarda katkısız boyaya benzer değerler tespit edilmiştir. Parlaklık derecesinde değişim gözlenmemiştir. Katkısız su bazlı akrilik boyaların parlaklıklarının, 60°de 80 GU (gloss unit) üzeri olduğu görülmüştür. Genel olarak, 60°de 80 GU ve üzeri parlak boya olarak sınıflandırılmaktadır [6]. Katkı ilavesiyle boyaların genelinde parlaklık değerleri azalmıştır. Killerin bu noktada matlaştırıcı etki yaptığı görülmüştür. Özellikle sepiyolit katkısı içeren bazı boyalarda bu düşüş net görülmüştür. Bu durumun sebebi sepiyolit matlaştırıcı özelliğinin baskın olmasıdır. Sepiyolit in iğne benzeri parçacıklardan oluşan bir yapısı vardır ve iki adet talk benzeri katmana sahiptir [20].

3.2 Çapraz kesme (cross-cut) testi sonuçları

Katkılı ve katkısız boyaların çapraz kesme deneyi değerlendirilmesi TS EN ISO 2409 standardına göre yapılmıştır. Bu standarttaki tablo yukarıda Tablo 3'te verilmiştir. Katkılı ve katkısız boya plakalarına uygulanan çapraz kesme test sonuçlarına ait fotoğraflar Şekil 1, 2 ve 3'te sunulmuştur. Katkısız Ral 6034 boyası, TS EN ISO 2409 standardına göre [17] incelendiğinde (Şekil 1), yapışma sınıfı 1 olarak (kesiklerin kesişme noktalarında kaplamanın küçük pullar şeklinde ayrılması) gözlemlenmiştir. %1 kaolin katkı maddeleri içeren plakalar da, yapışma sınıfı 1 olarak sınıflandırılmıştır. Yapışma sınıfında değişim gözlenmemiştir. Yapışma sınıfı 1, ilgili standarda göre, yaklaşık %95 adezyon değerine karşılık gelmektedir.

Katkısız Ral 7012 (Şekil 2), yapışma sınıfı 1 (kesiklerin kesişme noktalarında kaplamanın küçük pullar şeklinde ayrılması) olarak gözlemlenmiştir. %2 mmt katkılı boya da yapışma sınıfı 1 olarak belirlenmiştir. Yapışma sınıfında değişim olmamıştır.

Tablo 2. Test sonuçları.

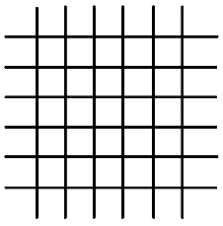
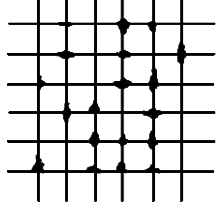
Table 2. Test results.

Boya Ral Kodu	Boyaya Eklenen Kil Katkı Oranları	Parlaklık değerleri (GU)	Çapraz Kesme (Cross-Cut) Deneyi Yapışma Sınıfı	Renk Ölçümü		Yapışma Mukavemeti (pull-off yapışma) Testi (MPa)
				ΔE^*	ΔL^*	
Ral 6034 (Turkuaz)	Katkısız boya	85.2	1	-	-	1.80
	% 0.5 Kaolin	83.5	1	2.53	1.80 L	2.50
	% 0.5 Montmorillonit	82.5	0	2.31	1.61 L	2.30
	% 0.5 Sepiyolit	81.6	1	2.22	1.47 L	2.20
	% 1 Kaolin	86.1	1	0.76	-0.57 D	2.0
	%1 Montmorillonit	81.8	1	1.35	1.06 L	2.0
	% 1 Sepiyolit	78.2	1	1.96	1.58 L	1.90
	% 2 Kaolin	84.6	1	2.85	2.16 L	3.30
	% 2 Montmorillonit	82.7	1	2.67	1.89 L	3.90
% 2 Sepiyolit	80	1	3.04	2.32 L	2.30	
Ral 7012 (Gri)	Katkısız boya	85.8	1	-	-	2.0
	% 0.5 Kaolin	81.9	1	1.25	1.22 L	2.50
	% 0.5 Montmorillonit	80.7	1	1.66	1.63 L	2.30
	% 0.5 Sepiyolit	77.9	1	0.84	0.78 L	2.80
	% 1 Kaolin	80.6	1	0.48	0.42 L	1.90
	%1 Montmorillonit	79.9	1	0.58	0.42 L	2.20
	% 1 Sepiyolit	77.7	1	0.75	-0.72 D	2.20
	% 2 Kaolin	79.9	1	1.10	1.09 L	2.90
	% 2 Montmorillonit	81.4	1	1.08	1.07 L	3.10
% 2 Sepiyolit	49.8	1	0.85	0.70 L	2.20	
Ral 9003 (Beyaz)	Katkısız boya	89.7	1	-	-	2.50
	%0.5 Kaolin	88.8	1	1.43	1.39 D	3.70
	%0.5 Montmorillonit	86.8	1	1.24	1.23 L	3.40
	%0.5 Sepiyolit	86.4	1	1.04	-1.01 D	3.50
	%1 Kaolin	88.8	2	1.53	1.47 L	2.60
	%1 Montmorillonit	82.8	2	0.78	-0.76 D	3.50
	%1 Sepiyolit	80.9	2	1.31	-1.30 D	3.10
	%2 Kaolin	86.2	2	0.83	0.72 D	3.40
	%2 Montmorillonit	73.5	2	0.41	-0.38 D	2.70
%2 Sepiyolit	75.5	2	1.60	-1.59 D	2.10	

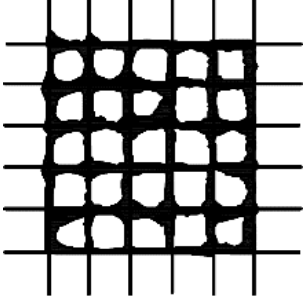
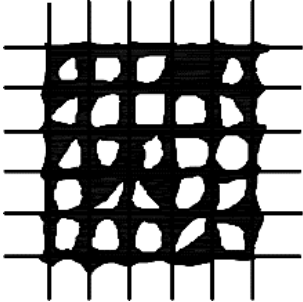
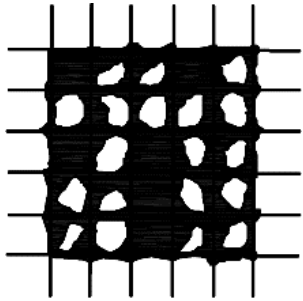

*: Çapraz kesme deneyi yapışma sınıfı test sonuçları ISO 2409 çapraz kesme deneyi standardında verilmiştir.

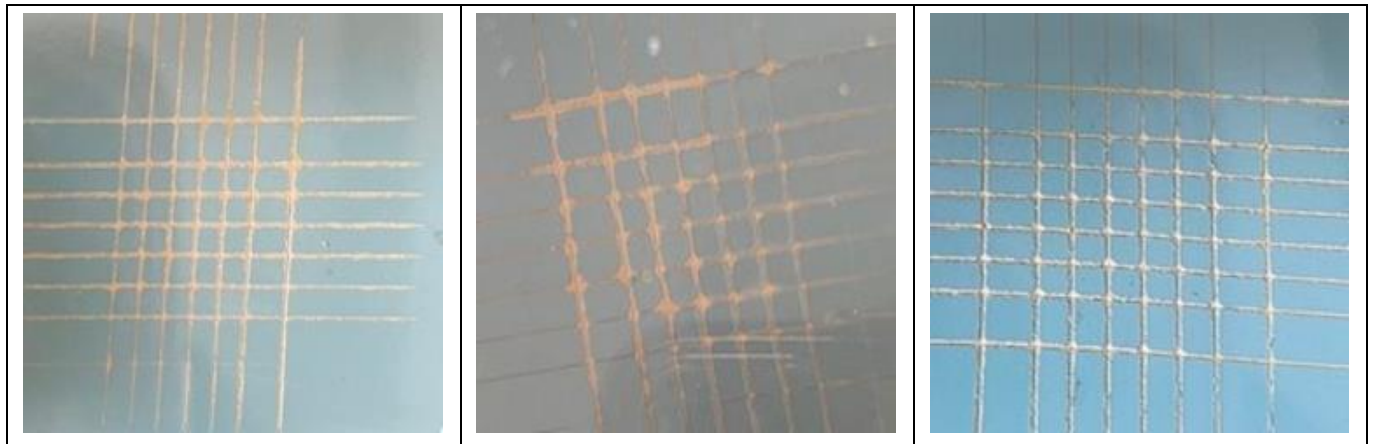
Tablo 3. Çapraz kesme testi sonuçlarının sınıflandırılması [17].

Table 3. Classification of the results of cross-cut test.

Sınıflandırma	Tanım	Pullanmanın olduğu çapraz kesik alanın yüzeyinin görünüşü (Altı paralel kesik için örnek)
0	Kesiklerin kenarları tamamen düzgündür. Kafesteki karelerin hiçbiri koparak ayrılmaz.	
1	Kesiklerin kesişimlerinde kaplamanın küçük pullar halinde ayrılması. Çapraz kesik alanının %5'inden daha fazlası etkilenmemiş.	

Tablo 3. Devamı.
Table 3. Continued.

Sınıflandırma	Tanım	Pullanmanın olduğu çapraz kesik alanın yüzeyinin görünüşü (Altı paralel kesik için örnek)
2	<p>Kenarlar boyunca ve/veya kesiklerin kesişimlerinde kaplamanın pullanmış olması.</p> <p>Çapraz kesik alanı %5'ten büyük, fakat %15'ten daha fazla etkilenmemiş.</p>	
3	<p>Kaplama, kesik kenarları boyunca kısmen veya tamamen büyük şeritler halinde pullanmış ve/veya karelerin farklı kısımlarında kısmen veya tamamen pullanmış.</p> <p>Çapraz kesik alanı %15'ten daha büyük, fakat %35'ten daha fazla etkilenmemiş.</p>	
4	<p>Kaplama, büyük şeritler halinde kesik kenarları boyunca pullanmış ve/veya bazı kareler kısmen veya tamamen ayrılmış.</p> <p>Çapraz kesik alanı %35'ten daha büyük, fakat %65'ten daha fazla etkilenmemiş.</p>	
5	<p>Sınıf 4 olarak bile sınıflandırılmayan pullanmanın herhangi bir derecesi.</p>	



(a)

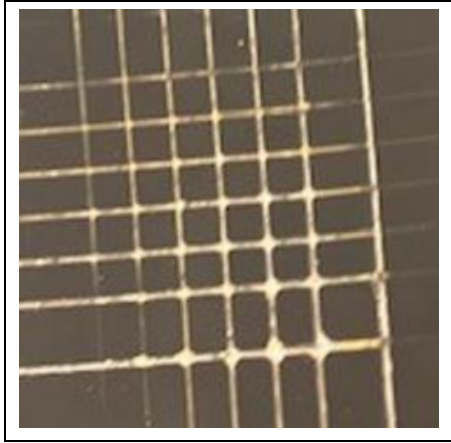
(a)

(b)

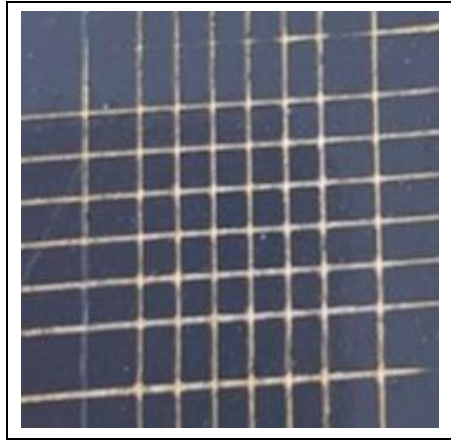
Şekil 1(a): Katkısız Ral 6034. (b): %1 kaolin katkılı Ral 6034.
Figure 1(a): Ral 6034 without additives. (b): Ral 6034 with 1% kaolin.



(a)



(a)

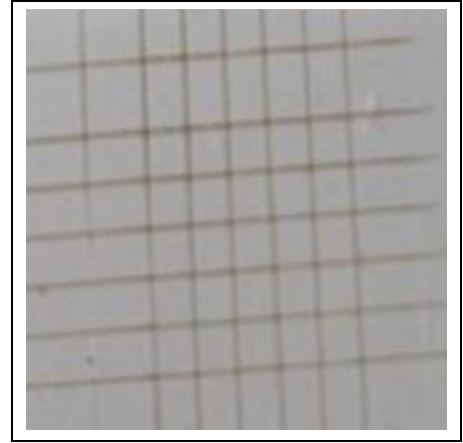


(b)

Şekil 2(a): Katkısız 7012. (b): %2 mmt katkılı Ral 7012.

Figure 2(a): Ral 7012 without additives. (b): Ral 7012 with 2% mmt additive.

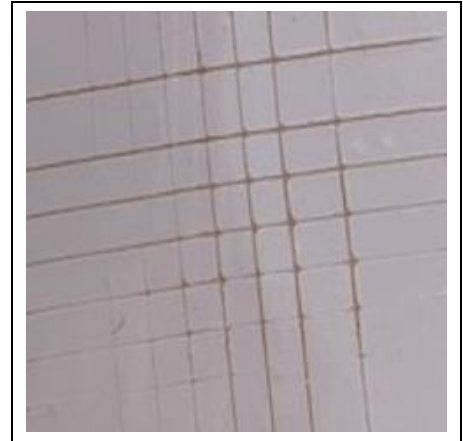
Katkısız Ral 9003 boyasının (Şekil 3) yapışma sınıfı 1, %0.5 katkı maddesi eklenmiş boyanın yapışma sınıfı da 1 olarak belirlenmiş olup tüm katkılı boyalarda katkısız sınıfla aynı yapışma sınıfı belirlenmiştir. Bu yapışma sınıfı 1 olup Tablo 2' de verildiği gibi; kesiklerin kesişimlerinde kaplamanın küçük pullar halinde ayrılması şeklindedir. Çapraz kesik alanının %5'inden daha fazlası etkilenebilir.



(a)



(a)



(b)

Şekil 3(a): Katkısız Ral 9003. (b): %0,5 kaolin katkılı Ral 9003.

Figure 3(a): Ral 9003 without additives.(b): Ral 9003 with 0.5% kaolin.

3.3 Renk ölçümü sonuçları

Katkısız ve katkılı boyalar ile hazırlanan plakalar birbirleri ile karşılaştırılmıştır. Katkısız boyalar ile diğer boyalar arasındaki renk farkları (ΔE) incelenmiştir. Renk farklılığı ΔL^* , Δa^* , Δb^* şeklinde üç bileşene ayrılmasına rağmen, ΔL^* değeri daha önemli olup bu değer pozitif olması katkısız boyaların

referans plakasından daha açık olduğunu, negatif olması ise daha koyu olduğunu göstermektedir [21].

ΔE değerlerini her sektör, her müşteri, her boya uygulayıcı firma kendisi belirler. Lokomotif, vagon vb. boya uygulayıcısı olan demiryolu sektöründe ise, bu değer maksimum 2 olarak belirlenmiştir. ΔL^* değerleri de eklediğimiz killerin renk tonlarına bağlı olarak boyalarda etki etmiş ve Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Katkı maddesi eklenmiş boyalar ile katkısız boya arasındaki ΔE^* - ΔL^* sapma değerleri.

Table 4. ΔE^* - ΔL^* deviation values between additive dyes and sample.

Katkı Maddesi Eklenmiş Boya	ΔE^*	ΔL^*
Ral 6034 %1 kaolin katkısı	0.76	0.57 D
Ral 7012 %2 mmt katkısı	1.08	1.07 L
Ral 9003 %0.5 kaolin katkısı	1.43	1.39 L

Ral 6034 %1 kaolin katkısı olan boyada, değerler kabul edilebilir ölçüdedir. ΔL^* değerleri incelendiğinde renk koyulaşması görülmüştür. %2 mmt katkı maddeli Ral 7012'de küçük bir fark vardır. ΔL^* incelendiğinde, renk açılması görülmüştür. %0.5 kaolin katkı maddeli Ral 9003'te ΔE^* değerlerinde sapma kabul edilebilir düzeydedir. Ral 9003 %0.5 kaolin katkılı bu boyada renk açılması gözlenmiştir.

3.4 Pull-off yapışma mukavemeti testi sonuçları

Katkısız ve katkılı boyaların plaka üzerine uygulandıktan sonra pull-off yapışma mukavemetleri incelenmiş ve değerler Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Pull-off yapışma mukavemeti test sonuçları.

Table 5. Pull-off adhesion strength test results.

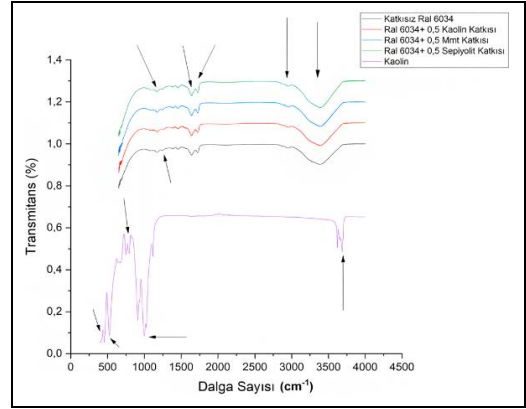
Boya Kodları	Katkısız boya yapışma mukavemetleri	Katkı maddeleri	Katkılı boya yapışma mukavemetleri
Ral 6034	1.80 Mpa	%1 kaolin katkısı	2.0 MPa
Ral 7012	2.0 MPa	%2 mmt katkısı	3.10 MPa
Ral 9003	1.80 MPa	%0.5 kaolin katkısı	2.50 MPa

Katkısız boyalar ile karşılaştırma yapıldığında; Ral 6034 % 1 kaolin katkılı boyanın yapışma mukavemetinde %11,1 artış, Ral 7012 %2 mmt katkılı boyanın yapışma mukavemetinde %55 artış, Ral 9003 %0.5 kaolin katkılı boyanın yapışma mukavemetinde ise, %38.9 artış gözlenmiştir.

3.5 FT-IR analiz sonuçları

Kaolinin FT-IR spektrumunda 3686, 3623 ve 3618 cm^{-1} 'deki bantlar, kaolinin Si-O-Al yüzeyine zayıf olarak hidrojen bağı ile bağlı su moleküllerindeki -OH gruplarının gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1000 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli bantlar, tetrahedral tabakadaki Si-O-Si gruplarının Si-O gerilim titreşiminden kaynaklanmaktadır. 789 cm^{-1} 'de gözlenen bant Si-O-Al (oktahedral) bükülme titreşimine, 524 ve 453 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise Si-O-Si bükülme titreşimlerine aittir [22]. 675 cm^{-1} , Si-O kuvarsiyonel gruplarını belirtir.

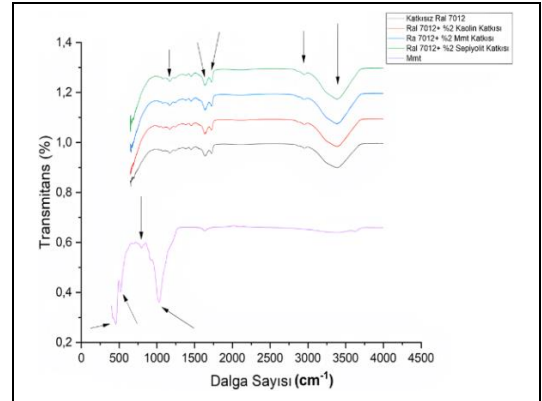
Montmorillonit FTIR spektrumunda 1032 cm^{-1} 'deki bant Si-O gerilme; 519 ve 466 cm^{-1} 'deki diğer iki güçlü soğurma bandı montmorillonitin Si-O eğilme titreşimlerinden kaynaklanabilir [23]. 794 cm^{-1} bandı tridimit (SiO_2) düz formunu vermektedir [24]. Katkısız Ral 6034 ve kaolin katkılı boyaların FT-IR sonuçları Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. Kaolin, katkısız Ral 6034, Ral 6034+ % 1 Kaolin FT-IR sonuçları.

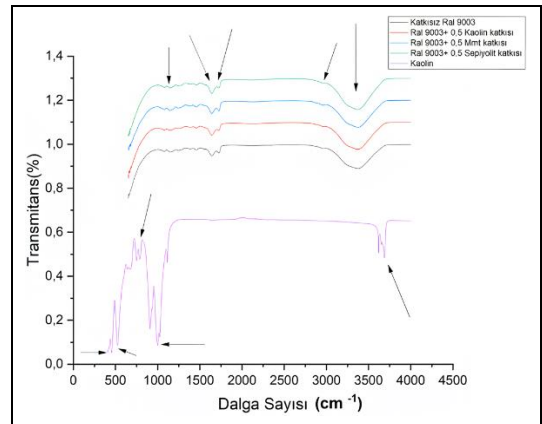
Figure 4. FT-IR Results of Kaolin, additive-free Ral 6034, Ral 6034+ 1% Kaolin.

Boyada 3376 cm^{-1} dalga sayısında güçlü bir pik görülmüştür. Bu pik -OH fonksiyonel grubunu göstermektedir. 2946 cm^{-1} 'deki pik, -CH₂ (metilen) fonksiyonel grubuna işaret etmektedir [25]. Katkılı boya örneklerinin hepsinde 1729 cm^{-1} ve 1637 cm^{-1} üretilen C=O fonksiyonel grubu (üretanın çift bağı), 1259 cm^{-1} -NH fonksiyonel grubu ve 1171-1079-1025 cm^{-1} arasında C-O-C fonksiyonel grubu olarak yorumlanmıştır [26]. Katkı maddeleri eklenen tüm boyalarda katkısız boyaya benzer pikler elde edilmiştir (Şekil 5 ve Şekil 6).



Şekil 5. Katkısız ve katkılı Ral 7012 FT-IR Sonuçları

Figure 5. Ral 7012 FT-IR Results with and without additives.



Şekil 6. Katkısız ve katkılı Ral 9003 FT-IR Sonuçları.

Figure 6. Ral 9003 FT-IR Results with and without additives.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada; kaolin, mmt ve sepiyolit üç farklı renkte su bazlı akrilik boyaya üç farklı oranda (%0.5-1-2) mekanik karıştırıcıyla karıştırılarak ilave edilmiş ve bazı boya test sonuçları incelenmiştir. Her farklı renkte katkısız boya ile katkılı boyaların testleri karşılaştırılmıştır. FTIR analizi, parlaklık testi, çapraz kesme (cross-cut) yapışma testi, renk analizi ve pull-off yapışma mukavemeti testi gerçekleştirilmiştir. Her renkte katkısız boyaların test sonuçlarına en benzer test sonuçları olan katkılı boyalar seçilerek; bu boyaların yapışma mukavemetleri incelenmiştir. Ral 6034+%1 kaolin, Ral 7012+%0.5 kaolin, Ral 9003+%0.5 kaolin katkısı olan boyalarda tüm testler göz önünde bulundurularak katkısız boyalara benzer sonuçlar elde edilmiştir. Boyalarda parlaklık, çapraz kesme deneyi yapışma sınıfı, renk ölçümleri katkısız boyaya benzerdir ve yapışma mukavemetlerinde iyileşme görülmüştür. Yapışma mukavemetlerinin eklenen killerden kaynaklandığı görülmektedir. Ral 6034 %1 kaolin katkısında %11,1, Ral 7012 %2 mmt katkısında %55, Ral 9003 %0.5 kaolin katkısında %39.9 artış olduğu gözlemlenmiştir.

5 Conclusions

In this study, the results of paint tests were investigated by mixing kaolin, mmt and sepiolite in three different amounts (0.5-1-2%) into water-based acrylic paints in three different colors using a mechanical mixer. Tests of the additive-free paint and the paints with additives in each color were compared. FTIR analysis, gloss test, cross-cut adhesion test, color analysis, and strength test were performed. By selecting the additive dyes with the most similar test results to the test results of the pure dyes in each color, the adhesion strength of these colors was investigated. In the case of the paints with the additives Ral 6034+1% kaolin, Ral 7012+0.5% kaolin, Ral 9003+0.5% kaolin, all the tests were taken into account, and similar results were obtained for the inks without additives. The gloss, adhesion class in the cross-cut test and color measurements of the paints are similar to those of the paints without additives, and an improvement in adhesion was observed. It can be seen that the adhesion strengths are due to the added clays. An increase of 11.1% with Ral 6034 1% kaolin additive, 55% with Ral 7012 2% mmt additive and 39.9% with Ral 9003 0.5% kaolin additive was observed.

6 Teşekkür

TÜRASAŞ Sakarya, Eskişehir Kaynak Eğitim ve Laboratuvar Şube Müdürlüklerine çalışmamıza desteklerinden dolayı teşekkür ederiz.

7 Yazar katkı beyanı

Gerçekleştirilen çalışmada Ayşenur ÇETİN UĞURLU literatür taraması, malzemelerin temin edilmesi, deneylerin yapılması, Emir Zafer HOŞGÜN fikrin oluşması, tasarımın yapılması, yazım ve eleştirel inceleme, içerik açısından makalenin kontrol edilmesi, sonuçların incelenmesi ve değerlendirilmesi; başlıklarında katkı sunmuşlardır.

8 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

"Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur". "Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır".

9 Kaynaklar

- [1] Gamez-Espinosa E, Deya C, Ruiz F, Bellotti N."Long-term field study of a waterborne paint with a nano-additive for biodeterioration control". *Journal of Building Engineering*, 50, 104148-104152, 2022.
- [2] Vaziri Hassas B, Karakaş F, Çelik MS. "Substitution of TiO₂ with pcc (precipitated calcium carbonate) in waterborne paints". *Progress in Organic Coatings*, 83, 64-70, 2015.
- [3] Bieleman J, *Additives for Coatings*. Weinheim, Germany, John Wiley & Sons. 2008.
- [4] Semiz B. "Pamukkale (Denizli) bölgesi killerin karakteristik özellikleri ve seramik sektöründe kullanılabilirlikleri". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(6), 1237-1244, 2018.
- [5] Thakur VK, Thakur MK, Pappu A. *Hybrid Polymer Composite Materials. Physical Properties of Hybrid Polymer/Clay Composites*. 1st ed. Cambridge, United Kingdom, Woodhead Publishing, 2017.
- [6] Tunçgenç, M, *Boya Teknolojisine Giriş*. 1. Baskı. İzmir, Türkiye, Akzo Nobel Kemipol AŞ, 2004.
- [7] Ciullo PA, *Industrial Minerals and Their Uses*. A Handbook and Formulary. New Jersey, United States, Noyes Publications, 1996.
- [8] Kolancılar H. "The catalyst from the ground: montmorillonite". *Trakya University Journal of Natural Sciences*, 14(1), 43-59, 2013.
- [9] Yıldız K, Yıldız, Z. "Polimerik kaplamalı kumaşlarda görüntü işleme ile niceleme ve karakterizasyon uygulaması". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 24(2), 255-259, 2018.
- [10] Akın Y, Çelik M. "Montmorillonit tipi killerin elektrokinetik davranışı". *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, İzmir, Türkiye, 21-22 Nisan 1995.
- [11] Koltka S, Can F, Sabah E. "Sepiyolitlerin zenginleştirilmesi ve reolojik özelliklerinin iyileştirilmesi". *15. Ulusal Kil Sempozyumu*, Niğde, Türkiye, 19-22 Eylül 2012.
- [12] Alicılar A, Ökenek F, KAYRAN B, TUTAK M."Bor katkılı stiren akrilik boyaların alev geciktirme, duman bastırma ve antibakteriyel etkinlikleri". *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(4), 701-709, 2015.
- [13] Acaralı N, Çifte T. "Çinko Borat ve Mısır Püskülü İçerikli Su Bazlı Boya Özelliklerinin Geliştirilmesi". *Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 22(3), 922-927, 2018.
- [14] Karakaş F, Hassas B, Çelik M. "Effect of precipitated calcium carbonate additions on waterborne paints at different pigment volume concentrations". *Progress in Organic Coatings*, 83, 64-70, 2015.
- [15] Küçüköğlü C. Alüminyum Yüzelemlere Uygulanan u Bazlı ve Solvent Bazlı Boyaların Çevresel Etki ve Dayanımlarının İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Ankara, Türkiye. 2021.
- [16] Türk Standartları Enstitüsü. "Boyalar ve vernikler-Metalik olmayan boya filmlerinin 20, 60 ve 85 açılarda parlaklık tayini ". Ankara, Türkiye, 2813, 2014.
- [17] Türk Standartları Enstitüsü. "Boyalar ve vernikler- Çapraz kesme deneyi". Ankara, Türkiye, 2409, 2020.
- [18] Narayanswamy S, Krishnan H. "PDMS as an Alternate Transmittance Cell Kit in an FTIR Spectrometer". *Procedia Engineering*, 64, 361-366, 2013.

- [19] Uçurum M, Toraman ÖY, Çayırılı S. "Mikronize öğütme ve kaplama işlemlerinin kalsitin renk parametreleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi". *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 6, 174-179, 2017.
- [20] Karabulut HA, Kapaklı, Y. "Sepiyolit cevherinin genel özellikleri ve ısıl davranışı". *Konya Journal of Engineering Sciences*, 10(1), 249-273, 2022.
- [21] İpek F. Tekstil Renklerinin Görsel Renk Yönetim Sistemi ile Değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi. Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye, 2018.
- [22] Verma G. "Weathering, salt spray corrosion and mar resistance mechanism of clay (nano-platelet) reinforced polyurethane nanocomposite coatings". *Progress in Organic Coatings*, 129, 260-270, 2019.
- [23] Chen G, Liu S, Chen S, Qi Z. "FTIR spectra thermal properties and dispersibility of a montmorillonite nanocomposite". *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(7), 1189-1193, 2001.
- [24] Patel HA, Somani RS, Bajaj HC, Jasra RV. " Nanoclays for polymer nanocomposites, paints, inks, greases and cosmetics formulations, drug delivery vehicle and waste water treatment". *Bulletin of Materials Science*. 29, 133-145, 2006.
- [25] Verma S, Das S., Mohanty S, Nayak SK. "Development of multifunctional polydimethylsiloxane (PDMS)-epoxy-zinc oxide nanocomposite coatings for marine applications". *Wiley Polymers Advanced Technology Dergisi*, 30(9), 2275-2300, 2019.
- [26] Verma G. "Weathering, salt spray corrosion and mar resistance mechanism of clay (nano-platelet) reinforced polyurethane nanocomposite coatings". *Progress in Organic Coatings*, 129, 260-270, 2019.