

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İÇTEN YANMALI MOTORDA TİCARİ YAĞ KATKI
MADDELERİNİN SÜRTÜNME, AŞINMA VE MOTOR
PERFORMANSINA ETKİLERİNİN DENEYSEL OLARAK
ARAŞTIRILMASI**

Makine Yük. Müh. Serden MÜJDECİ

**FBE Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Enerji Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 27.10.2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hakan KALELİ (YTÜ)

Jüri Üyeleri : Prof. İrfan YAVAŞLIOĞLU (YTÜ)

: Prof. Dr. Metin ERGENEMAN (İTÜ)

: Prof. Dr. Orhan DENİZ (YTÜ)

: Prof. Dr. Ertuğrul ARSLAN (İTÜ)

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ÖNSÖZ	xvii
ÖZET	xviii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Araştırması.....	2
2. MOTOR YAĞLARI, YAĞLARIN ESKİMESİ VE YAĞLAMA REJİMLERİ ..	15
2.1 Motor Yağları	15
2.1.1 Madeni Yağlar	15
2.1.2 Sentetik Yağlar	18
2.1.3 Yarı Sentetik Yağlar	19
2.2 Yağların Eskimesi.....	19
2.2.1 Oksidasyon Sonucu Eskime	20
2.2.1.1 Yağlama Yağlarının Oksidasyon Mekanizması	21
2.2.2 Dış Etkenlere Bağlı Kirlenme	23
2.3 Yağlama Rejimleri.....	24
2.3.1 Hidrodinamik Yağlama	24
2.3.2 Elastohidrodinamik Yağlama	25
2.3.3 Sınır Yağlama.....	26
3. KARTER YAĞI KATKI MADDELERİ.....	29
3.1 Deterjanlar	30
3.1.1 Sülfonatlar	32
3.1.2 Fenatlar, Sülfürlenmiş Fenatlar ve Salisilatlar	34
3.1.3 Diğer Deterjanlar: Fosfatlar, Tiofosfatlar, Fosfonatlar ve Tiofosfonatlar	35
3.2 Dispersanlar	35
3.2.1 Dispersan Yapısı.....	36
3.2.2 Poliisobüten Sentezi.....	38
3.2.3 Süksinat Ester Dispersanlar.....	39
3.3 Aşınma Önleyiciler	41
3.3.1 ZDDP Hazırlanması.....	43
3.3.2 ZDDP Ayrışma Mekanizmaları.....	44
3.3.3 Sıralı Alkil Transferleri (Birincil ZDDP).....	46

3.3.4	Diğer Aşınma Önleyici Katkılar	47
3.4	Antioksidanlar	48
3.4.1	Sınıflandırma	49
3.4.2	Hinderlenmiş (Engellenmiş) Fenoller ve Arilaminler	50
3.4.3	S- ve P- İçeren Antioksidanlar	52
3.4.4	Sülfür Bileşikler.....	54
3.4.5	Fosfor Bileşikler	54
3.4.6	Sülfür-Fosfor Bileşikleri	55
3.4.7	Antioksidan Seçimi, Sinerji ve Deneme	56
3.5	Viskozite İndeks Arttırıcı Katkılar	60
3.5.1	Viskozite İndeks Arttırıcı Katkı Tipleri.....	60
3.5.2	Viskozite İndeks Arttırıcı Dispersan Katkılar (dVMs).....	62
3.5.3	Viskozite Derecesi	63
3.5.4	Viskozite İndeks Arttırıcı Katkılarının Gereklilikleri.....	65
3.6	Akma Noktası Düşürücüler	67
3.7	Köpük Önleyiciler	67
3.8	Sürtünme Önleyiciler	68
3.9	Aşırı Basınç Katkıları	68
3.10	Pas ve Korozyon Önleyiciler.....	69
4.	DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN YAĞ ANALİZLERİ.....	72
4.1	Aşınma Ürünleri Analizi	72
4.1.1	Demir (Fe)	73
4.1.2	Alüminyum (Al)	73
4.1.3	Krom (Cr).....	74
4.1.4	Kurşun (Pb)	74
4.1.5	Bakır (Cu).....	74
4.1.6	Silisyum (Si).....	74
4.1.7	Nikel (Ni)	75
4.2	Viskozite	75
4.3	Viskozite İndeksi (VI).....	77
4.4	TBN ve TAN Testleri	77
5.	DENEYLERDE KULLANILAN TEÇHİZAT VE DONANIM	79
5.1	Deney Setinin Hazırlanması.....	79
5.1.1	Dışarıdan Tahrikli Motor Deney Düzenegi.....	79
5.2	Deney Prosedürü.....	86
5.2.1	İçten Yanmalı Motorda Yapılan Dışarıdan Tahrik Deneyleri.....	86
5.2.1.1	Motor Soğukken-Bujili	86
5.2.1.2	Motor Soğukken-Bujisiz	87
5.2.1.3	Motor Sıcakken	87
5.2.2	Performans Deneyleri	87
5.2.3	Performans Deneylerinin Yapılışı	88
5.2.3.1	Motor Performans Büyüklüklerinin Hesaplanması	88
5.2.3.2	Döndürme Momentinin Hesabı	88
5.2.3.3	Motor Efektif Gücünün Hesabı	89
5.2.3.4	Özgül Yakıt Sarfiyatının Hesabı	89
5.2.3.5	Toplam Verimin Hesabı.....	89
5.2.3.6	Düzeltilme Katsayılarının Hesabı.....	90
5.3	Deneylerde Kullanılan Karter Yağı ve Katkılar (Yağ Kuvvetlendiricileri).....	92
6.	DENEY SONUÇLARI	95

6.1	Dışarıdan Tahrik-Bujili Deney Sonuçları	95
6.1.1	1000 d/d.....	95
6.1.2	1500 d/d.....	98
6.1.3	2000 d/d.....	100
6.1.4	2500 d/d.....	103
6.1.5	3000 d/d.....	105
6.2	Dışarıdan Tahrik-Bujisiz Deney Sonuçları	108
6.2.1	1000 d/d.....	108
6.2.2	1500 d/d.....	110
6.2.3	2000 d/d.....	113
6.2.4	2500 d/d.....	115
6.2.5	3000 d/d.....	118
6.3	Dışarıdan Tahrik-Bujili (Sıcakken) Deney Sonuçları.....	120
6.3.1	1000 d/d.....	120
6.3.2	1500 d/d.....	123
6.3.3	2000 d/d.....	125
6.3.4	2500 d/d.....	128
6.3.5	3000 d/d.....	130
6.4	Performans Deneyleri Sonuçları.....	132
6.4.1	Performans Deneyleri Sonuç Verileri	132
6.4.2	Moment, Güç ve Özgül Yakıt Sarfıyatı Grafikleri	132
6.5	Egzoz Emisyon Sonuçları	136
6.5.1	Egzoz Emisyon Testleri Sonuç Verileri.....	136
6.5.2	CO Emisyonları	138
6.5.3	CO ₂ Emisyonları.....	138
6.5.4	HC Emisyonları	139
6.5.5	O ₂ Emisyonları	139
6.6	Yağ Analizi Sonuçları.....	140
6.6.1	Aşınma Elementleri Verileri	140
6.6.2	Aşınma Elementleri Grafiği	140
6.6.3	Diğer Analiz Verileri	140
6.7	C Katkısı İle Yapılan Uzun Süreli Deneyler	143
6.7.1	Deney-1	143
6.7.2	Deney-2	146
6.7.3	Deney-3.....	148
6.7.4	Deney-4.....	151
6.7.5	Deney-5.....	153
6.8	C Katkısı İçin Yapılan Tekrar Deneylerin Yağ Analizi Sonuçları	155
6.8.1	Aşınma Elementleri Verileri	155
6.8.2	Aşınma Elementleri Grafiği	155
6.8.3	Diğer Analiz Verileri	155
6.9	C Katkısı İçin Uzun Süreli Yapılan Performans Deneyleri Sonuçları	158
6.9.1	Performans Deneyleri Sonuç Verileri.....	158
6.9.2	Moment, Güç ve Özgül Yakıt Sarfıyatı Grafikleri	159
6.10	C Katkısı İçin Yapılan Uzun Süreli Deneylerin Egzoz Emisyon Sonuçları	161
6.10.1	Egzoz Emisyon Testleri Sonuç Verileri.....	161
6.10.2	CO Emisyonları	162
6.10.3	CO ₂ Emisyonları.....	162
6.10.4	HC Emisyonları	163
6.10.5	O ₂ Emisyonları	163
7.	DENEY SONUÇLARI, TARTIŞMA VE SONUÇLAR.....	164

7.1	Deney Sonuçları	164
7.2	Tartışma	167
7.3	Sonuçlar	170
KAYNAKLAR		172
ÖZGEÇMİŞ.....		177

SİMGE LİSTESİ

α	Düzeltilme katsayısı.
α'	0 ile 1 değerleri arasında değişen metalden metale temas sabiti.
b_e	Özgül yakıt sarfıyatı [g/kW.h].
b_{e0}	Standart ortama indirgenmiş özgül yakıt sarfıyatı, (b_e/β) [g/kW.h].
B	Ortam basıncı [mmHg].
B_0	Standart ortamın basıncı [mmHg].
β	Düzeltilme katsayısı, (K/α) .
f	Sürtünme katsayısı.
f_s	Metalden metale kuru sürtünme katsayısı.
f_h	Yağlayıcı moleküllerin iç viskoz sürtünmesinden dolayı oluşan akışkan veya hidrodinamik sürtünme katsayısı.
F	Kuvvet [N].
φ	Ortam bağıl nemi [%].
φ_0	Standart ortamın bağıl nemi [%].
g	Yer çekimi ivmesi [m/s^2].
G	Moment kolunun teraziye uyguladığı baskı [kg].
ρ	Özgül kütle [g/cm^3].
H_u	Yakıtın alt ısı değeri [kcal/kg].
K	Düzeltilme katsayısı.
L	Moment kolu [m].
M	Kontrol kütlesi, $(V.\rho)$ [g].
M_d	Döndürme momenti [N.m].
M_{d0}	Standart ortama indirgenmiş döndürme momenti, (M_d/α) [N.m].
m_i	Viskozite indeks arttırıcı katkılı yağın başlangıç viskozitesi [cSt].
m_f	Kesme sonrası yağın son viskozitesi [cSt].
m_o	Viskozite indeks arttırıcı katkının bulunmadığı yağın viskozitesi [cSt].
n	Devir sayısı [d/d].
N	Şaftın hızı veya devir sayısı (kayma hızı) [devir/saniye].
N_e	Efektif güç [kW].
N_{e0}	Standart ortama indirgenmiş efektif güç, (N_e/α) [kW].
N_{e0}	Standart ortama indirgenmiş efektif güç [kW].
η	Akışkanın dinamik viskozitesi [$N.s/m^2$].
η_m	Mekanik verim.

η_t	Toplam verim.
P	Birim yüzeye etki eden yük (temas eden yüzeylerdeki basınç) [N/m ²].
P_D	Ortam havası içinde bulunan su buharının doyma basıncı [mmHg].
P_{D0}	Standart ortam havası içinde bulunan su buharının doyma basıncı [mmHg].
T	Ortam sıcaklığı [°K].
T_0	Standart ortamın sıcaklığı [°K].
ν	Kinematik viskozite [cSt].
V	Kontrol hacmi [cm ³].
Z	Sommerfeld sayısı.

KISALTMA LİSTESİ

ACEA	Avrupa Otomotiv Üreticileri Birliği (Association of European Automotive Manufacturers)
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu, (Atomic Force Microscope)
AÖN	Alt Ölü Nokta
API	Amerikan Petrol Enstitüsü (American Petroleum Institute)
AW	Aşınma Önleyici (Anti-Wear)
CO	Karbon monoksit
CO ₂	Karbon dioksit
DA	Direkt Alkilasyon (Direct Alkylation)
dOCP	Dispersan Olefin Kopolimer (Dispersant Olefin Copolymer)
DPA	Difenilamin, Difenilantresen (Diphenylamine, Diphenylanthracene)
dPMA	Dispersan Polimetakrilat (Dispersant Polymethacrylate)
dVMs	Dispersan Viskozite Özelliklerini İyileştirici Katkılar, (Dispersant Viscosity Modifiers)
EDX	Enerji Ayrımlı X-Işını, (Energy Dispersive X-Ray)
EP	Aşırı Basınç (Extreme Pressure)
GKA	Gaz Kelebeği Açıklığı
HC	Hidrokarbon
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer)
İYM	İçten Yanmalı Motor
KKI	Kesme Kararlılık İndeksi, (SSI; Shear Stability Index)
MA	Maleik Anhidrit (Maleic Anhydride)
MoDTC	Molibden dialkilditiokarbamat
MoDTP	Molibden dialkilditiofosfat
O ₂	Oksijen
OCP	Olefin Kopolimer (Olefin Copolymer)
OEM	Orijinal Ekipman Üreticisi (Original Equipment Manufacturer)
PIB	Poliisobüten (Polyisobutene)
PIBSA	Poliisobüten Süksinik Anhidrit (Polyisobutene Succinic Anhydride)
PMA	Polimetakrilat (Polymethacrylate)
PPM	Milyondaki Parça Sayısı, (Part Per Million)

PTFE	Teflon (Polytetrafluorethylene)
SAE	Otomotiv Mühendisleri Derneği (Society of Automotive Engineers)
SEM	Tarayıcı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)
TAS	Toplam Asit Sayısı, (TAN; Total Acid Number)
TBS	Toplam Baz Sayısı, (TBN; Total Base Number)
TETA	Trietilentetraamin (Triethylenetetraamine)
TGA	Termal Gravimetrik (Ağırlık) Analizi, (Thermo Gravimetric Analysis)
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
ÜÖN	Üst Ölü Nokta
XANES	X-Işını Absorbsiyon Yakın-Kenar Yapı Spektroskopisi, (X-Ray Absorption Near-Edge Structure Spectroscopy)
X-PEEM	X-Işını FotoElektron Yayılım Mikroskobu, (X-Ray PhotoElectron Emission Microscopy)
ZDDP	Çinko Dialkilditiofosfat (Zinc Dialkyldithiophosphate)
ZnDTP	Çinko dialkilditiofosfat (Zinc dialkyldithiophosphate)

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Amorf ZnDTP katmanının şematik gösterimi (McFadden, 1998).	5
Şekil 2.1 Mineral yağların bozunması (Rudnick, 2003).	22
Şekil 2.2 Spesifik yağlanmış motor parçaları ile ilişkilendirilmiş, geleneksel yağlama rejimlerini gösteren Stribeck diyagramı (Taylor, 1998).	25
Şekil 2.3 Sınır yağlama (Mang, vd., 2007).	26
Şekil 2.4 Stribeck diyagramı (Schilling, 1972).	27
Şekil 3.1 Nötral ve ileri baz deterjanların idealleştirilmiş sunumları (Rudnick, 2003).	31
Şekil 3.2 Doğal ve temel sülfonat yapıları (Rudnick, 2003).	33
Şekil 3.3 Fenatlar ve sülfürlenmiş fenatların yapıları (Rudnick, 2003).	34
Şekil 3.4 Kalsiyum salisilat yapısı (Rudnick, 2003).	35
Şekil 3.5 Dispersan molekülünün şematik görünümü (Rudnick, 2003).	36
Şekil 3.6 Poliisobütenil süksinik anhidritin imidasyonu (Rudnick, 2003).	38
Şekil 3.7 Poliisobütenin maleik anhidrit ile meydana getirdiği direkt alkilasyon reaksiyonu (Rudnick, 2003).	38
Şekil 3.8 PIB'in klorinasyonu/süksinasyonu (Rudnick, 2003).	39
Şekil 3.9 TETA'dan (trietilentetraamin) mono-süksinimid örneği (Rudnick, 2003).	40
Şekil 3.10 TETA'dan bis-süksinimid örneği (Rudnick, 2003).	40
Şekil 3.11 Basit süksinat ester dispersanının örneği (Rudnick, 2003).	40
Şekil 3.12 Mannich dispersanı (Rudnick, 2003).	41
Şekil 3.13 Karışık film yağlaması (Rudnick, 2003).	43
Şekil 3.14 Sınır yağlama (Rudnick, 2003).	43
Şekil 3.15 β -eliminasyonu (ikincil ZDDP) (Rudnick, 2003).	46
Şekil 3.16 Sıralı alkil transferleri (birincil ZDDP) (Rudnick, 2003).	46
Şekil 3.17 Tiofosforil disülfid ara ürünü antioksidan fonksiyonunun mekanizması (Rudnick, 2003).	47
Şekil 3.18 Antioksidanlar erken yağ kalınlaşmasını engelleyebilirler (Rudnick, 2003).	49
Şekil 3.19 Mineral yağların bozunması (Rudnick, 2003).	49
Şekil 3.20 Hinderlenmiş fenollerin önleme mekanizması (Rudnick, 2003).	51
Şekil 3.21 Fenolik antioksidanların önemli tipleri (Rudnick, 2003).	51
Şekil 3.22 Arilaminlerin önleme mekanizması (Rudnick, 2003).	52
Şekil 3.23 Alkil aromatik amin oksidanı (Rudnick, 2003).	53
Şekil 3.24 S- ve P- içeren antioksidanların mekanizmaları (Rudnick, 2003).	53
Şekil 3.25 ZDDP'lerin hidroperoksit ayrıştırması (Rudnick, 2003).	54

Şekil 3.26 IIID dizisi testinde arilamin tarafından gerçekleştirilen oksidasyon ile ilgili viskozite kontrolü (Rudnick, 2003).....	57
Şekil 3.27 Tortu kontrolünde fenol ve arilamin sinerjisi (MWM-B Motoru) (Rudnick, 2003).57	
Şekil 3.28 Viskozite özelliklerini geliştirici katkının baz yağ viskozite-sıcaklık bağımlılığı üzerindeki etkisi (Rudnick, 2003).....	59
Şekil 3.29 Akma noktası düşürücü katkı örnekleri (Rudnick, 2003).....	64
Şekil 5.1 Dışarıdan tahrik ve performans deneyleri için kullanılan Lombardini LA 250 motoru79	
Şekil 5.2 Lombardini LA 250 motorunun teknik resimleri.....	80
Şekil 5.3 LS MV 100L AC elektrik motoru, 3 kW.....	81
Şekil 5.4 Üç fazlı UVM 4301 (kodlayıcı, uygulama ve haberleşme modüllü) değişken hız inverteri.....	81
Şekil 5.5 Dışarıdan tahrik deney düzeni şematik resmi.	82
Şekil 5.6 Komple deney düzeneği.	83
Şekil 5.7 Lombardini İYM ve elektrik motoru bağlantı tertibatı.....	83
Şekil 5.8 Deney esnasında elektrik motoru ve karter yağ sıcaklığı verilerinin kaydı.	84
Şekil 5.9 Ortam ve karter yağ sıcaklığını kayıt eden dört kanallı termometre.....	84
Şekil 5.10 Kontrol (operatör) paneli.	85
Şekil 5.11 Bağlantı için özel gerdirme aparatı ve kaplin.	85
Şekil 5.12 Bağlantı için özel tertibatın çalışma esnasındaki görünümü.	86
Şekil 6.1 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1000 d/d, güç.	95
Şekil 6.2 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1000 d/d, gerilim.	96
Şekil 6.3 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1000 d/d, akım.	96
Şekil 6.4 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1000 d/d, yağ sıcaklığı.	97
Şekil 6.5 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1500 d/d, güç.	98
Şekil 6.6 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1500 d/d, gerilim.	98
Şekil 6.7 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1500 d/d, akım.	99
Şekil 6.8 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1500 d/d, yağ sıcaklığı.	99
Şekil 6.9 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2000 d/d, güç.	100
Şekil 6.10 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2000 d/d, gerilim.	101
Şekil 6.11 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2000 d/d, akım.	101
Şekil 6.12 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2000 d/d, yağ sıcaklığı.	102
Şekil 6.13 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2500 d/d, güç.	103
Şekil 6.14 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2500 d/d, gerilim.	103
Şekil 6.15 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2500 d/d, akım.	104
Şekil 6.16 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2500 d/d, yağ sıcaklığı.	104

Şekil 6.17 Deney sonuçları grafiği, bujili, 3000 d/d, güç.	105
Şekil 6.18 Deney sonuçları grafiği, bujili, 3000 d/d, gerilim.	106
Şekil 6.19 Deney sonuçları grafiği, bujili, 3000 d/d, akım.	106
Şekil 6.20 Deney sonuçları grafiği, bujili, 3000 d/d, yağ sıcaklığı.	107
Şekil 6.21 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1000 d/d, güç.	108
Şekil 6.22 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1000 d/d, gerilim.	108
Şekil 6.23 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1000 d/d, akım.	109
Şekil 6.24 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1000 d/d, yağ sıcaklığı.	109
Şekil 6.25 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1500 d/d, güç.	110
Şekil 6.26 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1500 d/d, gerilim.	111
Şekil 6.27 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1500 d/d, akım.	111
Şekil 6.28 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1500 d/d, yağ sıcaklığı.	112
Şekil 6.29 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2000 d/d, güç.	113
Şekil 6.30 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2000 d/d, gerilim.	113
Şekil 6.31 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2000 d/d, akım.	114
Şekil 6.32 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2000 d/d, yağ sıcaklığı.	114
Şekil 6.33 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2500 d/d, güç.	115
Şekil 6.34 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2500 d/d, gerilim.	116
Şekil 6.35 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2500 d/d, akım.	116
Şekil 6.36 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2500 d/d, yağ sıcaklığı.	117
Şekil 6.37 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 3000 d/d, güç.	118
Şekil 6.38 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 3000 d/d, gerilim.	118
Şekil 6.39 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 3000 d/d, akım.	119
Şekil 6.40 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 3000 d/d, yağ sıcaklığı.	119
Şekil 6.41 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1000 d/d, güç.	120
Şekil 6.42 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1000 d/d, gerilim.	121
Şekil 6.43 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1000 d/d, akım.	121
Şekil 6.44 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1000 d/d, yağ sıcaklığı.	122
Şekil 6.45 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1500 d/d, güç.	123
Şekil 6.46 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1500 d/d, gerilim.	123
Şekil 6.47 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1500 d/d, akım.	124
Şekil 6.48 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1500 d/d, yağ sıcaklığı.	124
Şekil 6.49 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2000 d/d, güç.	125
Şekil 6.50 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2000 d/d, gerilim.	126
Şekil 6.51 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2000 d/d, akım.	126

Şekil 6.52 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2000 d/d, yağ sıcaklığı.	127
Şekil 6.53 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2500 d/d, güç.	128
Şekil 6.54 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2500 d/d, gerilim.	128
Şekil 6.55 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2500 d/d, akım.	129
Şekil 6.56 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2500 d/d, yağ sıcaklığı.	129
Şekil 6.57 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 3000 d/d, güç.	130
Şekil 6.58 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 3000 d/d, gerilim.	131
Şekil 6.59 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 3000 d/d, akım.	131
Şekil 6.60 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 3000 d/d, yağ sıcaklığı.	132
Şekil 6.61 Performans deneyleri sonrasında elde edilen döndürme momenti grafiği	134
Şekil 6.62 Güç ve özgül yakıt sarfiyatı grafiği.....	135
Şekil 6.63 CO emisyonları grafiği.	138
Şekil 6.64 CO ₂ emisyonları grafiği.	138
Şekil 6.65 HC emisyonları grafiği.	139
Şekil 6.66 O ₂ emisyonları grafiği.	139
Şekil 6.67 Aşınma elementleri grafiği.	142
Şekil 6.68 Deney-1, güç.	143
Şekil 6.69 Deney-1, gerilim.....	144
Şekil 6.70 Deney-1, akım.	144
Şekil 6.71 Deney-1, yağ sıcaklığı.	145
Şekil 6.72 Deney-2, güç.	146
Şekil 6.73 Deney-2, gerilim.....	146
Şekil 6.74 Deney-2, akım.	147
Şekil 6.75 Deney-2, yağ sıcaklığı.	147
Şekil 6.76 Deney-3, güç.	148
Şekil 6.77 Deney-3, gerilim.....	149
Şekil 6.78 Deney-3, akım.	149
Şekil 6.79 Deney-3, yağ sıcaklığı.	150
Şekil 6.80 Deney-4, güç.	151
Şekil 6.81 Deney-4, gerilim.....	151
Şekil 6.82 Deney-4, akım.	152
Şekil 6.83 Deney-4, yağ sıcaklığı.	152
Şekil 6.84 Deney-5, güç.	153
Şekil 6.85 Deney-5, gerilim.....	154
Şekil 6.86 Deney-5, akım.	154

Şekil 6.87 Deney-5, yağ sıcaklığı.	155
Şekil 6.88 Aşınma elementleri grafiği.	157
Şekil 6.89 Döndürme momenti grafiği (C Katkılı-uzun süreli)	159
Şekil 6.90 Güç ve yakıt sarfıyatı grafiği (C Katkılı-uzun süreli).	160
Şekil 6.91 CO emisyonları grafiği.	162
Şekil 6.92 CO ₂ emisyonları grafiği.	162
Şekil 6.93 HC emisyonları grafiği.	163
Şekil 6.94 O ₂ emisyonları grafiği.	163

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 Katkı Maddelerinin Etkileşimleri (Spikes, 1988).	10
Çizelge 3.1 VE serisi aşınma testlerindeki ZDDP tiplerinin kıyaslaması (Rudnick, 2003). ...	44
Çizelge 3.2 VD serisi aşınma testinde ZDDP tiplerinin kıyaslanması (Rudnick, 2003).	45
Çizelge 3.3 IIID serisi aşınma testinde ZDDP tiplerinin kıyaslanması (Rudnick, 2003).	45
Çizelge 3.4 Dizel Aşınma Testleri (Rudnick, 2003).	48
Çizelge 3.5 Bir V-8 motorun iç yüzeylerindeki yaklaşık sıcaklıklar (Rudnick, 2003).	56
Çizelge 3.6 Yetmiş Yılda V-8 Motordaki Değişimler (Rudnick, 2003).	59
Çizelge 3.7 Viskozite özelliklerini geliştirici katkıları (Rudnick, 2003).	61
Çizelge 3.8 Motor yağları için SAE viskozite dereceleri (Rudnick, 2003).	66
Çizelge 3.9 Yağ katkı maddeleri özet tablosu.	70
Çizelge 4.1 Aşınma ürünlerinin sınır değerleri (Schilling, 1972).	75
Çizelge 5.1 Lombardini LA 250 motorunun teknik özellikleri.	80
Çizelge 5.2 Standart ortamın özellikleri (Işın, 2000).	90
Çizelge 5.3 Hava içerisindeki su buharının sıcaklığa bağlı doyma basınçları (Işın, 2000).	91
Çizelge 5.4 Deneylerde kullanılan yağ kuvvetlendiricilerinin özellikleri.	93
Çizelge 5.5 Deneylerde kullanılan yarı sentetik yağın özellikleri.	94
Çizelge 6.1 Deney sonuçları tablosu, bujili, 1000 d/d.	97
Çizelge 6.2 Deney sonuçları tablosu, bujili, 1500 d/d.	100
Çizelge 6.3 Deney sonuçları tablosu, bujili, 2000 d/d.	102
Çizelge 6.4 Deney sonuçları tablosu, bujili, 2500 d/d.	105
Çizelge 6.5 Deney sonuçları tablosu, bujili, 3000 d/d.	107
Çizelge 6.6 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 1000 d/d.	110
Çizelge 6.7 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 1500 d/d.	112
Çizelge 6.8 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 2000 d/d.	115
Çizelge 6.9 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 2500 d/d.	117
Çizelge 6.10 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 3000 d/d.	120
Çizelge 6.11 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 1000 d/d.	122
Çizelge 6.12 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 1500 d/d.	125
Çizelge 6.13 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 2000 d/d.	127
Çizelge 6.14 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 2500 d/d.	130
Çizelge 6.15 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 3000 d/d.	132
Çizelge 6.16 Performans deneyleri sonuç verileri.	133
Çizelge 6.17 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (Katkısız).	136

Çizelge 6.18 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (A Katkılı).	136
Çizelge 6.19 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (B Katkılı).	137
Çizelge 6.20 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (C Katkılı).	137
Çizelge 6.21 Diğer analiz verileri.	140
Çizelge 6.22 PPM cinsinden aşınma elementleri verileri.	141
Çizelge 6.23 Deney sonuçları tablosu, deney-1.	145
Çizelge 6.24 Deney sonuçları tablosu, deney-2.	148
Çizelge 6.25 Deney sonuçları tablosu, deney-3.	150
Çizelge 6.26 Deney sonuçları tablosu, deney-4.	153
Çizelge 6.27 Deney sonuçları tablosu, deney-5.	155
Çizelge 6.28 PPM cinsinden aşınma elementleri verileri.	156
Çizelge 6.29 Diğer analiz verileri.	158
Çizelge 6.30 Performans deneyleri sonuç verileri (C Katkılı-uzun süreli).	158
Çizelge 6.31 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (Katkısız).....	161
Çizelge 6.32 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (C Katkılı).	161

ÖNSÖZ

Doktora Tezi çalışmamda engin bilgi ve tecrübelerini benden esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Hakan Kaleli'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez çalışmasının gerçekleşmesinde yardımlarını esirgemeyen değerli dostlarım Öğr. Gör. Dr. Övün IŞIN'a, Arş. Gör. Dr. Alp Tekin ERGENÇ'e, Teknisyen Fatih AKBULUT'a, Teknisyen yardımcılar Seyfettin KÖMLEKSİZ ve Uğur TÜRE'ye, Onur EKİNGEN'e Otomotiv Anabilim Dalı öğretim üyelerine, Total firmasından Ayşegül ÇELİKKESEN'e, Hassan Group'tan Kenan ŞİŞMAN'a, Hamdi DEMİRCİ'ye, Halil KEÇECİ'ye ve tüm çalışma arkadaşlarıma şükranlarımı bir borç bilirim.

Tezin hazırlanmasında bana her türlü desteği sunan biricik eşim Gülizar Çiçek MÜJDECİ'ye, kardeşim Merve Aslı MÜJDECİ'ye, annem ve babam Müfide MÜJDECİ ve Ahmet MÜJDECİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ekim, 2009

Makine Yük. Müh. Serden MÜJDECİ

ÖZET

Türkiye piyasasında karter yağlarının yanında değişik viskozite değerlerinde Yağ Katkıları olarak tanımlanan ve büyük bir bölümü ithal olan katkı maddeleri motor yağlama yağına belirli oranlarda eklenmek suretiyle kullanılarak piyasada ticari olarak satılmaktadır. Aşınma ve sürtünmeleri önemli ölçüde azalttığı iddia edilen bu ürünlerin etkinliğinin belirlenmesi için laboratuvar ortamında içten yanmalı motorda (Lombardini LA-250) performans deneyleri ve bu motoru dışarıdan özel bir düzenek ile tahrik edilmesi suretiyle sürtünmeyi önleme açısından herhangi bir değişikliğin olup olmadığını tespit etmek için deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada üç farklı katkı maddesi A, B ve C şeklinde adlandırılmıştır.

Deneysel çalışmada yağ sıcaklığı ve devir gibi parametreleri değiştirerek elde edilen güç, akım, gerilim gibi veriler göz önüne alınıp yağ katkılarının sürtünmeyi önleme üzerinde oluşturdukları olumlu veya olumsuz etkinlik motor yakıt ekonomisi açısından araştırılmıştır. Aynı zamanda motor performans deneyleri ile yağ katkılarının motorda moment, güç, yakıt sarfiyatı ve egzoz emisyonları açısından meydana getirdikleri değişiklikler de karşılaştırılmıştır. Deneyler sonrasında yağ analizi gerçekleştirilerek aşınma elementleri incelenmiştir.

Dışarıdan tahrik deney sonuçlarında özellikle elektrik motorunun çektiği güç verileri incelendiğinde, güç eğrilerinin benzer seyir gösterdiği, performans deneylerinde elde edilen moment, güç, yakıt sarfiyatı ve egzoz emisyonları ortalama değerlerinin benzer sonuçlar gösterdiği; dolayısı ile genel olarak yağ kuvvetlendiricilerinin sürtünmenin azaltılması, aşınmanın önlenmesi ve yakıt sarfiyatının düşürülmesi üzerinde pozitif etkilerinin bulunmadığı gözlemlenmiştir. C katkılı yağ ile yapılan dışarıdan tahrikli uzun süreli deneyler sonucunda da elektrik motorunun çektiği güç yönünden pozitif sonuç gözlemlenmemiştir. Aynı zamanda bu katkı ile yapılan performans deneyleri sonrasında efektif güç ve özgül yakıt sarfiyatı yönünden de olumlu sonuç elde edilmemiştir.

Deney sonuçlarında ticari yağ katkı maddelerinin gerek sürtünmeyi ve yakıt sarfiyatını azaltma, gerekse motor gücünü arttırma yönünden üretici firmaların iddia ettiği değerlerde gerçekleşmediği belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Yağ katkı maddeleri, sürtünme ve aşınma.

EXPERIMENTAL ANALYSIS OF THE EFFECT OF COMMERCIAL OIL ADDITIVES ON FRICTION, WEAR AND ENGINE PERFORMANCE IN AN INTERNAL COMBUSTION ENGINE.

ABSTRACT

In addition to crankcase oils existing in Turkish market, under different viscosity numbers oil additives are sold commercially in the market. Big parts of these additives are imported and they are used by adding certain ratios to the crankcase oils. To find out the effectiveness of the oil fortifiers as claimed that these additives reduce highly friction and wear, an internal combustion engine (Lombardini LA-250) driven outside with a special mechanism was used to determine the possible variation in modifying the friction. In this study, three different oil additives named as A, B and C.

Taking into account the altered power, current and voltage data results obtained from variable parameters such as oil temperature and velocity, the possible positive or negative effectiveness of oil additives on modifying the friction was investigated in this experimental study. In the meantime, the changes occurring in oil additives as a function of torque, power, fuel consumption and exhaust emissions was taken into consideration and compared with the experiments carried out in the external driver test rig. After the tests, wear elements were analyzed with lubricant analysis.

Especially, when the power data from the electric engine were analyzed in the results, power curves were almost on the same trend with each other, observing that generally additives did not present positive effects on modifying friction, preventing wear and decreasing fuel consumption. At the end of externally driven long duration tests of lubricant mixed with C oil additive, no positive results about power were observed. At the same time, after the performance tests, positive results for effective power and fuel consumption were not obtained.

In the conclusion of the tests, positive values were not obtained in both decreasing the friction and fuel consumption and increasing the engine performance as claimed by the producer companies.

Key words: Oil additives, friction and wear.

1. GİRİŞ

Aşınma ve sürtünmeyi azaltmak için motor karter yağlarında değişik türde katkı maddeleri bulunmaktadır. Bunların dışında ayrıca yağ kuvvetlendiricileri (oil fortifiers) olarak adlandırılan katkı maddelerinin de dünya pazarında ve özellikle de ülkemizde ticareti yapılmaktadır. Bunlar motor karterinin taşıdığı hacme %3, %5 veya %10 gibi küçük oranlarda eklenebilmektedir. Aynı zamanda bu ürünlerin dişli yağlarında, makine yağlarında ve greslerde de geniş oranlarda kullanıldığı belirtilmektedir.

Üreticiler, yağ kuvvetlendiricilerinin motorun mekanik verimini, motor test düzeneklerinin yük taşıma performansını, motorlu taşıtların işletme performanslarını arttırdığını ve böylece daha iyi bir yakıt ekonomisi sağladığını savunmaktadırlar. Aynı zamanda, üreticiler, ürünlerinin malzeme ömrünü normal ömründen iki kat daha fazla uzatacağını, motorun ilk çalıştırılması esnasında meydana gelen kuru sürtünmeyi metallerin temasını önleyerek yok edeceğini, çamurlu tortu ve vernik oluşumunu; sıcaklıkları azaltarak ve asidik yağ kirleticilerini nötralize ederek önleyeceğini, sınır yağlama korumasını, yakıt ekonomisini ve filtrasyon verimini; büyük aşınma parçacıklarını ve çamurlu tortu oluşumunu azaltarak arttıracığını, sürtünme, aşınma, paslanma, çürüme, yakıt ve güç sarfiyatının azaltılmasıyla daha düşük çalışma sıcaklıklarının elde edileceğini kesin bir şekilde iddia etmektedirler. Diğer yandan, üreticiler, yağ kuvvetlendiricilerinin teflon, grafit, sülfür, molibden, kurşun ve çinko içermediğini de kataloglarında doğrulamaktadırlar.

Doktora çalışmasında, yağ kuvvetlendiricilerini içten yanmalı motorlar üzerinde yukarıda belirtilen ve oldukça önemli sayılan iyileştirme hususundaki bilgileri deneysel yollarla araştırıp, ekonomik yönden değerlendirmenin yapılması amaç edinilmiştir.

Çalışmada kullanılan yağ kuvvetlendiricileri, üreticilerinin iddia ettiği gibi motorun korunması, malzeme ömrünün arttırılması, sürtünmenin önlenmesi, aşınmaların azaltılması ve yakıt tasarrufunun artması yönünden iyileştirme göstermesi durumunda, ülkemizdeki ve dünyadaki araç adetleri göz önüne alındığında, ciddi bir ekonomik katkı ve tasarruf sağlayacaktır. Özellikle iletişim aracı olarak televizyonlarda geniş reklamlarla ve fuarlarda katkı maddelerinin bu özellikleri tanıtılmaktadır. Motor yağları ve katkı maddeleri pim-disk, pim-plaka gibi değişik test düzenekleri ile aşınma ve sürtünme yönünden incelenmesi mümkündür. Ancak dünyada yapılan çalışmalar ve yağ otoriteleri bu tip deneysel çalışmaların özellikle içten yanmalı motorlarda yapılması gerektiğini önemle vurgulamaktadır.

Teknolojinin ilerlemesine paralel olarak içten yanmalı motorlardaki uzun ömür, yüksek güç

ve düşük yakıt sarfiyatı gibi unsurlar bilimsel çalışmaların temel konuları olmuştur. Günümüzde bu çalışmalardan en etkin olanı sürtünme ve aşınmaların en aza indirilmesi için uygun motor yağlaması, motor yağları ve katkı maddelerinin kullanılarak yakıt tüketiminin azaltılması yönündedir.

Motor yağlarının performansı; sürtünmeyi azaltma, oksidasyon direnci, artık oluşumunu minimuma indirme, korozyon ve aşınma önleme kabiliyetleri ile değerlendirilmektedir. Motor yağı katkı maddeleri, baz yağdaki mevcut özellikleri geliştirmek, arzu edilen özellikleri kazandırmak ve modern motorlarda gerekli olan spesifik özellikleri arttırmak için kullanılmaktadır. Gerekli olan bu performansları karşılamak için aşınma önleyici (AW), viskozite indeks arttırıcı (VI), köpük önleyici, akma noktası düşürücü, temizleyici ve dağıtıcı, antioksidan, yüksek basınç (EP), pas önleyici, yatak korozyon inhibitörleri, tribolojik etmenler gibi çok çeşitli katkı maddeleri günümüzde motor yağlarına ilave edilmektedir.

Dolayısı ile doktora çalışmasındaki temel unsur, otomotiv laboratuvarında bulunan tek silindirli Lombardini elektrikli yüklemeli deney motorunu dışarıdan tahrik etmek suretiyle sürtünme ile ilgili değişken veriler bilgisayar kontrollü olarak alınmış ve değerlendirilmiştir. Aynı zamanda performans deneyleri ile güç, moment ve yakıt sarfiyatı sonuçları da tahrik mekanizmasından alınan veriler ile birlikte karşılaştırılmıştır.

Üç değişik marka yağlayıcı katkı maddeleri, yarı sentetik karter yağlarıyla karıştırılarak deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Karter yağını ve yağ kuvvetlendiricilerini satan firmaların ticari isimleri "Ticari Motor ve Karter Yağları", "Ticari Yağ kuvvetlendiricileri" olarak adlandırılmıştır. Aynı tip yağlayıcı ve katkı maddeleri ile motor performans deneyleri yapılarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.

1.1 Literatür Araştırması

A. Hernandez Battez vd., yaptığı çalışmada bakır oksit, zirkonyum dioksit, çinko oksit nano partiküllerinin yağlarda aşınma önleyici katkı olarak kullanılması ile farklı nano partiküllerin aşınma önleyici davranışları polialfaolefin (PAO 6) süspansiyonunda incelemiştir. Bakır oksit (CuO), zirkonyum dioksit (ZrO₂), çinko oksit (ZnO) nanopartikülleri ayrı olarak PAO 6 içerisinde %0,5, %1,0 ve %2,0 oranlarında ultra sonik sonda kullanılarak 2 dakika boyunca karıştırılmıştır. Aşınma önleyici özellikler tribometre ile ölçülmüş, aşınan yüzeyler tarayıcı elektro mikroskobu ile incelenmiştir. Tüm nano partikül süspansiyonları baz yağa kıyasla sürtünme ve aşınmada düşüş sergilemişlerdir. Nano partikül içeriğin fonksiyonu olarak ZrO₂

ve ZnO süspansiyonları benzer sürtünme ve aşınma davranışları sergilemişlerdir (CuO ile çelişmektedirler). ZnO ve ZrO₂'in %0,5'lik süspansiyonları yüksek sürtünme ve aşınma azaltıcı değerler sergileyerek en iyi genel tribolojik davranışa sahip olmuştur. Ancak, aynı nano partikül içeriğinde (%2) CuO süspansiyonları en yüksek sürtünme katsayısı ve en düşük aşınmaya sahip olmuştur. Baz yağdaki nano partikül konsantrasyonunun yükselmesi aşınma yüzeylerindeki tortuyu artırmaktadır. Buna rağmen tribolojik sonuçlar farklılık göstermektedir. Örneğin baz yağda CuO, ZnO ve ZrO₂ içerikleri artırıldığında aşınma yüzeylerindeki tortuları artmıştır. Ayrıca ZnO ve ZrO₂ süspansiyonlarının tribolojik davranışı CuO ile kıyaslandığında kötüleşmiştir. Tüm nano partiküllü süspansiyonlar, baz yağa kıyasla sürtünme ve aşınmada azalma sergilemiştir. ZnO ve ZrO₂'in %0,5'lik süspansiyonları yüksek sürtünme ve aşınma azaltıcı değerler sergileyerek en iyi genel tribolojik davranışa sahip olmuştur. CuO süspansiyonları %2'lik bir nano partikül içeriğinde en yüksek sürtünme katsayısı ve en düşük aşınma özelliği göstermiştir. Nano partiküllü katkıların aşınma önleyici mekanizmaları tribo-sinterleme ile üretilmiştir (Hernandez, 2008).

Waleska vd., bir yağlayıcının kimyasal yapısının, sınır şartlar altında sürtünme ve aşınma üzerindeki etkisini, pim-disk (pin-on-disc) makinesi ve dört top aşınma testi kullanarak araştırmışlardır. İki test ünitesi, dört hidrokarbon akışkanının sürtünme ve aşınma karakteristiklerini karşılaştırmak için kullanılmıştır. Ayrıca üç bitkisel yağ ve üç katkı maddesi de, baz yağların ve katkıların kimyasal yapılarının (verilmliliğinin), sürtünme ve aşınmayı kontrol etme üzerindeki önemini açığa çıkarmak için dört top aşınma test düzeneğinde değerlendirilmiştir. Çalışmada, dört-top aşınma test cihazı ve pim-disk (CSEM Tribometer) kullanılarak sürtünme ve aşınma testleri gerçekleştirilmiştir. Akışkan olarak dört hidrokarbon akışkanı (iki sentetik ve iki petrol bazlı) ve üç bitki yağı (normal soya yağı, yüksek oleik soya yağı, epoksitlenmiş soya yağı) kullanılmıştır. Normal soya yağı %25 oleik asit yan zincirleri içerirken yüksek oleik soya yağı %85 oranında oleik asit yan zincirleri içermektedir. Epoksitlenmiş soya yağının çift bağları epoksi halkası oluşturmak için oksijen ilavesi ile kimyasal olarak modifiye edilmiştir. A, B, C şeklinde üç adet katkı kullanılmıştır. A organosülfür fosfor aşınma önleyici katkı, B fosforodiyotat ve C ise amin fosfattır. Hidrokarbon test sonuçlarına bakıldığında moleküler boyutun artması ile ise sürtünme katsayısının ve aşınmanın düştüğü görülmüştür. Etkin zincir uzunluğu arttıkça sürtünme ve aşınma azalmaktadır. Bitkisel yağlarda ise test edilen üç yağ içerisinde oksidasyon stabilitesi en yüksek epoksitlenmiş bitkisel yağ olmuştur. Fakat yine bu yağ aşınma sonuçlarında en kötü sonucu vermiştir. Aşınma testinde en iyi sonucu ise yüksek oleik soya yağı sağlamıştır. Daha sonra bitkisel üç yağa farklı karışımlarda ağırlıkça %1 oranında A, B, C katkıları

eklenmiştir. A ve B sadece iki doymamış yağda iyi fonksiyon sergilerken C, üç yağda da iyi sonuç göstermiştir. Baz akışkanlar ve katkıları üzerine olan bu çalışmada, sınır yağlama koşulları altında yağların performansı üzerinde, baz akışkan ve katkıların kimyasal yapılarının önemi gösterilmiştir. Çalışmalar, hem katkının hem de baz akışkanın, katkıların etkinliğinde önemli bir rol oynadığını göstermiştir (Waleska vd., 2005).

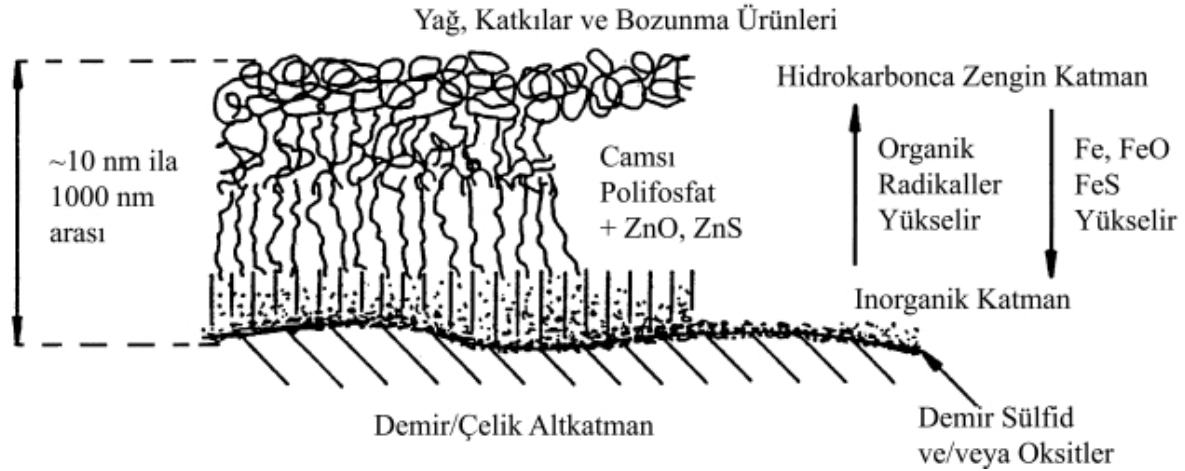
Durak, çalışmasında günümüzde yaygın olarak yağlarda kullanılan yağ katkı maddeleri ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Yağ katkı maddelerinin etkiye mekanizmaları araştırılmıştır. Piyasada mevcut olan çeşitli ticari katkı maddelerinin sabit yüklü kaymalı yataklardaki sürtünmeye, aşınmaya ve yük taşıma kabiliyetine etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Sonuç olarak, katkı maddesi ilavesiyle yatakta meydana gelen sürtünme ve aşınmayı minimuma indirmek, yağ filminin yük taşıma kapasitesini de artırmak mümkündür. Sürtünmeyi azaltmak için kullanılan yağ katkı maddesinin konsantrasyon oranı katkı maddesinin cinsine ve yatak çalışma şartlarına göre değişebilmektedir. Katkı maddeli yağ karışımıyla aşınma davranışını iyileştirmek mümkün olabilmektedir. Kolza yağı gibi çevre dostu bitkisel yağları da yağlama yağlarında sürtünme azaltıcı katkı maddesi olarak kullanmak mümkündür (Durak, 2006).

Durak vd., çalışmasında günümüzde yaygın olarak yağlarda kullanılan yağ katkı maddeleri ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Bazı katkı maddelerinin sabit yüklü kaymalı yataklardaki sürtünmeye, aşınmaya ve yük taşıma kabiliyetine etkisi deneysel olarak incelenmiştir. Baz yağdaki (mineral yağdaki) katkı maddeleri sürtünme katsayısında düşüş meydana getirmiştir. PTFE katkı maddesi içeren baz yağ, statik yükte sürtünme katsayısını azaltmıştır, fakat dinamik yüklendiğinde katsayı artmıştır. Sürtünme düşüşünde en iyi sonuç, %3 PTFE konsantrasyon oranı içeren yağlama yağı ile elde edilmiştir (Durak vd., 2005).

Borik asit ile ilgili yapılan çalışmada, oda sıcaklığında sabit yüklü radyal kaymalı yataklarda meydana gelen sürtünme katsayısına, hacimce % 2 konsantrasyon oranında borik asit (H_3BO_3) ilaveli yağ karışımının etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Baz yağa borik asit (H_3BO_3) ilave edilerek elde edilen yağ karışımı ile üç farklı yük büyüklüğünde ve beş farklı mil hızında, radyal kaymalı yatakta meydana gelen sürtünme katsayısının değişimi deneysel olarak incelenmiştir. Borik asit ilavesiyle pratikte oldukça yaygın kullanılan radyal kaymalı yataklardaki sürtünme ve diğer tribolojik özellikleri iyileştirmenin mümkün olabileceği görülmektedir. Çalışmada sürtünme katsayılarında oldukça önemli mertebede düşüşler tespit edilmiştir (Durak, 2003).

Macia'n vd., motor durum izlemesi için yağ analizlerinde bu durumu kesin olarak değerlendirmenin zorluğuna değinerek orijinal ekipman üreticilerinin (OEM), yağlayıcı tedarik eden firmaların ve yağ analiz laboratuvarlarının, aşınma metal konsantrasyonu için özel ana maddeler sağladıklarını; yağ analiz verilerinin açıklamasını yapmak için meselenin genel ana noktalarının verildiğini ancak genel faktörlerinin dikkate alınmadığını bildirmiştir. Motor yağ örneklerinden, daha kesin aşınma saptamalarını mümkün kılabilmek için analitik bir yaklaşım geliştirilmiştir. İçten yanmalı motorlar için yağ analizlerine dayanarak genişletilmiş bakım programı geliştirilmiştir. Çalışmada, doğrudan doğruya spektrometreden elde edilmiş aşınma konsantrasyon ölçümlerine dayanan basit ve genel değerlendirme ile karşılaştırılmış motor aşınma durum izlemesi için karşılanmış aşınma oranı çok değerli bir parametre olarak tanımlanmıştır (Macia'n, 2003).

McFadden vd., sınır yağlama rejimi içinde yağlayıcının performansı ve yağlayıcı katkıları için kayma yüzeyleri üzerindeki nanometre mertebesinde yüzey tutunumları ve kimyasal değişimleri incelemişlerdir. Sülfür, fosfor (ZnDTP), sülfür-fosfor ve klor içeren aşırı basınç ve aşınma önleyici (EP-AW) katkıların özelliklerine değinilmiştir.



Şekil 1.1 Amorf ZnDTP katmanının şematik gösterimi (McFadden, 1998).

Sonuç olarak yüzey biliminin, nanometre seviyesinde yağlanan yüzeylerde meydana gelen moleküler mekanizmayı anlamamıza önemli katkı sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca yüzey adsorbsiyonunun (yüzeye tutunma) çok önemli olduğu, eğer yüzeyin kimyasal hali olabildiğince detaylanırsa, yüzey kimya araştırmalarının sonuçları makrotribolojik olayların anlaşılmasına yardımcı olacağı belirtilmiştir (McFadden, 1998).

Agoston vd., motor yağları durumlarının gözlenmesi ile ilgili çalışmasında viskozite

sensörlerinin uygulanmasını denemiş ve sonuçları yorumlamıştır. Makine yağlarının denetiminde, çevrimiçi (online) durum gösterimine artan bir talep olduğu ve çalışmada mikro akustik sensörler kullanılarak verimli bir şekilde ölçülebilen makine yağı viskozitesi olduğu belirtilmiştir. Klasik viskozimetrelerle kıyaslandığında bu sensörler, ölçüm sonuçlarının yorumlanmasında dikkate alınması gereken farklı bir reolojik ilgi alanı göstermektedir. Sonuçta, mineral bazlı yağların mikro akustik sensör tarafından güvenilir bir şekilde ölçülebileceği gösterilmiştir. Fakat, makroskopik viskozitede belirli polimer katkılarının etkisi (OCP gibi), sensör tarafından tespit edilememektedir. Kesinlikle, ne kalınlaşma etkisi ne de viskozite değiştirici polimerlerin bozulması, kullanılan mikro akustik sensörler tarafından tespit edilememektedir. Dolayısıyla, yüksek moleküler ağırlıktaki viskozite değiştirici içeren motor yağında, sensör çıkışı geleneksel viskozite ölçümü ile bağlantılı değildir. Bu davranış sensörün ince yağ tabakası araştırması, yağdaki akustik dalganın içeri girme derinliği ile etkileşimli mekanizmaların meydana getirdiği hiçbir değişikliği tespit edememesi gerçeği ile nitelendirilmektedir (makroskopik viskozite değişiklikleri). Yapısal olarak, sensör sinyalinin yağın oksitlenme derecesi ile daha çok ilgili olduğu bulunmuştur. Bu durum, oksidatif bozulmanın, esas yağın viskozitesinde artışa neden olması gerçeği ile açıklanabilmektedir. Yapay olarak yaşlandırılmış yağ örnekleri ile yapılan deneylerde, sensör sinyalinin, bu yağ için toplam asit sayısının (TAN) ölçülen değeri ile bağıntılı olduğu gösterilmiştir. Sensörün, yağdaki termal bozulmanın neden olduğu oksidasyon kaynaklı viskozite değişikliklerinin tespiti için potansiyel olarak uygun olduğu gösterilmiştir (Agoston, 2005).

Chasan, doğal yağların oksidatif stabilitesi ile ilgili çalışma yapmıştır. Deneylerde çeşitli bitkisel yağlar kullanılmıştır. Sonuç olarak bitkisel yağlar mineral yağlar ile aynı mekanizma sonucunda bozunmaktadır, fakat daha hızlı oranda okside olmaktadır. Ayrıca mineral yağlarda kullanılan katkıları, bitkisel yağlarda stabilize olabilmektedirler. Bitkisel yağlar için daha yüksek muamele seviyeleri gereklidir. Bitkisel yağların stabilizörlere verdikleri tepki iodin numaralarındaki düşüş (doymamışlığın azalması) ile yükselir. Bitkisel yağlarda maksimum oksidatif stabilizasyon için amin antioksidan tipi, fenol antioksidan tipi, amin-fenol oranı, stabilizör konsantrasyonları en iyi şekilde ayarlanmalıdır (Chasan, 1994).

Pereira vd., ZDDP bozulma ürünlerinin aşınma önleyici film oluştururken kimyasal ve mekanik tepkilerini incelemiştir ve sonucunda Al-Si alaşımlarının yağlanması ile ilgili tribolojide yeni bir kavram sağlamıştır. Demir içermeyen hiperötektik Al-Si alaşımının ZDDP kullanılarak yağlanan yüzeyinin kimyasal ve mekanik haritası çıkarılmıştır. Bunlar, AFM topografi görüntüleme, EDX morfoloji haritalama, SEM haritalama, XANES, X-PEEM gibi

tekniklerle yapılmıştır. K- ve L-kenar XANES spektrası sonucunda Al-Si alaşımında oluşan tribofilmler çoğu durumda benzerdir ve karşılaştırılabilir zincir uzunluğuna sahip polifosfatlardan oluşmaktadır. Uzun sürtünme süresi gibi aşırı koşullar uzun zincirli polifosfatların oluşmasına, yüksek sıcaklıklar ise kısa zincirli polifosfatların oluşma eğilimine sebep olmuştur. Sülfür, yüksek sıcaklıklar haricinde genellikle indirgenmiş formunda görülmüştür (yüksek sıcaklıklarda diğer minör sülfür türlerinin yanında sülfat ana bileşendir). Sürtünme süresi yükseldiğinde tepkimeye girmemiş ZDDP miktarı düşmüştür (ZDDP'nin zamanla harcandığı düşünülmektedir). Polifosfat film kalınlığı 40 ila 225 nm arasında bulunmuştur. EDX haritalama ile birleştirilen X-PEEM sonucunda, uzun zincirli polifosfatlar özellikle kalkık Silisyum (Si) tanecikleri üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kısa zincirli polifosfat ve tepkimeye girmemiş ZDDP karışımı Alüminyum (Al) matrisi üzerinde olduğu görülmüştür. Aşınma izi genişliği ve aşınma izi derinliği sonuçları ZDDP'nin yalnız kullanılan baz yağa göre aşınmayı dikkate değer bir şekilde azalttığını göstermiştir (Pereira, 2005).

Taylor, içten yanmalı motordaki ana sürtünen parçaların, tribolojik tasarımının önemi üzerinde verim, dayanıklılık ve emisyon parametrelerini araştırmıştır. Ayrıca, bazı motor parçalarının bugünkü işletme şartları gözden geçirilmiştir (Taylor, 1998). Taylor, yağlama çeşitleri ile ilişkili fiziksel ve kimyasal hareketleri tanımlamıştır. Bunlar hidrodinamik, elastohidrodinamik, karışık ve sınır yağlamadır. Bu yağlama rejimlerini, otomobil motorunun ana tribolojik parçaları ile ilişkilendirmiştir (Taylor, 1993).

Priest vd., içten yanmalı motorlarda piston tertibatı, supap mekanizması ve yatakların yüzeylerinin doğasını inceleyerek motor tribolojisinin matematiksel modellerinin (yüzey topografyasının muhtemel meydana getirebileceği aşırı karmaşıklıklar ile nasıl uğraştığını gözden geçirmiştir (Priest vd., 2000).

Buytoz vd., borla kaplanan yüzeyin mikro yapı ve mekaniksel özelliklerini incelemişlerdir. Borlamayla yapılan yüzey sertleştirme işlemi araştırılmış, bu yöntemle yapılan yüzey sertleştirme yöntemi, diğer yüzey sertleştirme yöntemleriyle karşılaştırıldığında ise malzemeye çok sert, sürtünme katsayısı düşük, yüksek sıcaklıklarda mukavemetli ve korozyona karşı dirençli bir kaplama yüzeyi elde edilmiştir. Bu sebepten dolayı endüstride geniş bir kullanım alanı bulduğu gösterilmiştir. Çalışmada borlama yöntemleri kaplanan yüzeyin mikro yapısal karakteristikleri literatür olarak incelenmiştir. Farklı kristal kafeslere sahip olan bor tozlarının, kimyasal, ergitme veya sprey yöntemleriyle malzeme yüzeyine difüzyonu sonucu, yeni mikro yapıya sahip bir katman elde edilmektedir. Günümüz

teknolojisinde kullanım olanağı bulan ve ileri teknolojiye bulacak olan bor ve boridler, gösterdikleri sertlik ve mekanik özellikleri ile diğer karbürlere tercih edileceği savunulmaktadır (Buytoz vd., 2005).

Aşınma önleyici ve aşırı basınç (AW/EP) özellikleri olan Molibden dialkilditiokarbamat (MoDTC) ve Molibden dialkilditiofosfata (MoDTP) ZDDP'nin eklenmesi dört-top sürtünme testinde değerlendirilmiştir. Ayrıca sürtünme katsayısı da özel bir teçhizatla belirlenmiştir. MoDTP'in metal yüzey ile yüksek reaktifliğinden dolayı MoDTC'a göre daha iyi bir aşınma önleyici özellik gösterdiği görülmüştür. Bununla beraber, MoDTC'ın aşınma önleyici karakteristiği ZDDP ilavesi ile geliştirilmiştir. Fakat MoDTP'in sürtünme özellikleri ZDDP ilavesi ile değişmemiştir. ZDDP'nin MoDTC üzerindeki sinerjik hareketi, MoDTC'ın ZDDP varlığında çok iyi ayrışım göstermesine dayanmaktadır. Bu, kesin olmamakla beraber Çinkonun, MoDTC'ta var olan ve elektron veren nitrojen ile etkileşimi olarak açıklanmaktadır (tribo reaktivitesini artırmaya yardımcı olduğu düşünülmektedir). X-Işını fotoelektron spektroskopisi (XPS) çalışmaları, ZDDP varlığında MoDTC'ın genel olarak MoS₂ ve FeS gibi metal sülfidler oluşturduğunu göstermiştir. Diğer yandan MoDTP+ZDDP ile elde edilmiş yüzeyler genel olarak metal fosfatlar ile birlikte molibden oksisülfidler ve az miktarda MoS₂ ve FeS oluşturmuştur. Katkıların aksiyon mekanizmaları açıklamıştır (Unnikrishnan vd., 2002).

Waara vd., çalışmalarında aşırı basınç (EP), aşınma önleyici (AW) ve metal pasifleyici olmak üzere üç katkının sentetik polyol ester ve mineral yağdan oluşan farklı baz yağlar içerisindeki etkileşimlerini incelemiştir. Çalışmanın amacı, aşınma ve sürtünme katsayısı ile ilgili karışık ve sınır yağlamada katkılar arasındaki sinerji veya antagonizm (zıt etki) hakkında bilgi elde etmektir. Tüm katkı kombinasyonlarında sentetik ester bazlı yağlayıcının kullanımı aynı katkılar ile kullanılan mineral yağ bazlı yağlayıcıya göre çok daha fazla yüzey aşınmasına sebep olmuştur. Aşırı basınç (EP) katkısı, aşınma önleyici (AW) katkılara göre her iki yağlayıcıda da aşınmayı azaltmada çok daha etkin olmuştur. Sınır yağlama koşullarında EP katkısı kimyasal olarak ektilen katman oluşturmuştur. Sülfür ve nitrojen içeren aşınma önleyici katkı (AW) ve nitrojen içeren metal pasifleyici katkı kombinasyonu, sülfür ve fosfor içeren aşınma önleyici katkı (AW) ve nitrojen ve sülfür içeren metal pasifleyici katkı kombinasyonuna göre daha iyi aşınma direnci sergilemiştir. Sentetik ester karışımları içerisinde aşınma önleyici katkı dikkate değer bir etki göstermemiştir. Bu da, aşınma önleyici katkılarının %0,3 konsantrasyon seviyelerinin yukarısında, optimum etki konsantrasyonunu zaten geçtiğini göstermektedir. “Yüksek” seviyede EP katkısı içeren sentetik ester bazlı

yağlayıcı düşük aşınma katsayısı ve yüksek sürtünme katsayısı göstermiştir. Aynı şekilde “Düşük” seviyeli EP ise yüksek aşınma katsayısı ve düşük sürtünme katsayısı vermiştir. Bu sonuçlar sınır veya karışık yağlama rejimlerinden bağımsızdır. Mineral yağ bazlı yağlayıcı içerisinde “yüksek” seviyeli EP katkıları sayesinde sürtünme katsayısı düşük gözükmektedir. Mineral yağ bazlı olmayan farklı yağlayıcılar kullanıldığında genel olarak AW ve EP olarak kullanılan katkıların performans yönünden zayıf olduğu görülmüştür. Geleneksel aşınma önleyici katkıların sentetik ester bazlı karışımlarında çok zayıf veya önemsiz bir etki gösterdikleri, aşınmaya karşı korumanın dikkate değer bir kısmının EP katkısının yalnız başına sergilediği ektiden meydana geldiği gösterilmiştir (Waara vd., 2001).

Wan vd., yüksek bazlı salisilat deterjanlarının çinko dialkilditiofosfat (ZDDP) ile etkileşimlerini ve sınır yağlama koşullarında tribofilm oluşumu üzerindeki etkilerini incelemiştir. Sonuçlar, saf ZDDP’ye metalik deterjanların eklenmesi ile ZDDP tarafından oluşturulan tribofilmin, yüzey kimyasını değiştirdiğini göstermiştir. Deterjanlardan gelen kalsiyum tribofilm içerisinde parçalanmıştır. Çalışmada farklı baz sayılı deterjanlar kullanılmıştır. ZDDP’nin deterjanlar ile kullanıldığında çinkonun kalsiyum ile kısmi olarak yer değiştirerek karışık çinko/kalsiyum fosfatın tribofilimde olduğu vurgulanmıştır. Metalik deterjanların eklenmesi ile ZDDP’nin oluşturduğu tribofilmin yüzey kimyasındaki değişim, saf ZDDP’nin aşınma önleyici özelliklerinin bozunmasında önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir. ZDDP yalnız başına çabuk bir şekilde sağlam bir tribofilm oluşturmaktadır. Bununla beraber, ZDDP’nin yüksek baz sayılı deterjanlar ile kombinasyonu sonucunda çok zayıf bir tribofilm oluşturabildiği gözlemlenmiştir. Zayıf tribofilmlerin, temas eden yüzeylerdeki sürtünme ve aşınmanın azaltılması için etkin ve efektif olmadığı açıklanmıştır (Wan, vd., 2009).

Katkıların birbirleri ile olan etkileşimlerinin incelendiği çalışmada, pratikte yağlamada çok kullanılan en önemli 6 katkı çifti gözden geçirilmiştir. Bunların bazıları yararlı (sinerjik) bazıları ise zararlıdır (antagonist). Ana katkı etkileşimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Antioksidan-antioksidan etkileşimlerine bakıldığında en çok sinerjik etki farklı türdeki antioksidanların kombinasyonu ile olur (örneğin radikal önleyiciler ve peroksit parçalayıcılar). Sinerjik etki aynı tip oksidanlarda da görülebilmektedir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki bir antioksidan hidrojen atomun diğer antioksidana transfer edebilmektedir, böylece reaksiyon ürünlerinden sonraki antioksidanları yeniden oluşturabilirler. Genel olarak aşırı basınç ve aşınma önleyici katkı kombinasyonları sinerjik etki gösterirler. Bununla beraber, aşırı basınç katkı karışımları antagonisttir. Yapılan bir araştırmada sülfürün fosfonat

veya fosfat ester ile karışımı, bu kimyasalların kendi performanslarından daha iyi bir aşınmaya karşı özellik göstermiştir. Klor ve sülfür bazlı aşırı basınç katkılarının karışımında antagonist etki görülür. Motor yağlarında en çok kullanılan dispersanlar süksinimitlerdir. Süksinimitler ZDDP ile etkileşime girerek çözeltide kimyasal aktivitesini düşürmek suretiyle aşınma önleyici özelliğini engellemektedirler. Karter yağı deterjanları ZDDP'lerin aşınma önleyici özelliklerine kuvvetli bir biçimde antagonisttir. Yüksek baz sayılı sülfonatlar ZDDP parçalanma oranını yükseltebilir. Sıvı fazdaki etkileşimlerin yanı sıra yüzeylerde baryum ve kalsiyum sülfonatların, ZDDP'lerin metal yüzeylerde tutunmalarını engelledikleri saptanmıştır. Nötral sülfonatların koruyucu filmi çözdükleri ve antagonist etki gösterdikleri görülmüştür (Spikes, 1988).

Çizelge 1.1 Katkı Maddelerinin Etkileşimleri (Spikes, 1988).

Katkı çifti	Etkileşimin ana tipleri	Sonuç
Antioksidan-Antioksidan	Tamamlayıcı etki	+
AW/EP-AW/EP	Yüzeyde ters etki (EP-EP) Tamamlayıcı etki (EP/AW-AW/AW)	- +
EP-Sürtünme iyileştirici	Yüzeyde ters etki	-
EP-Pas önleyici	Yüzeyde ters etki	-
Dispersan-ZDDP	Sıvıda bileşik oluşumu Yüzeyde bileşik oluşumu	- +
Deterjan-ZDDP	AW filminin çözünmesi Sıvı fazda direkt reaksiyon	- -

ZDDP içeren yağda sıcaklık ve MoDTC oranının tribolojik performans ve tribofilm karakteristikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Test edilen sıcaklıklar sonucunda değişik tribolojik özellikteki ZDDP ve MoDTC moleküllerinin parçalanma ürünleri gösterilmiştir. Yüzey analizleri MoDTC'ın düşük sıcaklıkta (30°C) bile parçalandığını, yüksek sıcaklıkta (100°C ve 150°C) yapılan testler ile aynı parçalanma ürünlerin oluştuğunu göstermiştir. Fakat tribofilmleri farklı tribolojik performans sergilemiştir. Koruyucu filminden dolayı gerçekleşen sürtünmedeki azalmanın etkinliği, yüksek ve düşük sıcaklıktaki sürtünmelerde oluşan ürünlerin oranına bağlı olduğu açıklanmıştır. ZDDP içeren yağda MoDTC konsantrasyonunun 50 ppm den 250 ppm Mo seviyesine yükseltilmesi MoS₂ oluşumunun artması sonucu sürtünmenin azalmasına sebep olmuştur. Sadece ZDDP içeren yağ ile yapılan çalışmada sıcaklığın yükselmesi fosfat cam tribofilminin oluşmasını artırmıştır. Bunun sürtünmenin artması ve aşınmanın azalması ile ilişkili olduğu gösterilmiştir. 30°C'de MoDTC'ın sürtünme

üzerindeki etkinliği Mo oksitlerin aşınma izinde oluşmalarından dolayıdır. Bu sıcaklıkta, MoDTC içeren yağa ZDDP eklendiğinde sürtünme performansında iyileşme ile sonuçlanmıştır. Bu da ZDDP tribofilmi ve MoDTC tarafından oluşturulan Mo oksitler arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. 150°C'de MoDTC içeren yağa ZDDP eklendiğinde bu sıcaklıkta çinko fosfat ve molibden fosfat oluşumundan dolayı sürtünmede çok az bir yükselme olmuştur. Bu sıcaklıkta, MoDTC'tan oluşan MoS₂'den ziyade ZDDP ve ZDDP/MoDTC etkileşiminden oluşan fosfat filmi neredeyse normal yükün tümünü taşımaktadır. ZDDP içeren yağlayıcıda MoDTC'ın varlığı, yalnız ZDDP'li yağ ile karşılaştırıldığında aşınmanın artmasına sebep olmuştur (Morina, vd., 2006).

Sürtünme azaltıcı özelliğe sahip MoDTC içeren yağlayıcıların oksidatif bozulma durumu incelenmiştir. Oksidasyon testi, oksijen ve azot oksit gazlarının eskitilmiş motor yağı simülasyonu için kullanılması ile gerçekleştirilmiştir. Ana oksidasyon etkisi, MoDTC ve formülasyondaki diğer katkı konsantrasyonlarının düşürülmesidir. Bununla beraber, yağdaki ZDDP konsantrasyonu azalığında, daha az stabil MoDTP bileşiğinin asit-baz reaksiyonu kısıtlandığından MoDTC hızlı bir şekilde tüketilemez. Sürtünme azaltıcı etkinin düşüşü, katkıların %80'inin oksidasyon tarafından tüketilmesi ile dikkate değer hale gelir. MoDTC'ın sürtünme azaltma mekanizması tribo kimyasal reaksiyon esnasında MoS₂'nin oluşumundandır. Sonuç olarak, MoDTC'ın çok düşük konsantrasyonlarında, MoS₂ katmanları, yüzey pürüzlerini kapatamayarak sürtünmenin önlenmesini gerçekleştiremedikleri gösterilmiştir (De Barros Bouchet, vd., 2005).

ZDTC ve ZDDP arasındaki antioksidan sinerjik etkisi mineral yağda araştırılmıştır. Sonuçlar, iki katkı maddesi arasında kuvvetli antioksidan sinerjisi olduğunu göstermektedir. Analizler, iki katkının beraber bulunduğu yağdaki oksidasyon ürünlerinin, her birinin tek katkı olarak bulunduğu test sonuçlarına göre çok daha az olduğunu göstermiştir. ZDTC'nin oksidasyon ürünleri asidiktir. Bu asidik ürünler, ZDDP'nin ayrışan ürünlerinin oluşumuna etki ederek sinerjik efekt yapmaktadırlar (Du, vd., 2002).

Yong, vd., çalışmasında klor içeren aşınma önleyici (AW) ve yüksek basınç (EP) katkılarının kayan çeliğin alüminyum alaşımlar üzerindeki tribolojik özelliklerini özel bir test cihazında incelenmiştir. Baz yağa kıyasla, klor içeren katkıların alüminyum üzerindeki aşınmanın azaltılmasına karşı efektif olduğu bulunmuştur. Aşınma korumasının performansı benzil>üçüncül>ikincil>birincil fenil klorür şeklinde oluşmuştur. Karbon-klor bağının kopma enerjisinin klor içeren aşırı basınç katkılarının yağlama karakteristiği üzerinde doğrudan etkisinin olduğu gösterilmiştir. Bağ enerjisi ne kadar düşük olursa aşırı basınç katkısının

yağlama özelliği o kadar iyi olmaktadır. Yüzeyde oluşan klorür filmi, klorun iyi yağlama özelliğine dayandırılmıştır (Yong, vd., 1997).

Jiping, vd., özel bir nano metot ile MoDTC/ZDDP ve ZDDP tribo filmlerinin lokal sürtünme katsayılarını ve çizik (aşınma) derinliğini atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanarak incelemişlerdir. Her iki tribo filmde sürtünme açısından olumlu sonuç vermiştir. Sürtünme katsayısı 0,35'ten 0,16'ya, çizik derinliği ise 60 nanometreden 10 nanometreye düşmüştür. Bununla beraber, minimum sürtünme katsayısındaki farklılıklar MoDTC/ZDDP tribo filminin ZDDP'ye göre daha düşük bir sürtünme katsayısı meydana getirdiğini (0,084'e karşılık 0,104), ayrıca film kalınlığının da daha ince olduğu (3,2 nm'ye karşılık 6,4 nm) gösterilmiştir. Sonuçlarda ayrıca MoDTC/ZDDP tribo filminin katı yağlayıcı olarak MoS₂ içerdiği öne sürülmüştür (Jiping, vd., 2004).

Braithwaite, vd., benzer iki yeni motorun rodaj dönemlerinde aynı çalışma şartlarında karşılaştırmalı test yaptıkları çalışmalarında, iki motorun sadece birinde karter yağı olarak molibden disülfür süspansiyonu kullanarak sonuçlarını incelemişlerdir. Diğer motorda klasik SAE 20W50 motor yağı kullanılmıştır. Deneyler için özel bir teçhizat kullanılmıştır. Sonuçlar karşılaştırmalı aşınma oranları, deney sonucundaki segman profillerinin belirlenmesi ve segman yüzeylerinin tarayıcı elektron mikroskobu (SEM) ile analizini içermektedir. Çalışmada, molibden disülfür katkısının rodaj dönemindeki aşınma mekanizmasının modifikasyonunda etkin olduğu, metal-metal temasını azalttığı ifade edilmiştir. Yüzey topografyasındaki değişimin, rodaj döneminde geleneksel başlangıç yağları kullanıldığında meydana gelen adhesif veya abrasif aşınma prosesinden ziyade plastik deformasyon sonucu olduğu açıklamıştır. Analizler sonucunda MoS₂ kullanılan motorda, SAE 20W50 yağı kullanılan motora göre aşınma miktarının ciddi bir şekilde azaldığı bulunmuştur (Braithwaite, vd., 1999).

Vipper, vd., motor yağı katkı maddelerinin sürtünme iyileştiricileri mekanizmalarının halen belirsizliğini koruduğunu ve bu sebepten dolayı farklı deney düzeneklerinde be traktör diesel motorunda tesler yaparak mekanizmanın daha anlaşılır olmasını sağlamışlardır. Testlerde SAE 30 yağına sürtünme iyileştirici katkı olarak sırasıyla Molibden ditiofosfat, külsüt azot içeren katkı, Molibden disülfür dispersiyonu ve Grafit ultra dispersiyonu ilave edilmiştir. Bu katkılar ile sırasıyla %50-60, %25-35, %10-15 ve %5-15 oranlarında sürtünmede iyileşme tespit edilmiştir. Katkılı yağların, traktör diesel motoru ile yapılan yakıt sarfiyatı testlerinde ise sırasıyla %2-3, %~1, %0 ve %0 oranlarında düşüş sergilediği belirtilmiştir (Vipper, vd., 2001).

Erdemir, çalışmasında sıvı ve katı borik asit ile yağlanmış kayan çelik yüzeylerin, sürtünme ve aşınma performansı üzerindeki sinerjik etkilerini incelemiştir. Özellikle, test şartları sınır yağlama rejimi oluşması için ayarlanmıştır. Böylece, sıvı ve katı sınır filmlerin sinerjik etkileri ayırt edilebilmiştir. Bor karpit (B_4C) kaplamaların $800^{\circ}C$ 'de 15 dakika tavlama prosedürü ile Borik asit filmleri oluşturulmuştur. Daha sonra, kaplanmış numuneler oda sıcaklığına soğutularak pim disk mekanizması ile kuru ve yağlanmış olarak test edilmiştir. Tavlama esnasında, bor karpit havadaki oksijen ile reaksiyona girerek açık yüzeyde camsı bor oksit (B_2O_3) katmanı oluşturmuştur. Sonuçta, bu katman ortam havasındaki nem ile reaksiyona girerek ince borik asit (H_3BO_3) filmi oluşturmuştur. Çelik pimlerin sürtünme katsayısı bu ince filme karşı kuru sürtünmede 0,04-0,06 olmuştur. Saf parafin yağının eklenmesi ile ise sürtünme katsayısı 0,01'e düşmüştür. Sonuç olarak, bor karpit üzerinde oluşan ince borik asit filmleri kayan çelik yüzeylerde çok düşük sürtünme katsayısı (0,05) ve aşınma oranları sergilemiştir. Mekanik olarak bor karpit üzerinde oluşan borik asit filminin düşük sürtünme karakteristiği bu filmin katmanlı kristal yapısından dolayıdır. Özellikle, borik asidin atomik katmanları, kendilerini kayma hareketinin yönüne paralel olarak hizalamaktadır ve sonra birbirleri üzerinden kayarak bahsedilen düşük sürtünme katsayılarını oluşturdukları saptanmıştır. Kayan yüzeyde, sıvı yağlayıcının borik asit filmleri ile kombine kullanımı sürtünmeyi ve aşınmayı dikkate değer bir şekilde düşürdüğü bulunmuştur (Erdemir, 2000).

Ma, vd., bor oksit-su sistemi üzerinde yaptıkları araştırmada doymuş borik asit-su solüsyonunda çöken kristalleri ve kontrollü nemde havaya maruz kalan bor oksit yüzeylerini incelemiştir. Bu yüzeylerin modül, setlik ve kayma gibi mekanik özellikleri ölçülmüştür. Borik asit solüsyonu ve nemli havaya maruz kaldığında meydana gelen bor oksitteki yüzey katmanlarından çöken kristallerin dış yüzeylerinin mekanik yapılarının sürtünme ve aşınmaya karşı oldukça dirençli olduğu belirtilmiştir. Ayrıca aşınma oranlarındaki farklılıktan dolayı, iki yüzeyin benzer olmadığı açıklanmıştır (Ma, vd., 1999).

Mirmiran, vd., tekil borik asit kristallerinin ve alüminyum yüzeylerde oluşan kaplamaların nano tribolojik davranışlarını incelemiştir. Özellikle, nano ölçekte imaj almaya ve nano- ve mikro- düzeyde mekanik/tribolojik özellikleri ölçmeye uygun atomik kuvvet mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Borik asit kristallerinin AFM çalışmaları, kristallerin katmanlı mikro yüzey yapı oluşturduğunu ve AFM ucu tarafından meydana getirilen lokal kesme gerilmesi altında yeniden organize olduğunu göstermiştir. Borik asidin sürtünme ve aşınma davranışının, atomik katmanlar tarafından kontrol edildiği bulunmuştur. Tekil borik asit atomik düzlemdeki sürtünme katsayısı 0,07-0,13 arasında iken borik oksit ve borik asit

kaplanmış alüminyum yüzeylerde 0,11 ile 0,19 arasında ölçülmüştür. Alüminyum yüzeylerdeki borik asit ve oksit filmlerin, borik asit yığın kristallerine kıyasla çok daha stabil olduğu belirtilmiştir (Mirmiran, vd., 1999).

Erdemir v.d., vanadyum diborid (VB_2) yüzeyde, basit bir tavlama sonrası meydana gelen ultra düşük sürtünmeli yüzey filmi oluşumu üzerinde çalışmışlardır. Tavlama etüvde $800^\circ C$ 'de 5 dakika sürede gerçekleştirilmiştir. Tavlama esansında VB_2 'nin açıkta kalan yüzeyi okside olarak bor oksit (B_2O_3) katmanı oluşturmuştur. Açık havada B_2O_3 katmanı doğal olarak nem ile reaksiyona girerek borik asit (H_3BO_3) filmi meydana getirmektedir. $440^\circ C$ çelik pimin meydana gelen H_3BO_3 filmine karşı sürtünme katsayısı $\sim 0,05$ 'e düşmüştür. VB_2 'te ise bu değer 0,8 olarak ölçülmüştür. Yüzeyde oluşan borik asit filmi katmanlı kristal yapıya sahiptir. Katmanları oluşturan bor, oksijen ve hidrojen atomları yakın ve birbirleri ile kuvvetli bağ oluşturmuşlardır. Fakat katmanlar bağıl olarak birbirlerinden ayrı ve zayıf Van Der Waals kuvveti ile bağlanmıştır. Kayan yüzeylerde bu katmanların, kolaylıkla kesilebildikleri ve böylece düşük sürtünmeyi meydana getirdikleri bulunmuştur (Erdemir, vd., 1996).

Martin vd., çinko ditiofosfat ($Zn_2P_2S_6$) ve polyisobüten süksinimit (PIBSI) arasındaki tribokimyasal etkileşimi incelemişlerdir. Süksinimidin varlığında çinko polyfosfat tribofilminin kompozisyonunda dikkate değer modifikasyonlar meydana gelmiştir. Yalnız $Zn_2P_2S_6$ varlığında klasik olarak bu tribofilm oluşmaktadır. Amorf çinko polyfosfat camsı yapının dışında film, artık süksinimid fonksiyonel grupları ile okside olmuş bileşiklerden (oksitler, sülfatlar, nitratlar) yüksek miktarda içermektedir. Bundan başka, $Zn_2P_2S_6$ 'ye kıyasla adsorpsiyon prosesindeki çekişmeden dolayı daha az tribo film oluşmuştur. Sonuçlar sözü edilen iki katkı arasındaki antagonist etki ile ilgili tribokimyasal reaksiyonun rolünü göstermektedir. Tribofilm materyalindeki demir oksit varlığı, $Zn_2P_2S_6$ 'nin aşınma önleyici mekanizmasının süksinimit varlığı ile engellendiği gösterilmiştir. Sonuçta, adsorblanmış filmde fosfor içeriği düşmüş, nitrojen varlığı görülmüştür. $60^\circ C$ 'de $Zn_2P_2S_6$ 'nin çelik üzerindeki kimyasal adsorbsiyonunun PIBSI varlığı ile engellendiği bulunmuştur (Martin, vd., 2000).

2. MOTOR YAĞLARI, YAĞLARIN ESKİMESİ VE YAĞLAMA REJİMLERİ

2.1 Motor Yağları

Yağlamanın amacı birbirine göre bağıl olarak hareket eden iki yüzeyi, yüzeye zarar vermeden kolayca yüzeyden kopabilen bir sıvı filmi yardımı ile ayırmaktır. Yağlayıcılar 5000 yıl önce Asurlular ve Mısırlılar tarafından büyük heykellerin veya taş blokların nakledilmesinde kullanılan kızaklarda kullanılmıştır.

Yağlayıcıların eski çağlarda kullanımı ve Leonardo da Vinci'nin yağlama üzerindeki araştırmalarının dışında, Sanayi Devrimi sonucu üretilen metal makine parçalarında kullanımı, yağlama konusunu bilimsel ve mühendislik açıdan araştırmaya yönlendirmiştir.

Motor yağlarının işlevi, hareket halindeki yüzeyler arasında ince bir film tabakası oluşturarak mekanik aşınmayı önlemek ve güç kaybını azaltmaktır. Ayrıca yağlama yağlarının makinenin hareketli parçalarının yağlanması dışında sürtünme kayıplarını azaltmak, piston gibi hareketli parçalarda sürtünmeden doğan ısıyı absorbe ederek yüzeylerin soğutulmasını sağlamak, yanma sırasında oluşan asitleri nötürleştirmek ve yüzeylerde tortu birikimini önlemek gibi görevleri de vardır. Makine sisteminde çalışan parça ile sistem arasındaki ara yüzey aynı zamanda sürtünme ve ısı transfer alanıdır. Enerji veriminin artırılması için geniş sıcaklık ölçeğinde sürtünmeyi maksimum seviyede absorbe edecek ve aynı zamanda olabildiğince kullanılan makine sistemi için uygun viskoziteli yağ filminin oluşturulması büyük önem arz etmektedir.

Yağlar elde ediliş şekillerine göre başlıca 3 grupta toplanırlar.

2.1.1 Madeni Yağlar

Motor yağları temelde ham petrolden rafine edilen madeni baz yağlardan oluşmaktadır. Baz yağları motor yağındaki oranı %85 civarında olup, geriye kalan kısım motor yağının çeşitli özelliklerini iyileştirmek için eklenen yağ katkılarından oluşmaktadır.

Yer altından çıkarılan ham petrol rafineri tesislerine getirilerek burada hidrokarbon moleküllerinin parçalanmadan çıkabileceği en yüksek sıcaklık olan 380°C'ye kadar ısıtıldıktan sonra damıtma (distillation) kulelerinde bileşenlerine ayrılır. Damıtma kuleleri üst üste dizilmiş tepsiler ve bunların üzerinde bulunan kaynama şapkalarından oluşmaktadır. Atmosferik basınçtaki birinci damıtma kulesine aşağı seviyeden gönderilen ham petrol içerisindeki hafif hidrokarbon bileşikleri buharlaşarak üst seviyelere doğru geçerken soğurlar.

Kaynama fincanları arasından geçerek yükselen hidrokarbon buharındaki bileşikler uygun sıcaklıktaki tepsilerde yoğunlaşarak birikirler. Gaz olarak kalan veya tepsilerde biriken bu bileşikler ayrı ayrı alınarak özelliklerine göre farklı yakıt ve petrol ürünleri olarak kullanılırlar. 380°C sıcaklıkta buharlaşmayan hidrokarbonlar ise sıvı halde damıtma kulesinin altında birikerek birinci bakiye olarak ayrılırlar. Parçalanmaması için (cracking) daha yüksek sıcaklığa çıkartılamayan bu hidrokarbonlar buradan alınarak vakum distilasyon kulesine gönderilir ve burada düşük basınç vasıtasıyla buharlaştırılırlar. Bu şekilde yağlama yağları için gerekli olan madeni ham yağlar, bazı petrokimyasallar ve ağır yakıt olarak fuel oil ayrılmış olur. Vakum altında da buharlaştırılamayan kısım ise ikinci bakiye olarak ayrılır ve bitüm ve asfalt üretiminde kullanılır.

Ham petrol temelde üç farklı tipteki hidrokarbon moleküllerinden oluşur. Bunlardan parafinik hidrokarbonlar, düz veya dallanmış zincir şeklindeki doymuş hidrokarbon molekülleri olup C_nH_{2n+2} şeklinde formülize edilirler. Aromatik hidrokarbonlar halka şeklinde, çift bağlar içeren doymamış hidrokarbon molekülleri olup C_nH_n şeklinde formülize edilirler. Parafinik ve aromatikler arasındaki ortalama özelliklere sahip olan naftenik hidrokarbonlar ise halka şeklindeki doymuş hidrokarbon molekülleri olup C_nH_{2n} şeklinde formülize edilirler ve siklo parafinler olarak da adlandırılırlar. Vakum distilasyonundan elde edilen yağlar ham haldedir. Baz yağların elde edilmesi için çeşitli proseslerle istenmeyen maddelerden arındırılması ve saflaştırılması gerekir. Bunun için uygulanan çeşitli fiziksel ve kimyasal prosesler bulunmaktadır.

Solvent tasfiyesi işlemi (solvent refining) ham yağ içerisindeki aromatik hidrokarbonların ayrılması için yapılan bir işlemdir. Aromatikler, doymamış hidrokarbonlar olduğundan kolayca okside olarak yağın kalitesini kısa sürede bozarlar, ayrıca yüksek derecede kanserojen olduklarından yağda bulunmaları istenmez. Bu nedenle ham yağlara karıştırılan çeşitli solventlerle aromatikler kolaylıkla eritilerek ham yağdan uzaklaştırılırlar.

Asit tasfiyesi işlemi (acid refining) ile solventle ayrılamayan az miktardaki aromatik ve diğer doymamış hidrokarbon bileşikleri ham yağdan ayrılırlar. Bu yöntemde sülfürik asit gibi kuvvetli ve çözücülüğü yüksek asitler ham yağa katılır ve doymamış hidrokarbonlarla tepkimeye girerek onları tortu şeklinde çökeltirler. Yağ içerisinde kalan bir miktar asit ise nötralizasyon yöntemiyle temizlenerek işlem tamamlanmış olur.

Yağların, düşük sıcaklıklara inildikçe kristalize olup akışkanlığını kaybetmesine neden olan vaks (mum) genelde naftenik yağlarda bulunmamasına rağmen parafinik ham yağlarda çokça

bulunmaktadır. Vaksın yağdan ayrılması (dewaxing) için genellikle ham yağa çeşitli solventler katılarak veya yağ soğutulurken vaks kristalize hale getirilir ve süzülerek yağdan ayrılır.

Son olarak yağ içerisinde kalan bazı reaktif bileşiklerin ve yağa siyah bir renk veren az miktardaki bitüm ve zift artıklarının temizlenmesi için yağ saf veya aktive edilmiş kil ile muamele edilir (clay treating). En sonunda yağ, filtrelerden geçirilip süzülerek istenen özelliklere sahip duru ve berrak bir şekilde madeni (mineral) baz yağ elde edilmiş olur.

Madeni baz yağlar geleneksel olarak yukarıda anlatılan yöntemlerle elde edilmektedir. Ancak gelişen teknoloji, verimliliğin artırılması ve çevresel zorlamalar sonucu ortaya çıkan yeni yöntemler de mineral baz yağların üretiminde kullanılmakta ve yine benzer yöntemlerle mineral baz yağlardan yarı sentetik baz yağlar üretilmektedir. Bu yöntemler genel anlamda hidrojenle muamele (hydrotreating, hydrogenation) ve hidrokraking (hydrocracking) olarak isimlendirilebilir. Solvent tasfiyesi, asit tasfiyesi ve mum ayrılması işlemleri sırasında önemli miktarda ham yağ kaybı ortaya çıkmaktadır. Bu proseslerin artıkları başka alanlarda değerlendirilseler de katma değerlerindeki düşüş kayıp oluşturmaktadır. Son yıllarda ham petrol kaynaklarının kalitesindeki düşüş de mineral baz yağların saflaştırılması için daha fazla işlenmesine ve artık madde oranının artmasına sebep olmakta ve verimliliği düşürmektedir. Bununla birlikte asidik ve aromatik artıkların çevre ve insan sağlığı üzerindeki artan etkileri de şirketleri zorlamaktadır.

Hidrojenle muamele temelde mineral ham yağların belirli bir basınç ve sıcaklık altında hidrojenle kimyasal reaksiyona sokulmalarıdır. Düşük basınç ve sıcaklık altındaki reaksiyonlarda kararsız moleküllerdeki kükürt, oksijen ve azot gibi heterojenlik oluşturan atomlar uzaklaştırılarak kimyasal stabilite sağlanır. Basınç ve sıcaklık belli bir noktaya kadar yükseltirise doymamış aromatik moleküller hidrojenle doyurularak naftenik ve parafinik moleküllere dönüşürler. Ayrıca bazı, katalizör etkisindeki hidrojenle muamele işlemleriyle mum oluşturan büyük parafinik moleküller zararsız veya düşük sıcaklık direncini arttıran yapılara çevrilir. Dolayısıyla hidrojenle muamele yöntemleri madeni baz yağların üretiminde solvent, asit tasfiyesi ve vaks ayrılması işlemleri yerine kullanılabilir. Hidrojenle muamelede sıcaklık daha da arttırıldığında ise yukarıdakilere ek olarak büyük hidrokarbon molekülleri küçük parçalara ayrılarak hidrokraking meydana gelir. Hidrokraking sırasında ayrıca küçük parçacıklar büyük moleküler yapılar oluşturabilir ve bazı naftenik moleküllerin çember yapısı bozulup açılabilir.

Hidrojenle muamele yöntemleriyle her türlü ham madeni yağdan istenen saflıkta ve kimyasal yapıda baz yağlar kolaylıkla ve yüksek verimle üretilebileceğinden geleneksel yöntemlere göre avantajlı ve önü açıktır. Tamamen veya büyük çoğunlukla hidrojenle muamele yöntemleriyle saflaştırılıp özellikleri idealize edilerek madeni ham yağlardan üretilen yağlayıcılar günümüzde yarı sentetik yağlar olarak isimlendirilmektedirler (Brock, 2002).

2.1.2 Sentetik Yağlar

Sentetik baz yağlar aşırı sıcaklık farklılıkları gibi zorlu çalışma şartlarına dayanmak ve daha uzun kullanım ömrü sağlamak amacıyla geliştirilmiştir. Bunlar içerisinde çok çeşitli hidrokarbonlar, oksijen, azot ve kükürtlü bileşikler bulundurması sebebiyle saflaştırılıp rafine edilmesi gereken mineral baz yağlardan farklı olarak belirli birkaç bileşimin (daha çok petrol tabanlı) reaksiyonuyla, kullanılacağı koşullara göre özel olarak üretilmektedir. Sentetik yağların endüstride kullanılmaya başlaması 1930 'lu yıllara rastlamaktadır. İkinci Dünya Savaşı ve sonrasında gelişen havacılık ve silah sanayinin ihtiyaçları ve madeni baz yağların yetersiz kalması sentetik baz yağların gelişimine önemli ölçüde katkı sağlamıştır. Ancak madeni yağlara nazaran oldukça yüksek olan maliyetleri sentetik baz yağların otomotiv sektöründe kullanımını kısıtlamıştır. Günümüzde ise artan performans ihtiyaçları, gelişen çevresel duyarlılık ve gelişen üretim teknolojisi sayesinde düşen maliyetleri, sentetik yağların otomobillerde kullanımını yaygınlaştırmaktadır.

Sentetik yağlar farklı kaynaklardan üretilmektedir. Temel sentetik baz yağ sınıfları sentetik hidrokarbonlar (polialfaolefinler), sentetik esterler ve polialkilen glikollerdir. Ancak bunların hepsi otomotiv endüstrisinde kullanılmamaktadır. İçten yanmalı motorlarda kullanılan sentetik yağlayıcılarda büyük çoğunlukla sentetik hidrokarbonlardan olan polialfaolefinler (PAO) ve sentetik esterlerden dikarboksilik asit esterler ile bunların bileşimleri kullanılmaktadır. Bugün bilinmektedir ki bunlar ve diğer bazı sentetik yağlayıcılar, önemli bir petrokimyasal olmasının yanı sıra basit bir molekül olan etilenden (C_2H_4) başlanılarak sentezlenebilmektedirler.

Polialfaolefinler isimlerini temel yapıtaşları olan 6-12 karbon atomlu moleküller olan alfa-olefinlerden alırlar. PAO'ler çok düşük akma noktaları, yüksek viskozite indeksleri ($VI > 135$) ve düşük uçuculuk özellikleriyle mineral yağlara göre önemli üstünlüklere sahiptirler. Katıklar olmadan mineral yağlara nazaran düşük oksidasyon performansı göstermelerinin sebebi mineral yağlardaki doğal antioksidan bileşiklerdir. Buna rağmen PAO'ler antioksidan katıklarla çok iyi uyum sağlamak ve yüksek seviyede aşınma ve aşırı basınç dayanımları

göstermektedirler. Bunların yanında polialfaolefinler suyun oluşturacağı etkilere karşı üstün bir dayanım sağlamaktadır. Suyu tamamen iterek yağ içinde barındırmaz, emülsiyon oluşturmazlar. Ayrıca düşük polaritelerini arttırmak için PAO'ler az miktarda dikarboksilik asit esterler veya solvent tasfiyeli mineral baz yağ katkısıyla kullanılabilirler.

Karboksilik asit esterler içerdikleri karboksilik grubun kuvvetli çift kutupluluğu nedeniyle sahip olduğu düşük uçuculuk ve yüksek parlama noktası değerlerinin yanında yüksek ısıl stabilite (COO bağları termal olarak C-C bağlarından daha stabildir) ve çözünürlük özelliklerine sahiptir. Ester baz yağları kutuplu yapıları sayesinde metal yüzeylere kolaylıkla yapışarak üstün sınır yağlama özelliği gösterirler. Ancak kurşun ve bakır içeren alaşımlara karşı reaktif (olumsuz) etki göstermektedirler. Yapılarında ikişer tane karboksil grubu bulunan ester moleküllerinden oluşan dikarboksilik asit esterler mineral yağlara göre daha yüksek viskozite indeksi (VI) değerlerine sahiptirler ve düşük sıcaklıklardan daha az etkilenirler. Çoğunlukla aşırı basınç katılarıyla desteklenmiş dikarboksilik asit esterler üstün viskozite-sıcaklık karakterleriyle otomotiv motor yağlarında kullanılmakta ve özellikle dizel motorlara önemli ölçüde uyum sağlamaktadır.

Yukarıda anlatılanlardan başka az miktarda, farklı uygulamalar için geliştirilen sentetik baz yağlar bulunmaktadır. Bunlar ve bunların farklı karışımları sentetik hidrokarbon ve esterlerle birlikte veya yalnız olarak çeşitli alanlarda kullanılabilmektedir (Mang, 2001).

2.1.3 Yarı Sentetik Yağlar

Madeni yağlar içerisine sentetik katkı maddeleri katılmasıyla elde edilen yağlardır. Hem fiyatları, hem de sundukları performans açısından madeni yağlar ile sentetik esaslı yağlar arasındadır. Genellikle %70-80 madeni yağa %20-30 sentetik yağ karıştırılmak suretiyle elde edilirler.

2.2 Yağların Eskimesi

Motor yağlarındaki eskime iki kategoride incelenebilir.

- Oksidasyon sonucu yağda oluşan fiziksel ve kimyasal değişikliklerin sebep olduğu eskime,
- Toz, kir, yakıt, su, metalik parça ve diğer metal partiküllerin yağlama yağına karışmasıyla oluşan dış etkenlere bağlı eskime.

2.2.1 Oksidasyon Sonucu Eskime

Çok uzun süreli makine çalıştırmalarında yağda bazı istenmeyen değişiklikler olur. Bunların en önemlisi oksidasyondur. Oksidasyon, yağın hizmet ömrünü azaltan en önemli faktör olup birbirini takip eden zincirleme bir reaksiyon ihtiva eder. Yüksek sıcaklıklarda yağ hidrokarbon zincirinden hidrojen atomlarının ayrılmasıyla organik peroksit formu oluşur. Organik peroksitin mevcut oksijen ile reaksiyona girmesi ile serbest durumda diğer peroksit formları meydana gelir. Oksidasyon, kimyasal anlamıyla peroksit veya hidroperoksit oluşumudur. 150-200°C gibi sıcaklıklarda sıvı fazında hidroperoksit ve peroksit formlar, alkol, keton gibi diğer asidik bileşenleri oluşturur. Daha sonraki süreçte bu organik bileşenler daha fazla oksidasyonla kendi aralarında reaksiyona girerek yüksek moleküler ağırlıktaki lak ve çamur gibi polimer oluşumlara sebep olurlar. Sıvı fazında mevcut bu hidrokarbonların oksidasyon sürecinde önemli bir etkisi vardır. Böyle bir durum yağın temasta olduğu bakır, çelik, demir gibi metallerin yüksek ölçüde katalitik tepkimeye girmesine neden olur ve metal yüzeylerde asit ve oksit filmi oluşumu başlar. Bu oksidasyonun başlangıcıdır.

Oksidasyonun ilerleyen sürecinde zincirleme reaksiyonlar sonucu mevcut polimer oluşumların ve oksit yapıların daha fazla reaksiyona girmeleri neticesinde daha yüksek moleküler ağırlığa ve partiküler boyuta ulaşan yağda çözünemez formlar meydana gelir. Sıcaklığın yağlama yağının kimyasal karakteri üzerinde önemli bir etkisi vardır. Yağlama yağı, makine parça ve kısımlarına ait yüzeylerde oluşan yüksek sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenir. Bu durum yağlama yağının bozulmasında önemli bir rol oynar. Yüksek sıcaklık, yağın kalınlaşmasında kritik bir faktördür ve organik tortuların oluşmasına neden olur.

Bu oluşumlar arasında en dikkat çekici olanı çamur ve lak birikimidir. Yağlama yağı oksitlenme sonucu çamur oluşturmaktadır. Yağlama yağının yapısı hidrojen ve karbonlu hidrojenlerden meydana gelmesinden ötürü karbonlu hidrojenlerin hava içinde savrulmasıyla havanın hidrojeni ile yağ arasında meydana gelen kimyasal tepkime sonucu oksitlenmiş karbonlu hidrojenler oluşur. Oksitlenmiş karbonlu hidrojenler, karterde görülen çamur tortu tabakasını oluştururlar. Bu oluşumu tetikleyerek hızlandıran en önemli unsur, silindir gömleği ile piston arasında sızdırmazlığı sağlayan piston segmanlarının aşınması sonucu kartere egzost gazı kaçmasıdır. Bu esnada yanmamış yakıt ile bir miktar kurum da kartere iner. Böyle bir kaçak, karterde yağlama yağı ile birleşerek çamurlaşma hızlanır. Kısacası; hızlı çamurlaşma silindirde yanmanın iyi olmadığı veya eksik yanma meydana geldiği zaman görülür. Ayrıca çamur oluşumuyla birlikte yağ kanalları tıkanır ve ısı transfer yüzeyleri düşer.

Lak, polimerize olmuş maddelerden meydana gelir ve ince film şartlarında sıcak yüzeylerde

bulunan yağın oksitlenmesi sonucu oluşur. Bu oluşumun asıl nedeni ‘blow-by’ olarak bilinen ve pistonun genişleme stroğunda yanmış olan gazların silindir iç cidarına ve bu vesileyle iç cidar yüzeyinde mevcut yağ tabakasına yapışarak yağı kirletmesidir. Laklar, motorların piston eteklerine yerleşen, kısmen renkli, %10-20 arası oksijen ihtiva eden, parçaları birbirine yapıştırarak hareketini önleyen ve plastik ürünlere benzeyen oksiasitlerdir. Lakın diğer adı verniktir.

Yağ oksidasyonu yağın içindeki antioksidan özellikli katkı maddelerinin de azalmasına sebep olur. Yağlama yağı, yakıtın yanması sonucu oluşan asidik bileşenler ile kirlenmeye başlayabilir. Eğer herhangi bir müdahalede bulunulmaz ve asidik bileşenlerin artmasına izin verilirse bir süre sonra bu bileşenler metallerin iç yüzeylerini etkilerler ve hızlı bir şekilde korozif kaplamanın bu yüzeylerde oluşmasına yol açarlar. Alkalın temelli katkı maddeleri asit oluşumunu nötralize ederler ve böylece oluşan korozif oluşum minimize edilebilir. Çözünemez oksidasyon ürünlerinin yağlama yağında konsantrasyonu arttıkça daha fazla zararlı yağ bileşenleri kaybolarak viskozitede artma gözlenir.

2.2.1.1 Yağlama Yağlarının Oksidasyon Mekanizması

Petrol hidrokarbonlarının oksidasyonu, alkil ve peroksi radikalleri ile üç safhada radikal zincir mekanizmasına göre ilerler.

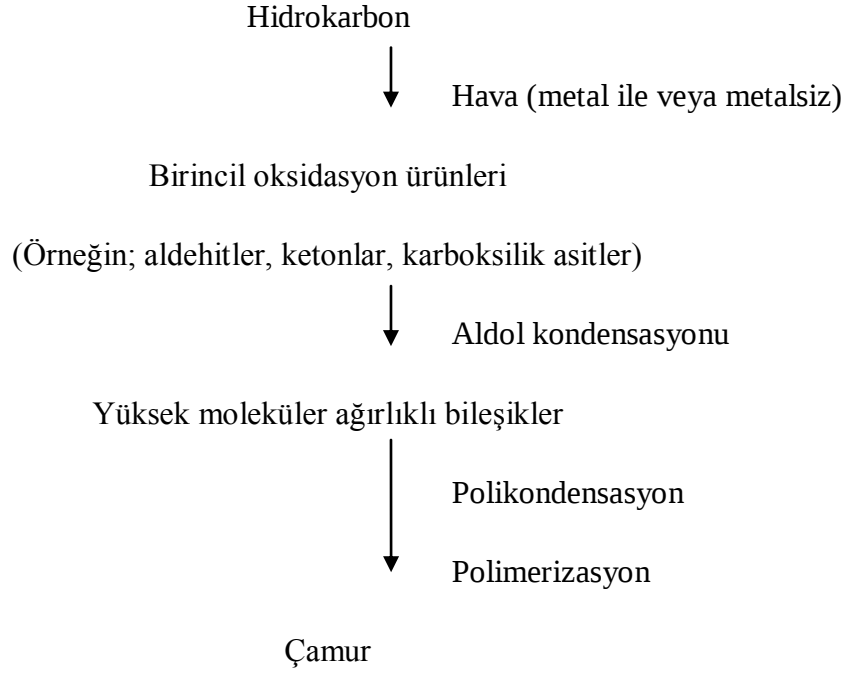
- Başlama



Başlangıç adımı, alkil ve hidroperoksi içermeyen radikaller oluşması için moleküler oksijen vasıtası ile hidrokarbon protonunun yavaşça ayrılması sonucu başlar. Bu proses “oto-oksidasyon” olarak ta adlandırılır ve süre, yüksek sıcaklık ve geçiş metal katalizi (örneğin demir, nikel, bakır gibi) tarafından desteklenir.

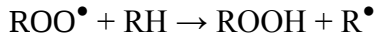
- Yayılma

Yayılma, daha fazla oksijenin alkil peroksi radikali oluşturmak için alkil içermeyen radikal ile hızlı reaksiyonu vasıtasıyla başlar; aynı zamanda hidroperoksit ve başka bir alkil radikal oluşturmak için hidrokarbon ayırma kabiliyeti de vardır.



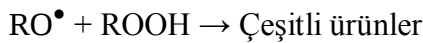
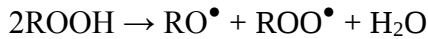
Şekil 2.1 Mineral yağların bozunması (Rudnick, 2003).

Sonra alkil radikali daha fazla oksijen ile reaksiyona girerek zinciri yeni baştan başlatabilir.



- Peroksit Ayrışması

Alkil peroksitler oldukça reaktiftir ve özellikle yüksek sıcaklıklarda ek radikal türler oluşturmak için ayrışabilirler. Bunlar, daha fazla ayrışmaya devam edebilir ve zincir yayılma reaksiyonlarına uğrayabilirler; buda tüm oksidasyon prosesini hızlandırır. Alkil peroksitler ve alkil peroksi radikalleri, alkoller, aldehitler, ketonlar ve karboksilik asitler gibi nötral oksidasyon ürünlerine de ayrışabilirler. Hidroperoksitin nötral oksidasyon ürünlerine ayrışması ek serbest radikaller oluşmayacağından zincir sonlandırma adımı olarak görülebilir.

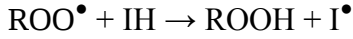


Motor yüzeyi veya yağlayıcı + ROOH $\rightarrow$ Serbest radikaller / Alkoller / Aktif olmayan ürünler

- Sonlandırma (Kendi Kendini Sonlandırma ve Zincir Kırma)

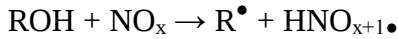
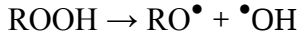
Sonlandırma safhasında, radikaller ya kendi kendini sonlandırırlar yada oksidasyona

önleyiciler ile reaksiyona girerek sonlandırılırlar.



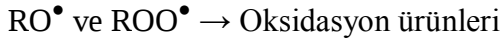
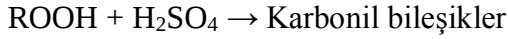
Alternatif oksidasyon geçiş yolları aşağıda listelenmiştir.

- Radikal Oluşumu



Azot oksitler alkoller (bir oksidasyon ürünü) ile reaksiyona girerek alkil içermeyen radikaller meydana getirebilirler. Bu radikaller NO_x ve oksijen ile reaksiyona girerek nitrat ve nitrat ester oksidasyon ürünleri oluştururlar.

- Ayrışma ve Yeniden Düzenleme



Alkil hidroperoksitler üzerinde sülfür dioksit ve H_2SO_4 (SO_3 + su) etkisi de alkoller ve karbonil bileşikler gibi nötral oksidasyon ürünlerine öncülük eder. Aldehitler ve ketonlar daha ileri reaksiyona girerek polimerleri oluştururlar. Karboksilik asitler, segmanlar, supap mekanizması ve yataklar gibi metalik donanımına saldırarak geniş aşınmaya sebep olur. Bundan başka, oksidasyon hızını yükselten metal karboksilatlar oluştururlar. Aşınma metalleri de oksidasyon hızını yükseltebilirler.

2.2.2 Dış Etkenlere Bağlı Kirlenme

Toz, kir, yakıt, su, metalik parça ve diğer metal partiküllerin yağlama yağına karışmasıyla oluşan dış etkenlere bağlı eskime de yağlama yağı eskimesinde dikkate alınması gereken bir diğer unsurdur. Kullanılmış yağlama yağı, bu şekilde kirlenme neticesinde içerisinde asılı olarak belli miktar ve oranlarda bölünmüş katı partiküler oluşumlar ihtiva eder. Bu partiküler birikim çamur ve lak oluşumunu tetiklediği gibi kimyasal reaksiyonlar neticesinde asidik

oluşumlara da sebep olur. Bu da dolaylı olarak oksidasyonu arttıran bir durumdur. Makine için zararlı bu partiküllerin girişi genellikle hava filtresi ve yakıt filtresinden olur. Bu partiküllerin yağlama yağına karışıp makineye zarar verme süreci yanma odasında başlar. Bu durum devamlı yağlanan silindir gömleği, piston kafası ve segmanlarını olumsuz yönde etkileyecek bir yağ filmi oluşumunu da beraberinde getirir. Metal yüzey üzerinde sürtünmeyi arttıran bu durum dolaylı olarak yağ içinde metalik asit formlarını da arttırır.

2.3 Yağlama Rejimleri

Otomobil motorlarının daha yüksek güçlü ve aynı zamanda daha az yer kaplaması için devam eden eğilim, parça tasarımcılarına dikkate değer bir yük getirmektedir. Gelişmiş özellik elde etmek için, daha duyarlı tasarım öngörülerine gereksinim vardır. Bu, motorun ana sürtünen parçaları olan yataklar, supap mekanizması ve piston tertibatı için kesinlikle doğrudur.

İçten yanmalı motorun, belirli tribolojik parçalarında daha iyi bir tasarım elde etmek için, fiziksel ve kimyasal mekanizmaların sorumlu olduğu yükleme kabiliyeti ve hata mekanizmalarının anlaşılması gereklidir. Dağılım, yağlama rejimleri üzerinde yoğunlaşmakta, bu rejimler genelleştirilmiş bir şekilde ifade edilerek, daha sonra otomobil motoruyla ilişkilendirilmektedir.

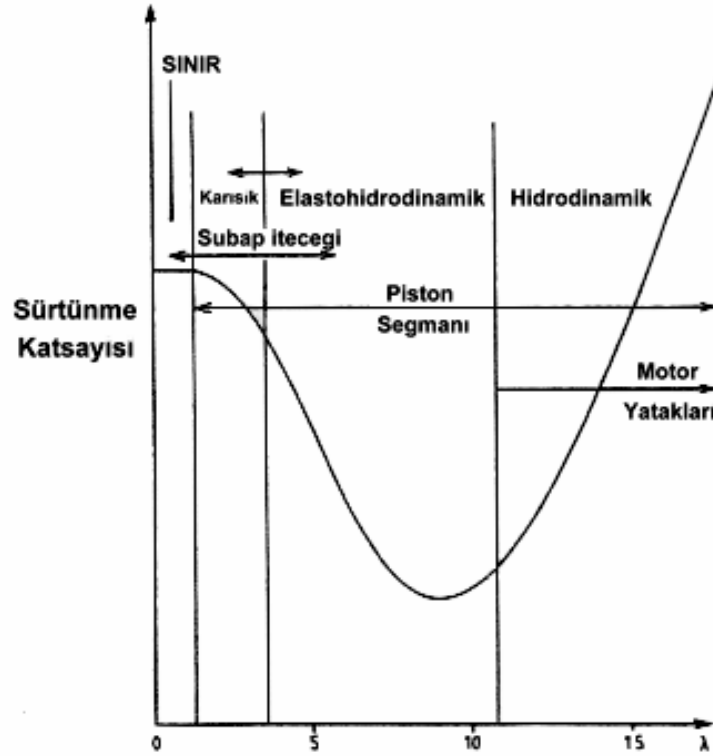
Yağlayıcının fiziksel ve kimyasal özellikleri ve katkı malzemelerinin önemi değişik yağlama şartlarında farklı olduğundan, kritik değişimlerin yapılması gerekmektedir. Yataklar, supap mekanizması ve piston tertibatını yağlamak için tek bir yağ kullanılmış, değişik özellikteki yağ ile her birinin performansını optimize etmek istenmiştir. Bu, yağlayıcının önemini, mühendislik tasarım malzemesi olarak vurgular.

Birçok genel mühendislik uygulamasında tribolojik çiftlerin (sürtünen parçaların) karşıt yüzeyleri toplam sürtünmeyi azaltacak ve aşınmayı düşürecek yağlayıcı ile ayrılmıştır. Modern yağlayıcılar, yağ filmi yaratarak bunu kolaylıkla halledebilirler buna rağmen toplam ayrılma yağlamanın ön şartı değildir. Örneğin birçok değişik yağlama tipi yüklü temaslar arasında yer almaktadır. Bu yağlama tipleri (rejimleri) şu şekilde sıralanabilir:

2.3.1 Hidrodinamik Yağlama

Burada yüzeyler yağ filmi tarafından tamamı ile birbirinden ayrılmıştır ve yükü taşımak için filmdeki basınçların oluşumu klasik hidrodinamik hareket ile kazanılmaktadır. Burada yağın dinamik viskozitesi, başlıca yağ karakteristiğidir.

Birbirine göre bağıl olarak hareket eden veya kayan iki yüzey arasında yeterli sıvı filminin ve basıncının olduğu sürtünme sistemidir. Harekete karşı direnç yağlayıcının viskozitesi ile oluşmuştur. Bu şartlar altında sürtünme katsayısı çok düşüktür ($f = 0.001$ ila 0.005) ve aşınma teorik olarak sıfırdır (Taylor, 1998).



Şekil 2.2 Spesifik yağlanmış motor parçaları ile ilişkilendirilmiş, geleneksel yağlama rejimlerini gösteren Stribeck diyagramı (Taylor, 1998).

$$\text{Film Kalınlık Oranı } (\lambda) = \frac{\text{Etkin Film Kalınlığı}}{\text{Yüzey Pürüzlülüğü}} \quad (2.7)$$

2.3.2 Elastohidrodinamik Yağlama

Burada yüzeyler yine teoride ayrıdır, ancak temas daha fazla yoğunlaşmıştır, filmler daha incedir ve diğer fiziksel fenomenler (yüzeylerdeki elastik değişimler ve dinamik viskozitedeki basınç) etkilidir.

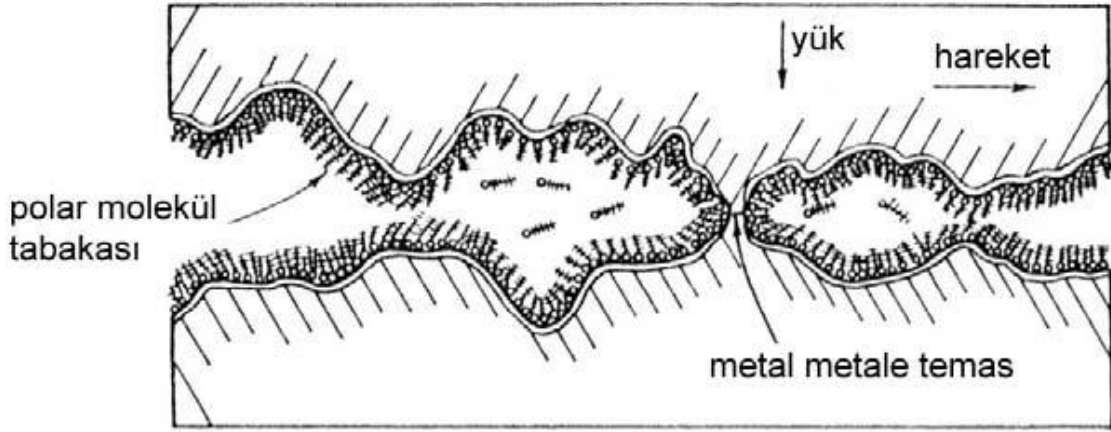
Zayıf geometrinin söz konusu olduğu durumlarda yüzeylerin elastik deformasyonunun etkisi dikkate alınmak zorundadır. Ayrıca, temaslarda yüksek basınçlar bulunmasından dolayı yağlayıcı maddenin viskozitesi üzerine basıncın etkisinin de göz önünde bulundurulması gerektiği unutulmamalıdır.

2.3.3 Sınır Yağlama

Burada fiziksel ve belirli bir kısmı kimyasal performansı tanımlayan yüzeylere yapışmış ince film hareketleri vardır. Yağlayıcının dinamik viskozitesi önemli değildir, ancak katkı malzemesinin anlamlı bir rolü vardır.

Sınır yağlama şartları, motorların ilk hareketinde ve durması esnasında yatak, segman ve silindirlerde görülür. Motorların değişik işletim şartlarında ise bilhassa piston-segman ve silindir yüzeyleri arasında, oldukça ağır yük altında çalışan alt ve üst ölü noktalarda ve yavaş hareket eden supap ve iticilerinde, krank mili yataklarında, yağ pompası dişlilerinde sınır yağlama şartları meydana gelir.

Karışık yağlamada ise yüzeyler arasında pürüz uçları teması söz konusudur. Elastohidrodinamik ve sınır yağlama etkisi görülür.



Şekil 2.3 Sınır yağlama (Mang, vd., 2007).

$$Z = \eta \cdot N / P \quad (2.8)$$

Z = Sommerfeld sayısı,

η = Akışkanın dinamik viskozitesi ($N \cdot s / m^2$),

N = Şaftın hızı veya devir sayısı (kayma hızı) (devir/s),

P = Birim yüzeye etki eden yük (temas eden yüzeylerdeki basınç) (N / m^2).

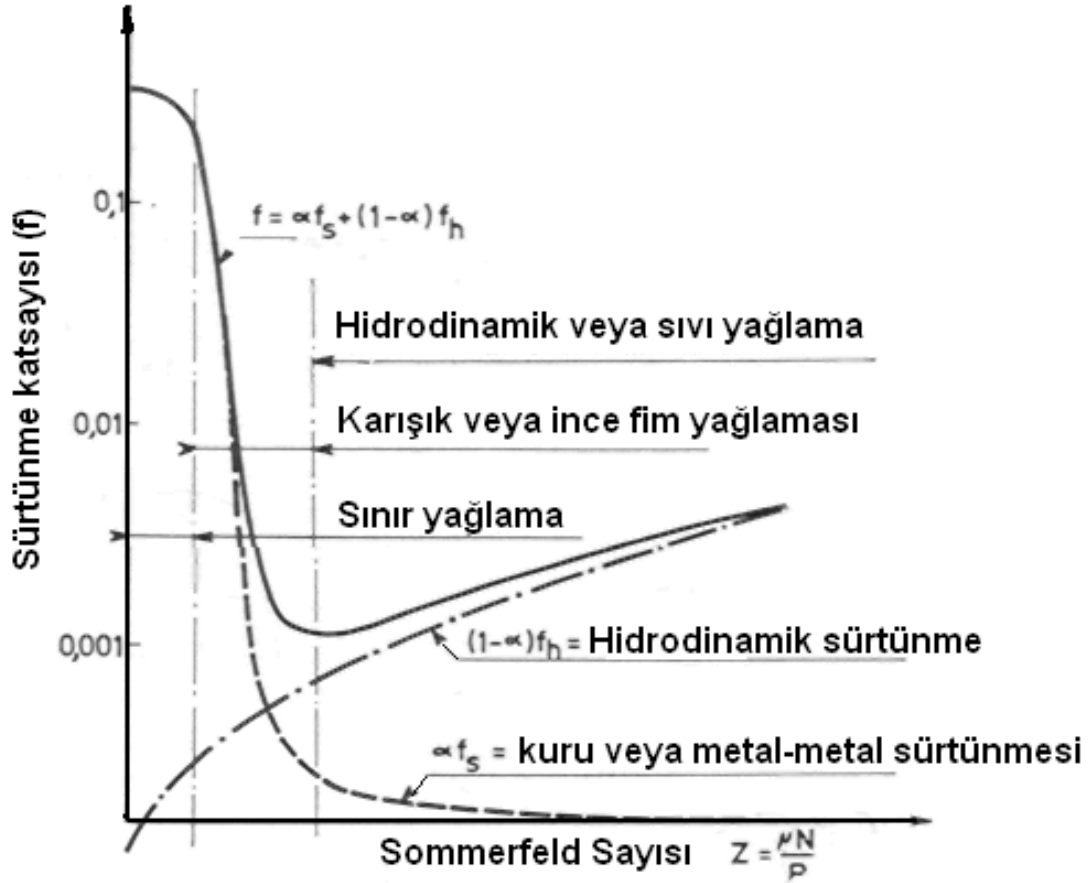
Sürtünme katsayısı f ise şu şekilde ifade edilebilir:

$$f = \alpha \cdot f_s + (1 - \alpha) \cdot f_h \quad (2.9)$$

f_s =Metalden metale kuru sürtünme katsayısı.

f_h =Yağlayıcı moleküllerin iç viskoz sürtünmesinden dolayı oluşan akışkan veya hidrodinamik sürtünme katsayısı.

α = 0 ve 1 değerleri arasında değişen metalden metale temas sabiti.



Şekil 2.4 Stribeck diyagramı (Schilling, 1972).

α , 1'e çok yakın bir değer aldığı takdirde $(1-\alpha)$ ihmal edilebilir, dolayısı ile f , f_s değerine çok yakın olur ve sürtünme sınır sürtünme şeklinde olup, kuru (katı) veya metal sürtünmesine yaklaşır. Yağ filmi bir veya birçok molekül tabakaları arasında yok denecek kadar az olup, pürüz uçları arasındaki metal-metal teması önlenemez.

α , 0'a yaklaşırsa f de f_h sıvı sürtünmesine doğru gider ve yağlayıcı sürtünen yüzeyleri tamamen ayırarak kalın bir yağ filmi oluşturur. Bu durumda sürtünme viskoz veya hidrodinamik sürtünme olarak adlandırılıp, yağlama şartları "sıvı" veya "tam" veya "dengeli" veya "kalın film" yağlanması şeklinde ifade edilebilir.

α , 0 ila 1 arasında ise o zaman “iki yağılama şekli birbirini üstüne binmiştir” denir. Sürtünme karışık veya yarı-hidrokinamik olarak adlandırılıp, yağılama şartları ise "kısmi" veya "dengesiz" veya "yarı sıvı" veya "ince film" yağılanması olarak ifade edilebilir.

3. KARTER YAĞI KATKI MADDELERİ

Motor endüstrisinde karter yağları tüm yağ pazarının yarısını oluşturmaktadır ve bu sebepten dolayı oldukça fazla ilgi çekmektedir. Motor yağının birincil fonksiyonu, hız, sıcaklık ve basınç gibi çok çeşitli koşullarda hareket eden parçaların ömürlerini uzatmaktır. Düşük sıcaklıklarda hareket eden parçaların yağsız kalmaması için yağlayıcının yeterli derecede akması beklenir. Yüksek sıcaklıklarda ise hareket eden parçaları ayırarak aşınmayı minimum seviyede tutması beklenir. Yağlayıcı bunu hareket eden parçalardaki sürtünmeyi azaltarak ve sıcaklığı düşürerek sağlar. Çalışma esnasında motorda biriken kirleticiler ek bir problem meydana getirirler. Kirleticiler; aşınma ürünleri (kırıntıları), ıslak çamur, is partikülleri, asitler veya peroksitler olabilir. Yağlayıcının önemli bir fonksiyonu da bu tip kirleticilerin motora zarar vermesini engellemektir.

Yağlayıcıların, etkin olarak fonksiyon gösterebilmesi için baz yağın yanı sıra kimyasal katkı maddelerine de ihtiyaçları vardır. Uygulamaya bağlı olarak, istenilen performans seviyesine gelmeleri için katkı maddelerinin değişik kombinasyonları kullanılır. En önemli katkı maddeleri aşağıda listelenmiştir:

Deterjanlar

Dispersanlar

Aşınma Önleyiciler

Antioksidanlar

Viskozite İndeks Artırıcılar (Viskozite İyileştiriciler)

Akma Noktası Düşürücüler

Köpük Önleyiciler

Sürtünme Önleyiciler

Aşırı Basınç Katkıları

Pas ve Korozyon Önleyiciler

3.1 Deterjanlar

Deterjanlar, içten yanmalı motorlardaki çeşitli metalik parçaları korumada, yanma prosesi esnasında oluşan asidik bileşikler nötralize ederek önemli bir görev üstlenirler. Benzinli ve dizel motorlar, toplam deterjan t k timinin %75'ine sahiptir. Motor yağlarındaki deterjan uygulaması ağırlık olarak toplam miktarın %6-10'una ulaşabilir. Gemi dizel motorlarında, sülfürik asit gibi inorganik asidik yanma ürünlerini meydana getiren yüksek kükürtlü yakıtın yakılmasından dolayı kullanılan yağlarda bu oran maksimum seviyededir.

Karter yağlarındaki deterjanların kullanılma amaçları aşağıda listelenmiştir.

- İř, oksidasyon ürünleri ve çamur gibi yağda    nmeyen yanma ürünlerini askıda tutma/disperse etme (dağıtma).
- Yanma ürünlerini (inorganik asitleri) nötralize etme.
- Yağ bozulma prosesinin organik asit ürünlerini nötralize etme.
- Pas, korozyon ve re inemsiz türde tortu oluşumunu kontrol altına alma.

Bu spesifik fonksiyonların motor ömrü açısından kritik olmalarının sebebi şöyle açıklanabilir. Kömür ve cilamsız tortular, segmanların serbest hareketlerini sınırlayarak belli bir oranda yanmış gazların kartere veya yağın yanma odasına kaçmasına ve bunun sonucunda yağın yüksek oranda kirlenmesine, motor emisyonlarının yükselmesine ve eğer motor büyük yük altında çalışıyorsa piston sıkışmasına sebebiyet verir.

Yoğun  amur yağ filtrelerini tıkayarak özellikle motorun soğukken çalıştırılmasında motorun yağsız kalmasına ve yıkıcı aşınmaya sebep olabilir. Asidik yakıt yanma ürünleri korozyon yaratabilir.

Deterjanlar, yağın oksidasyonu sırasında oluşan ve tortuya dönüşecek olan hidroksi asitler ile reaksiyona girebilirler. Tortu  nc leri, deterjanın yüklü parçacıklarına y neltilirler ve bu parçacıklar tarafından yakalanırlar. Böylece ileride meydana gelebilecek tortular metal yüzeylerde birikemez ve re inemsiz tortu oluşturamazlar. Deterjan katkıların temizleme aksiyonu kimyasal olarak emilmeye ve metal tuzların oluşumuna bağlıdır.

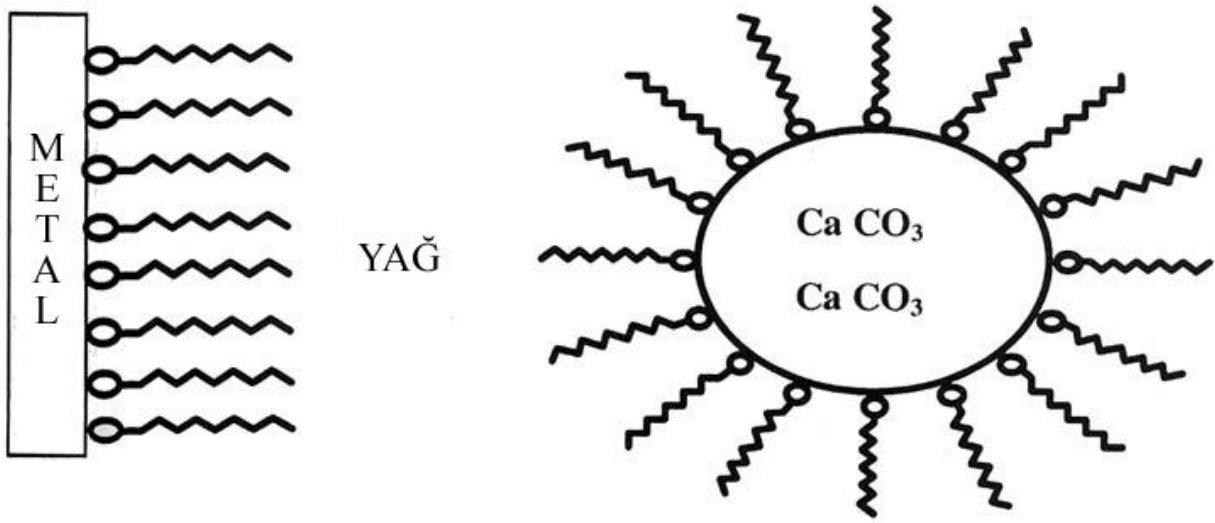
Yukarıda belirtilen gereklilikleri yerine getiren tüm deterjan katkıları, aşağıdaki yapıdan meydana gelirler.

- Polar gövde: hidrofil, metal oksitler veya hidroksitler ile reaksiyona giren asidik gruplar ( rneėin; sülfonat, hidroksil, merkaptan, karboksilik veya karbon amit grupları).
- Hidrokarbon kuyruk: Yağda    nmeyi sağlayan oleofilik alifatik, siklo alifatik veya alkil aromatik hidrokarbon radikalleri.
- Bir veya birçok metal iyonları.

Deterjan yapısının idealleştirilmiş sunumu Şekil 3.1 de gösterilmiştir.

Geçmişte deterjanlarda birçok metal kullanılmış olmasına rağmen şimdilerde sadece üç metal katyonu genel olarak kullanılmaktadır; kalsiyum, magnezyum ve sodyum. Baryum gibi ağır metaller artık kullanılmamaktadır.

Kimyasal olarak deterjanlar metal oranı, sabun içeriği, sülfat külü yüzdesi, ileri bazlık derecesi ve toplam baz sayısı (TBS) ile tanımlanırlar. Metal oranı, toplam metal eşdeğerine eşdeğer sülfonat asit miktarı ile belirtilir.



Şekil 3.1 Nötral ve ileri baz deterjanların idealleştirilmiş sunumları (Rudnick, 2003).

Sabun içeriği, nötral tuzun miktarını belirterek deterjanın temizleme kabiliyetini veya temizleme gücünü gösterir. Sülfat külü yüzdesi, deterjanın sülfürik asitle muamelesinden ve tam yanmasından sonra elde edilen küldür. İleri baz derecesi (dönüşüm), eşdeğer metal bazın eşdeğer asit alt katmana olan oranı olarak tanımlanır ve genellikle dönüşüm olarak ifade edilir. Dönüşüm, organik maddenin, inorganik madde miktarını rölatif olarak gösterir ve eşdeğer asidin 100 katının eşdeğer baz sayısı olarak ifade edilir. Deterjanların ileri bazlı kısmı, asit ikincil ürünlerini nötrale etmeye ihtiyaç duyar. Toplam baz sayısı (TBS) asit nötrleştirme kabiliyetini gösterir ve katkının mg KOH/g'ı olarak ifade edilir. Potansiyometrik metot kullanılarak ölçülür (örneğin, ASTM D2897).

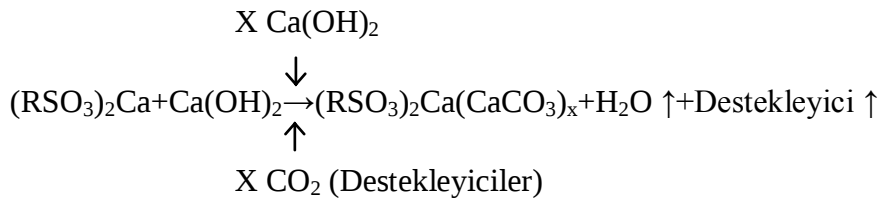
Bütün modern deterjanların alkalın rezervleri oldukça değişebilir. Nötral deterjanlar, asitlerin bazlıkları ile ilgili olarak metallerin stokiyometrik miktarlarını içerirler. Bazik (veya ileri bazik) deterjanlar, belirgin bir şekilde metal oksitler, hidroksitler, karbonatlar, vs gibi

bileşiklerin fazlalıklarını koloidal olarak dağılmış formda içerirler. Deterjanların yapısı, metal sabun moleküllerinin yağ içinde uzamış polar olmayan sonları ile kapsanmış amorf karbonat molekülü ters misel (yükü parçacık) gibi göz önüne getirilebilir (Şekil 3.1).

Pratik olarak, aslında tüm ticari deterjanlar bir ölçüde ileri derecede baziktir. Örneğin, ticari “nötral” sülfonatlar 30 veya daha az toplam baz sayısına sahiptirler. “Temel” deterjanlar ise 200-500 arasında toplam baz sayısına sahiptirler.

Bazı deterjanlar, fonksiyonel gruplarının doğasına bağlı olarak oksidasyon inhibitörleri gibi davranabilirler. Çoğu modern motor yağı optimum performans sergilemeleri için seçilen birkaç deterjan tiplerinin kombinasyonlarını barındırırlar.

Kalsiyum deterjanlarının hazırlanması aşağıdaki gibi temsil edilebilir:



3.1.1 Sülfonatlar

Uzun zincirli alkylarsülfonik asitlerin tuzları geniş bir biçimde deterjan olarak kullanılmaktadır. Temel kalsiyum sülfonatlar toplam deterjan pazarının %65 ini oluşturmaktadır.

Sülfonik asitlere olan talep hızlı bir şekilde yükseldikçe, genel yapısı $(\text{RSO}_3)_v\text{Me}_w(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_y$ olan sentetik ürünlerde, petrol rafinerisinden elde edilen doğal sülfonatlar olarak bilinen sülfatlanmış alkil aromatikler gibi kullanılmaktadır.

Sentetik ürünler, örneğin dodesil benzen üretiminden dialkilleme ve polialkilleme ürünleri gibi uygun alkil aromatiklerin sülfatlanmalarından üretilmektedir ve bunların alkil radikalleri en az 20 karbon atomu barındırmalıdır. Diğer başlangıç maddeleri ortalama molekül kütlesi 1000 civarında olan alfa-olefin polimerleridir.

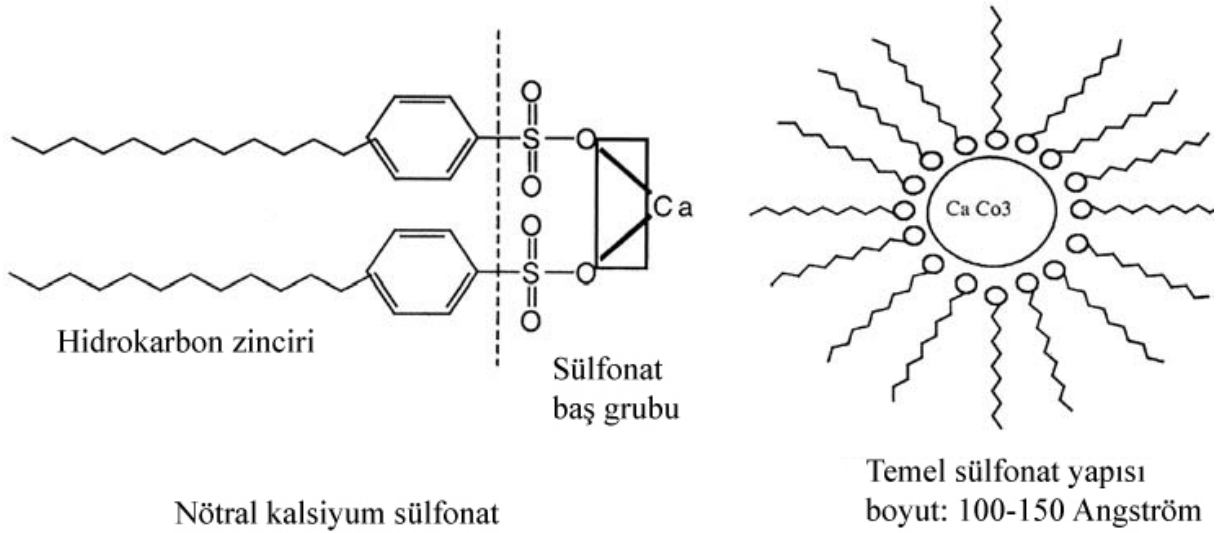
Nötral sülfonatlar (şematik olarak Şekil 3.2 de gösterilmiştir) metal iyonunun stokiometrik miktarını ve asidi barındırırlar. Na, Ca ve Mg'ye ek olarak kalay, krom, çinko, nikel ve alüminyum içeren deterjanları tanımlayan patentler yayımlanmıştır. Bununla birlikte, bu

metallerin önemi alkalın-toprak metallerine göre ikinci derecede kalmaktadır.

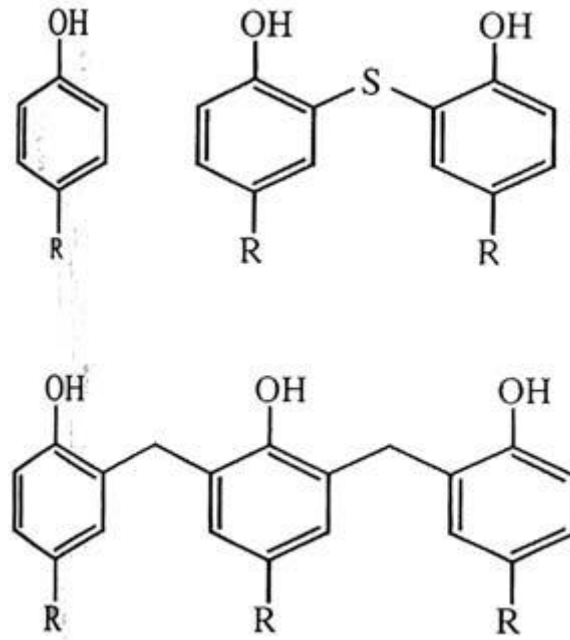
Petrol bazlı yağda çözünebilen nötr metal sülfonatlar metal oksitler veya hidroksitler ile karıştırılıp ısıtıldıktan sonra filtre edilerek temel sülfonatlara dönüştürülebilirler. Bu ürünlerde, metal oksitler ve hidroksitler koloidal olarak dağılmış formda bulunurlar (Şekil 3.2). Bu tip temel sülfonatlar dikkate değer miktarda yükselmiş alkaline rezervine ve böylece daha yüksek nötrleme gücüne sahiptirler.

Karbondiyoksit ile muamelesi, temel sülfonatları aynı alkaline rezervine sahip fakat daha karmaşık olan sülfonat karbonat komplekslerine dönüştürür. Daha yüksek nötrleme gücüne sahip katkıları üretme çabaları, ileri derecede bazı sülfonatların geliştirilmesine öncülük etmiştir. Yüksek nötrleme gücünün yanı sıra bu katkıları, bünyesinde olan polar inorganik bazların büyük miktarından dolayı yüksek dağıtma (dispersan) kapasitesine sahiptir.

Örneğin, ileri derecede bazı sülfonatlar; fenoller, fosforik asit türevleri, vb katalizör gibi davranan maddelerin varlığında metal oksitler ile yağda çözünebilen sülfonatin ısıtılması ile üretilirler.



Şekil 3.2 Doğal ve temel sülfonat yapıları (Rudnick, 2003).



Şekil 3.3 Fenatlar ve sülfürlenmiş fenatların yapıları (Rudnick, 2003).

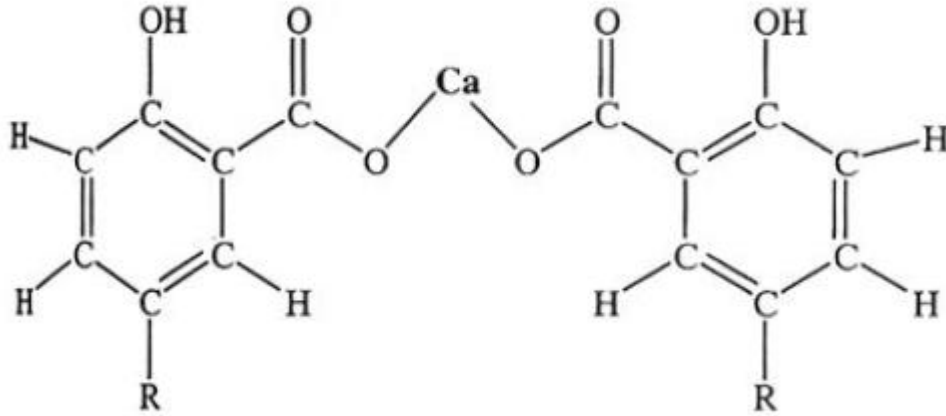
3.1.2 Fenatlar, Sülfürlenmiş Fenatlar ve Salisilatlar

Temel fenatlar deterjan pazarının %31'ini oluşturmaktadır. Fenatların ve sülfürlenmiş fenatların şematik yapıları Şekil 3.3'te gösterilmiştir.

Fenat deterjanları kalsiyum ve magnezyum tuzları olarak bulunmaktadır. Alkil fenollerin ve alkil fenol sülfidlerin metal tuzları, $(R)(OH)C_6H_3-S_x-C_6H_3(OH)(R)$, $x = 1$ veya 2 ve $R \sim 12$ karbon, yükseltilmiş sıcaklıklarda alkil fenollü Mg etilat gibi alkolatların reaksiyonu ile veya fenol veya fenol sülfidlerin aşırı miktardaki metal oksit veya hidroksit (özellikle Ca'nın) sülfidlerin nötral fenatlarda aşırı miktardaki metal oksitler veya hidroksitler ile yaptığı reaksiyonla hazırlanabilir. Nötralizasyon güçlerinin yanı sıra, fenatlar iyi dispersan özelliğine de sahiptir. İleri derecede bazik fenatlar, gemi dizeli silindir yağlarında yağın bir bileşeni olarak sıklıkla kullanılırlar.

Çoğu ticari yağ uygulamalarında, sülfonat ve fenat deterjanlar ve sıklıkla değişik metaller ile optimum deterjan davranışı ve nötrleme gücü elde etmek için birbirleri ile kombinasyonlar yapılarak kullanılır. Daha iyi nötrleme gücünün yanı sıra, temel fenatların kullanımını teşvik eden ana neden, normal fenatlara kıyasla düşük üretim maliyetidir.

Salisilatlar karter yağlamasında genel olarak daha az kullanılırlar. Salisilat deterjanların tipik yapısı Şekil 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.4 Kalsiyum salisilat yapısı (Rudnick, 2003).

Deterjan özelliklerinin yanı sıra, metal alkil salisilatlar oksidasyon önleyici ve anti korozyon özelliklerine sahiptir. Mineral yağlardaki çözünürlükleri, esterlerde olduğu gibi alkol radikallerin zincir uzunluklarını veya genel olarak aromatik halkanın alkilasyonu ile geliştirilebilir. Toprak alkali salisilatları, misel formunda stabilize bir şekilde, toprak alkali karbonatlarının birleşimi ile genellikle ileri derecede bazıktır.

3.1.3 Diğer Deterjanlar: Fosfatlar, Tiofosfatlar, Fosfonatlar ve Tiofosfonatlar

Oksidasyon önleyici olarak kullanımlarına ek olarak, fosfatlar ve tiofosfatlar farklı varyasyonlarda ve kombinasyonlarda deterjan olarak görev yapmaktadırlar. Tiofosfonatlar, fosfor pentasülfidin poliisobütanlarla reaksiyonu ile elde edilirler. Olefinler, yağ alkolleri ve esterler metal oksit ile hidrolizinden sonra nötralize edilirler.

3.2 Dispersanlar

Dispersanlar tipik olarak motor yağı formülasyonunda en fazla ele alınan katkı maddesidir. Yağda çözünebilir hidrokarbon kuyruklu polar gövde grubuna sahip olduklarından deterjanlara benzerler. Deterjanlar, asidik yan ürünleri nötralize etmekte ve motor yüzeylerini temizlemekte kullanılırken yanma sonucu açığa çıkan ve yağda çözünmeyen yan ürünleri dağıtmada ve yaymada etkinlikleri sınırlıdır. Dispersanların başlıca fonksiyonu bu tip kirleticilerin etkilerini minimize etmektir. Motor yağları ile ilişkili en bariz kirleticiler kara çamur ve is partikülleridir. Çamurlar, kalın yağ benzeri yumuşak tortulardan daha sert tortulara kadar çeşitlilik gösterir. İs, tipik olarak dizel motorlarında bulunur ve genelde karbon

partiküllerinden oluşur. Dispersanlar, motorda bulunan bu tip kirleticileri dağıtarak yağın rahat ve serbest olarak akmasını sağlarlar. Dispersanların dağıtma kabiliyetleri, motorun temiz olmasına yardımcı olmak ve bazı durumlarda da piston temizliğini korumaktır.

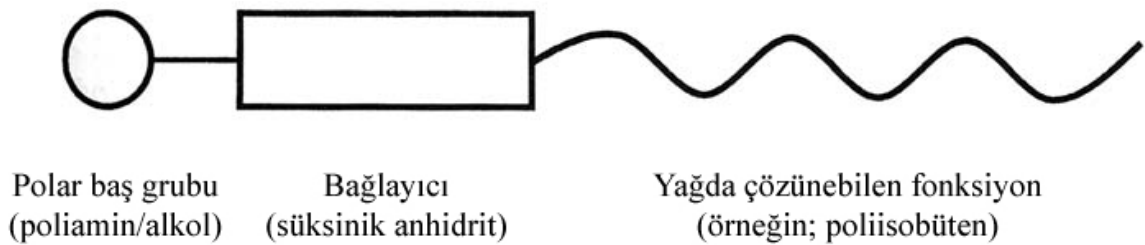
Yıllar boyunca, dispersanlar motoru temiz tutmada önemli bir rol oynamış ve yağ formülasyonunda önemli bir yer teşkil etmeye devam etmektedir. Modern yüksek kaliteli yağ formülasyonlarında, dispersanlar ağırlık olarak %3-6 oranında yer almaktadır. Tipik olarak bu oran yağdaki toplam katkı maddelerinin %50'sini teşkil etmektedir.

3.2.1 Dispersan Yapısı

Dispersanlar yağda çözünebilen kısım ve polar gövdeden oluşurlar. Polar grup yağda çözünebilen gruba kanca gibi bağlanmıştır. Şekil 3.5'deki şematik figür, polyisobütenil süksinik anhidritin (PIBSA) poliamin veya poliol ile reaksiyonunu esas alan dispersan yapısının basit bir temsili göstermektedir. Yağ katkı paketlerinde dispersanların çok farklı tipleri kullanılmaktadır. Bunlar, yıllar boyunca OEM ve test organizasyonları tarafından her geçen gün daha fazla talep gördükleri için büyük değişimlere uğramışlardır. Aşağıdaki liste, eksiksiz olmamakla beraber, günümüzde en çok kullanılan dispersan kimyasallarını göstermektedir.

- Poliisobütenil süksinimit.
- Poliisobütenil süksinat ester.
- Mannich dispersanlar.
- Dispersan viskozite artırıcılar [örneğin; dispersan olefin kopolimer (dOCP), dispersan polimetakrilat (dPMA)].

Günümüzde en çok görülen dispersan grubu poliisobütenil süksinimit, 1980'lerde benzinli motorlarda görülen (siyah) çamur problemini gidermek için tercih edilen dispersanlardır.



Şekil 3.5 Dispersan molekülünün şematik görünümü (Rudnick, 2003).

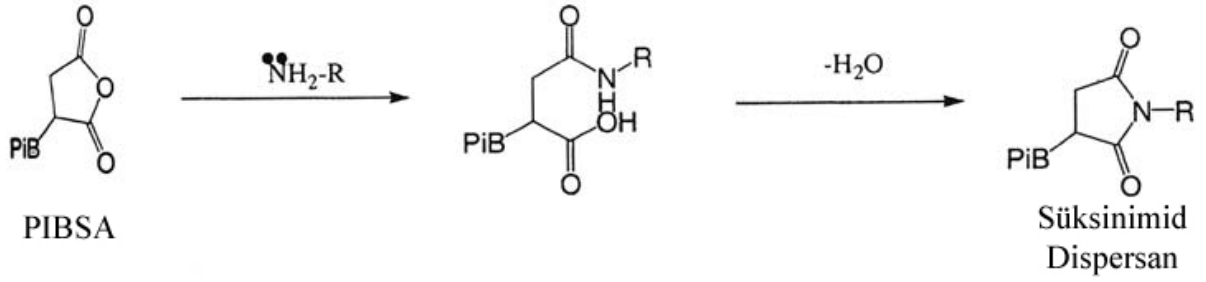
1990'lardan beri bu kimyasal dizel motor yağlarında görülen ve yüksek seviyedeki isin

neticesinde meydana gelen yağ kalınlaşmasını düşürmek için kullanılmaktadır.

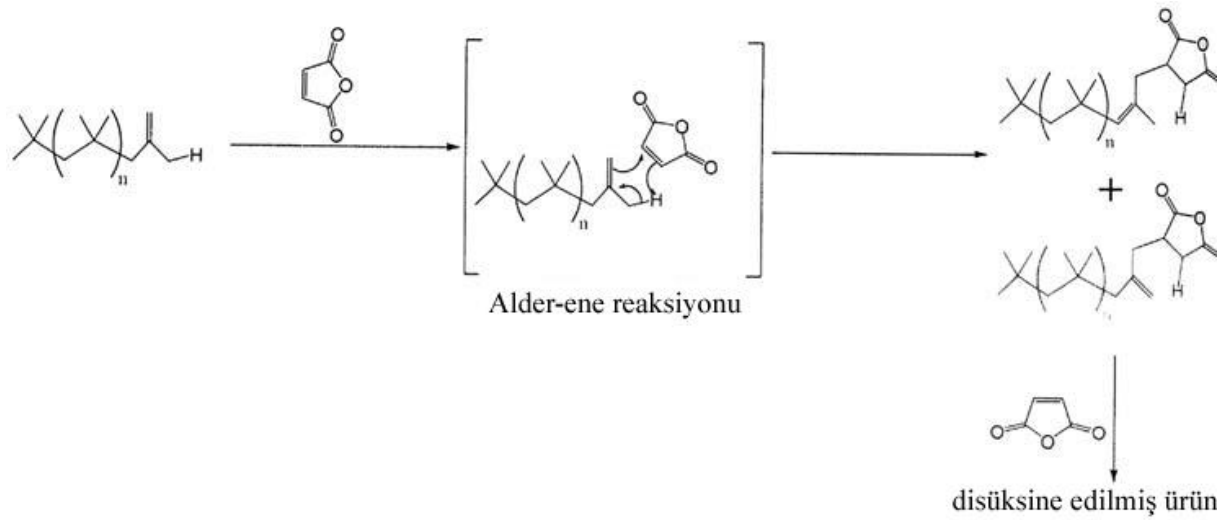
Poliisobütenil süksinimid dispersanı hazırlamak için maleik anhidrit (MA), poliisobüten (PIB) ile bağ kurarak poliisobüten süksinik anhidrit (PIBSA) oluştururlar. Daha sonra tipik olarak PIBSA, poliamin karışımı ile nötralize edilerek süksinimid dispersan elde edilir (Şekil 3.6).

PIB ve MA arasındaki reaksiyon PIB grubunun doymamış uç noktası vasıtası ile meydana gelir. Bu, PIB ve MA'yı 200°C'yi aşan sıcaklıklarda doğrudan doğruya reaksiyona sokularak meydana getirilebilir (direkt alkilasyon veya kısaca DA). PIBSA oluşuktan sonra disüksine ürün oluşturmak için tekrar reaksiyon oluşabilir. PIB ve MA arasındaki reaksiyon PIB grubunun doymamış uç noktasının MA'ya karşı reaktifliğinin yeterli olup olmasına bağlıdır. Reaksiyon devam ettikçe, MA'nın PIB'a eklenmesi, PIB'deki tüm reaktif uç grupların kullanılıp harcandığını gösterir. Bazı tip PIB'lerde bu olay bağıl olarak yüksek miktarda reaksiyona girmemiş PIB'lerin kalmasına neden olur. Son yıllarda bu problem çok yüksek seviyede terminal viniliden gruplu PIB'lerin (bazı durumlarda %80'den daha fazla) kullanımı ile çözümlenmiştir. Viniliden grupları, PIBSA'ların DA'ları ile reaksiyona girmeyen PIB'lerin bağıl olarak düşük seviyeleri ile hazırlanmasına olanak sağlayan direkt alkilasyon yolu vasıtası ile daha reaktiftir (Şekil 3.7).

PIB-MA reaksiyonunun temeli PIB'in tamamı ile PIB süksinik anhidrite dönüşümünün garanti altına alınmasıdır. Reaksiyona girmeyecek olan her bir PIB, bitmiş yağ formülasyonunda düşük sıcaklıklarda zayıf viskozimetrik özelliklerin olmasına sebep olacaktır. Buna ek olarak, çamur oluşumunun önlenmesinde ve isin dağıtılmasında dispersan daha az etkin olacaktır, zira tüm yağda çözünebilen PIB'ler aktif dispersan kimyasına sahip olmayacaktır. Bu sebeplerden dolayı, PIB'in süksinik anhidrite dönüşümünün maksimum mertebede olması yararlı olacaktır. PIB'e MA'nın eklenmesi klor kullanımı ile daha kolay olacaktır. Klor, aradaki PIB dien vasıtası ile reaksiyonu katalize eder. Bu da MA ile daha hazır bir şekilde reaksiyona girerek yüksek oranda dönüşmüş PIB ve düşük oranda reaksiyona girmemiş PIB'i sağlayacaktır. Şekil 3.8'de reaksiyon şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3.6 Poliisobütenil süksinik anhidritin imidasyonu (Rudnick, 2003).



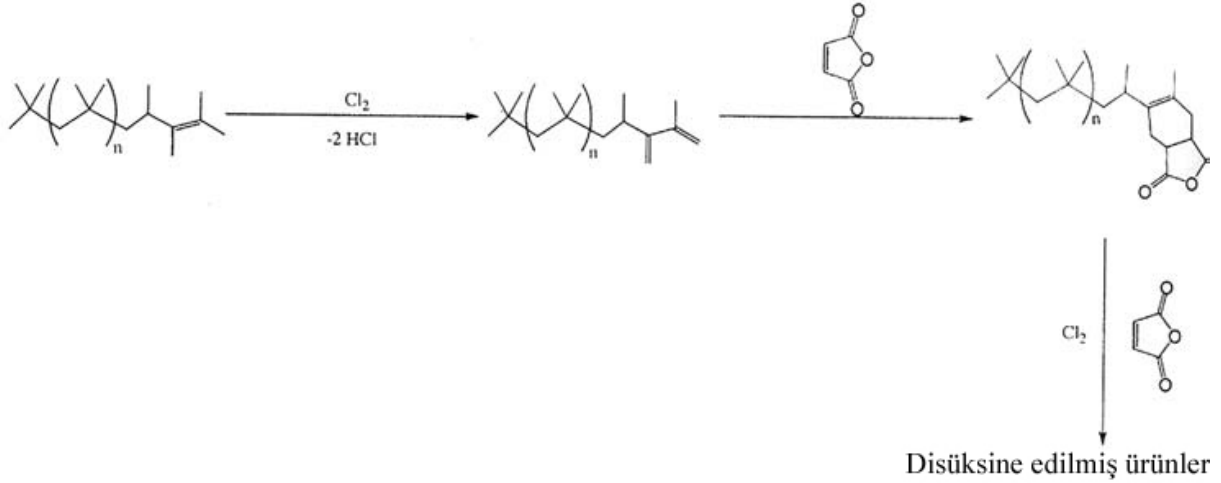
Şekil 3.7 Poliisobütenin maleik anhidrit ile meydana getirdiği direkt alkilasyon reaksiyonu (Rudnick, 2003).

3.2.2 Poliisobüten Sentezi

Poliisobüten, saf isobüten veya petrol rafinerisinden elde edilen C_4 akışının katyonik polimerizasyonu ile üretilir. n-büten ve bütan gibi bileşikler reaksiyona girmezken, C_4 rafineri akışındaki isobüten tercihen reaksiyona girer. Bu reaksiyonlar için tipik katalizörler AlCl_3 ve BF_3 'tür.

PIB'in molekül ağırlığı çok önemlidir ve dispersan performansında dikkate değer bir etkisi vardır. Tipik olarak PIB'in ortalama molekül ağırlığı sayısı (M_n) 500 ila 3000 arasında değişmektedir; buna rağmen PIB'in bu aralık dışında kullanıldığı durumlarda olabilir. Yüksek molekül ağırlıklı PIB dispersanların viskozite artırıcı özellikleri vardır ve çok dereceli motor

yağlarında formülasyona destek verirler. Buna ek olarak kara çamur ve is ile başa çıkmakta da çok daha etkilidirler. Piyasada daha düşük molekül ağırlıklı dispersanların çamur ve is dağıtıcı olarak kullanımı görülse de, açık olarak daha az etkilidirler. Yüksek molekül ağırlıklı PIB'lerin kullanıldığı dispersanların ($M_n > 2500$), bitmiş yağın düşük sıcaklıktaki viskozite özelliklerinde (özellikle soğuk krank viskozitesi) ters etkisi vardır. Bu sebepten dolayı normal olarak kullanılmazlar. Buna ek olarak yüksek viskozitelerinden dolayı MA ile reaksiyon oluşturması daha güç olmaktadır.



Şekil 3.8 PIB'in klorinasyonu/süksinasyonu (Rudnick, 2003).

-Dispersan Bazlılığı:

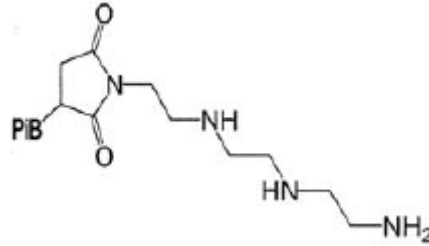
PIBSA'ya katılan poliamin miktarı dispersanın bazlılığını belirler. Bu, toplam baz sayısı (TBS) olarak adlandırılır ve ASTM D-2896 metodu ile ölçülür. TBS'nin ölçümünde kullanılan birim mg KOH/g'dır. Dispersanın TBS, dispersan yapısı hakkında iyi bir bilgi verecektir. Polyaminlerin yüksek seviyeleri, PIBSA dispersanların çoğunlukla temeli olan mono-süksinimid yapısı verecektir (Şekil 3.9). Molar olarak PIB süksinik anhidrit in fazlalığı olduğunda ikili ve üçlü yapılar çoğunlukla hakim olacaktır (Şekil 3.10).

3.2.3 Süksinat Ester Dispersanlar

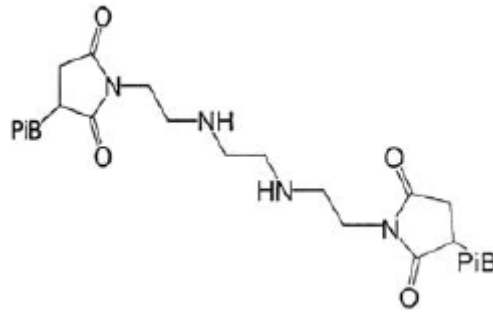
Şekil 3.11'te gösterildiği gibi bu dispersanlar PIBSA ve poliolden hazırlanırlar. Ester bazlı dispersanlar çamuru ve piston tortularını azaltmak için kullanılırlar ve süksinimid bazlı dispersanlara benzer biçimde fonksiyon sergilerler.

-Mannich Dispersanlar:

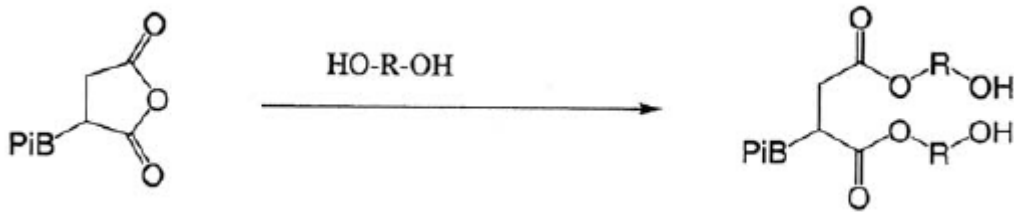
Bu tip dispersanlar formaldehit eşliğinde PIB fenolün poliamin ile reaksiyonu sonucu meydana getirilirler. Meydana gelen dispersan biraz antioksidan özelliğine de sahiptir (Şekil 3.12). Dispersanların bu familyası tipik olarak benzinli motorlarda kullanılırlar.



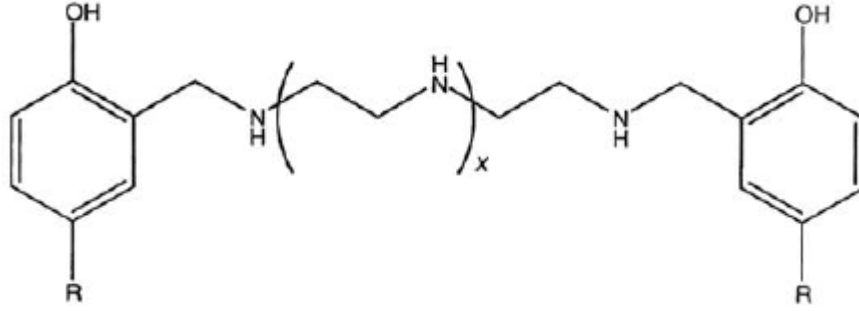
Şekil 3.9 TETA'dan (trietilentetraamin) mono-süksinimid örneği (Rudnick, 2003).



Şekil 3.10 TETA'dan bis-süksinimid örneği (Rudnick, 2003).



Şekil 3.11 Basit süksinat ester dispersanının örneği (Rudnick, 2003).



Şekil 3.12 Mannich dispersanı (Rudnick, 2003).

Yüksek toplam baz sayılı dispersanların diğer potansiyel sakıncası Cu/Pb yataklara karşı daha fazla agresif olma eğilimleridir. Bu olay bazı katkı firmalarının dispersanlarını, Cu/Pb korozyonunu azaltmak için borik asit gibi boron bileşikler ile muamele etmelerine sebebiyet vermiştir. Bazı durumlarda bu aşınma önleyici özellikleri geliştirebilir, ancak genellikle dispersanın isi dağıtma etkinliğini düşürür. Açık olarak arada bir denge sağlanmalıdır, diğer yandan formülasyon üreticileri değişik gereksinimler için farklı dispersanları kullanmaktadır.

3.3 Aşınma Önleyiciler

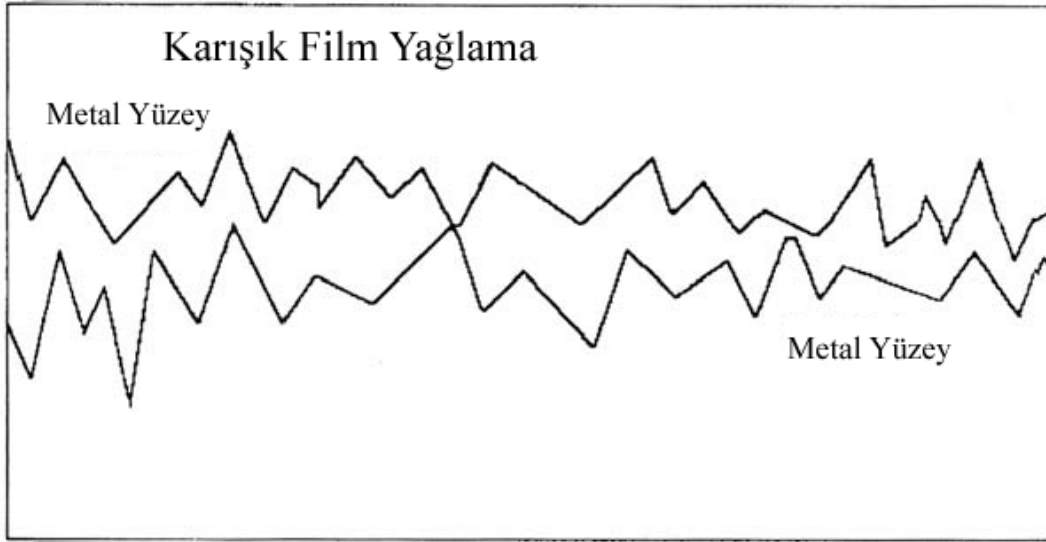
Motorların gücü arttıkça, aşınmayı önlemek için kullanılan katkılara olan ihtiyaç daha fazla önem teşkil eder duruma gelmiştir. Başlangıçta motorlar hafif yüklüydüler, supap mekanizması ve yataklardaki yüke dayanabilmekteydiler. Yatak metallerinin korozyona karşı korunması motor yağları için ilk gereksinimlerden biriydi. Neyse ki, yatakları korumak için kullanılan katkılar genellikle hafif derecede aşınma önleyici özelliklere sahiptiler. Bu aşınma önleyiciler uzun zincirli karboksilik asitlerin kurşun tuzları gibi bileşiklerden oluşmaktaydılar ve çoğu kez sülfür içeren materyaller ile kombinasyon halinde kullanılmaktaydılar. Yağda çözünebilen sülfür-fosfor ve klorlanmış bileşiklerde aşınma önleyici katkılar olarak iyiydiler. Oysa aşınma önleyici katkı kimyasındaki en önemli geliştirme 1930'lar ve 1940'lar sırasında çinko dialkilditiofosfatların (ZDDP) bulunması ile yapılmıştır. Bu bileşikler ilk olarak yatak korozyonunu önlemede kullanılmış, ancak sonrasında olağanüstü antioksidan ve aşınma önleyici özelliklerinin olduğu fark edilmiştir. ZDDP'nin antioksidan mekanizması yatak korozyonunu önlemedeki kabiliyetini açığa çıkarıyordu. ZDDP, peroksitlerin oluşumunu baskıladığından Cu/Pb yatakların organik asitler tarafından korozyona uğratılmasına engel olmaktadır.

-Aşınma Mekanizmaları:

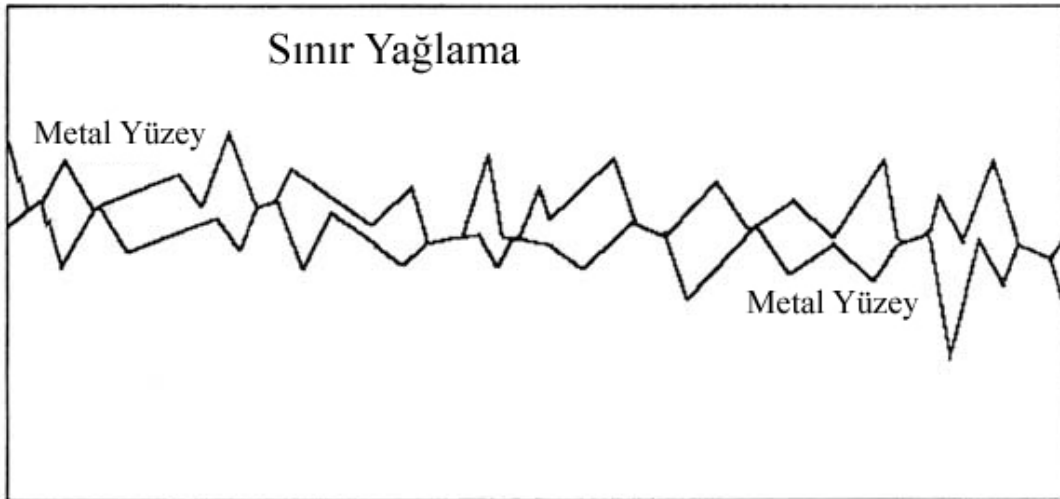
Sınır koşullarda çalışan karışık veya kısmi yağ filmindeki aşınma önleyici katkılar, aşınmayı minimize ederler (Şekil 3.13). Sınır yağlamanın klasik bir örneği uyumsuz temas olan kam-itecek mekanizmasıdır. Kısmi yağ filmi, iki yüzeyi tamamen ayırmak için yeteri kadar viskoz olmadığında görülür.

Sınır yağlamaya karşı eğilim, sıcaklık arttıkça yağın viskozite-sıcaklık bağımlılığından dolayı yükselir. Düşük temas hızları, yüksek temas basınçları ve pürüzlü yüzeyler de sınır yağlamanın oluşmasına katkıda bulunurlar. Eğer bu koşullar aşırı ve en az veya yağ filminin olmadığı durumlarda olursa, o zaman maksimum yüzey teması meydana gelecektir (Şekil 3.14). Bu olay, aşırı basınç (EP) teması olarak tanımlanır ve genellikle çok yüksek sıcaklıklar ve basınçlar ile beraber görülür. Aşırı basınç temasını engelleyen katkılar, aşınma önleyici katkılara göre tipik olarak daha yüksek aktivasyon sıcaklıkları ve basınçlarına gereksinim duyacaktır. Aşınma önleyici ve aşırı basınç katkıları, metal yüzey ile reaksiyona girecek olan bileşikler veren ısıl ayrışma ile fonksiyon gösterirler. Bu aktif-yüzey bileşikler tercihien sınır yağlama koşullarında kesilen ince bir katman oluştururlar. ZDDP, keşfinden sonra, yağlarda en geniş olarak kullanılan aşınma önleyici katkı durumuna hızla gelmiştir. Bunun sonucu olarak, ZDDP üzerinde aşınma önleyici ve antioksidan özellikleri için önerilen mekanizmaları ile ilgili birçok enteresan çalışma yapılmıştır. ZDDP'nin performansı büyük oranda geçiş yollarının ayrışmasına bağlıdır. Bu geçiş yolları, termoliz (ısıl çözünme), oksidasyon ve hidrolizdir. Genel olarak, ZDDP'nin ayrışım (bozunma) ürünlerinin, metal yüzeyde tipik olarak fosforca ve oksijence ve muhtemelen polimerce zengin bir film oluşturduğu güvenli bir şekilde varsayılabilir.

Yukarıda bahsedildiği gibi, bu katman tercihien sınır yağlama koşullarında kesilir, böylece metal yüzeylerdeki aşınmayı azaltır. Bu katmanın sürekli olarak yeniden doldurulma ihtiyacı olduğu için yağdaki ZDDP konsantrasyonu kritiktir. Bu sebepten dolayı modern yağlayıcılarda ağırlıkça %2 ZDDP bulunması olağandışı değildir. Bu da yağda maksimum %0,15 civarında fosfor seviyesi demektir.



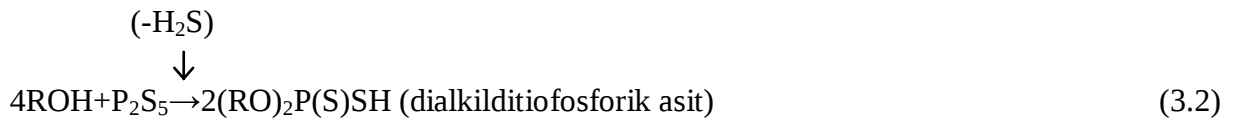
Şekil 3.13 Karışık film yağlaması (Rudnick, 2003).



Şekil 3.14 Sınır yağlama (Rudnick, 2003).

3.3.1 ZDDP Hazırlanması

ZDDP, dialkilditiofosforik asidin çinko oksit ile reaksiyonu sonucu hazırlanır. Prosesin ilk safhası asidin hazırlanmasını kapsar. Asit, alkol ve fosfor pentasülfitten hazırlanır:



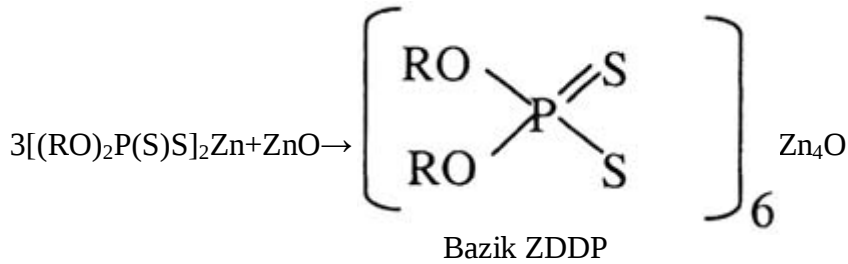
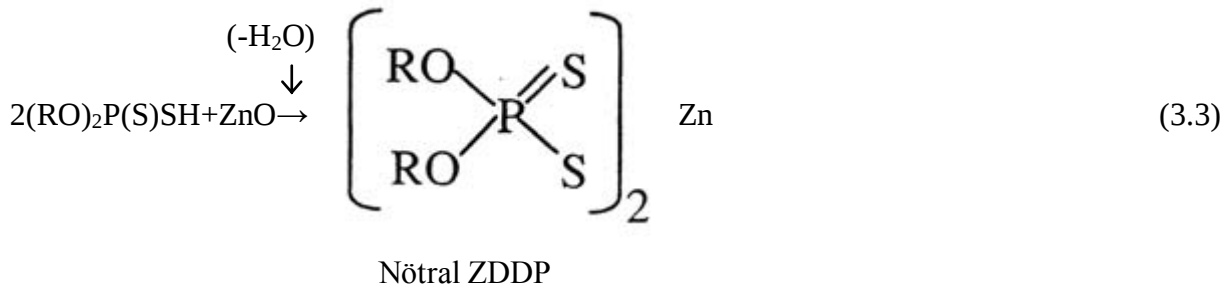
Asit, daha sonra 70-90°C civarında ZDDP oluşumu için çinko oksit ile nötralize edilir. ZDDP yapısının iki tipi vardır; her ikisi de 13P NMR ile izlenebilen nötral ve bazik. Bazik tuz 104

ppm de izlenebilirken nötral tuz 101 ppm de izlenebilir. Nötral tuz, monomer, dimmer ve oligomerlerin kararlı (denk) karışımı olarak bulunur.

Çizelge 3.1 VE serisi aşınma testlerindeki ZDDP tiplerinin kıyaslaması (Rudnick, 2003).

Alkol Tipi	ZDDP olarak % Çinko	VE Serisi Aşınma	
		Ortalama (μm)	Maksimum (μm)
Karışık C ₃ ikincil C ₈ birincil	0,127	36	203
C ₈ birincil	0,124	121	495

Bazık tuz, merkez oksijen atomunun tetrahedral olarak dört çinko atomu ve tetrahedronun altı köşesine simetrik olarak tutunmuş altı ditiofosfat grubundan meydana gelir. Çoğu endüstriyel proseste, ZDDP, geliştirilmiş stabilite için hafif bazık olarak bırakılır.



3.3.2 ZDDP Ayrışma Mekanizmaları

ZDDP hazırlamada kullanılan alkol tipi onun termal ve oksidatif stabilitesini tayin eder. En reaktif ZDDP'ler özellikle düşük molekül ağırlıklı ikincil alkollerden türetilirler. Karbon sayısının beşten az olduğu durumlarda çözünürlük sınırlayıcı faktördür, bu sebepten dolayı çoğu ZDDP'lerde beşten fazla karbon içeren alkoller kullanılır. Sentez esnasında, eğer daha yüksek alkol ile birleştirilirse, daha düşük karbon sayılı alkoller kullanılabilir. Karışımda kullanılan alkol tipi stabilite üzerinde dikkate değer bir etkiye sahip olacaktır. Çoğu durumda ZDDP'nin termal stabilitesi aşağıdaki gibidir:

Aril>birincil alkil>ikincil alkil

En düşük stabiliteye sahip olan ZDDP, düşük motor yağı sıcaklıklarında gelişmiş aşınma önleme özelliği sağlama eğilimindedir. Bu sebepten dolayı, aşınma önleyici aksiyon için aşağıdakiler uygun olmaktadır:

İkincil alkil>birincil alkil>aril

Çizelge 5, 5 ve 6 benzinli motor aşınma testlerinde farklı ZDDP'lerin performanslarını göstermektedir.

İkincil alkol ZDDP'lerin termal indirgenmesinin mekanizması Şekil 3.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.2 VD serisi aşınma testinde ZDDP tiplerinin kıyaslanması (Rudnick, 2003).

Alkol Tipi	ZDDP olarak % Çinko	VD Serisi Aşınma Ortalama (μm)
C ₆ ikincil	0,13	18
Karışık C ₆ ikincil C ₈ birincil	0,13	48

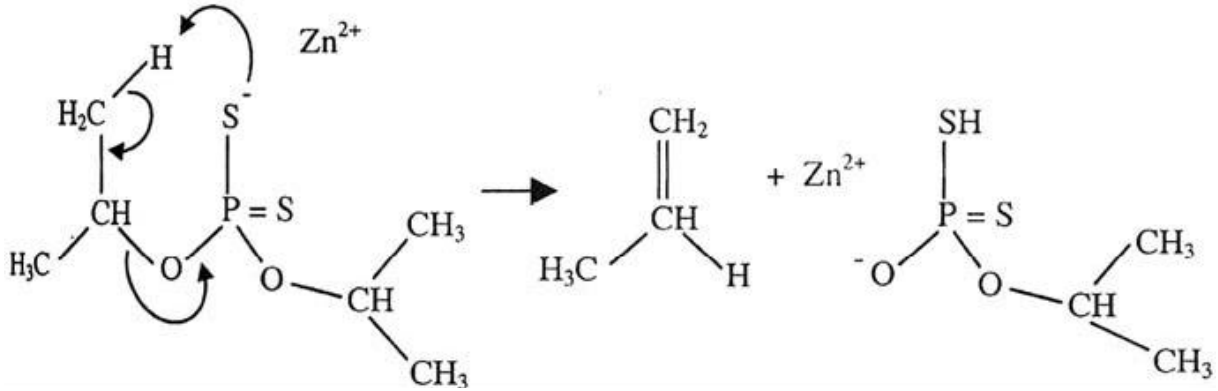
Çizelge 3.3 IIID serisi aşınma testinde ZDDP tiplerinin kıyaslanması (Rudnick, 2003).

Alkol Tipi	ZDDP olarak % Çinko	IIID Serisi Aşınma Ortalama (μm)
Karışık C ₆ ikincil C ₈ birincil	0,13	25
C ₈ birincil	0,13	175

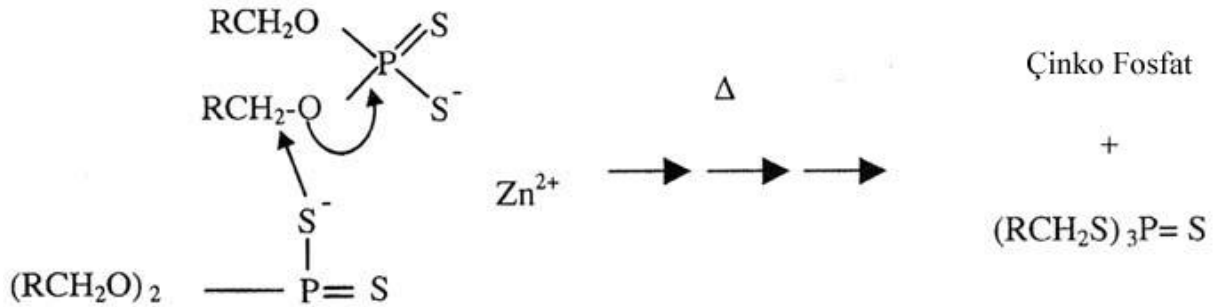
İndirgeme mekanizması sıcaklık yükseldikçe hızla devam eder ve bu mekanizma β pozisyonu üzerindeki hidrojenin alken oluşturmak için ayrılmasını kolaylaştırır. Bu mekanizma, ikincil ZDDP'lerin özellikle düşük sıcaklıklarda neden çok daha fazla aktif aşınma önleyici katkı olduklarını açıklayabilir. Karşıt olarak, birincil alkol ZDDP'ler, β karbonu üzerindeki üçüncül (tersiyer) hidrojenin yokluğundan dolayı daha stabillerdir. Bu sebepten dolayı dizel motorlardaki gibi yüksek sıcaklık şartlarında çalışma ve aşınma için daha fonksiyonellerdir. Termal bozunmanın mekanizması sıralı alkil transferlerinin onayıdır ve moleküller arası alkil transferine dayanır (Şekil 3.16).

3.3.3 Sıralı Alkil Transferleri (Birincil ZDDP)

Diğer katkı maddeleri ZDDP'nin termal bozunma hızını etkileyecektir. Örneğin; süksinimid dispersanlar ZDDP ile kompleks oluşturup termal bozunmaya daha dayanıklı hale getirdiği bilinmektedir. Bu sebepten dolayı, yağ katkı maddesi formülasyonunda bu konuyu dikkate almak önemlidir. Çok fazla dispersan, ZDDP'yi geçici olarak bloke edip etkin bir aşınma önleyici film oluşturmasını engeller.



Şekil 3.15 β -eliminasyonu (ikincil ZDDP) (Rudnick, 2003).



Şekil 3.16 Sıralı alkil transferleri (birincil ZDDP) (Rudnick, 2003).

ZDDP tipine ve dispersan yapısına bağlı bir denge bulunmalıdır.

ZDDP oksidasyon ile ($<100^{\circ}\text{C}$) düşük sıcaklarda da bozularak yararlı aşınma önleyici katkıların oluşmasını sağlar. Bu olay, tiofosforil disülfid ara ürünü vasıtası ile ZDDP'lerin oksidatif engelleme mekanizmasına öncülük eder. Tiofosforil disülfid ara ürününün antioksidan fonksiyonunun daha detaylı mekanizması Şekil 3.17'de gösterilmiştir.

Hidroperoksitlerin bozunmasında ZDDP'nin etkinliği motor testinde aşınma oranları ile ilişkilidir. İkincil ZDDP'ler peroksitlerin bozunmasında birincil ZDDP'lere göre daha iyidirler. ZDDP molekülü için çeşitli bozunma yollarının detaylı analizleri ve bu molekülün

Çizelge 3.4 Dizel Aşınma Testleri (Rudnick, 2003).

Motor Testi	Spesifikasyon	Ölçülen Aşınma
GM supap iteçeği aşınma testi	API CG-4, CH-4	Supap iteçeği aşınması
Cummins M11	API CH-4	Supap kanalı aşınması
Mercedes OM602A	MB Sayfa 228.X, 229.X ACEA B ve E serileri	Kam profili ucu aşınması Silindir aşınması
Mitsubishi 4D34T	Global DHD-1, JASO DH-1	Kam profili ucu aşınması

3.4 Antioksidanlar

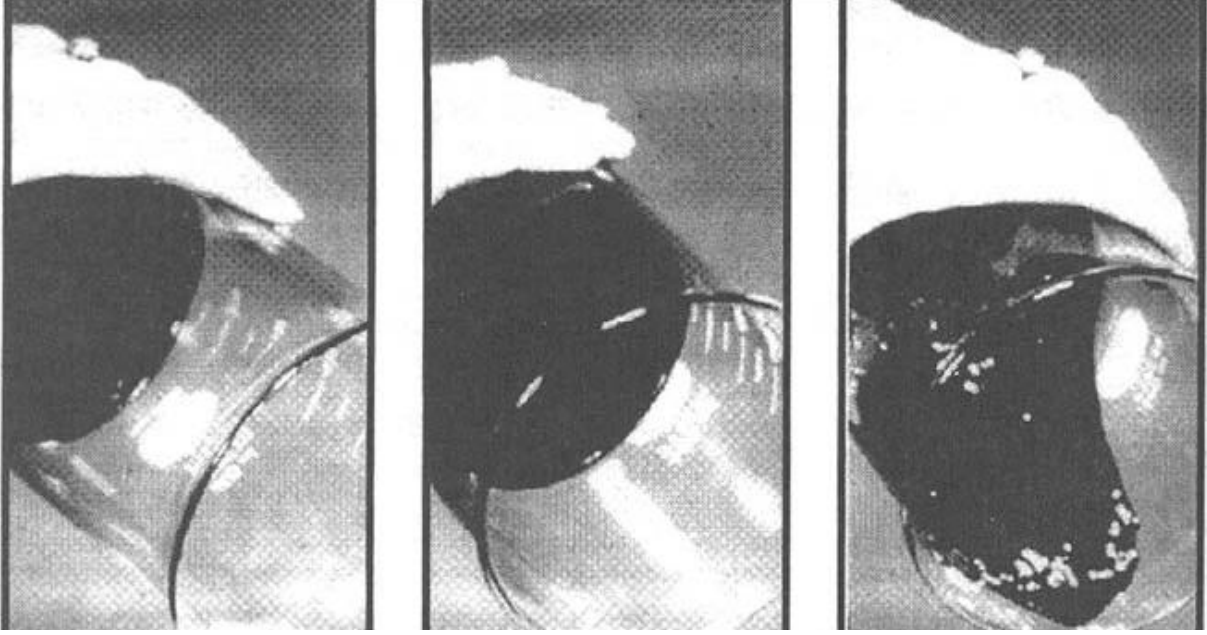
Çoğu yağlayıcı, hidrokarbon bazlı olmaları sebebiyle oksidasyona duyarlıdır. Eğer oksidasyon kontrol altına alınmazsa, yağ bozunması yağın kalınlaşmasına (viskozitesinin artmasına), çamur oluşumuna ve tortu, vernik, reçine ve korozyon asitlerin oluşumuna yol açar.

Yağda yüksek sıcaklıkta oluşan oksidasyon reaksiyonları, atmosferik oksijenin varlığında ağır servis koşullarında veya uzun yağ değişimi aralıkları sırasında kinematik viskozitede dikkate değer artış gibi zayıf yağlayıcı performansına yol açabilir (Şekil 3.18).

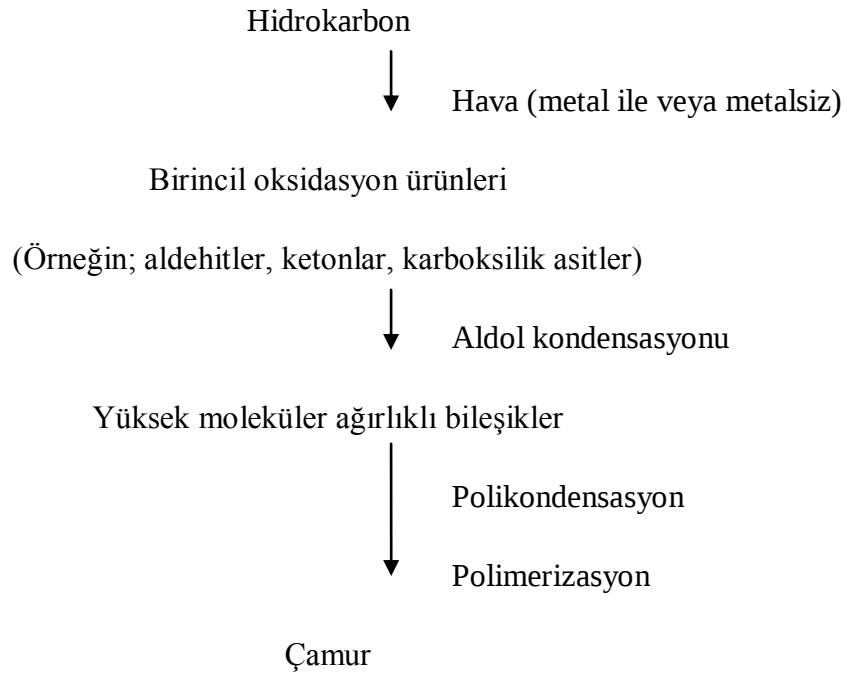
Genellikle, baz yağların tüm çeşitlerine, doğal indirgeyicinin varlığına ve doymama miktarına bağlı olarak antioksidanların eklenmesi gerekir. Rafine mineral baz yağlar, çoğu uygulama için yeterli olan, sülfür ve azot bileşikler formunda doğal indirgeyiciler içerirler. Bu tip yağların oksidatif stabilitesi belirgin, bağlı olarak uzun başlama süresi sergiler. Diğer yandan, hidro rafine (hydrofined) edilmiş yağlar bu tip doğal indirgeyicileri içermezler veya çok az miktarda barındırırlar. Sülfür ve azot bileşiklerinin yanı sıra, aromatikler veya kısmi olarak hidrojene (hidrojen ile doyurulmuş) aromatikler gibi bileşikler ve fenolik oksidasyon ürünleri önemli olabilirler; bunların indirgeyici etkileri çeşitli rafineri prosesleri esnasında kaybolur.

Grup I ve Grup II baz stokları gibi geleneksel mineral yağlar, ölçülü oksidatif direnç gösterir. Poliol esterleri ve hidrojene (hidrojen ile doyurulmuş) poli-alfaolefinler (PAO'lar) gibi sentetik yağlar düşük doymamış içeriklerinden dolayı en yüksek oksidatif stabiliteyi sergilerler. En fazla stabil olmayan yağlar mısır, ayçiçeği, kanola, fıstık yağı gibi yüksek doymamış sebze trigliseritleri içerir.

Yağ oksidasyonu, hidrokarbon katmanların karbonil bileşiklere dönüşümü ile başlar (Şekil 3.19). Bu polar bileşiklerin Aldol içinden çiftlenmesi ve ilişkili reaksiyonlar moleküler ağırlığı artırır. Neticede, çok yüksek moleküler ağırlıkta (örneğin >1000) yağ, motor donanımı üzerine çökebilen çözünmez çamura çevrilir.



Şekil 3.18 Antioksidanlar erken yağ kalınlaşmasını engelleyebilirler (Rudnick, 2003).



Şekil 3.19 Mineral yağların bozunması (Rudnick, 2003).

3.4.1 Sınıflandırma

Oksidasyon önleyiciler aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

- Radikal yok ediciler:
- Azot içeren önleyiciler: Aril aminler

- Oksijen içeren önleyiciler: Fenoller
- Çinko dialkilditiofosfatlar (ZDDP'ler)
- Hidroperoksit ayrıştırıcılar:
- Sülfür içeren önleyiciler: Sülfidler, ditiokarbamatlar, sülfürlenmiş olefinler
- Fosfor içeren önleyiciler: Fosfatlar, çinko dialkilditiofosfatlar (ZDDP'ler)

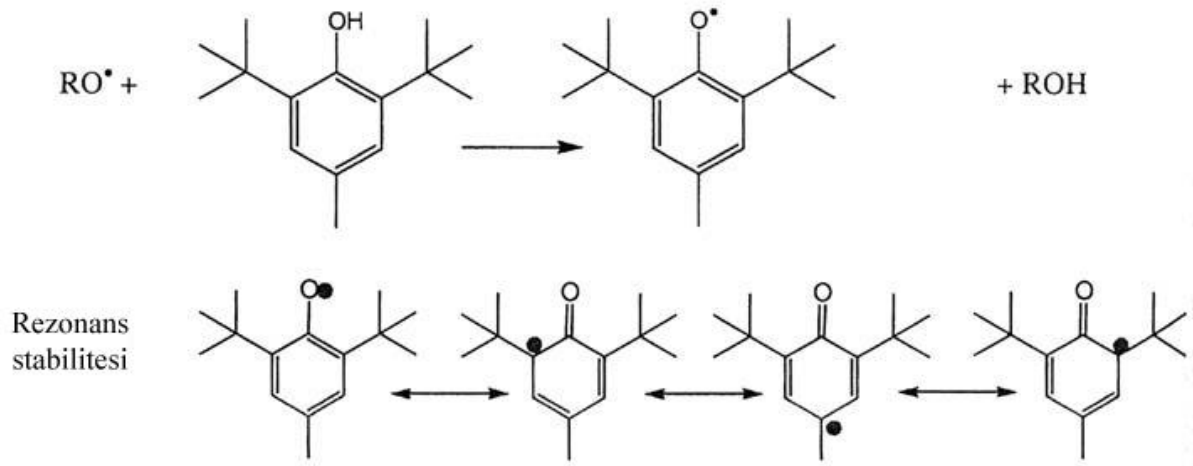
ZDDP'ler daha önce bahsedilen aşınma önleyici özelliklerine ek olarak her iki antioksidan mekanizmasında fonksiyon göstermektedir. ZDDP'lerin iki farklı yol ile aşınma önleyici performans ve antioksidan özelliği sağladıkları ikili (veya üçlü) fonksiyonel kabiliyet, bu katkıların özellikle maliyet-performans açısından neden en etkin önleyiciler olduğunu açıklamaktadır.

Özel yapılı fenoller veya aminler oksijen veya nitrojen atomundan hidrokarbon veya peroksi radikale hidrojen atomu transferi ile radikal bileşikler gibi fonksiyon gösterirler. Böylece önleyici radikaller iyonik bileşik oluşturmak için radikal kombinasyonu veya elektron transferi ile reaksiyon göstererek oluşurlar. Ayrıca, oto-oksidasyon reaksiyonunun radikal zincir mekanizmasını sağlamayan komplekslerin oluşumu veya reaksiyonlarının eklenmesi ile oluşurlar. Daha ileriki reaksiyonlarda sıklıkla eterler, betonlar veya poliaromatik sistemler gibi bileşikler oluşurlar.

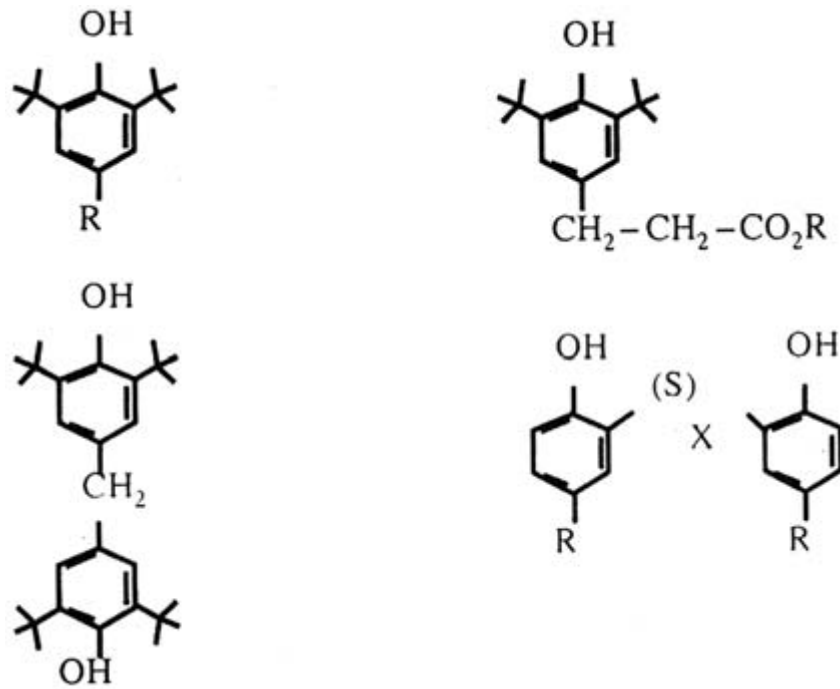
3.4.2 Hinderlenmiş (Engellenmiş) Fenoller ve Arilaminler

Hinderlenmiş fenoller ve arilaminler hidrojen transferi ile radikal yok edici olarak davranan iki göze çarpan önleyici örneğidir. Şekil 3.20 fenol performansının mekanizmasını göstermektedir. Çeşitli fenol tipleri arasında, polialkilfenollerin alkillenmemiş bileşikler üzerinde dikkate değer performans avantajları vardır (Şekil 3.21).

Yeni bir tip antioksidan, akrilat esterleri gibi Michael kimyasal bileşiklerine baz-katalizör hinderlenmiş fenolün eklentisini içermektedir. Basit alkil fenollerden daha pahalı olmalarına rağmen, bu kimyasallar arilaminlere göre bazı dizel motorlarda üst piston kısmında gelişmiş tortu kontrolü ve daha iyi performans sergilemektedirler.



Şekil 3.20 Hinderlenmiş fenollerin önleme mekanizması (Rudnick, 2003).

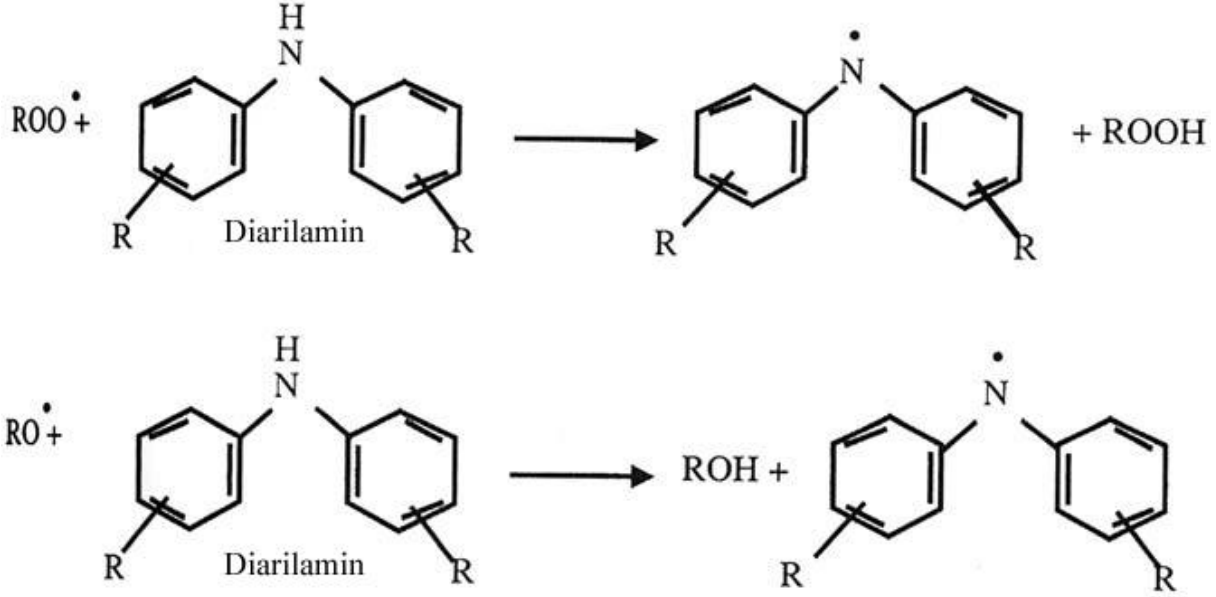


Şekil 3.21 Fenolik antioksidanların önemli tipleri (Rudnick, 2003).

S-çiftli (X=1,2) alkil fenoller, fenol ve sülfid grupların antioksidan faydalarını birleştirirler. Arilaminlerin oksidasyon önleme mekanizmaları (azot radikalleri oluşturma bazlı) Şekil 3.22’de gösterilmiştir. Genel olarak, alkillenmiş arilaminler alkilfenollere göre daha fazla etkililerdir. Çünkü;

- Daha fazla eşdeğer radikal tutabilirler (dörde karşı bir),
- Azot veya nitroksil radikalleri daha iyi stabilize edebilirler (bir yerine iki aril halkası ile),
- Hem düşük hem de yüksek sıcaklık mekanizmalarında çalışabilirler.

Difenilamin, fenil-alfa-naftilamin, gibi yağda çözünebilen aminler yağlarda kullanılan amin antioksidanların en genel tipleridir. Difenilamin, alüminyum klorür katalizörü ve dallanmış nonene olefinler karışımı ile alkillenebilir.

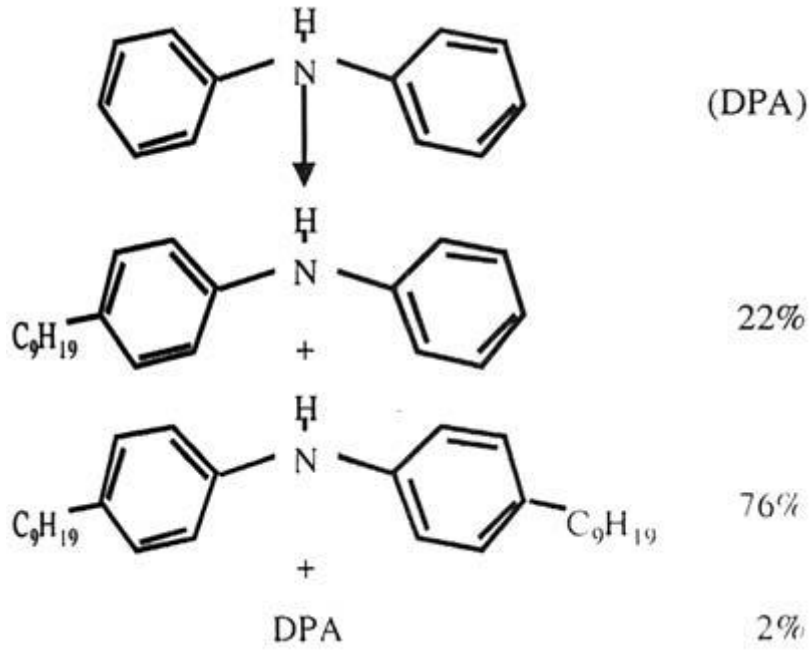


Şekil 3.22 Arilaminlerin önleme mekanizması (Rudnick, 2003).

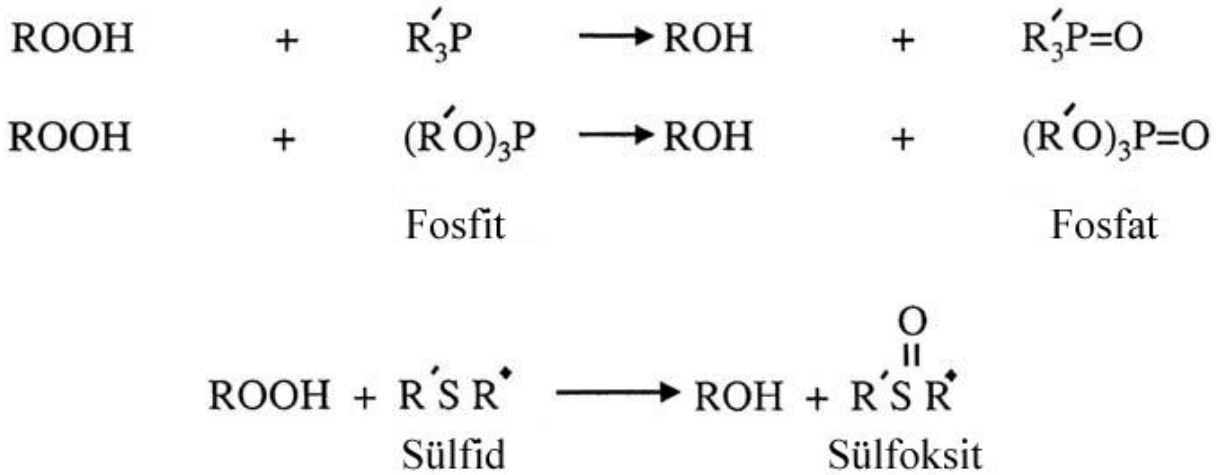
Mono- ve di-alkilat karışımı (Şekil 3.23) sıvı ürün ortaya çıkarmak için kasten reaksiyona katılan bileşik şarj oranı ile hedeflenir. Difenilamin, özellikle yüksek sıcaklıklardaki uygulamalar için uygundur. Bu sebepten dolayı, genellikle süpersonik uçak motorları ve yataklarını yağlamada kullanılırlar. Bu tip uygulamalarda, arilaminler sentetik ester yağlarında çamur oluşumunu engeller.

3.4.3 S- ve P- İçeren Antioksidanlar

Sülfür, fosfor ve her iki elementi barındıran bileşikler radikal zincirdeki hidroperoksitleri alkollere indirgeyerek peroksitleri parçalarlar; sülfür ve fosfor atomları karşılıklı olarak oksitlenirler (Şekil 3.24). İki değerlikli sülfür bileşikler (sülfidler ve diğerleri) sülfoksitler ve sülfonlar oluştururlar; üç değerlikli fosfor bileşikler (fosfatlar) beş değerlikli bileşikler (fosfatlar) haline gelirler. Dört değerlikli sülfürlerin organik bileşikleri peroksit ayrıştırıcısı olarak davranırlar, fakat karşılıklı olarak altı değerliklisi böyle davranmazlar. Hidroperoksitlerin yıkımı, bu ara ürünlerin radikallere ayrışmamları ve zincir oksidasyon prosesine katılmamları için önemlidir.



Şekil 3.23 Alkil aromatik amin oksidarı (Rudnick, 2003).



Şekil 3.24 S- ve P- içeren antioksidanların mekanizmaları (Rudnick, 2003).

Fosfatlar bir miktar hidrolitik olarak kararsızdır ve karter yağlarındaki sınırlı fosfor seviyelerinden dolayı bu katkılar genel olarak dişli yağlarındaki uygulamalar ile sınırlıdır. ZDDP'ler aşınma önleyici performanslarına ek olarak fosfor içeren oto-antioksidanlar içinde karter yağları için daha etkindir.

ZDDP'ler hidroperoksitleri bir eşdeğer alkol ve karbonil bileşiğe dönüştürür (Şekil 3.25). ZDDP, bozunmamış olarak yeniden oluşturulur ve diğer hidroperoksit molekülünü dönüştürmeye uygundur. Hidroperoksit ayrışımının çoğu çevrimi ZDDP tarafından

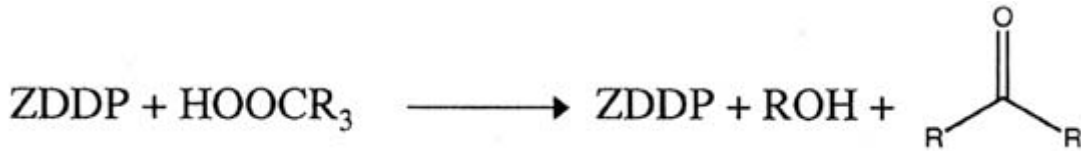
gerçekleştirilir.

3.4.4 Sülfür Bileşikler

Temel sülfür, etkin bir oksidasyon önleyicidir; fakat güçlü bir korozyon eğilimi gösterir.

Pratik bir yaklaşım ile, bir çok dialkil sülfidler ve polisülfidler, diaril sülfidler, modifiye edilmiş tioller, merkaptobenzimidazoller, tiofen türevleri, zantogenatlar, çinko dialkilditio karbamatlar, tioglikoller, tioaldehitler ve diğerleri inhibitör olarak incelenmiştir. Dibenzil disülfid alilaromatik sülfür bileşikler arasında bahsedilmelidir.

Sülfür klorür ile bütül-, amil- veya oktilfenol gibi alkilfenollerin reaksiyonlarında oluşan alkilfenol sülfidler, sülfür pozisyonunun OH grubunun yanında olması sebebi ile dibenzil disülfid tipindeki bileşiklere göre çok daha aktiflerdir.



Şekil 3.25 ZDDP'lerin hidroperoksit ayrıştırması (Rudnick, 2003).

Modern bileşiklerin bu tipleri çoğunlukla örneğin 4,4'-tio-bis-(2-tert-bütül)-5-metilfenol gibi metil grupların dışında tert-bütül radikalleri içerirler. Sülfür nitrojen bileşikleri de yağlama yağları için oksidasyon önlemede uygundur (2-merkaptobenzimidazol, merkaptotriazinler, benzotriazolalkilvinil eterleri veya esterlerinin reaksiyon ürünleri, fenotiazin ve bunların alkil türevleri). Sülfür içeren karboksilik asit esterleri arasında 3,3'-tio-bis-(propiyonik-asit dodesil ester) ve bis-(3,5-di-tert-bütül-4-hidroksibenzil)-malonik asit-bis-(3-tia-pentadesil) ester başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Geniş uygulama spektrumlarından dolayı dialkilditiofosfatlar bu bileşiklerin yerini almıştır. Bazen aromatik aminler ile kombine olan sülfoksitler de yarar sağlamaktadır.

3.4.5 Fosfor Bileşikler

Kırmızı fosfor oksidasyon önleme özelliğine sahiptir fakat demir olmayan bileşikler ve alaşımlara karşı korozif yapılarından dolayı kullanılamazlar. Triaril ve trialkil fosfatlar ısı olarak stabil önleyiciler olarak önerilmektedir; fakat, uygulamaları sınırlıdır. 3,5-di-tert-bütül-4-hidroksibenzil-fosforik asit dialkil esterleri veya fosfonik asit piperazitleri gibi fosforik asit-

fenol türevleri ile kombine edildiklerinde daha iyi etkileri vardır.

3.4.6 Sülfür-Fosfor Bileşikleri

Günümüzde tiofosforik asitlerin tuzları karter yağları için ağırlıklı olarak oksidasyon önleyiciler olarak kullanılmaktadır. Prensip olarak, sülfür ve fosfor içeren bileşikler, sadece sülfür veya sadece fosfor içeren bileşiklere göre önemli bir şekilde daha etkindir. Çinko oksit ile reaksiyonu takip eden P_2S_5 ile sırasıyla yüksek alkollerin (örneğin; hekzil, 2- etilhekzil, oktil alkoller) reaksiyonu ile hazırlanan çinko dialkilditiofosfat en yaygın kullanılan türdür. Ekzotermik tuz oluşumu peşpeşe ilave edilen çinko oksit ve soğutma ile $20^\circ C$ 'de tutulur. Reaksiyonun sonunda bile serbest dialkilditiofosforik asitlerin ısıl kabiliyetinden dolayı $80^\circ C$ ile sınırlıdır. Metallere karşı çok koroziv olarak reaksiyona girerler ve zehirlidirler. Metal dialkilditiofosfatlar mineral yağ çözeltisinde hazırlanırlar. Hidrokarbon yağlarda çözünürlükleri, alkil kalıntılarının karbon atomlarının artan sayısı ile artar; çözünürlük diamil bileşikler ile tatminkar ve yüksektir. Daha uzun zincirli türevler kısa zincirli ürünler için çözünmeyi kolaylaştırıcı olarak davranırlar. Metal dialkilditiofosfatlar antioksidan özelliğinin yanı sıra korozyon önleyici ve aşırı-basınç katkısı olarak da davranırlar.

Çinko dialkilditiofosfatların verimi, (oktil veya cetil, sırasıyla propil, bütıl veya oktil radikallerin değişik kombinasyonları ile olan) alkol değişkenlerin (değişken; asıl bileşimde bulunan atomun yerini alan başka atom veya atomlar) artan moleküler ağırlığı ile azalır. En iyi sonuç izopropil ve izoamil radikaller ile elde edilmiştir.

P_2S_5 'in terpen (dipenten, -penten), polibütenler, olefinler ve doymamış esterler ile reaksiyon ürünleri aynı gruba aittirler; bunların arasında terpen ve polibüten ürünleri karter yağları için önerilmektedir. Metal dialkilditiofosfatlar, oksidasyon ürünleri korozyona sebep olduğunda, aynı zamanda deterjan, aşırı-basınç katkısı ve anti-korozyon katkı olarak görev yaparlar; bu durumda metal, organik asit saldırısından sülfite veya fosfat filmlerin oluşumu ile korunurlar. 2,5-Dimerkaptotiadiazol türevleri benzer etkiye sahiptir.

Çizelge 3.5 Bir V-8 motorun iç yüzeylerindeki yaklaşık sıcaklıklar (Rudnick, 2003).

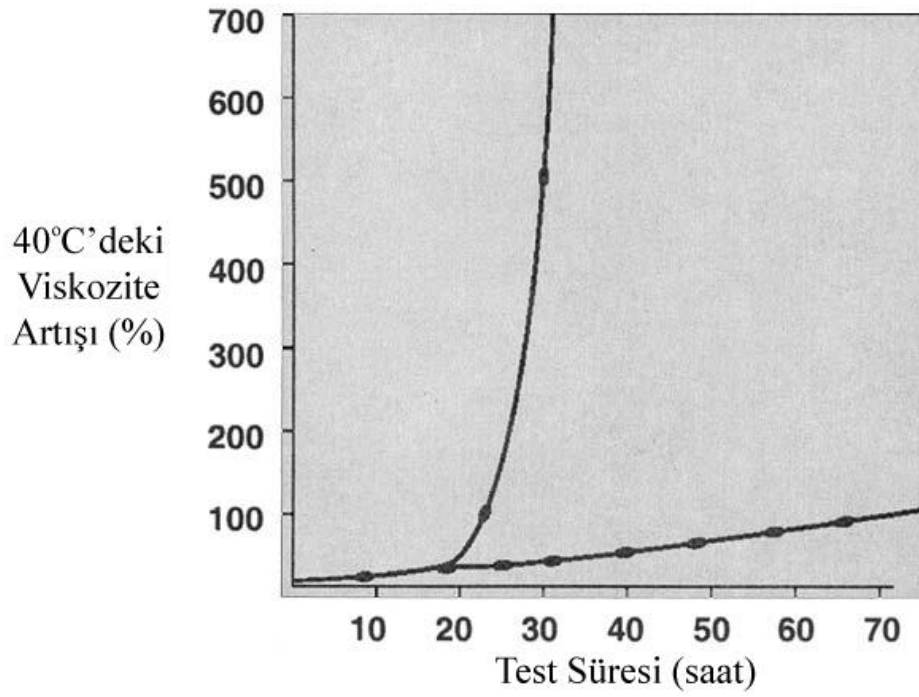
Motor bölgesi	Sıcaklık aralığı (°C)
Egzoz supabı (kafa)	650-730
Egzoz supabı (sap)	635-675
Yanma odası gazları	2300-2500
Yanma odası cidarı	204-260
Piston	204-426
Segmanlar	149-315
Piston pernosu	120-230
Piston eteği	93-204
Üst silindir cidarı	93-371
Alt silindir cidarı	149'a kadar
Ana yataklar	177'ye kadar
Biyel yatakları	93-204

3.4.7 Antioksidan Seçimi, Sinerji ve Deneme

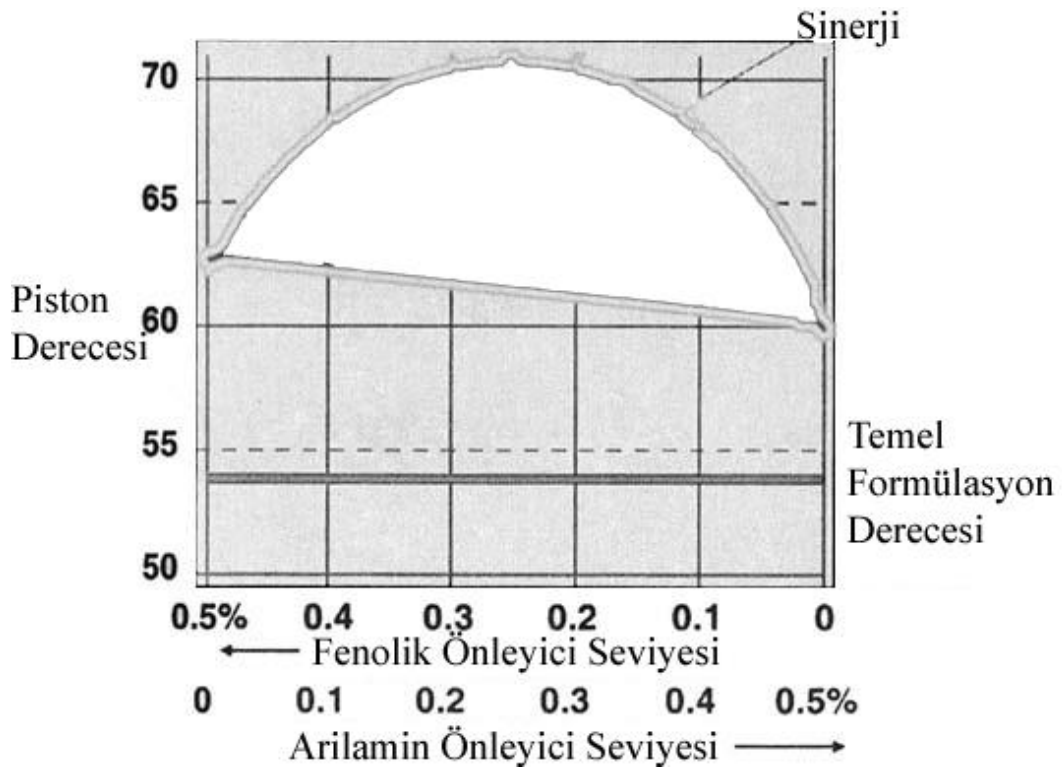
Çoğu motor karter yağı antioksidan gereksinimi ZDDP tarafından karşılanır. Günümüzün yüksek sıcaklıkta çalışan motorları IIIE dizisi motor testini geçebilmesi için tamamlayıcı külsüz antioksidanlara gereksinimleri vardır. Bundan dolayı, modern motor yağları, en yüksek seviyenin (ağırlıkça %0,1 ila %0,15) ZDDP olduğu üç veya daha fazla değişik tipte antioksidan barındırırlar. Antioksidan etkinliğinin örneği Şekil 3.26'da gösterilmiştir. Yağ oksidasyonunu ölçmede önceki jenerasyon motoru 80 saatlik çalışmada maksimum yağ kinematik viskozitesi yükselmesinin 375 cSt olması gereken IIID dizini idi. Baz yağ formülasyonu için neredeyse testin yarısında (30 saat) biten başarısız test sonucu gösterilmiştir.

Baz formülasyona ağırlıkça %0,5 arilamin antioksidanı eklemek gerekli olan kinematik viskozite artışını kolaylaştırır. Aynı etki ZDDP seviyesinin artırılması ile de sağlanabilir, fakat bugünkü fosfor seviyesinin sınırlandırılmış olması bu opsiyonu geçersiz kılmaktadır.

Diğer bir önemli antioksidan fenomeni, önleyici sinerjisi olarak bilinmektedir. Bu tanımın diğer bir ifadesi, “İki bileşiğin [Yarım] (veya kısmi) seviyesi, her birinin tam seviyesinden daha büyük yarar sağlarlar” şeklinde olabilir. Önleyicilerin sinerjik kombinasyonları yağın sıcaklık ve kullanım alanını artırarak performansını yükseltir. Alkilfenol ve amin önleyiciler arasındaki sinerji örneği Şekil 3.27'de gösterilmiştir. Grafiksel antioksidan sinerji örneği Avrupa MWM-B dizel motor testi için gösterilmiştir.



Şekil 3.26 IIID dizisi testinde arilamin tarafından gerçekleştirilen oksidasyon ile ilgili viskozite kontrolü (Rudnick, 2003).



Şekil 3.27 Tortu kontrolünde fenol ve arilamin sinerjisi (MWM-B Motoru) (Rudnick, 2003).

Mükemmel piston derecesi (temiz yüzey) 100'dür, testten geçme limiti 65 olarak

belirlenmiştir. Önleyici olarak hem ağırlıkça %0,5 alkilfenol (derece=63) içeren hem de ağırlıkça %0,5 arilamin (derece=60) içeren formülasyonlar tek başlarına bu testten geçmek için yeterli tortu kontrolünü sağlamamaktadır. Ancak, iki önleyicinin ağırlıkça %0,25 karışımları 71 gibi olağanüstü bir derece sunmaktadır. Bu derece testten geçme skorudur. Yağlama yağlarındaki antioksidanların verimi laboratuvar ölçekli bir dizi deney düzeneği ve motor testleri ile daha zorlu koşullarda test edilir. Bu, motor yağları için özellikle uygundur, çünkü motordaki pratik test değerlendirebilir (Örneğin, belirli bir katkı kombinasyonunda, ditiofosfatların yüksek sıcaklık etkinliği ve dispersanların ve oksidasyon önleyicilerin sık sık karşılaşılan antagonist (karşıt) etkileri).

Bununla beraber kural olarak, ürünlerin son formülasyonları zaman alıcı saha testlerine tabidirler. Bazı motor oksidasyon performans testleri aşağıda belirtilmiştir.

- ASTM D-943, veya türbin yağı oksidasyon testi hidrolik yağlar için kullanılır. Burada, moleküler oksijen, demir ve bakır yağı içeren kuart (galonun dörtte biri) yağın içerisinden 95oC’de fişkırtılır (üflenir). Yağ toplam asit sayısının 2,0 olduğu süre kayıt edilir. Testten geçme skoru özel müşteri onayına bağlı olarak 1000 ila 3000 saat arasındadır.
- ASTM D-2272 (RBOT = Rotary Bomb Oxidation test, Döner Bomba Oksidasyon testi) ve ASTM D-4742 (TFOUT= Thin Film Oxygen Uptake test, İnce film Oksijen Çektirme testi) endüstri tarafından tanınan diğer iki karşılaştırma testidir. Testlerde gerçek koşulların simülasyonu elde edilebilmesi için basınç kullanılarak oksidasyon prosesi hızlandırılır. TFOUT binek otomobil ve ağır hizmet dizel motor yağlarının oksidasyon performansı ölçümü için kullanılırken, RBOT endüstriyel yağların formüle edilmesi içinde fayda sağlar.
- ISOT (Indiana Stirred Oxidation test, Indiana Karıştırılmış Oksidasyon testi) 150 ila 165oC arasında değişen sıcaklıklarda birçok versiyonu vardır. Yağ beheri, demir ve bakır katalizörler eşliğinde 24 saat boyunca kuvvetlice karıştırılır. Ölçümler, yağın kinematik viskozitesindeki artışı, toplam asit sayısı oluşumunu ve pentan çözünmez çamur oluşum miktarını kapsar.
- PDSC (Pressure Differential Scanning of Calorimetry, Kalorimetrisinin Diferansiyel Basınç Taraması) zayıf oksidasyon kararlılığına sahip bir yağa eklenen önleyicilerin gelişimini (ilerlemesini) tahmin etmek için tasarlanmıştır.

Oksidasyon performansı için binek otomobil motor yağları (PCMO, Passenger car motor oils) aşağıdakilerden oluşur:

- Yağın viskozite oluşumunu ölçmek için IIIE serisi ve IIIF serisi,
- Çamur kontrolünü ölçmek için VE serisi ve VG serisi (Tablo 3).

VE serisi motorda ulaşılan aşırı sıcaklık aralığı Çizelge 3.5’te verilmiştir. Bu parçaların çok yakınında çalışan sıvılar haricinde, toplam tüm yağ sıcaklığı belirtilen yüksek sıcaklıklara ulaşmaz. Oksidasyon prosesi sıcaklık ile hızlandığından, yağın antioksidan sisteminin etkin

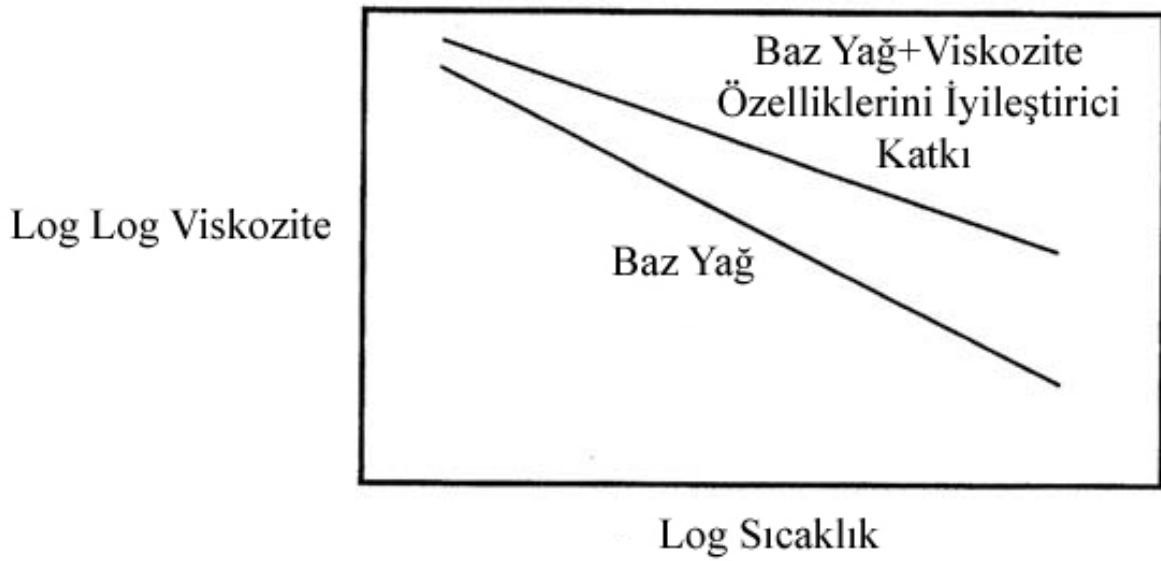
olması için özel olarak tasarlanması şarttır. Tipik binek otomobil motor tasarımı, 1920'lerin başında halka tanıtıldığından beri çarpıcı değişimlere uğramıştır. Çizelge 3.6, birçok başlıca tasarım/akışkan sistemi değişimlerini özetlemektedir. Yağ kararlılığını ve planlanmış ömrünü etkileyen iki kritik parametre aşağıda belirtilmiştir:

- Motor yağı sıcaklığında büyük yükselme (2X)
- Yağ miktarının gittikçe azalması (5X)

Fosfor seviyesi ile ilgili son günlerdeki kısıtlamalar ZDDP kullanımını bir parça sınırlarken, bu iki faktör, yağın antioksidan sistemi üzerine ekstra talepler doğmasına sebep olmuştur.

Çizelge 3.6 Yetmiş Yılda V-8 Motordaki Değişimler (Rudnick, 2003).

	1920	1960	1990
Motor kapasitesi, L	6	2	1,6
Beygir gücü	50	70	130
Motor hızı, rpm	1200	5000	7000
Yağ sıcaklığı, oC/oF	60/140	90/194	130/266
Yağ kapasitesi, L	14	4,5	3,5
Supap mekanizması	Yandan supaplı	İtecekli, üstten subaplı	Üstten çift eksantrikli, 4 supaplı
Yakıt sistemi	Tek boğazlı karbüratör	Çok boğazlı karbüratör	Enjeksiyonlu



Şekil 3.28 Viskozite özelliklerini geliştirici katkının baz yağ viskozite-sıcaklık bağımlılığı üzerindeki etkisi (Rudnick, 2003).

3.5 Viskozite İndeks Arttırıcı Katkılar

Viskozite indeksini (özelliklerini) arttırıcı katkılar baz yağların viskozite-sıcaklık bağımlılığını azaltmak için yağ formülasyonuna katılırlar. Bu sınıftaki yağ katkıları 1960'larda çok dereceli yağların gelişimini sağlayan teknolojidir. Çok dereceli yağların birincil özelliği motorun düşük sıcaklıklarda çalışmaya başlamasını ve bu durumda yeterli viskozitenin sağlanması, yüksek sıcaklıklarda ise motoru aşınmaya karşı korumasıdır. Grup I mineral baz yağ tabanlı viskozite özelliklerini arttırıcı katkı içermeyen yağ formülasyonu, bağıl olarak güçlü viskozite-sıcaklık ilişkisi söz konusu olacağı için sınırlı sıcaklık aralığında çalışabilecektir.

Yağın viskozite özelliklerini arttırıcı katkılar, baz yağa ve katkı karışımına karıştırıldığında yüksek sıcaklıklarda karışımı kalınlaştıran düşük sıcaklıklarda ise minimal kalınlaşma efektine sahip yağda çözünebilen polimerlerdir (Şekil 3.28). Bu fenomenin çok basitleştirilmiş mekanizması şöyle açıklanabilir: düşük sıcaklıkta polimer-yağ etkileşimi minimumdur ancak sıcaklık yükseldikçe etkileşim yükselir. Yüksek sıcaklıkta polimerin baz yağ ile etkileşimi polimerin etkin hidrodinamik hacmini yükseltmek suretiyle viskozite özelliklerini arttırıcı katkının etkin hacim kesimini (bölümünü) yükseltir. Bu, sonuç olarak, yağ viskozitesindeki artışa öncülük eder. Bu fenomeni meydana getirmek için viskozite özelliklerini arttırıcı ve diğer katkı karışımına ilave edilen düşük viskoziteli baz yağ karışımı kullanılır. Düşük viskoziteli baz yağlar düşük sıcaklıkta yağın serbest olarak akmasına izin verirken viskozite özelliklerini arttırıcı katkı yüksek sıcaklıklarda viskoziteyi artırır.

3.5.1 Viskozite İndeks Arttırıcı Katkı Tipleri

Yağ formülasyonu yapan firmalar için yağın viskozite özelliklerini geliştiren birçok katkı mevcuttur. Her birinin kuvvetli ve zayıf yönleri vardır. Bu sebepten dolayı, belirli uygulamalar için doğru tipte katkının seçimi mantıklı olacaktır. Çizelge 3.7'de, günümüzde en çok kullanılan viskozite özelliklerini geliştirici katkıları listelenmektedir.

Olefin kopolimerleri Zieger-Natta veya metalosen katalizi ile hazırlanmaktadır. Polimerdeki katının kullanım karakteristiklerini geliştirmek için etilen ve propilen içeriğinin yanı sıra dien monomerleri ilave edilebilir.

Çizelge 3.7 Viskozite özelliklerini geliştirici katkıları (Rudnick, 2003).

Viskozite özelliklerini geliştirici katkı	Kısaltma	Polimer yapısı
Olefin kopolimer poli(etilen/propilen) [dien termonomeri içerebilir]	OCP	Doğrusal kopolimer, uzun zincir yapısı içerebilir
Polialkilmetakrilat	PMA	Doğrusal kopolimer
Hidrojene radyal poliizopren, komonomer olarak stiren içerebilir	HRI	Yıldız polimer
Hidrojene stiren, izopren	HIS	Doğrusal A-B blok kopolimer
Hidrojene stiren-bütadien	HSB	Doğrusal incelen blok kopolimer
Poliisobütilen	PIB	Doğrusal homopolimer
Stiren-ester, stiren ve alkilmaleatın alternatif kopolimeri	SE	Doğrusal kopolimer

Her monomerin bağlı miktarı, kopolimerin çözünürlüğünü belirleyecektir. Kopolimerdeki etilen seviyesini yükseldikçe özellikle düşük sıcaklıklarda, polimer çözünürlüğü düşer. Düşük sıcaklıktaki bu etkileşim, polimer katkısını azaltarak ortam viskozitesinin altına düşürmek gibi yararlı bir etkiye sahiptir. Ancak, yüksek etilen içeriği söz konusu olduğunda olefin kopolimeri çözeltiye karışmayacağı veya düşük sıcaklıkta jel oluşturacağı konusunda dikkatli olunmalıdır. Bu problem sadece aylar sonra düşük sıcaklıkta depolandıktan sonra görülebilir. Monomer dizisi dağılımı da kritiktir ve kopolimerdeki etilen miktarını maksimuma çıkarmak için dikkatlice kontrol edilebilir. Bu da düşük sıcaklıktaki kalınlaşmayı minimum ölçüde tutacaktır. Olefin kopolimerleri yüksek kalınlaşma verimlerinden ve göreceli olarak düşük maliyetlerinden dolayı kullanılan en popüler viskozite özelliklerini geliştirici katkıdır. Stiren-dien kopolimerleri bütadien veya izopren ile stirenin anyonik polimerizasyonu ile hazırlanır. Ana yapıdaki artık doymamış kimyasallar hidrojenasyon ile uzaklaştırılır. İncelen blok kopolimerler reaksiyonun başlangıcında her iki monomerin beraber yüklenmesi ile elde edilir. A-B blok kopolimerleri sentezlemek için monomerler sıra ile eklenirler. Özellikle olefin kopolimerler ve polimetakrilatlar ile kıyaslandığında, anyonik polimerizasyon çok dar moleküler ağırlık dağılımlı polimer ürünleri verirler. Dar moleküler ağırlık dağılımı, doğrusal polimer için maksimum kesme-stabilitesi/kalınlaşma-verimi oranı verir. Stiren-dien kopolimerleri hem mükemmel düşük sıcaklık özelliklerine sahip oldukları için hem de iyi kalınlaşma verimine sahip oldukları için motor yağlarında yaygın olarak bulunmaktadır. İki aşamalı sentezleme prosesi ile elde edilmelerinden ve daha pahalı başlangıç maddelerinden oluşmalarından dolayı Olefin kopolimerlere göre pahalıdırlar. Diğer bir konu ise A-B blok kopolimerleri yüksek sıcaklık, yüksek kesme oranlı koşullarda (örneğin yağlanmış yatak kovani) özellikle olefin kopolimerlere kıyasla daha fazla geçici viskozite kaybına uğrarlar.

Yıldız polimerler, izoprenin (ve bir opsiyonel ko-monomer) önceden belirlenmiş moleküler ağırlığa anyonik olarak polimerizasyonu ile elde edilirler (“önce-kollar” prosesi). “Kollar” daha sonra tam olarak tanımlanmamış jel çekirdeği oluşturan divinil benzen ilavesi ile birbirlerine bağlanırlar. Bir yıldız başına kolların sayısı, polimer “kol” konsantrasyonunun bağlı olarak divinil benzen miktarı ile tanımlanır. Son olarak, yıldız polimer hidrojene edilir. Bu polimerler fevkalade düşük-sıcaklık özelliklerine sahiptir, ancak aynı nominal kesme kararlılığı indeksinde olefin kopolimerlere kıyasla sert çalışma koşulları altında daha fazla kalıcı viskozite kayıplarına uğrarlar.

PMA, polimetakrilatlar alkilmetakrilat monomerlerinin serbest radikal polimerizasyonu ile elde edilirler. Bunun sonucu, bağlı olarak geniş moleküler ağırlık dağılımlı polimer meydana gelir. Moleküler ağırlığı azaltmak ve bunun sonucu olarak polimerin kesme kararlılığını artırmak için başlatıcı konsantrasyonu artırılır. Buna ek olarak, polimerizasyon prosesi esnasında zincir transfer katkısı ilave edilebilir. Bu katkı, polimer zincirlerinin büyümesini engeller, düşük moleküler ağırlıklı ve fevkalade kesme kararlılığına sahip polimer oluşmasına olanak verir. Polimer temelindeki monomerlerin kompozisyonu, düşük sıcaklık özelliklerini, viskozite indeksini ve kalınlaşma verimini optimize etmek için seçilir. Mükemmel düşük sıcaklık viskozimetrik özelliklerinden dolayı PMA’lar sıklıkla kullanılırlar. Bu sebepten dolayı dişli yağlarında, otomatik vites sıvılarında ve hidrolik yağlarda akma noktası düşürücü katkıları gibi geniş ölçüde viskozite indeks arttırıcı katkıları olarak kullanılmaktadır. Son yıllarda, motor yağlarında kabul edilebilir performansları ve bağlı olarak daha düşük maliyetlerinden dolayı OCP’ler PMA’lardan pazar payını ele etmişlerdir. PMA’lar dispersan özellikleri ile de üretilebilirler. Bu da zaten çok yönlü olan katkı maddesine diğer bir performans niteliği kazandırır. Dispersan PMA üretimi için en direkt metot, azot içeren monomeri kopolimerizasyon esnasında polimer ile birleştirmektir. Alternatif olarak, değişik azot-monomer aşılama teknikleri kullanılabilir.

3.5.2 Viskozite İndeks Arttırıcı Dispersan Katkılar (dVMs)

Dispersan özelliklerinin birleştirilmesiyle çeşitli viskozite özelliklerini arttırıcı katkıları hazırlanabilir. Dispersan viskozite özelliklerini iyileştirici katkıları motor yağlarında gelişmiş çamur ve is idaresi performansı sağlamaları için kullanılmaktadır. Formülde var olan dispersan yerine veya üstüne eklenebilirler. Eğer formüldeki dispersan yerine kullanılacaksa eşdeğer performans sağlamaları gerekmektedir. Formüldeki katkıya muamele ederek özellikle çamur ve is idaresi gereken bölgelerde performans artışı sağlarlar. Örnek olarak dispersan

PMA'lar ve dispersan OCP'ler verilebilir.

-Kesme Kararlılık İndeksi (KKI)

Viskozite indeks arttırıcı polimerik katkılar mekanik ve bazı durumlarda termal kesmeye duyarlıdır ve bu yağ viskozitesinde düşüşe önderlik eder. Motor yağında viskozite indeks arttırıcı katkının Kesme Kararlılık İndeksi (KKI) aşağıdaki denklem ile tanımlanır. KKI viskozite indeks arttırıcı katkının mekanik kararlılığını belirtir:

$$SSI = \frac{m_i - m_f}{m_f - m_o} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada,

m_i = viskozite indeks arttırıcı katkılı yağın başlangıç viskozitesi, cSt.

m_f = kesme sonrası yağın son viskozitesi.

m_o = viskozite indeks arttırıcı katkının bulunmadığı yağın viskozitesi, cSt.

Nümerik olarak, KKI şu şekilde anlatılabilir: düşük KKI sayılı viskozite indeks arttırıcı eden katkı daha fazla kesmeye karşı kararlıyken yüksek KKI sayılı katkı kesmeye karşı daha az kararlıdır. Viskozite indeks arttırıcı katkının KKI değeri, onun moleküler ağırlığına bağlıdır.

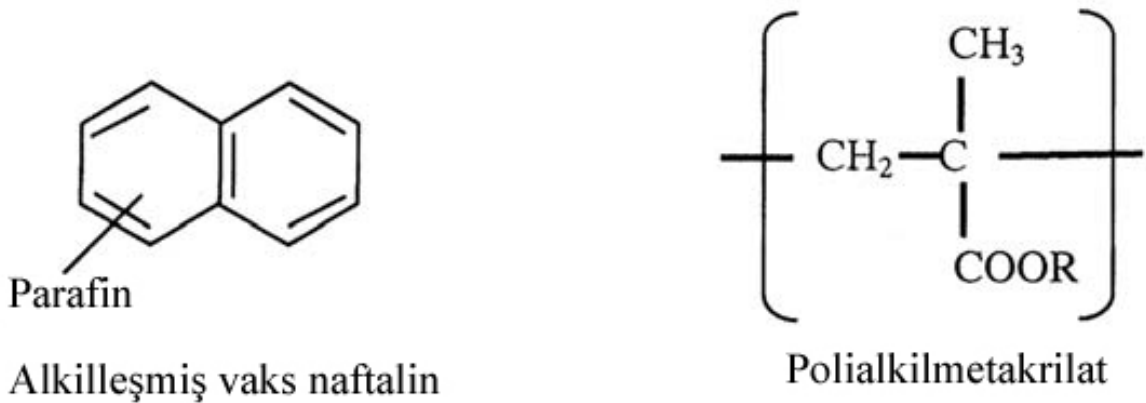
Yüksek moleküler ağırlıklı viskozite indeks arttırıcı katkı belirli bir polimer ağırlığı için en büyük kalınlaşma verimini gösterir, fakat en düşük kesme kararlılığına sahip olur (en yüksek KKI). 55 KKI modern motor yağları için en düşük kesme kararlılığını temsil eder. Kuzey Amerika binek otomobilleri için olağandışı değilken Avrupa'da bu kesme kararlılığı gerçekten alışılmadıktır. Avrupa'da minimum kesme kararlılığı ACEA ve OEM spesifikasyonlarında belirtilmiştir. Viskozite indeks arttırıcı katkı için 25 KKI veya altı Avrupa dizel ve benzinli uygulamalarda tipikken Kuzey Amerika dizel formülasyonlarında 35 KKI tercih edilir.

3.5.3 Viskozite Derecesi

Kullanılabildiği fonksiyonel çalışma sıcaklıklarını tanımlayan yağın viskozite derecesi, çeşitli SAE spesifikasyonlarında verilen viskozimetrik ölçümlerin sayısı ile tanımlanır. Viskozite indeks arttırıcı polimerik katkılar birçok viskozite derecesinin yapılmasına izin verdiği için çok önemlidir. Çoğu OEM (orijinal parça üreticisi) viskozite derecesini, kendi teçhizatlarında en iyi çalışan yağ olarak kabul etmektedir. Motor yağları için viskozite derecesi Çizelge 3.8'de gösterildiği gibi SAE J300 spesifikasyonu ile tanımlanmıştır.

Genel olarak, bir OEM sürtünmeden dolayı meydana gelecek olan enerji kayıplarını azaltmak için mümkün olan en düşük viskoziteli yağı kullanmayı hedeflemektedir. Bununla beraber, kendi teçhizatlarında rahat olarak çalışabilecek minimum yağ viskozitesini genellikle tavsiye edeceklerdir. Bu limitler, özellikle yüksek sıcaklık ve yüksek-kesme viskozitesinde her zaman SAE J300 spesifikasyonu ile denk gelmez. Avrupalı orijinal parça üreticileri geçmişte daha tutucuydular ve çoğu kendi motor yağları için viskozite derecesini dikkate almadan 3,5 cP'lık minimum yüksek sıcaklık, yüksek kesme oranı (YSYK) viskozitesi belirlemişlerdir. Yatak aşınması kritik performans parametresi olduğu için, bu limit Avrupalı ağır hizmet dizel OEM'leri tarafından halen uygulanmaktadır. Sonuç olarak, SAE 10W-30 yağı sadece SAE viskozite derecesini karşılamakla kalmayıp YSYK testinde 3,5 cP'dan da büyük olmalıdır. Kuzey Amerika dizel yağlarında 15W-40 pazarın çoğunluğunu temsil etmesinden dolayı Avrupa'daki emsalleri ile benzerdir. Fakat, SAE J300'de tanımlanmamış minimum YSYK viskozite limiti olmayan bazı 10W30 yağlar da kullanımdadır.

Bazı Avrupalı binek otomobil OEM'leri için motor dizaynlarının daha düşük viskoziteli yağlara uyum sağlamak için değiştiğinden dolayı YSYK viskozitesi için uygulanan limitlerde biraz yumuşama söz konusudur. Daha düşük viskoziteli yağlar, yapılacak yakıt ekonomisindeki geliştirmelere olanak sağlamaktadır. Örneğin, Volkswagen benzinli ve dizel motorları için VW 503 ve 506 yağ şartnamelerini yayınlamıştır. Bu şartnameler, SAE 0W-30 ile YSYK viskozitesi 2,9-3,4 cP'ı yakıt ekonomisi hedefi ile belirtmektedir.



Şekil 3.29 Akma noktası düşürücü katkı örnekleri (Rudnick, 2003).

Avrupa'daki binek otomobiller için YSYK viskozitesindeki azalma Kuzey Amerika ile aynı çizgide olup çoğu benzinli motor yağlarının derecesi 5W-30'lar ve YSYK limiti SAE J300 şartnamesi ile aynıdır. Buna ek olarak, günümüzde bazı OEM'ler daha iyi yakıt ekonomisini

sağlamak için fabrika dolumunda 5W-20 yağları kullanmaktadır. Bu tercih, viskozite indeks arttırıcı bazı katkıların yüksek sıcaklıklarda zayıf geçici viskozite kaybı performansına sahip olmalarından dolayı önemlidir. Eğer YSYK 3,5 cP'tan daha fazla olması gerekiyorsa en kolay yol, formülasyonu olefin kopolimer ile hazırlamaktır. Eğer YSYK hedefi 3,5 cP'ın altındaysa çoğu viskozite indeks arttırıcı katkı kâfi gelecektir.

3.5.4 Viskozite İndeks Arttırıcı Katkıların Gereklilikleri

Polimerik viskozite indeks artırıcı katkıların gerekli nitelikleri aşağıda belirtilmiştir.

- Maliyet etkinliği için iyi kalınlaşma
- Derecede kalmak için uygun kesme kararlılığı
- Yüksek sıcaklık, yüksek kesme koşulları için geçici kesme kararlılığı
- Soğuk krank ve pompalama için minimum düşük sıcaklık viskozitesi
- Örneğin pistonlarda ve turbo şart teçhizatında yüksek sıcaklıklarda en az tortu oluşturma

Viskozite özelliklerini iyileştirici katkının doğru seçimi, tüm viskozimetrik gereksinimlerin elde edilmesini optimum maliyet ile sağlar. Doğru seçildikten sonra formülasyonu farklı motorlarda ve saha testlerinde değerlendirmek gereklidir. Viskozite özelliklerini iyileştirici katkının motordaki ve servis gerekliliklerindeki performansı, katkının istenilen uygulama için uygun olup olmadığını belirtir.

Çizelge 3.8 Motor yağları için SAE viskozite dereceleri (Rudnick, 2003).

	Düşük sıcaklık viskoziteleri		Yüksek sıcaklık viskoziteleri		
			100°C'deki kinematik viskozite (cSt)		
SAE viskozite derecesi	Belirli bir sıcaklıkta (°C), maksimum krank viskozitesi (cP)	Belirli bir sıcaklıkta (°C), basınç olmadan maksimum pompalama viskozitesi (cP)	Minimum	Maksimum	150°C'de minimum kesme oranı (cP)
0W	-35'te 6200	-40'ta 60000	3,8		
5W	-30'da 6600	-35'te 60000	3,8		
10W	-25'te 7000	-30'da 60000	4,1		
15W	-20'de 7000	-25'te 60000	5,6		
20W	-15'te 9500	-20'de 60000	5,6		
25W	-10'da 13000	-15'te 60000	9,3		
20			5,6	<9,3	2,6
30			9,3	<12,5	2,9
40			12,5	<16,3	2,9*
40			12,5	<16,3	3,7 ⁺
50			16,3	<21,9	3,7
60			21,9	<26,1	3,7

* : 0W40, 5W40, 10W40 dereceleri.

⁺ : 15W40, 20W40, 25W40, 40 dereceleri.

3.6 Akma Noktası Düşürücüler

Tüm mineral baz yağlar bazı parafinik bileşenleri içerirler. Bunlar çok iyi viskozite-sıcaklık bağımlılığına sahiptir, ama düşük sıcaklıklarda vaksların oluşumuna sebebiyet verirler. Bu vaksların etkin hacimleri düşük olmasına rağmen yağın akmasına engel olan vaks kristalleri ağı oluşturabilirler. Bu olguyu incelemenin yolu yağın akma kabiliyetini, düşük sıcaklıklarda yağın akma noktası ile ölçmektir. Bir yağın akma noktası sıcaklığı, yağın akmaya karşı kabiliyetinin halen olduğu en düşük sıcaklıktır ve ASTM D97 standardına göre ölçülür. Akma noktası sıcaklığını düşüren katkılar, düşük sıcaklık pompalama viskozitesine de faydalı olabilir.

Akma noktası düşürücüler, vaks kristallerinin oluşumuna engel olarak değil, vaks ağlarının oluşumunu en aza indirgeyip böylece ağıdaki yağ tutunma miktarını düşürerek düşük sıcaklıklarda çalışırlar. Akma noktası düşürücü katkılara örnek olarak polialkilmetakrilatlar, stiren ester polimerleri, alkillenmiş naftalenler, etilen vinil asetat kopolimerleri ve polifümeratlar gösterilebilir. Uygulama oranları tipik olarak %0,5'ten azdır.

3.7 Köpük Önleyiciler

Yağın köpürmesi, onun etkinliğini azaltır. Motorun çalışması esnasında en aza indirgenmesi hatta tamamı ile oluşumunun durdurulması gereklidir. Motor yağlarındaki köpük, yağ basıncında düşmeye ve sonuç olarak özellikle hidrolik olarak harekete geçen ünitelerin enjektörleri ile ilgili motor hasarının meydana gelmesine neden olabilir. Hava sürüklenmesi ayrı bir problemdir. Bu problem, yataklarda yağ filminin kavitasyonuna ve olası arızalara neden olabilir. Hidrolik olarak harekete geçen ünitelerin enjektör performansları sürüklenen hava miktarına karşı hassastır. Basit yağ formülasyonları için köpük önleyici gerekli olmayabilir. Bununla beraber, köpüklerin kararlılığı yağa daha fazla katkı eklendikçe artar. Bu da aşağıda listelenen köpük önleyici katkıların kullanımını gerektirmektedir.

Dimetilsiloksan polimerleri

Alkilmetakrilat polimerleri

Alkilakrilat kopolimerleri

Bu bileşikler yağda sınır çizgisinde çözünürlüğe sahiptir ve hava balonunun ara yüzündeki yüzey gerilimini düşürerek fonksiyon sergilerler, böylece balonun daha kolay patlaması

sağlanmış olur. Etkin olarak fonksiyon gösterebilmeleri için mükemmel dispersiyon olarak bulunmalıdırlar. Köpük önleyiciler genellikle yağa çok az seviyelerde ilave edilirler (tipik olarak 20 ppm den daha az). Daha yüksek seviyelerde çözünürlük yağın bulutlanmasındaki yükselme ve köpük önleyicinin muhtemel işlev kaybı ile fark edilebilir. Köpürme ASTM D892 standardına göre ölçülür. Test edilecek yağ numunesinde köpük oluşturmak için gözenekli bir toptan hava akımı sağlanır. Köpük miktarı ve kararlılığı 24°C ve 94°C’de ölçülür. ASTM D6082A bu testin bir varyasyonudur, fakat köpürme bu standarda göre 150°C’de ölçülür. Navistar HEUI gibi ilave testler API CG-4’ten beri dizel motor yağları için oluşturulmuştur. Bu test dizel motor yağının hidrolik olarak harekete geçen ünite enjektörlerinin performansına etki edebilecek hava sürüklenmesini minimize etme kabiliyetini ölçer. Yağ yoğunluğunu dikkate alarak motordaki sürüklenen havayı gözlemlemede kullanılan Gamma ışını algılama teknikleri de kullanılmaktadır. BMW, kendi yağ onaylama sisteminde bu metodu kullanmaktadır.

3.8 Sürtünme Önleyiciler

Yağlayıcının sürtünme özelliklerinin motorlarda volumetrik karakteristikleri gibi sürtünme kayıpları üzerine önemli etkileri vardır. Esterlerin, amitlerin ve metal sabunlarının farklı çeşitleri ile yapılan ve sınır sürtünmeyi önemli derecede düşüren basit laboratuvar testlerinde %30’dan fazla düşüş elde edilebilir. Geniş kapsamlı testlerde yakıt ekonomisi içinde yaklaşık %4’lük bir fayda demektir (Taylor, 1993).

Sürtünme önleyici katkı maddeleri, genellikle fiziksel adsorbsyonla yağ filmi mukavemetini arttırıp, sürtünmeyi azaltmaktadır. İlk önce bütün olarak metal yüzeye adsorblayarak eş çalışan iki yüzeyi birbirinden ayırmaktadır. Genellikle yağ filmi ile yüzey pürüzlerinin penetrasyonu çok şiddetli olmadıkları yükleme hallerinde etkili olmaktadır. Sınır yağlama şartları altında, katkı maddesinin konsantrasyonunun artmasıyla sürtünme katsayısı azalmakta ve yüksek konsantrasyon oranlarında ise minimum bir sürtünme katsayısına yaklaşılmaktadır (Durak, vd., 2005). Sürtünmeyi iyileştiren ve azaltan katkı maddeleri; oksijen, nitrojen, molibden, sülfür, bakır ve diğer birçok bileşik içermektedirler (Rudnick, 2003).

3.9 Aşırı Basınç Katkıları

Aşırı basınç katkı maddeleri, ağır çalışma şartları altında çalışan metal yüzeyler arasında kaynamayı ve tutunmayı önlemektedirler. Genellikle aşırı basınç (EP) katkı maddeleri kimyasal reaksiyonla etkin olduğu bilinmektedir. EP katkı maddeleri yük taşıma kapasitesini

arttırmakta, sürtünmeyi azaltmakta, aşınmayı kontrol etmekte ve şiddetli yüzey bozulmalarını önlemektedir. EP katkı maddelerinde en çok sülfür, fosfor, klor, organik fosfat bileşikleri kullanılmaktadır. Metal yüzeyler üzerinde kopma mukavemeti büyük ve kayma gerilmeleri küçük olan bir tabaka meydana getirilmektedir. EP katkı maddeleri metal yüzeylerle çevre sıcaklığında reaksiyona girmezler ve dolayısıyla reaksiyon sıcaklığından önce tesirli değildirler. Metal yüzeylerle yüksek basınçtan dolayı çok yüksek sıcaklıklarda kimyasal reaksiyona girerek kayma mukavemeti düşük kurşun sülfür, demir klorür gibi tabakalar oluştururlar. Aşırı basınç katkı maddeleri tipik olarak yüksek basınç koşulları altında metal yüzey ile kimyasal olarak reaksiyona giren organik sülfür, fosfor veya klorlu bileşikler, sülfür-fosfor ve sülfür-fosfor-boron bileşikleri içerirler. Bu koşullar altında, kayan yüzeylerde bazı sınırlı alanlarda çok yüksek sıcaklıklar meydana gelir (300-1000°C). Aşırı basınç katkısı ile yüzey arasındaki kimyasal reaksiyon bu alan ile sınırlıdır (Rudnick, 2003).

3.10 Pas ve Korozyon Önleyiciler

Motor bileşenlerinin paslanmasını önlemek amacıyla yağa ilave edilen katkı maddeleri polar organik bileşikler olup, metal yüzeyle kimyasal reaksiyona girmeden film oluşturarak, metal yüzeyin su ve hava ile temasını kesmektedirler. Böylece su buharı ve korozyon ortamındaki asitlerin, motor bileşenlerinin yüzeylerine zarar vermesi önlenmiş olmaktadır. Korozyon, önemli motor bileşenlerinde sızıntıya sebep olabilir ve kayan yüzeylerde aşınmayı hızlandırır. Yanma ürünlerinin özellikle oksit partiküllerinin yağın içine girmesi motorun her tarafında aşınma olmasına neden olmaktadır. Korozyon, asidik ürünlerin metal yüzeye erişmeden önce nötralize edilmesi ve korozyon maddelerin yüzeye temas etmesini güçlü tutunma yeteneğine sahip pasifleştirici bir filmle önlenmesi gibi iki yöntemle en aza indirgenebilmektedir (Taylor, 1993).

Pas ve korozyon önleyici katkı maddeleri; aminler, hayvansal yağlar ve bazı hayvansal yağ asitleri ile sülfonat gibi bileşikler, aktif sülfür, fosfor veya nitrojen içeren organik bileşikler, organik sülfidler, metal tuzları, fosforik asit ve sülfürlenmiş mumlar, bazik silikatlar, nitritler ve molekül ağırlıkları düşük bazik aminler, hidroksilamin gibi bileşiklerden meydana gelmektedir (Rudnick, 2003).

Çizelge 3.9 Yağ katkı maddeleri özet tablosu.

Katkı Maddesi Tipi	Kullanılan Kimyasallar	Konsantrasyon, %m	İşlev
Viskozite İndeks Geliştirici Katkılar	-Polimetakrilatlar -Etilen-propilen kopolimerleri (OCP) -Stiren-dien kopolimerleri -Stiren-ester kopolimerleri -Stiren PES kopolimerleri (VI ve Dispersan) -Poliisobütan	0-6	Sürtünme ve Aşınma Önleme
Aşınma Önleyici Katkılar	-Organik fosfitler -Sülfürlenmiş olefinler -Çinko ditiofosfatlar -Alkalin bileşikler -Ditiofosforik asit tuzları, ZDDP	0.5-2	
Sürtünme İyileştirici Katkılar	-Yağ asidi türevleri -Esterler, amitler, metal sabunları -Molibden disülfid	0-2	
Aşırı Basınç Katkıları	-Aktif/aktif olmayan sülfürlenmiş yağlar -Aktif sülfür hidrokarbon -Klorlanmış alkanlar (kısa ve orta zincirli) -Klorendik (klorlanmış HC) asit esterleri -Polimer esterler -Polisülfidler -Molibden bileşikler	0-2	
Pas ve Korozyon Önleyici Katkılar	-Uzun zincirli aminler -Temel sülfonatlar -Karboksilik asit türevleri -Tiadiazol ve triazol türevleri -Yağ asidi aminleri -Fosforik asit ve ditiofosforik asit	0-1	

Antioksidanlar	-Fenolik bileşikler (Radikal parçalayıcı) -Aromatik azot bileşikleri (Radikal parçalayıcı), aromatik aminler -Fosfosülfürlenmiş terpenler (Hidroperoksit parçalayıcı) -ZDDP, sülfürlenmiş olefinler, fenoller	0-1	Kirlenmeyi Önleme ve Temizlik
Deterjanlar	-Salisilatlar -Sülfonatlar -Fenatlar -Sülfofenatlar -Kalsiyum (Ca, Na, Ba, Mg) sülfonat -Fosfonat	1-10	
Dispersanlar	-Alkenil süksinimitler -Yüksek moleküler ağırlıklı esterler ve polyesterler -Yüksek moleküler ağırlıklı organik asitlerin amin tuzları -Yüksek moleküler ağırlıklı alkilenmiş fenollerden türevlenen Mannich bazı -Aminler, amitler, iminler, imitler, hidroksil, eter gibi polar gruplar barındıran metakrilik veya akrilik asit türevlerinin kopolimerleri -Yukarıda belirtilen polar grupları içeren etilen-propilen kopolimerleri -Polibütenilsüksinik asit türevleri -Mono-süksinimit, di-süksinimit, süksinat esterleri	2-9	
Akma Noktası Düşürücü Katkılar	-Vaks alkilenmiş naftalen -Polimetakrilatlar -Çapraz bağlanmış vaks alkilenmiş fenoller -Vinil asetat/fümarik-asit-ester kopolimerleri -Vinil asetat/vinil-eter kopolimerleri -Stiren-ester kopolimerleri	0-0,5	Akışkan Özelliklerini İyileştirme
Köpük Önleyici Katkılar	-Silikonlar (polisiloksan ve dimetilsiloksan) -Poliakrilatlar	0-0,001	

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARDA KULLANILAN YAĞ ANALİZLERİ

Motor yağ analizleri, kullanılmış motor yağının durumunu kontrol etmek için yapılır. Çeşitli yağ analiz teknikleri sayesinde motor yağının ilk durumundan ne kadar uzaklaştığı tespit edilir. Yağın fiziksel, kimyasal ve tribolojik özellikleri bu sayede değerlendirilmiş olur.

4.1 Aşınma Ürünleri Analizi

Yağda metal analizi, yağ analiz yöntemlerinin en önemlilerindendir. Yağda metal analizi için kullanılabilecek en verimli ve diğerlerine göre ucuz yöntem ise spektroskopik yöntemlerdir. Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Kuantum kuramına göre atomlar, ancak elektron konfigürasyonuna ve dış elektronlarının belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı belirli potansiyel enerji düzeylerinde bulunabilirler. Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri ile ilgili atomik spektrumlar belirlenmiştir. Atomlar, elektromanyetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçerler. Bu geçişlerle ilgili olarak söz konusu atomun absorpsiyon spektrumları da belirlenmiştir. Elektromanyetik ışımayı absorbe ederek en düşük enerji düzeyinden (temel düzey) uyarılmış düzeylere geçmiş olan atomlar, temel düzeye dönüş sırasında ultraviyole veya görünür bölge sınırları içinde ışıma enerjisi yayarlar (emisyon). Her atom için emisyon spektrumu da belirlenir. Motor yağ analizlerinde kullanılan en etkili ve hassas yöntem ICP yöntemidir (Brock, 2000).

İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisinin (Inductively Coupled Plasma - ICP) temel prensibi yüksek derişimde katyon ve buna eşdeğer derişimde elektron içeren, elektriksel olarak iletken bir gaz ortamı olan plazmada, atomlar ve iyonların uyarılması ile yaydıkları emisyonun ölçülmesidir.

Yağlarda uygulanan atomik emisyon spektroskopisi (AES); yüzey ve gaz analizi, biyolojik örnek ve kandaki eser element tespitinin yanında, metal analizleri ile makine yağlarındaki aşınma metallerinin belirlenmesinde de kullanılır (Yıldırım, 1988). Bu metotta, sistemde kullanılan yağ numunesi atomik buhar haline getirilmektedir. Böylece buhar uyarma kaynağı ile örnekteki yağ, elementlere özgü atom ve iyon spektrumu yayacak bir şekilde uyarılmaktadır. Burada dalga boyuna ayrılan metaller, spektral alıcı üzerine düşürülerek, analitik bir sinyal halinde ölçülmektedir. Elementlerin miktarları PPM olarak belirlenmektedir. Yağlara uygulanan dielektrik geçirgenlik sayılarının belirlenmesi

testlerinde, sistemdeki yağın kullanılabilirliğinde olduğu gibi yabancı madde analiziyle aşınan elementlerin belirlenmesi ve hasar tespiti de yapılabilmektedir (Kurban, 2000).

ICP-MS cihazı ile analizi yapılabilen elementler aşağıda verilmiştir.

Se, Fe, B, Ca, Mn, Cd, Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Sb, Na, Co, Mg, Y, Hg, Al, Sn, Au, Ag, As, Ba, Bi, Cs, Ga, Hf, Mo, Nb, Rb, Sc, Si, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr, La, P, Tl, K, Li, Be, S, Ge, Br, Ru, Rh, Pd, In, Te, I, Re, Os, Ir, Pt, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, U, Th.

Yağ içinde bulunan elementler üç sınıfa ayrılırlar.

Aşınma ürünleri: motordan ve motor aksamından kaynaklanan elementler (demir, bakır, alüminyum).

Kirleticiler: Çevresel kaynaklı olanlar (silikon ,potasyum , sodyum).

Yağ katıkları kaynaklı: Yağın yapısında bulunan ve çeşitli sebeplerle ortaya çıkanlar (kalsiyum, magnezyum, fosfor, gibi) (Poley, 2002).

4.1.1 Demir (Fe)

Yağ numunelerinde tespit edilen en yaygın metalik partiküldür. Makinenin birçok parçası bu metalin oluşumunda katkıda bulunur. Silindir gömlekleri, kam mili, krank mili, supap tablaları belli başlı yerlerdir. Tüm çelik alaşımlı metal formları değişik oranlarda birbirine karıştırılmış demir ve karbon ihtiva ederler. Özellikle makine üretim ve revizyon sonraları ilk çalıştırma saatleri sonucunda alınan numunelerde yüksek oranlarda tespit edilir. Analiz sonuç raporları incelendiğinde yağlama yağı değişim periyodunu belirleyen en önemli metalik partiküldür. Bu metalik oluşumun fazlalığının tespiti ile aşırı yağ tüketimi, anormal makine sesi, performans problemleri, yağ basıncı, anormal çalışma sıcaklıkları, arızalı piston segmanları, sistemde pas oluşumu gibi problemlerle makinenin karşılaşması olası durumlardır (Lukas, 1997).

4.1.2 Alüminyum (Al)

Pistonlar, piston başı ve segmanları, mil yataklarından kaynaklanır. Özellikle makine üretim ve revizyon sonraları ilk çalıştırma saatleri sonucunda alınan numunelerde yüksek oranlarda tespit edilebilir. Bu metalik oluşumun analiz sonuçlarında yüksek çıkması ile hava emiş devresi, yağ filtresinde kirlenme, supap kapakları ve karterde problem olduğu düşünülebilir. İlerleyen safhalarında aşırı yağ tüketimi, performans kaybı, anormal makine sesi gibi

problemlerle karşılaşılır (Lukas, 1997).

4.1.3 Krom (Cr)

Krom genelde makine elemanlarının kaplama malzemesi olarak kullanılır. Krom kaplı piston segmanları başta krom ve krom alaşımlı makine parçaları bu metalin kaynağını teşkil eden yerlerdir. Ayrıca conta, silindir ve bazı yatak elemanlarından da gelebilir. Silindir içine giren havanın kirliliğinin artması ve arızalı segmanlar bu metalin oranını arttırır. Bu metalin artmasının tespit edilmesi bize makinede aşırı yağ tüketimi veya kaçağı ile yağ kalitesinde bozulma olduğunu gösterir (Lukas, 1997).

4.1.4 Kurşun (Pb)

Genel olarak kaplama maksatlı kullanılır. Kaymalı yatakların aşınmasından veya kurşun-kalay karışımı lehim noktalarından ve bazı sızdırmazlık elemanlarından gelebilir. Dişli sistem kavramalarında ve fren sürtünme plakalarında bulunabilir. Bunun yanında yakıttan dolayı da oluşabilir (Lukas, 1997).

4.1.5 Bakır (Cu)

Pirinç ve bronz alaşımlarda mevcuttur. Bu metalik oluşum dişli ve supap tablaları, bazı tip dişliler, turbo şarj yatakları, kam yatakları ve piston pim yataklarında, bakır içeriği yüksek olan birçok dişli sistemi ve sinterlenmiş bronz içeren fren plakalarında bulunur. Bakır seviyesinin yükselmesi durumunda yağ soğutma sisteminde korozyon oluşumuna dikkat edilmelidir (Fitch, 1998).

4.1.6 Silisyum (Si)

Metalik element olmamasına rağmen birçok yağ sisteminde sıkça karşılaşılan ve spektrometre testiyle tespit edilen maddedir. Bu oluşumun ana kaynağı hava emiş devresi olup doğru filtreleme olmaması durumunda önemli miktarlarda giriş yapan kum ve kir formunda görülür. Aynı şekilde arıza onarım veya revizyon periyotları esnasında makinede kum ve kir formunda yüksek miktarda bulunur. Bunun yanında, makine ve dişli sistemlerinde kullanılan alüminyum ve dökme demir parçalarında da bulunmaktadır. Bazı keçe ve contalar da silisyum içerebilir. Silisyum tespitinde en önemli etken, yağdaki köpük önleyici katkı maddeleridir. Silisyum, temizleyici gibi davranarak yağ filmini olumsuz etkiler (Mayer, 2006).

4.1.7 Nikel (Ni)

Yağın temas ettiği birçok metal yüzeyde bir bileşen olarak bulunur. Saf demir ve paslanmaz çelik, önemli ölçüde nikel ihtiva eder. Supaplar, türbin kanatları, turbo şarj ve rulmanlı yataklar başlıca kaynak yerleri olarak sayılabilir (Lukas, 1997).

Bazı aşınma ürünlerinin sınır değerleri Çizelge gösterilmiştir.

Çizelge 4.1 Aşınma ürünlerinin sınır değerleri (Schilling, 1972).

Metal	Miktar (ppm)
Fe	40-200
Pb	5-40
Cu	5-40
Si	10
Cr	30
Al	14-40
Sn	5-15
Ag	5-10

4.2 Viskozite

Motor yağlarına uygulanan ve bir iç sürtünmede olan viskozite, özellikle hidrodinamik ve hidrostatik kaymalı yataklarda, yük taşıyıcı bir yağ filmini oluşturur. Burada viskoz sürtünme nedeniyle ısı seklinde bir güç kaybı da olmaktadır. Bu yarar ve kayıp arasında viskozitenin önemi, yağlama sistemine göre belirlenir. Değişik ölçüm metotlarıyla belirlenebilen viskozite üzerinde, oldukça etkili olan diğer bir parametrede sıcaklıktır. Kaliteli bir motor yağı, artan sıcaklık değerlerinde, viskozitesi daha az eksilen yağdır. Bu özellik EP türü katkılı yağlarda görülür.

Viskozite, yağlama yağının en önemli karakteristiği olup yağın akışa karşı gösterdiği dirençtir. Motor için ideal viskozite yoktur. Bu durum yağın genel görevleri ve yağlanmış olan kısımlara bağlıdır. Alçak sıcaklıklarda düşük viskozite, yüksek sıcaklıklarda ise yüksek viskozite istenilen bir durumdur. Böylece farklı sıcaklıklarda çalışan makine parçalarında gerekli film kalınlığı sağlanması amaçlanmaktadır. Çok yüksek değerlerdeki viskozite yağ tüketimini minimuma indirir fakat diğer taraftan yağ filminde yaşanan sürtünme olayında artış olur. İlk hareket esnasında yağlama yağının kolay sirkülasyonu ile birlikte, düşük viskoziteli yağlarda daha iyi dağılım söz konusudur. Yağların soğuk ve sıcak ortamlara göre kalınlaşması ve incelmesi sebebiyle viskozite seçiminde değişiklikler yapılmıştır.

Yağlama yağları çok viskoz oldukları zaman silindir duvarında hızlı bir biçimde yayılamazlar

ve piston aşığı stroğu boyunca silindir alt tarafına itilirler. Bu durum silindir yüzeyinin kuru kalması demektir. Bu nedenle limitler üzerinde çok viskoz özellikteki yağlar yüksek sürtünme kayıplarına silindir gömleği ve piston segmanlarının aşınmasıyla kartere gaz kaçığına sebep olurlar. Bu da beraberinde oksidasyonu arttırır. Ayrıca viskozite çok yüksekse yağın pompalanması ve makine içi hareketliliği için daha fazla iş gerekir. Bu sürtünmeyi arttırdığı gibi makinede güç düşümüne sebep olur. Yakıt tüketimi buna bağılı olarak artar. Bunun yanında soğuk bir makineyi yüksek viskoziteli yağla çalıştırmak oldukça zordur. Bu maksatla; çoğu zaman makine çalıştırılmadan önce makine bloğunda ön ısıtma yapılır. Düşük viskoziteli yağ kullanılması yağ tüketimini azaltır ancak bu durumda da yağ filminin çok ince olmamasına dikkat edilmelidir.

Oksidasyon, nitrasyon ve kirlenme viskozitede artışa neden olacağı gibi yakıt kirliliği viskoziteyi düşürür. Makine üretici firmaları viskozitede kabul edilebilir limitlerde değişiklikleri her zaman için çalışmalarında göz önünde bulundururlar. Viskozitedeki fazla artış ve düşüşler gereksiz ısı üretimi ve enerji tüketimini ortaya çıkarır. Genellikle kural olarak benimsenen, yağlama yağı viskozitesinde %25 oranında artış ve düşüş görülmesinin maksimum limit olarak kabul edilmesidir. Yağlama yağı viskozitesi karakteristiğinde birçok endüstriyel standartlar mevcuttur. Bunlar içinde en geniş kullanım alanına sahip olanı, SAE (Society of Automotive Engineers) sınıflandırmasıdır. Bu sistem, yağlama yağlarının hem 18°C hem de 100°C sıcaklıklarda viskozite karakteristiklerini tespit eder. Düşük sıcaklık viskozitesi gerektirenler sınıflandırma sayısından sonra ‘W’ ile belirtilir(SAE 10W gibi). Yüksek sıcaklık viskozitesi gerektiren yağlama yağlarının ise sadece sınıflandırma numaraları (SAE 30 gibi) belirtilir. Hem yüksek hem de alçak sıcaklıklarda multigrade yağlar ise her iki şekilde (SAE 10W30 gibi) belirtilir (Mayer, 2006).

En çok kullanılan viskozite birimleri; Centistoke (cSt (santi stok), mm²/s), Engler derecesi, Centipoise cp (santipua), Redwood Seconds, Saybolt Seconds’dır. Yağ üreticileri ve kullanıcıları viskozite ölçüsü olarak Centistoke (cSt.,(santi stok), mm²/s) cinsinden 40°C ve 100°C sıcaklıklardaki kinematik viskozite ölçülerini dikkate alırlar. Her ikisi de beraber ele alındığında genel olarak viskozite indeksindeki değişimlerin takibinde dikkate alınır.

40 ve 100°C sıcaklıklarda ölçülen kinematik ölçümlerin değerlendirilmesinde bazı avantajlar söz konusudur.

40°C viskozite ölçümü:

- Yağ oksidasyonu ve termal yorgunluğun erken teşhisinde

- Su, yakıt ve kirliliğin viskozitede değişim etkisinin belirlenmesinde
- Yanlış kullanılan yağın tespitinde
- Kullanılan yağın düşük maliyetli analizinde avantaj sağlar.

100°C viskozite ölçümü :

- Viskozite indeksi (VI) geliştirici katkı maddesindeki azalmanın tespitinde
- Yüksek çalışma sıcaklıklarında faaliyet gösteren makinelerin yağ analizlerinin takibinde avantaj sağlar (Lukas, 1997).

4.3 Viskozite İndeksi (VI)

Motor yağlarında viskozitenin sıcaklıkla değişimini ifade eden bir ölçüdür. Bir yağın sıcaklık tesiri ile inceli kalınlaşma kabiliyeti “Viskozite İndeksi” diye tarif edilir (Gresham, 2007). Yağlar;

- Alçak viskozite indeksli yağlar ($VI < 40$)
- Orta viskozite indeksli yağlar ($40 < VI < 80$)
- Yüksek viskozite indeksli yağlar ($80 < VI < 100$)
- Çok dereceli (Multigrade) viskozite indeksli yağlar ($VI > 100$)

olarak viskozite indeksi ölçülerinde sınıflandırılırlar. Yağların sıcaklıktan çabuk etkilenir olmaları arzu edilmediğinden dört mevsim boyunca değiştirilmeden kullanılabilen yüksek viskozite indeksli çok dereceli (multigrade) yağlar özellikle ağır yüklü dizel makinelerde en çok tercih edilen yağlardır (Mayer, 2006).

4.4 TBN ve TAN Testleri

İçten yanmalı makine yağları, yanma sonu oluşan asidik yanma sonu ürünlerini nötralize etmek için ilave katkılarla formülize edilmişlerdir. TBN (Toplam Baz Sayısı), yağlama yağının alkalinite ölçüsü olup yağda mevcut ve etkisi devam eden katkı maddelerinin miktarını öğrenmek için iyi bir referanstır. TBN, 1 gram yağda bulunan mg olarak potasyum hidroksit (KOH) miktarı şeklinde ifade edilen asidik durumu tanımlamaktadır. Yağlama yağının mineral asitle kimyasal titrasyonu vasıtasıyla ölçülen alkalinite seviyesidir. Özellikle yüksek sülfür oranına sahip Diesel yakıtların korozyon etkilerini tespit etmede faydalıdır.

Alkalın elementler, SO_2 gibi asidik oluşumları nötralize ederler. Bu bakımdan Diesel makinelerde TBN değeri; motorin kükürt içerdiği için yağın alkalinite seviyesini bilmek açısından önemlidir. Silindir yağları, alkalinite bakımından yakıttaki kül miktarına göre seçilir. TBN değeri başlangıçta yağlama yağının ilk olarak kullanılmasında düşük olup daha sonraları birkaç makine kullanımından sonra stabilize bir değere ulaşır. TBN değeri orijinal değerinin %50 altına düştüğü zaman yağlama yağı değiştirilmelidir (Mayer, 2006). Diesel makinelerde yağlama yağının değiştirileceği zamanın tespitinde önemli bir kriterdir (Lukas, 1997).

Yeni motor yağları üreticiye ve kullanım alanına bağlı olarak 5,0 ile 15,0 TBN'e sahiptirler. Yağ kullanıldıkça asitler tarafından kirletilirler ve TBN düşer. Genel olarak, 3,0'ten düşük TBN değerleri çok düşük olarak nitelendirilir ve buda yağın değiştirilmesi gerektiğinin bir göstergesidir. Karter yağının yüksek sıcaklığa maruz kalması, uzun değişim periyotları gibi etkenler yağ oksidasyonunu artırır. Oksidasyon ürünleri asidiktir ve TBN'nin düşmesine neden olur (www.usoilcheck.com, 2009).

TAN (Toplam Asit Sayısı), nötralizasyon numarası olarak tanımlanır. Nötralizasyon; aside ait hidrojen iyonu ile suyun oluşumu için de temel teşkil eden hidroksil iyonu arasında meydana gelen reaksiyondur. Oksidasyon sürecinde yağ içinde organik asitler oluşur. Asidik oluşum korozyon etki yaratır. TAN, yağ içindeki asidik moleküllerin konsantrasyon miktarı için ölçü teşkil eder. Yağ içindeki zayıf durumda asidik bileşenler ile yanma ve yağ oksidasyonu boyunca asit oluşumu, TAN ölçüsünü yükseltir. Yüksek TAN değerleri ve düşük TBN değerleri bize yağlama yağının asidik oluşumları nötralize etme kabiliyetinin kaybolmaya ve makine sistemine ait parçalarda korozyon oluşumunun başladığını gösterir (Lukas, 1997).

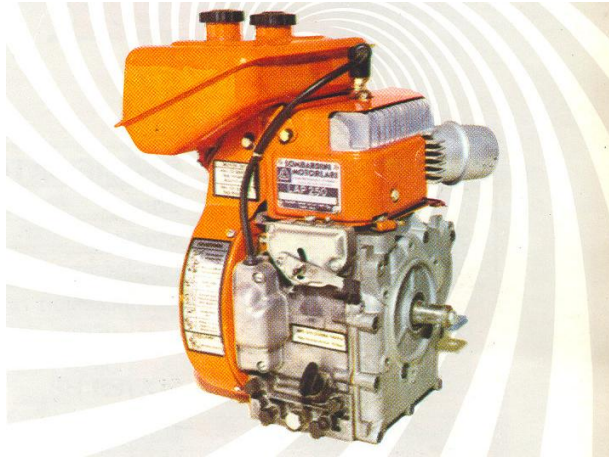
5. DENEYLERDE KULLANILAN TEÇHİZAT VE DONANIM

5.1 Deney Setinin Hazırlanması

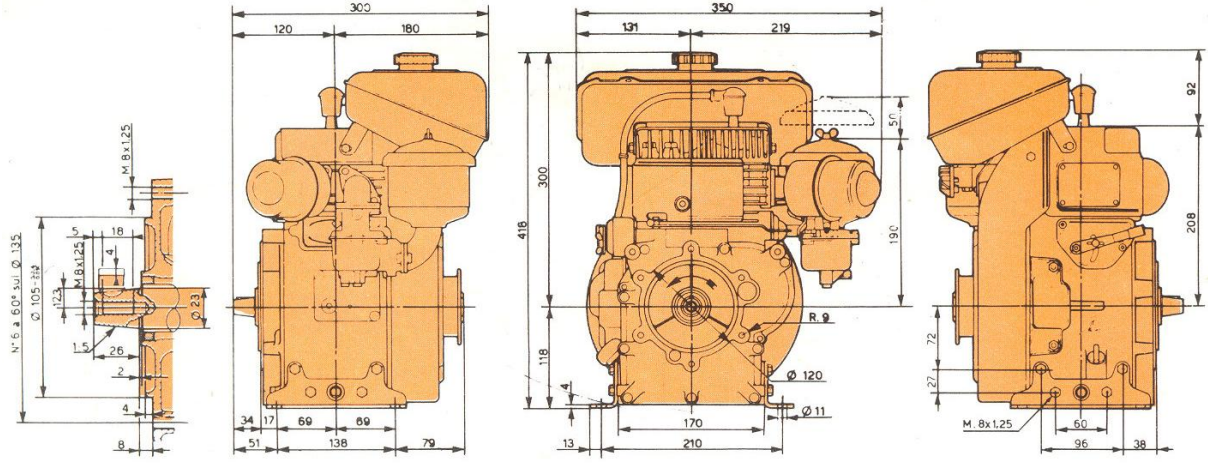
Dışarıdan tahrikli motor deneyleri ve motor performans çalışmalarının yapılabilmesi için motor yakıtı, piston (perno), segman, silindir kafası (conta), karbüratör, supap, yatak, rulman, biyel ile elektrik motoru, regülatör ile ölçme sistemi tedarik edilmiştir. Ayrıca deneylerde kullanılmış olan baz yağ ve katkı maddeleri ilgili firmalardan temin edilmiştir. Tedarik edilen malzeme ve cihazların alınması ile birlikte motor elemanları yenilenmiştir (motor rektifiye edilmiştir), test düzeneği kurulmuştur ve gerekli olan tüm bağlantılar sağlanmıştır.

5.1.1 Dışarıdan Tahrikli Motor Deney Düzeneği

Deney düzeneği ile ilgili şematik şekil ve fotoğraflar Şekil 5.1 ile Şekil 5.12 arasında gösterilmiştir. Hassas ölçüm sağlayabilmek ve şehir şebeke elektriğinin oluşturacağı değişimleri düzenlemek için regülatör kullanılmıştır. 3 fazlı elektrik motoru, içten yanmalı Lombardini motoruna özel bir düzenek ile bağlanmıştır. Farklı devirlerde elektrik motorunun içten yanmalı motoru tahrik etmesi esnasında elde edilen voltaj, akım, hız, güç verileri her saniye bilgisayara kayıt edilecek şekilde düzenlenmiştir. Bu safhada bilgisayarın inverter ile haberleşmesini sağlayan özel bir bilgisayar programı kullanılmıştır.



Şekil 5.1 Dışarıdan tahrik ve performans deneyleri için kullanılan Lombardini LA 250 motoru

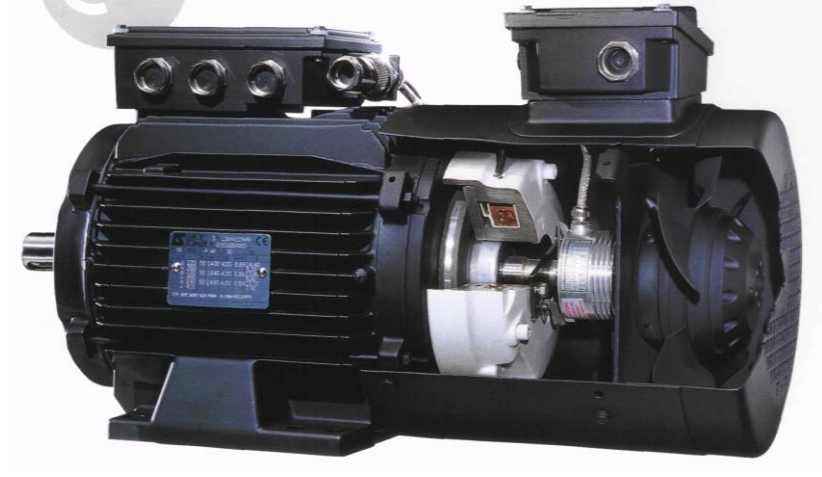


Şekil 5.2 Lombardini LA 250 motorunun teknik resimleri.

Lombardini LA 250 motorunun teknik özellikleri Çizelge 5.1’de gösterilmiştir. Deney motorunun genel özellikleri; dört zamanlı, benzinli, tek silindirli, hava soğutmalı, santifüj sistemle cebri yağlamalı şeklinde sıralanabilir.

Çizelge 5.1 Lombardini LA 250 motorunun teknik özellikleri.

Teknik Özellikler	Birim	LA-250	
Silindir çapı	mm	72	
Strok	mm	62	
Silindir hacmi	cm ³	252	
Sıkıştırma oranı	-	5:1	
Hız	d/d	3000	3600
Güç	BG	5	6
Azami tork	kg.m	1,34	
Ortalama piston hızı	m/s	6,2	7,4
Benzin tüketimi	g/BG.h	306	310
Depo hacmi	L	3,6	
Karter yağ hacmi	L	0,565	
Azami eğim	%	70	
Boş ağırlığı	kg	20	
Boyu	mm	300	
Eni	mm	350	
Yüksekliği	mm	418	



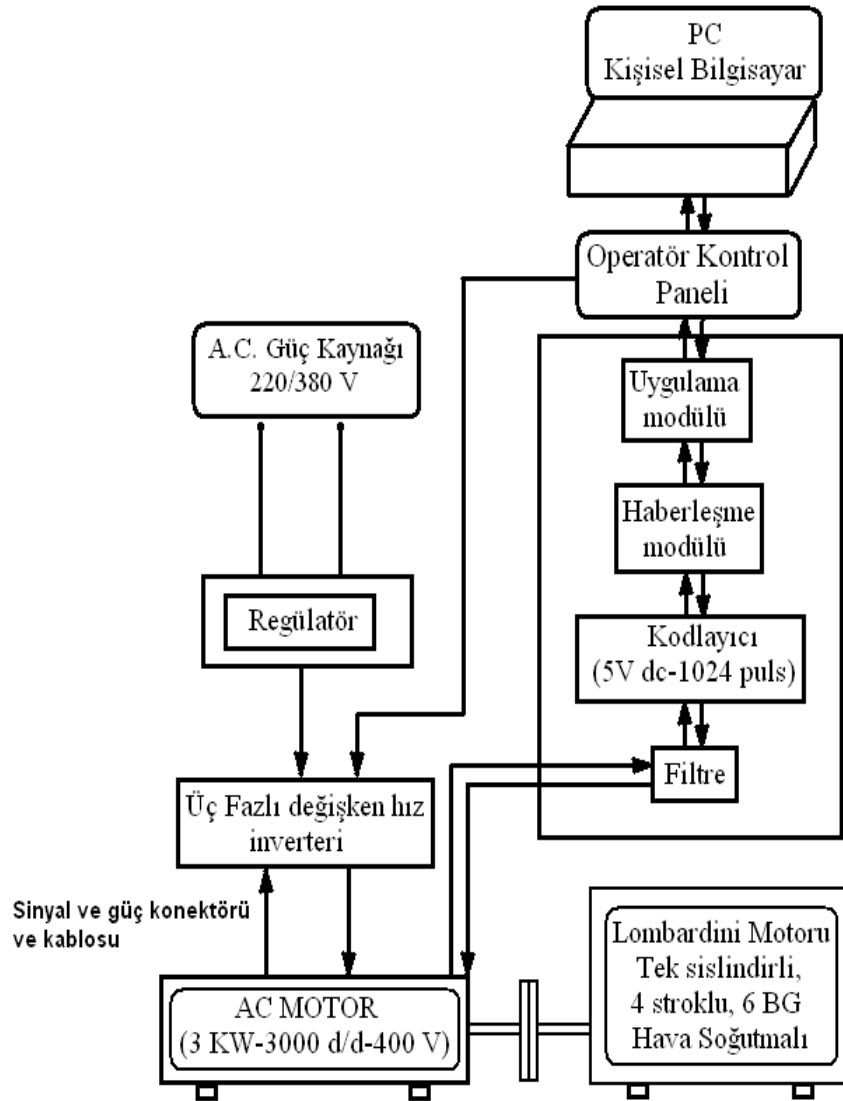
Şekil 5.3 LS MV 100L AC elektrik motoru, 3 kW.

Elektrik motorunun özellikleri; LS MV 100L AC MOTOR, 3 Kw - 2 kutuplu - 3000 rpm 400 V 5.7 A - 50 Hz- Moment 9.7 Nm, Yüksüz durumdaki akım 2.4 A, faz açısı $\cos\phi = 0.89$, $\eta = 0.84$, Atalet momenti $J = 0.0029 \text{ kg.m}^2$, ağırlık (IM B3)= 26 kg, şeklinde sıralanabilir.



Şekil 5.4 Üç fazlı UMV 4301 (kodlayıcı, uygulama ve haberleşme modüllü) değişken hız invertleri

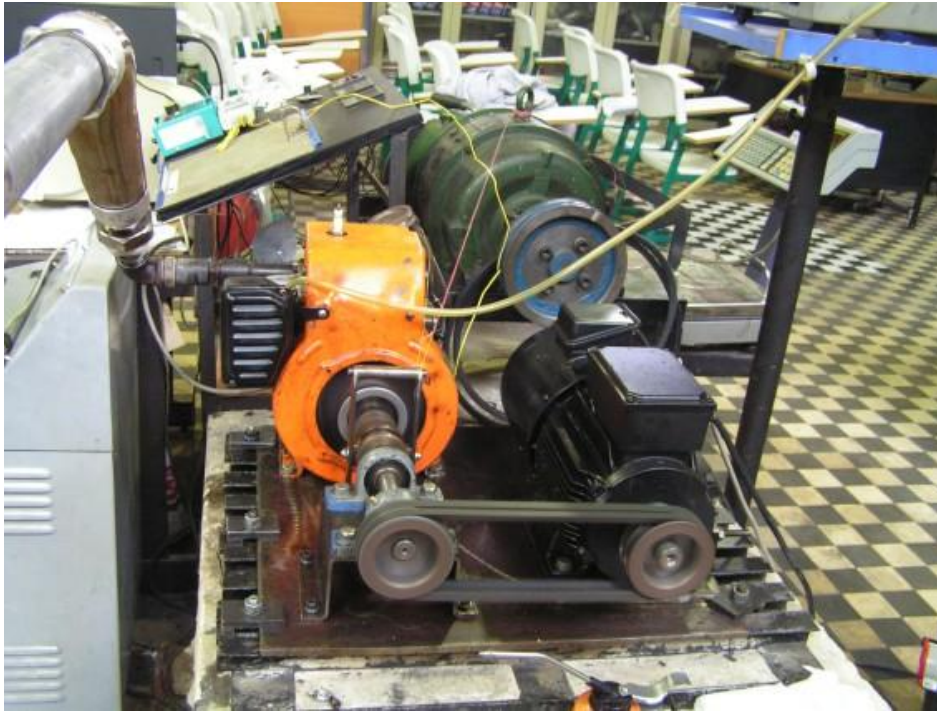
Üç fazlı değişken hız invertleri özellikleri; güç aralığı 0.75-90 kW, koruma standardı IP 40, (UMV 4301-5.5 T), 400 Volttaki motor gücü 4 kW, sürekli çıkış akımı 9.5 A, 60 saniyedeki aşırı yükleme akımı 14.1 A, 4 saniyedeki pik akımı 16.8 A, boyutları h:335mm, L: 95mm, D: 200mm, ağırlık 4kg şeklinde sıralanabilir.



Şekil 5.5 Dışarıdan tahrik deney düzeni şematik resmi.



Şekil 5.6 Komple deney düzeneği.



Şekil 5.7 Lombardini İYM ve elektrik motoru bağlantı tertibatı.



Şekil 5.8 Deney esansında elektrik motoru ve karter yağ sıcaklığı verilerinin kaydı.



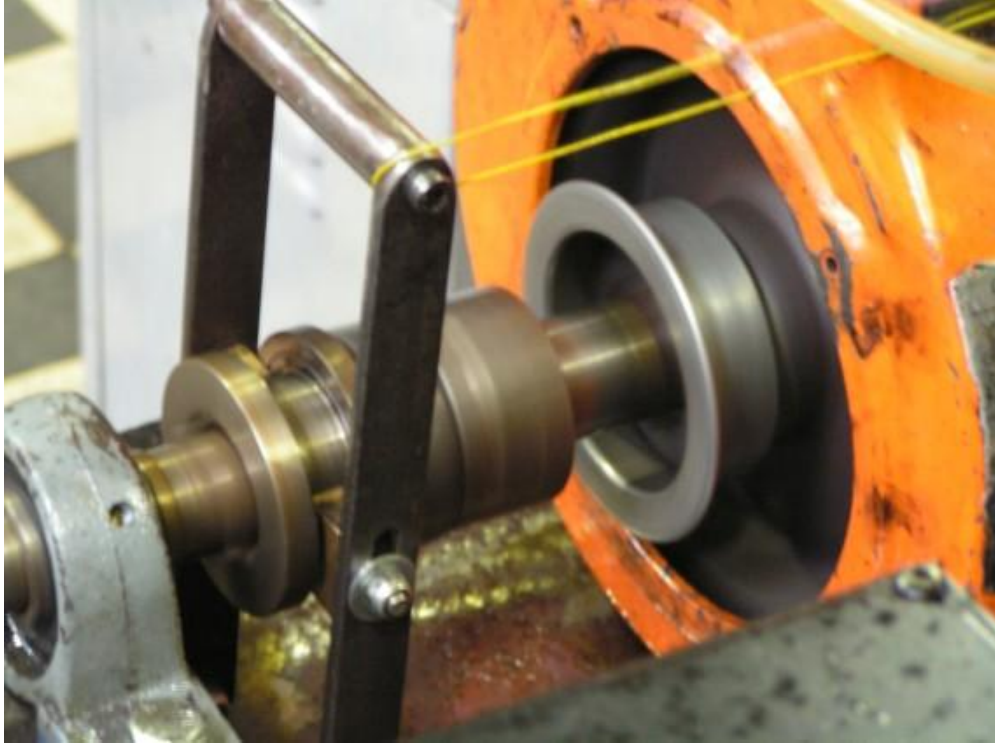
Şekil 5.9 Ortam ve karter yağ sıcaklığını kayıt eden dört kanallı termometre.



Şekil 5.10 Kontrol (operatör) paneli.



Şekil 5.11 Bağlantı için özel gerdirme aparatı ve kaplin.



Şekil 5.12 Bağlantı için özel tertibatın çalışma esnasındaki görünümü.

5.2 Deney Prosedürü

Birinci aşamada katkı maddesi içermeyen karter yağı kullanılmıştır. İkinci aşamada ise 3 farklı katkı maddesi, üretici firmaların ön görüldüğü şekilde karter yağına belli oranlarda (%3, %5 ve %10) eklenerek deneyler tekrarlanmıştır. Tüm deneyler ikişer defa tekrar edilip ortalamaları değerlendirilmiştir. Her katkı maddesi için motorun piston ve segmanları yenisi ile değiştirilip deneyler tekrarlanmıştır.

5.2.1 İçten Yanmalı Motorda Yapılan Dışarıdan Tahrik Deneyleri

Deneylerin yapılması esnasında Lombardini motorunun yükleme düzeneği ile arasındaki bağlantı, özel gerdirme tertibatının gevşetilip kayışların çıkarılması suretiyle kesilmiştir (Şekil 5.11). Sadece Lombardini içten yanmalı motor, elektrik motoru ile tahrik edilmiştir. Her bir deney sürecinde (1 saat) $3.600 \cdot 4 = 14.400$ adet veri elde edilmiştir.

5.2.1.1 Motor Soğukken-Bujili

İçten yanmalı motor, oda sıcaklığı koşullarında 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 d/d hızlarında, elektrik motoru tarafından tahrik edilerek çalıştırılmıştır. Her bir deney süresi 60 dakika olup deney esnasında her saniye yağ sıcaklığı ölçülüp özel bir bilgisayar programı vasıtası ile kayıt

edilmiştir (Şekil 5.8 ve Şekil 5.9). Ön deneyler neticesinde düşük sıcaklık testleri için yağ sıcaklığı 25°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklık deneylere başlangıç sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Motor toplamda 30 saat çalıştırılmıştır.

5.2.1.2 Motor Soğukken-Bujisiz

İçten yanmalı motorun bujisi sökülerek oda sıcaklığı koşullarında, elektrik motoru tarafından tahrik edilerek bujili deney ile aynı hızlarda çalıştırılmıştır. Böylece kompresyon ortadan kaldırılarak rölatif olarak farklı sonuçlar elde edilmiştir. Her bir deney süresi 60 dakika olup deney esnasında her saniye yağ sıcaklığı ölçülüp özel bir bilgisayar programı vasıtası ile kayıt edilmiştir. Ön deneyler neticesinde düşük sıcaklık testleri için yağ sıcaklığı 25°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklık deneylere başlangıç sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Motor toplamda 30 saat çalıştırılmıştır.

5.2.1.3 Motor Sıcakken

Aynı deneyler yüksek sıcaklıkta yapılmıştır. Lombardini motoru çalıştırılıp rejim sıcaklığına ulaştıktan sonra motor durdurulup motorun soğumaya başlamasından itibaren belirlenen yağ sıcaklığında 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 d/d hızlarında, elektrik motoru tarafından tahrik edilerek çalıştırılmıştır. Her bir deney süresi 60 dakika olup deney esnasında her saniye yağ sıcaklığı ölçülüp özel bir bilgisayar programı vasıtası ile kayıt edilmiştir. Ön deneyler neticesinde yüksek sıcaklık testleri için yağ sıcaklığı 50°C olarak tespit edilmiştir. Bu sıcaklık deneylere başlangıç sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Motor toplamda 30 saat çalıştırılmıştır.

5.2.2 Performans Deneyleri

Bu deneyler esnasında Lombardini motoru yükleme düzeneği ve yakıt deposu ile bağlantı halinde olup (elektrik motoru ile hiçbir ilişkisi olmadan) güç, moment ve yakıt sarfiyatı için performans verilerini verecek şekilde hazırlanmıştır. Bunun için özel bir bağlantı tertibatı tasarlanmış olup kaplin mekanizması vasıtası ile içten yanmalı motor ve elektrik motoru arasındaki bağlantı istenildiği zaman kesilebilmektedir (Şekil 5.12).

İçten yanmalı deney motorun, moment, güç ve yakıt sarfiyatını ölçmek üzere performans testleri yapılmıştır. Katkısız ve katkı maddesi eklenmiş yağ ile yapılan deneyler bağıl olarak kıyaslanmıştır. Motorun yüklenmesi ile elde edilen veriler grafik halinde değerlendirilmiştir. Performans deneyleri esnasında ayrıca egzoz emisyonları da ölçülmüştür.

5.2.3 Performans Deneylerinin Yapılışı

Motor performans deneyleri DIN-6270 normlarına uygun olarak yapılmış ve sonuçlar bu normlara göre saptanmıştır. Deneye başlanmadan önce Lombardini LA 250 benzinli motor 30 dakika kurşunsuz benzinle rölantide çalıştırılarak rejim haline getirilmiştir. $GKA=1/1$ değerinde gaz kolu en üst seviyeye alınarak boşta çalışma devrinin 3600 d/d olması sağlanmıştır. Motoru, kaldırabileceği maksimum yüke kadar yükleyebilmek için alüminyum elektrotlar tuzlu su eriyiğine batırılmış, maksimum yük durumundaki devir sayısı ile boşta çalışmadaki devir sayısı aralığında belirli sayıda ki performans değerlerinin tespiti için her defasında yük alüminyum elektrotların yukarı kaldırılması yoluyla azaltılarak deneyler yapılmıştır.

Yükün her azaltılması durumunda motorun devir sayısı dijital devir ölçer ile kranka bağlı kasnaktan okunmuştur. Deney düzeneğinde bulunan jeneratör iki taraftan sarkaca alınmış durumda olup yüklemeler jeneratör üzerindeki moment kolunun 1 g hassasiyetli elektronik teraziye uyguladığı baskı kuvveti sayesinde belirlenmiştir.

Özgül yakıt sarfiyatının belirlenebilmesi için kütleli debi ölçme yöntemi kullanılmış, motorun; belirlenen yük durumunda 10 g yakıtı harcama süresi tespit edilmiştir.

5.2.3.1 Motor Performans Büyüklüklerinin Hesaplanması

Motor performans büyüklükleri olan; döndürme momenti, motor gücü, özgül yakıt sarfiyatı ve toplam verimin her bir yük kademesinde ki değerlerinin hesaplanmasında kullanılan ifadeler ve yöntem aşağıda anlatılmıştır. Bulunan performans büyüklükleri DIN 6270 normlarında verilen standart ortama, yine aynı normlarda gösterilen ve düzeltme katsayısı olarak tanımlanan katsayılar aracılığıyla indirgenmiştir.

5.2.3.2 Döndürme Momentinin Hesabı

Döndürme momentlerinin değeri (5.1) ifadesinden hesaplanmıştır.

$$M_d = F.L \quad [\text{Nm}] \quad (5.1)$$

Burada F, o andaki yükleme şartına bağlı yük olup (5.2) ifadesi ile hesaplanır.

$$F = G.g \quad [\text{N}] \quad (5.2)$$

(5.2) ifadesinde yer alan G moment kolunun teraziye uyguladığı baskı kuvvetine karşılık gelen [kg] cinsinden kütle değeridir ve elektronik terazi üzerinden okunmuştur. g ise yer çekimi ivmesi olup 9,81 [m/s²] alınmıştır.

(5.1) ifadesindeki L ise jeneratör mili merkezi ile teraziye uygulanan baskı kuvvetinin etki noktası arasındaki mesafedir. Bu mesafe moment kolu olarak adlandırılmaktadır. Moment kolunun değeri 0,42 [m]'dir.

5.2.3.3 Motor Efektif Gücünün Hesabı

Motor güçleri (5.3) ifadesinden hesaplanmıştır.

$$N_e = \frac{Md.n}{9555,22} \quad [\text{kW}] \quad (5.3)$$

Bu ifade de yer alan n; [d/d] cinsinden o yükleme şartındaki motor hızı olup dijital devir ölçerden okunmuştur.

5.2.3.4 Özgül Yakıt Sarfıyatının Hesabı

Özgül yakıt sarfıyatı (5.4) ifadesi ile hesaplanmıştır.

$$b_e = \frac{V \cdot \rho}{t} \cdot \frac{3600}{N_e} \quad [\text{g/kW-h}] \quad (5.4)$$

Bu ifadede ki V yakıt kontrol hacmidir. ρ , [g/cm³] cinsinden kullanılan yakıtın özgül kütleleridir. Kontrol kütlesi ($V \cdot \rho = M$) 10 g kabul edilmiştir. t; 10 g'lık yakıtın harcanma zamanıdır ve kronometre ile ölçülür.

5.2.3.5 Toplam Verimin Hesabı

Toplam verimler (5.5) ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\eta_t = \frac{860}{0,001 \cdot b_e \cdot H_u} \quad [\%] \quad (5.5)$$

Bu ifadedeki H_u [kcal/kg] yakıtın alt ısı değeri olup 10.000 kcal/kg kabul edilmiştir.

Deney sırasında herhangi bir yük durumundaki fren baskı kuvvetine karşılık gelen kütle (G), motor hızı (n) ve 10 g'lık yakıtın harcanma süresi (t) okunmuştur. Okunan bu değerlere göre döndürme momenti, motor gücü, özgül yakıt sarfıyatı ve toplam verim yukarıdaki ifadeler

kullanılarak hesaplanabilir. Ancak deneyin yapıldığı ortam DIN 6270 standardında belirtilen ortamdan farklıdır. Bu sebeple yukarıda ki ifadeler kullanılarak yapılan hesaplamaların DIN 6270 standardında belirtilen ortam şartlarına indirgenmesi gereklidir.

Standart ortamın şartları DIN 6270 normlarına göre Çizelge 5.2’de verilmiştir:

Çizelge 5.2 Standart ortamın özellikleri (Işın, 2000).

Basınç [mmHg]	760
Sıcaklık [K]	293
Bağıl Nem [%]	60
Havadaki Su Buharının Doyma Basıncı [mmHg]	17,529

Deney yapılan ortamda elde edilen motor performans büyüklüklerini standart ortama indirgenebilmesi için bazı düzeltme katsayıları kullanılır.

5.2.3.6 Düzeltme Katsayılarının Hesabı

K düzeltme katsayısının hesabı (5.6) ifadesi kullanılarak yapılmıştır.

$$K = \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0,75} \cdot \left(\frac{B - \varphi \cdot P_D}{B_0 - \varphi_0 \cdot P_{D0}} \right) \quad (5.6)$$

Burada; T, [K] cinsinden deney sırasında ölçülen ortam sıcaklığı, T₀ ise standart ortamın sıcaklığı olup değeri Çizelge 5.2’de verilmiştir. B, [mmHg] cinsinden deney yapılan ortamın basıncıdır. Deney yapılan ortam deniz seviyesinden 101 m yükseklikte olup, her 10,5 [m]’de bir 1 [mmHg] basınç kaybının olduğu bilindiğine göre bu değer 750,380 [mmHg] olarak alınmıştır. B₀ ise standart ortamın basıncı olup değeri Çizelge 5.2’de belirtilmiştir. φ , [%] olarak ortamın bağıl nemini gösterir ve deney sırasında nemölçerden okunur. φ_0 yine Çizelge 5.2’de belirtilen standart ortamın bağıl nemidir. P_D, [mmHg] cinsinden deney yapılan ortam havasının içerisinde bulunan su buharının doyma basıncıdır. Hava içerisindeki su buharının doyma basıncı sıcaklığa göre değişmektedir. Bu değişim Çizelge 5.3’te verilmiştir. P_{D0} ise standart ortamda bulunan hava içerisinde ki su buharının doyma basıncı olup değeri Çizelge 5.2’de vardır.

Çizelge 5.3 Hava içerisindeki su buharının sıcaklığa bağlı doyma basınçları (Işın, 2000).

Sıcaklık [°C]	P _D [mmHg]	Sıcaklık [°C]	P _D [mmHg]	Sıcaklık [°C]	P _D [mmHg]
0	4,581	18	15,465	36	44,550
2	5,291	20	17,527	38	49,680
4	6,096	22	19,815	40	55,312
6	7,008	24	22,365	42	61,485
8	8,040	26	25,200	44	68,250
10	9,202	28	28,335	46	75,645
12	10,530	30	31,807	48	83,715
14	11,979	32	35,647	50	92,512
16	13,626	34	39,885	52	102,097

α düzeltme katsayısının hesabı (5.7) eşitliği kullanılarak yapılmıştır.

$$\alpha = K + 0,7 \cdot \left(\frac{1}{\eta_m} - 1 \right) \quad (5.7)$$

Bu ifadede yer alan η_m deney motorunun mekanik verimi olup değeri 0,7 ile 0,9 arasında değişmektedir (Demidov vd., 1984). Mekanik verim deney motoru için 0,85 olarak alınmıştır.

β düzeltme katsayısı K düzeltme sayısının α düzeltme sayısına oranıdır.

$$\beta = \frac{K}{\alpha} \quad (5.8)$$

Hesaplanan döndürme momenti, motor gücü, özgül yakıt sarfıyatı ve toplam verim değerlerini standart ortam şartlarındaki değerlere indirgeyebilmek için yukarıdaki düzeltme katsayılarından yararlanarak, standart ortamdaki motor performans değerleri aşağıdaki gibi bulunur:

Döndürme Momenti;

$$M_{d0} = \frac{M_d}{\alpha} \text{ [Nm]} \quad (5.9)$$

Motor Efektif Gücü;

$$N_{e0} = \frac{N_e}{\alpha} \text{ [kW]} \quad (5.10)$$

Özgöl Yakıt Sarfıyatı;

$$b_{e0} = \frac{b_e}{\beta} \quad [\text{g/kW-h}] \quad (5.11)$$

Toplam Verim;

$$\eta_{t0} = \eta_t \cdot \beta \quad [\%] \quad (5.12)$$

5.3 Deneylerde Kullanılan Karter Yağı ve Katkılar

Deneylerde kullanılan yağ ve yağ kuvvetlendiricileri ile ilgili bilgiler aşağıda yer almaktadır. Çizelge 5.2’de baz yağın özellikleri, Çizelge 5.3’te ise deneyler esnasında kullanılan yağ kuvvetlendiricilerinin özellikleri yer almaktadır. Tablolardaki bilgilerin bazıları ürün teknik özellikleri içeren dokümanlardan bazıları ise yurt dışındaki üretici firmalar ile temasa geçilmesi suretiyle elde edilmiştir. Doktora çalışmasında kullanılan yağ kuvvetlendiricileri seçilmeden önce üretici firmaların Türkiye’deki temsilcileri ile toplantılar yapılarak çeşitli teknik sorulara cevap aranmıştır. Bununla beraber prosedürü hızlandırmak için yurtdışındaki üreticiler ile telefon, faks ve e-posta kullanılarak görüşülmüştür. Tüm bunlara rağmen istenilen teknik bilgilerin alınması çok uzun sürmüş, hatta bazı soruların cevapları alınamamıştır. Yağ kuvvetlendiricileri üreticileri ürünleri ile ilgili aşağıdaki özellikleri bildirmektedir.

-A katkı maddesi üreticisi, ürünlerinin aşınmayı %89 düşürdüğünü, yakıt sarfıyatını %10-30 düşürdüğünü, motor ömrünü 2,5 kat arttırdığını bildirmiştir.

-B katkı maddesi üreticisi, ürünlerinin sürtünmeyi, aşınmayı ve yakıt sarfıyatını düşürdüğünü, motor performansını arttırdığını bildirmiştir.

-C katkı maddesi üreticisi, ürünlerinin sürtünmeden oluşan sıcaklığı %40-50 düşürdüğünü, sürtünmeyi %80 düşürdüğünü, aşınmayı %90 düşürdüğünü, yakıt sarfıyatını %12 düşürdüğünü, motor gücünü %6-8 arttırdığını bildirmiştir.

Çizelge 5.4 Deneylerde kullanılan yağ kuvvetlendiricilerinin özellikleri.

	Yağ Kuvvetlendiricileri		
	A Katkısı	B Katkısı	C Katkısı
Özet açıklama	Katı partiküller, PTFE, grafit, MoS ₂ , Çinko ve Kurşun kesinlikle içermemektedir.	Baz yağ ve özel kimyasal katkıların karışımıdır.	Kimyasal olarak su ile birleştirilmiş Boron moleküllerinin karmaşık kristal kafes yapısından oluşmaktadır.
Kimyasal bileşimi	? (Firma bilgi vermemiştir)	Pektim baz yağ, kauçuk, deterjan, VI artırıcı, aşırı basınç katkısı.	Tam sentetik polyalfaolefin baz yağ içerisinde Borik asit partikülleri.
Uyumluluk	Bütün mineral yağlarla, polyalfaolefin ve di-ester bazlı yarı sentetik/sentetik yağlarla uyumludur.	10W/40-15W/40 yarı-sentetik yağ kullanan benzinli/dizel araçlarda.	Her türlü yağa konulabilir.
Tavsiye edilen karıştırma oranı	Hacmin %3 ü kadar koyulur (~500 ml karter hacmi için 15 ml).	Hacmin %5.1875 i kadar koyulur (~500 ml karter hacmi için 25.9375 ml).	Hacmin %10 u kadar koyulur (~500 ml karter hacmi için 50 ml).
Etki gösterme süresi	Etkisini hemen gösterir.	Etkisini hemen gösterir.	Etkisini 1000 km sonra gösterir.
Filmin dayanabileceği maksimum sıcaklık	500°C	260°C	450°C
Parlama noktası	195°C (383°F)	190/230°C	249°C (480°F)
Akma noktası	-21°C (-6°F)	-25/-30°C	-48°C (-54°F)
Viskozite indeksi	105	40	134
Viskozite @-40°C (cSt)	69	25	78
Viskozite @100°C (cSt)	9	3.8	5.4
Baz sayısı	13.3 mg KOH/g	4.5 mg KOH/g	?

Çizelge 5.5 Deneylerde kullanılan yarı sentetik yağın özellikleri.

Özellik	Standard	Değer
SAE viskozite sınıfı	-	10W40
Kinematik viskozite @ 40°C mm ² /s @ 100°C mm ² /s	ASTM D 445	90,8 14,1
Viskozite indeksi	ISO 2909	160
Yoğunluk @ 15°C kg/m ³	ASTM D 4052	871
Parlama noktası COC °C	ISO 2592	210
Akma noktası °C	ISO 3016	-33
Diğer özellikler	API ACEA VW BMW Peugeot-Citroen Mercedes Benz Rover JASO	SL/CF A3/B3-98 500.00, 505.00 Özel Yağ Listesi PSA E ve D Sheet 229.1 Kayıtlı “SG”

Deneylerde kullanılan yarı sentetik yağ, aşağıda belirtilen motor üreticilerinin ve endüstriyel standartların gereksinimlerini karşılamaktadır.

Firma yetkilisinin verdiği bilgiye göre, performans katkılarından gelen aşağıdaki elementler ppm cinsinden yarı sentetik yağ içerisinde mevcuttur. Gizlilik açısından daha fazla bilgi alınamamıştır.

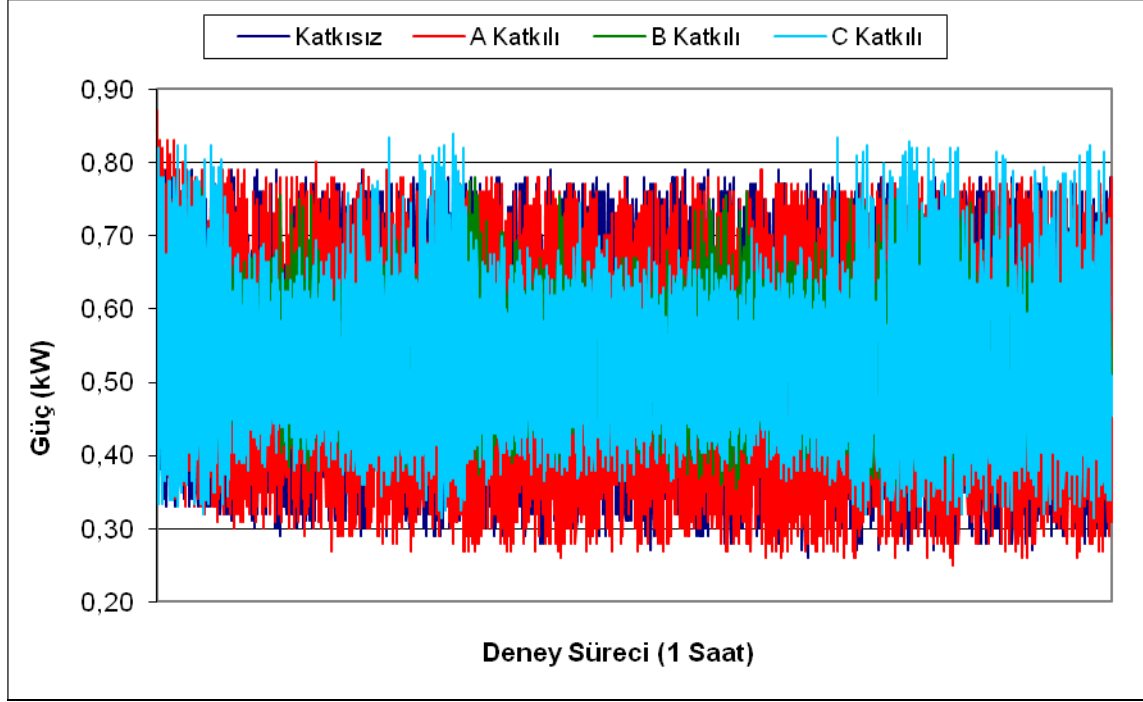
Ca (Kalsiyum): 2260-3100 ppm

Çinko (Zn): 980-1140 ppm

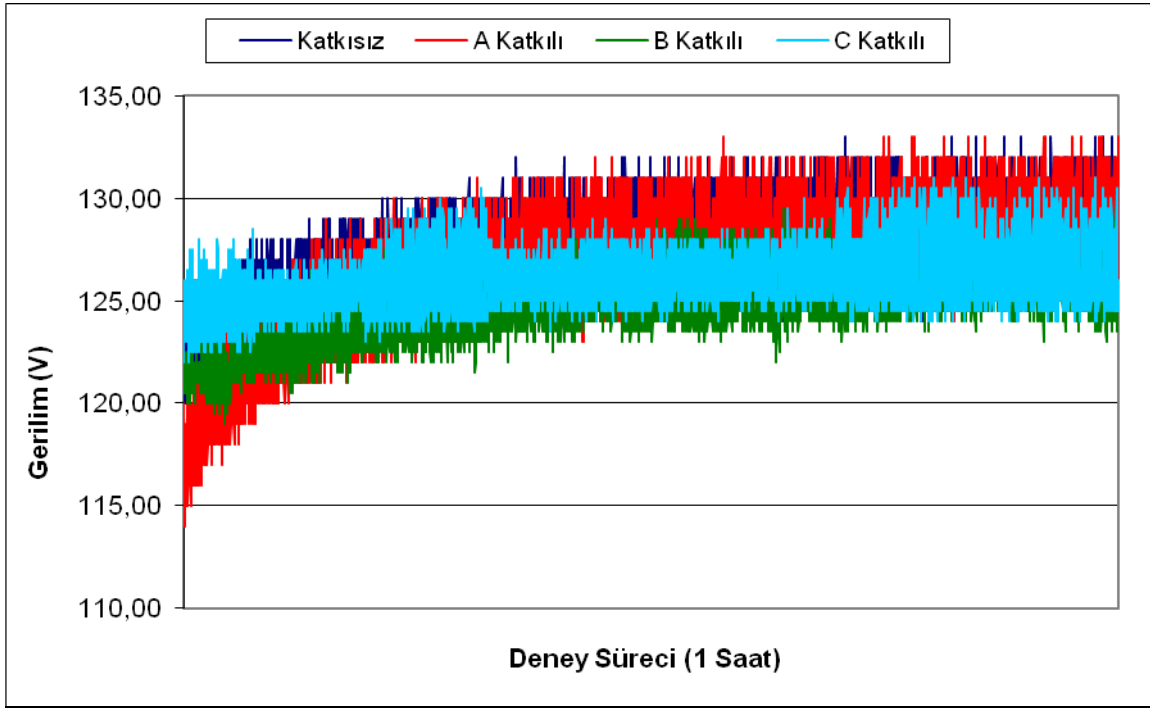
6. DENEY SONUÇLARI

6.1 Dışarıdan Tahrik-Bujili Deney Sonuçları

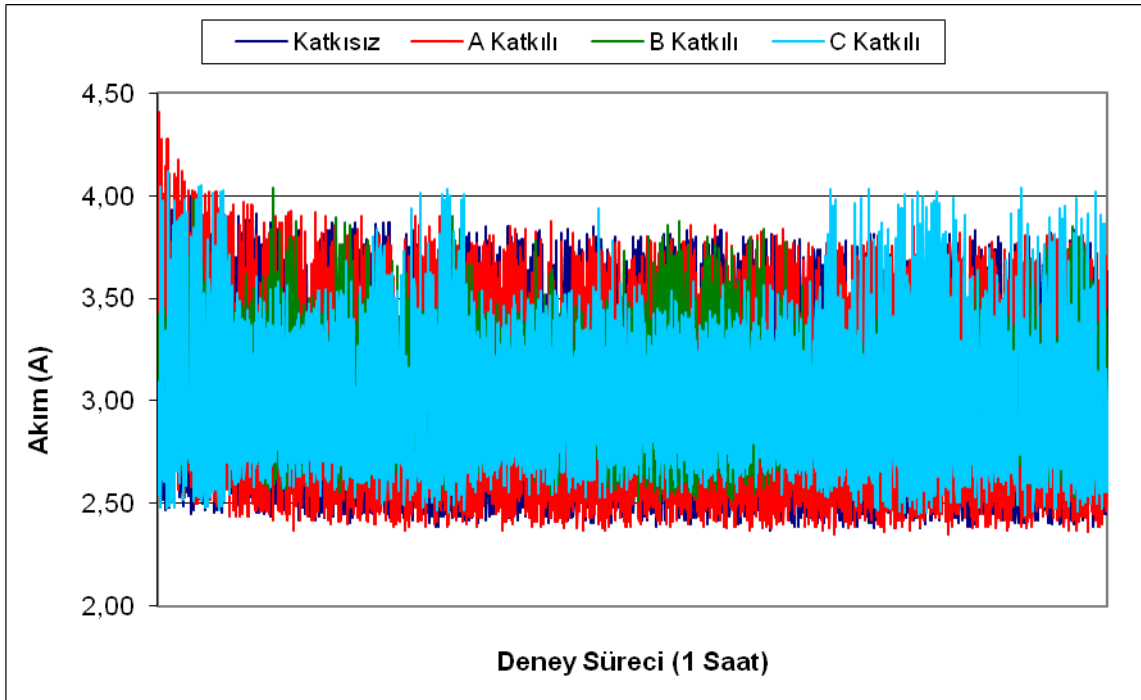
6.1.1 1000 d/d



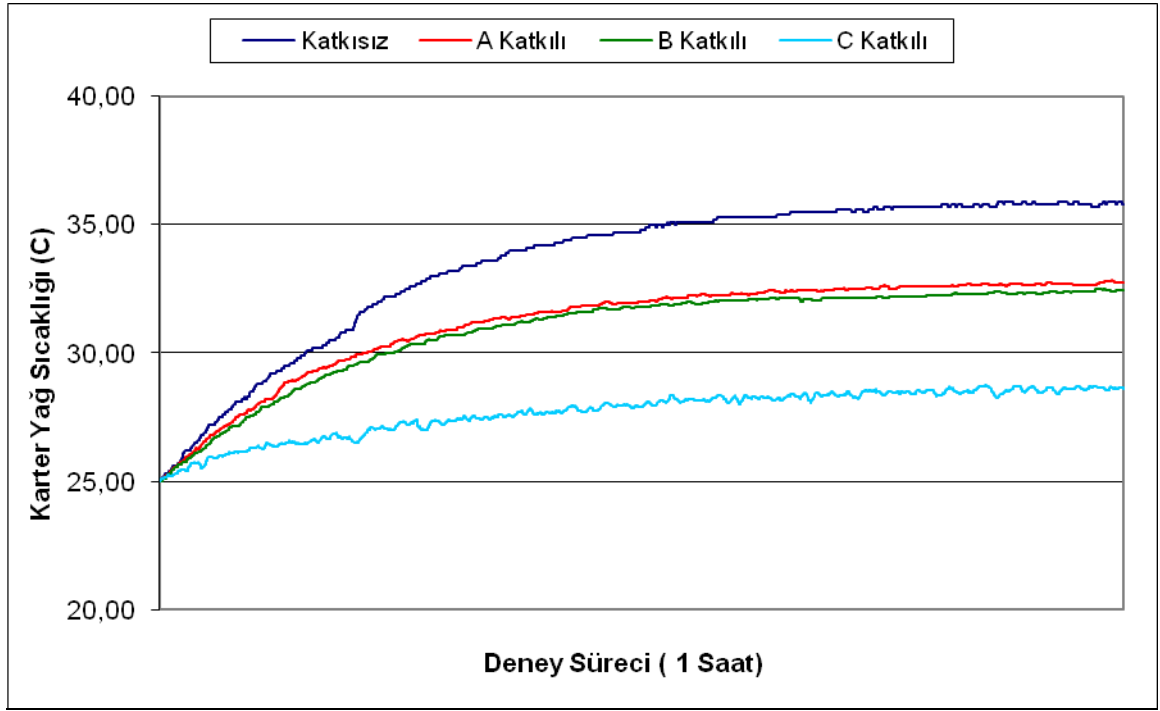
Şekil 6.1 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1000 d/d, güç.



Şekil 6.2 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1000 d/d, gerilim.



Şekil 6.3 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1000 d/d, akım.

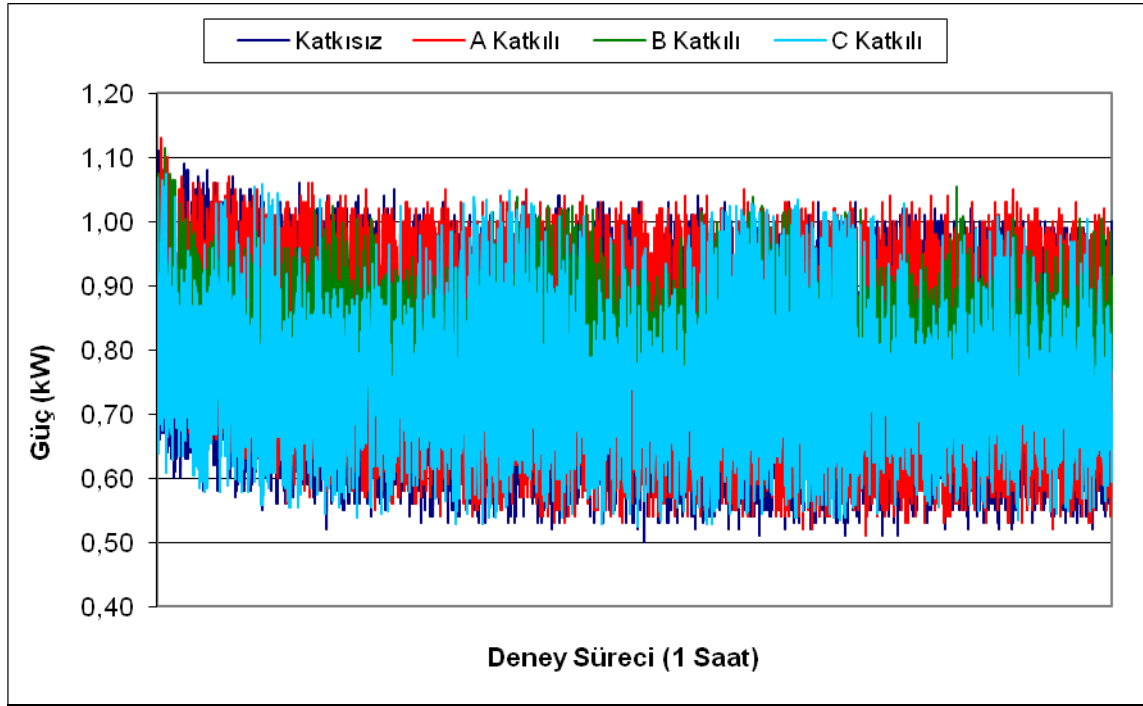


Şekil 6.4 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1000 d/d, yağ sıcaklığı.

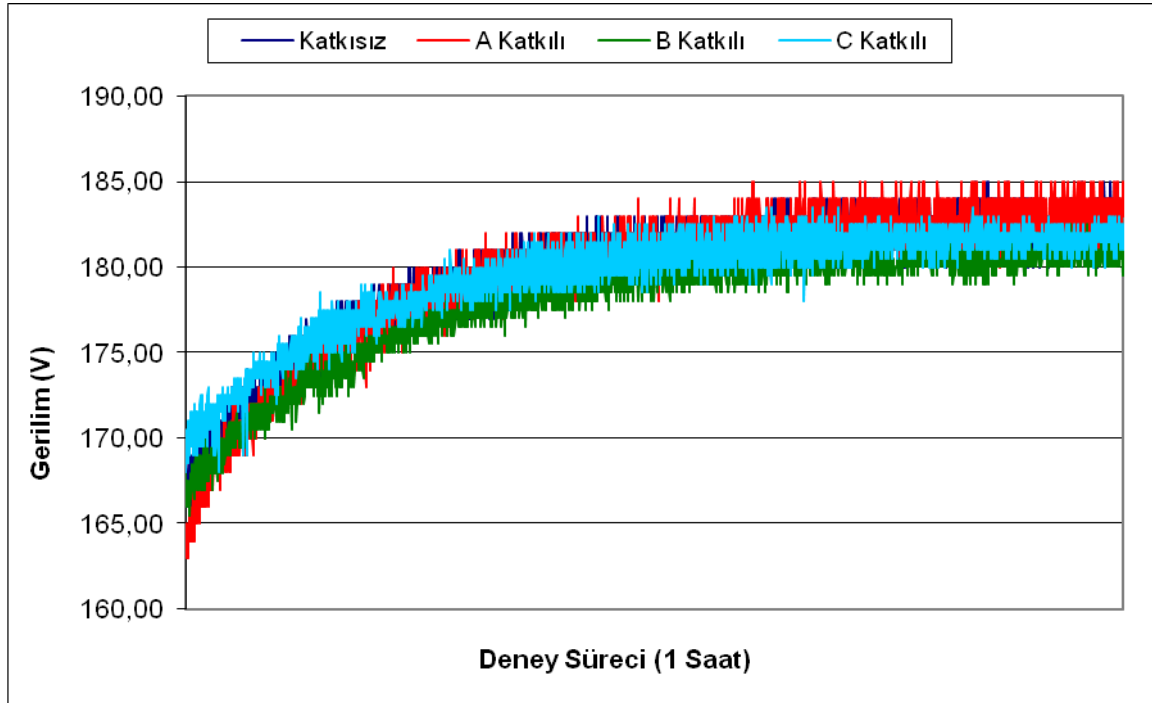
Çizelge 6.1 Deney sonuçları tablosu, bujili, 1000 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	1001	0,49	126	2,89	34	23
A Katkılı	997	0,48	126	2,89	31	20
B Katkılı	1001	0,53	125	3,02	31	18
C Katkılı	1001	0,51	126	2,97	28	20

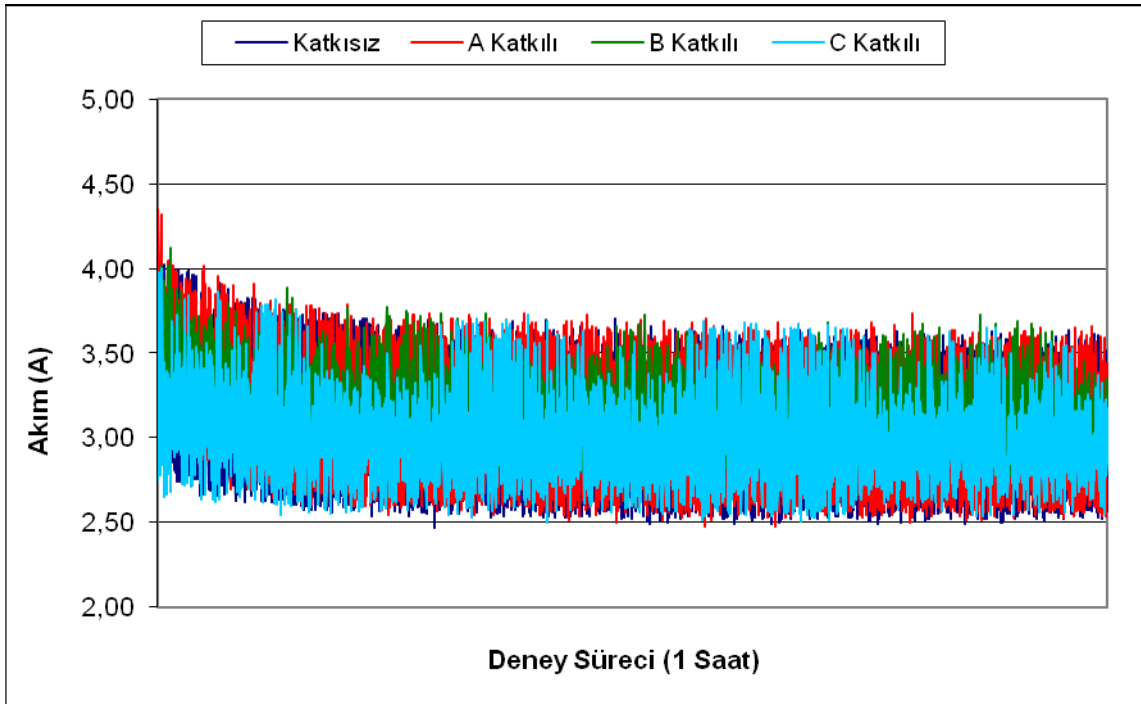
6.1.2 1500 d/d



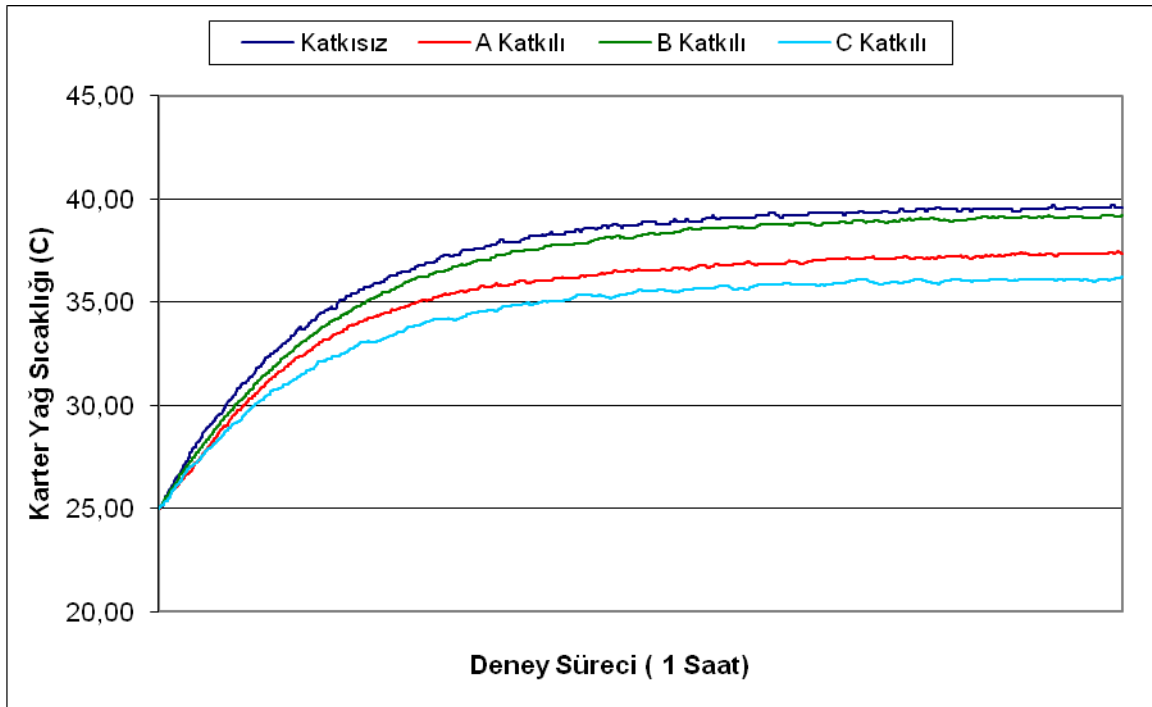
Şekil 6.5 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1500 d/d, güç.



Şekil 6.6 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1500 d/d, gerilim.



Şekil 6.7 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1500 d/d, akım.

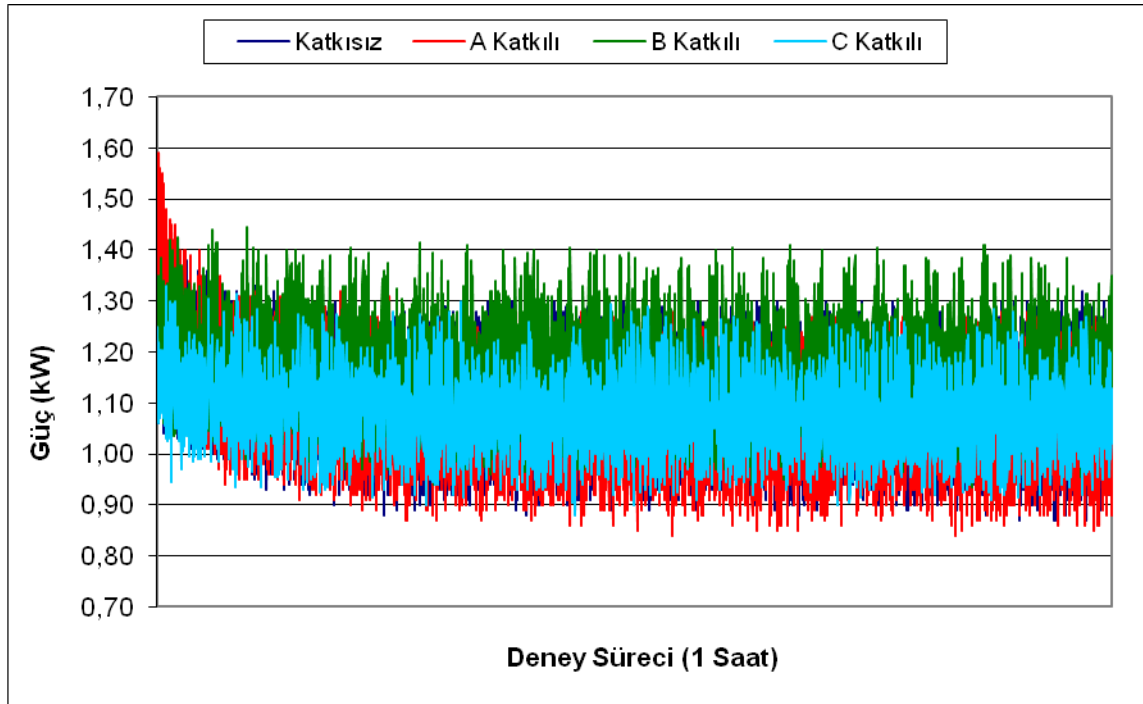


Şekil 6.8 Deney sonuçları grafiği, bujili, 1500 d/d, yağ sıcaklığı.

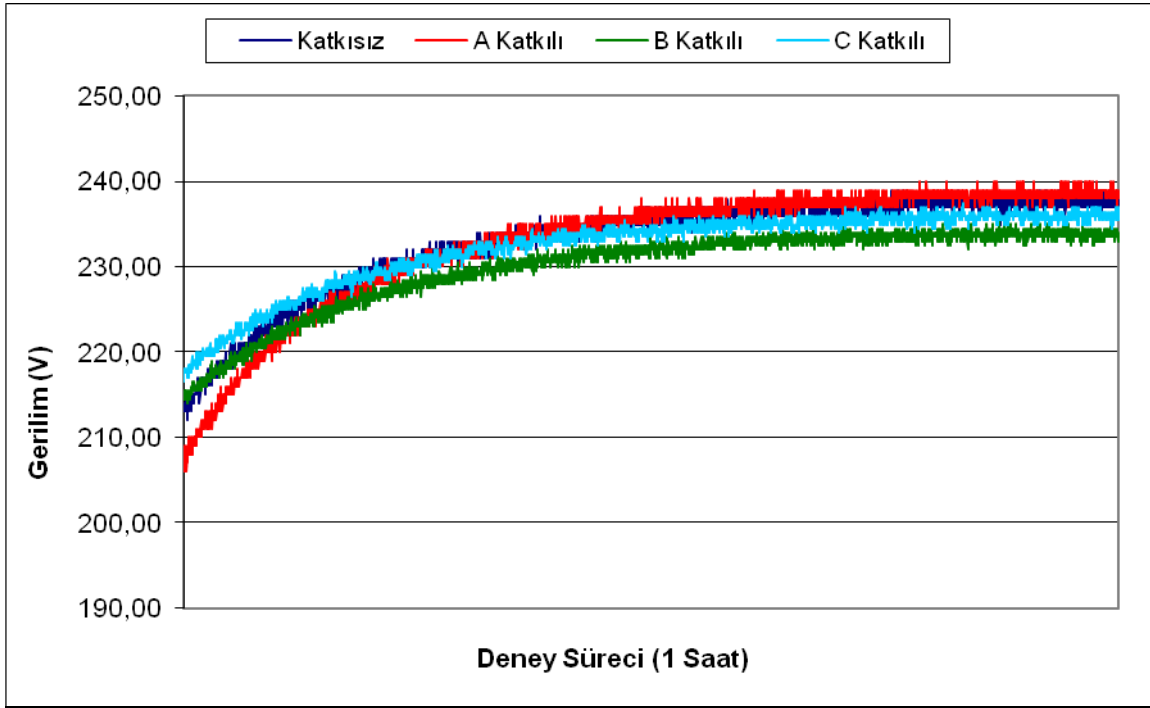
Çizelge 6.2 Deney sonuçları tablosu, bujili, 1500 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	1499	0,76	179	3,02	37	21
A Katkılı	1499	0,77	179	3,06	35	20
B Katkılı	1503	0,81	178	3,15	37	22
C Katkılı	1499	0,75	179	3,00	34	20

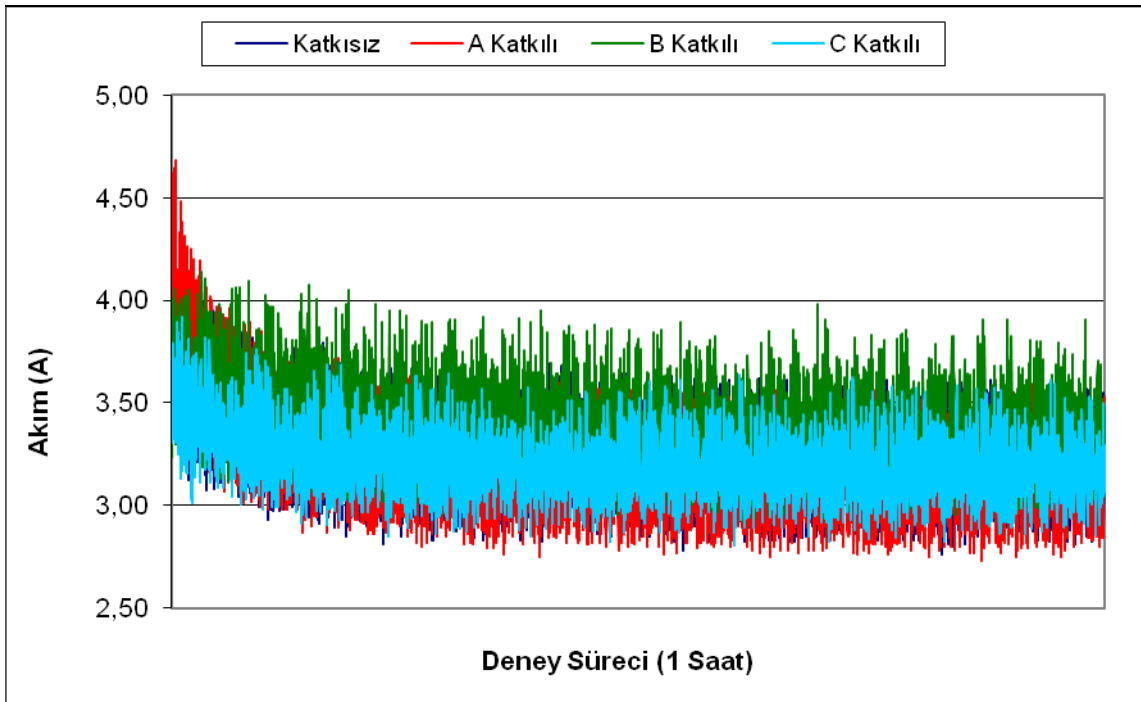
6.1.3 2000 d/d



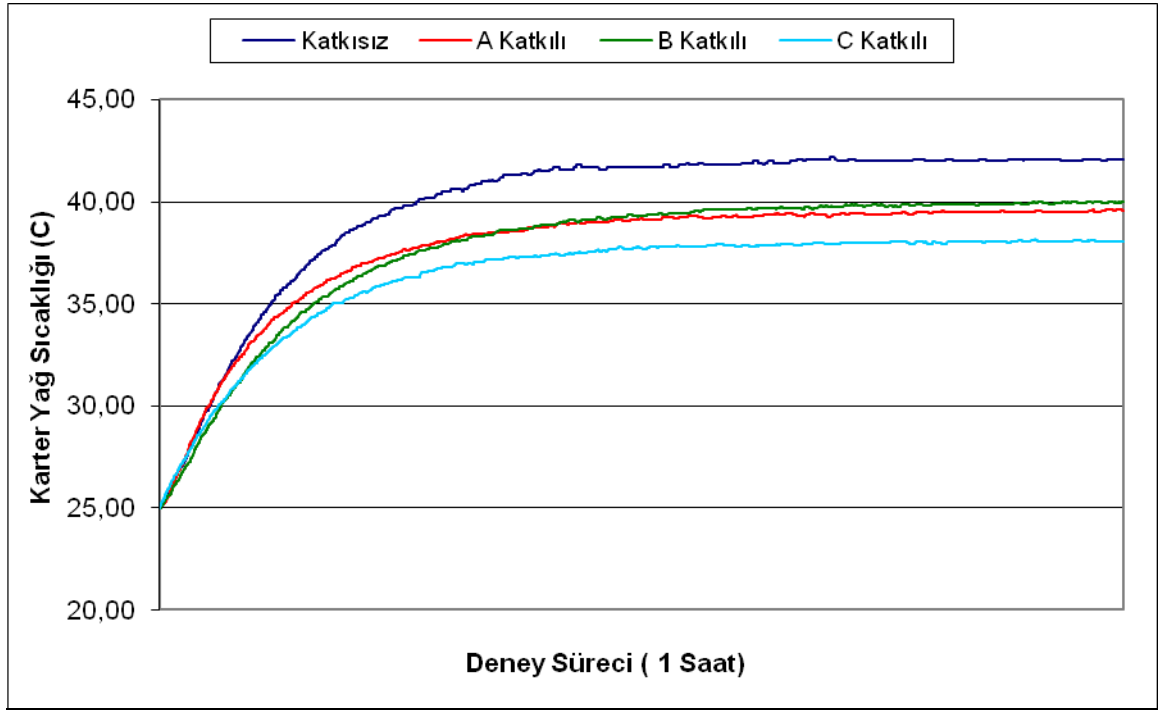
Şekil 6.9 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2000 d/d, güç.



Şekil 6.10 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2000 d/d, gerilim.



Şekil 6.11 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2000 d/d, akım.

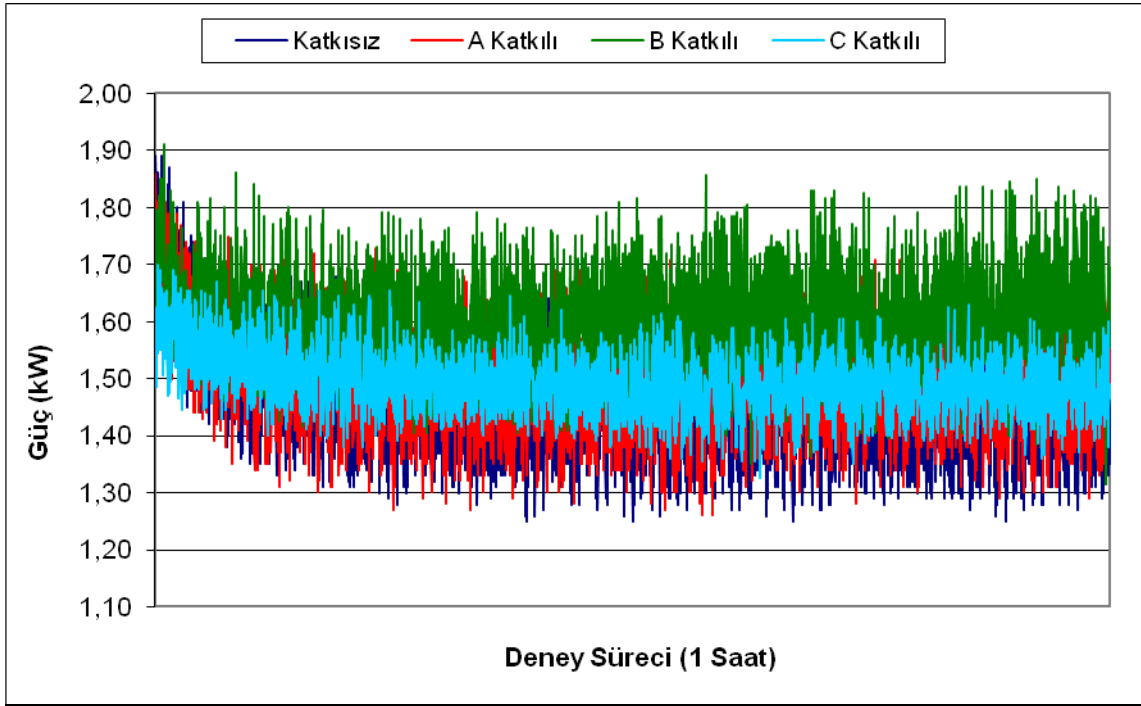


Şekil 6.12 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2000 d/d, yağ sıcaklığı.

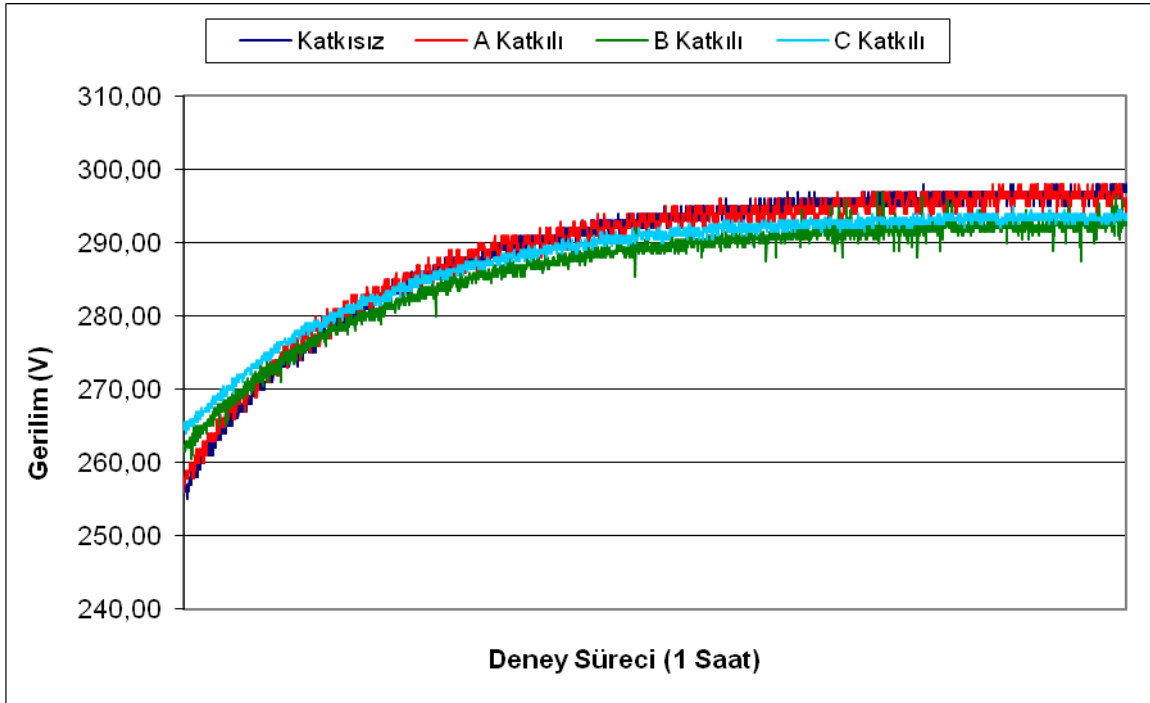
Çizelge 6.3 Deney sonuçları tablosu, bujili, 2000 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2002	1,09	233	3,24	40	23
A Katkılı	2001	1,08	233	3,21	38	20
B Katkılı	2000	1,16	230	3,40	38	20
C Katkılı	2002	1,08	232	3,21	36	18

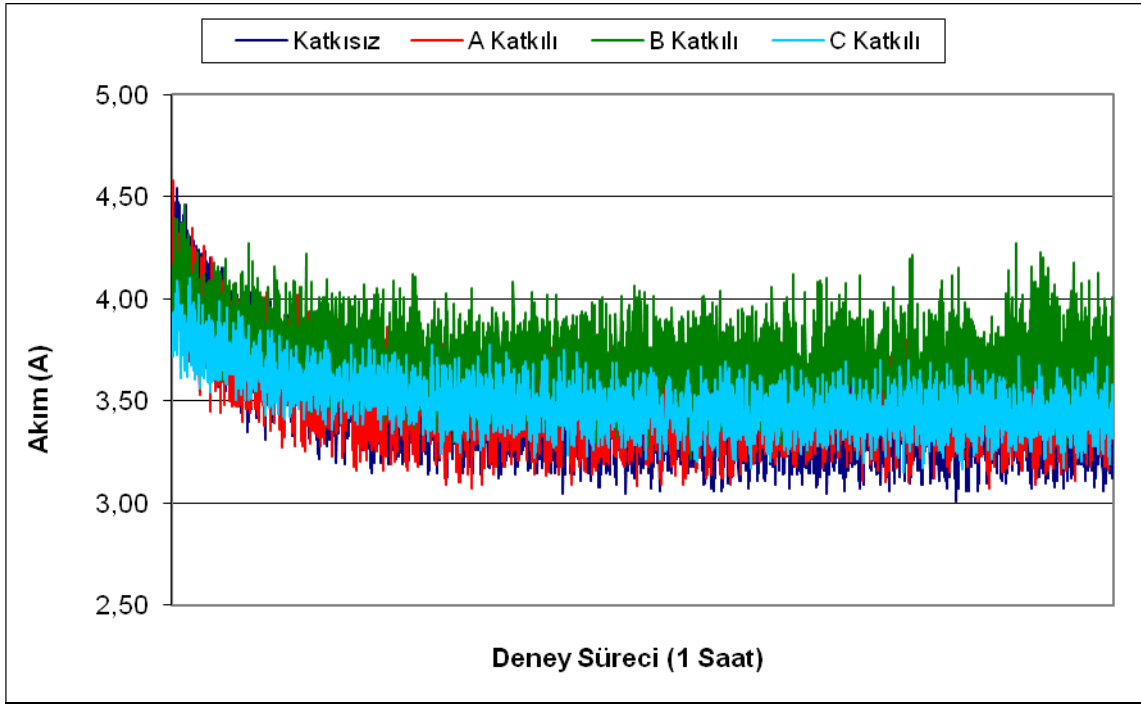
6.1.4 2500 d/d



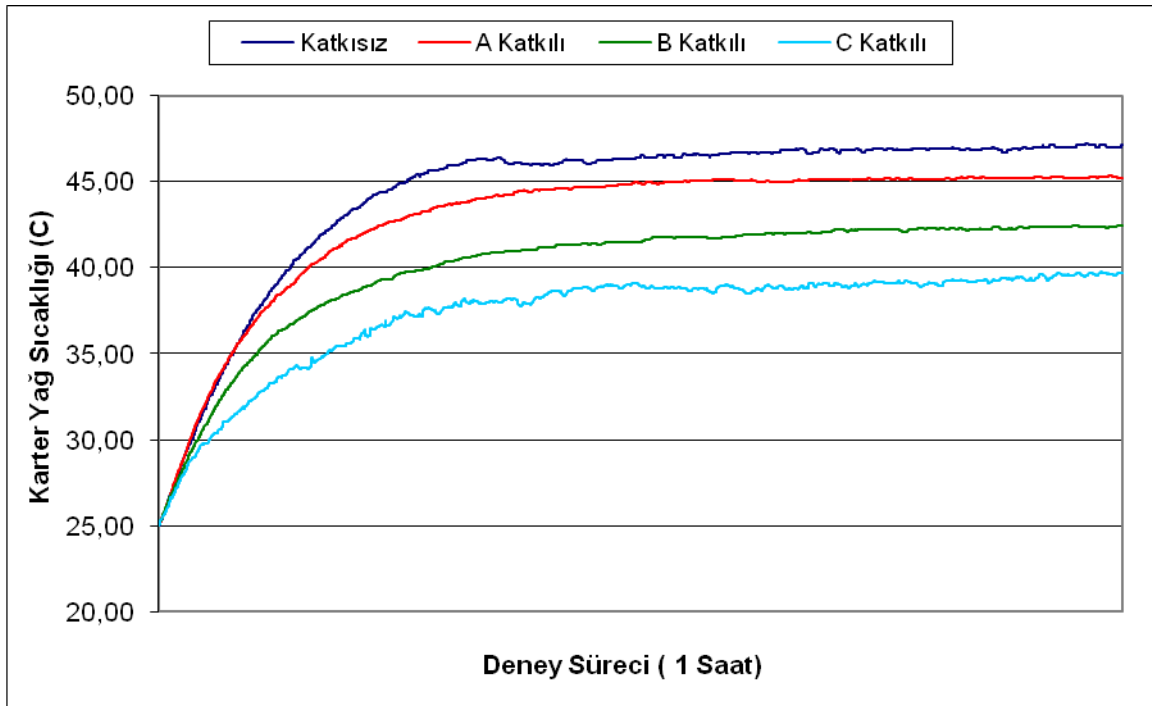
Şekil 6.13 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2500 d/d, güç.



Şekil 6.14 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2500 d/d, gerilim.



Şekil 6.15 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2500 d/d, akım.

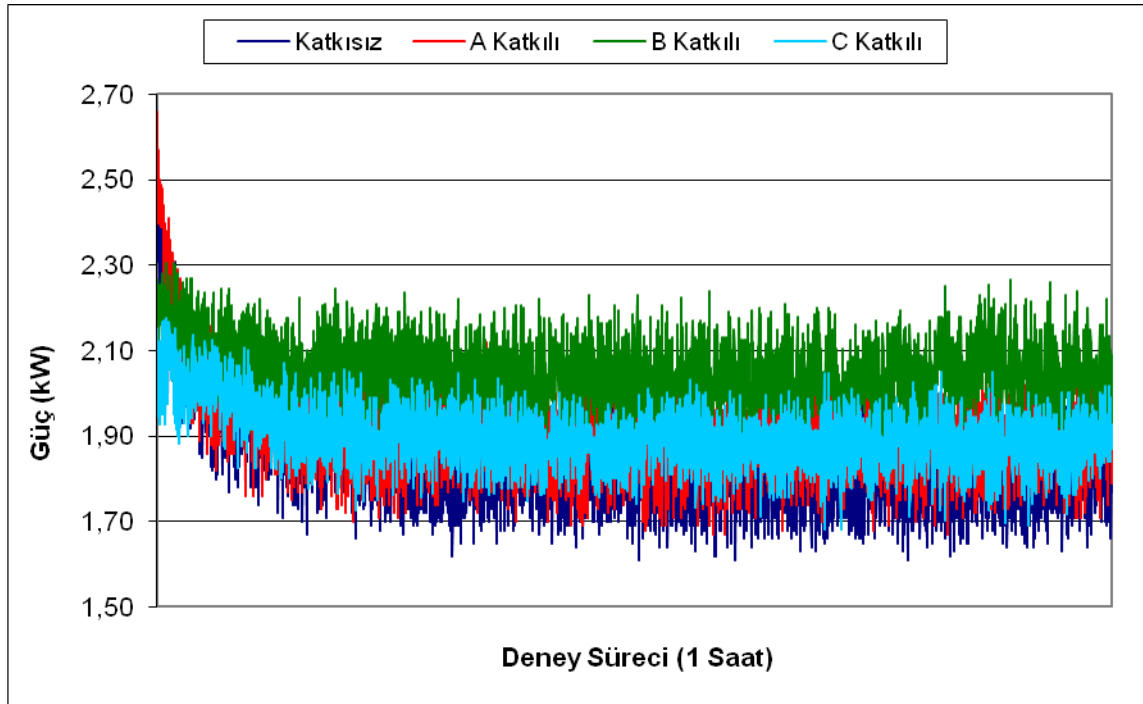


Şekil 6.16 Deney sonuçları grafiği, bujili, 2500 d/d, yağ sıcaklığı.

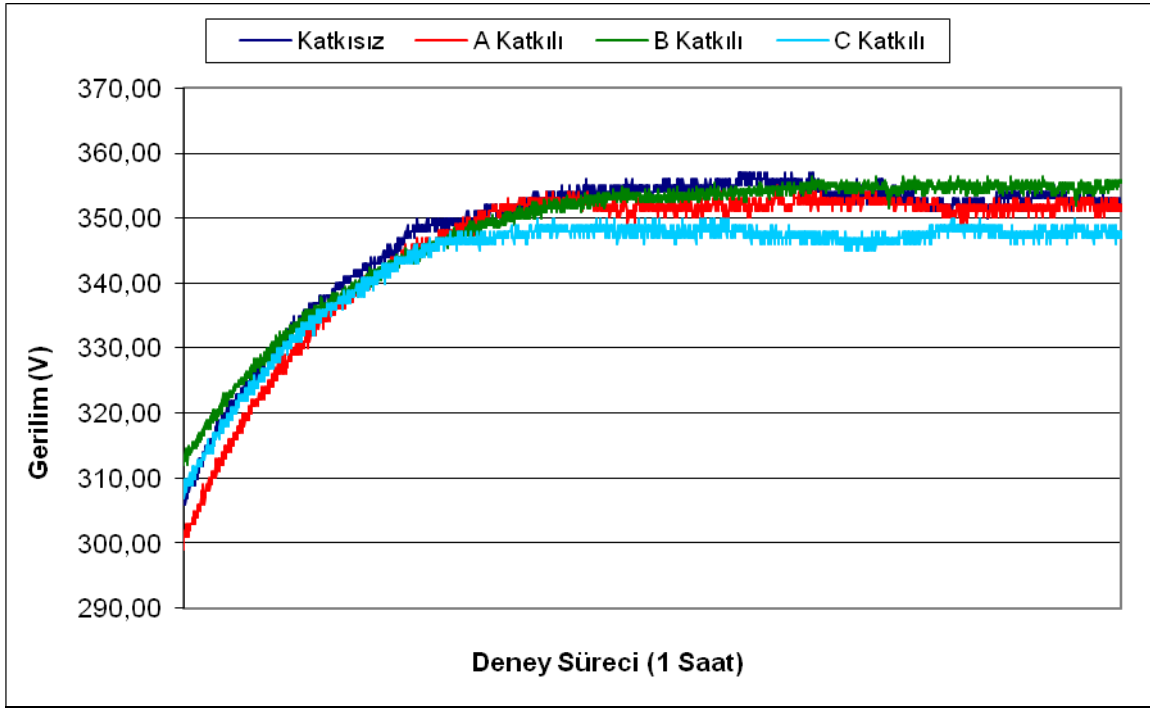
Çizelge 6.4 Deney sonuçları tablosu, bujili, 2500 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2498	1,47	289	3,45	44	24
A Katkılı	2499	1,50	289	3,50	43	23
B Katkılı	2499	1,60	286	3,70	40	18
C Katkılı	2502	1,49	288	3,49	37	20

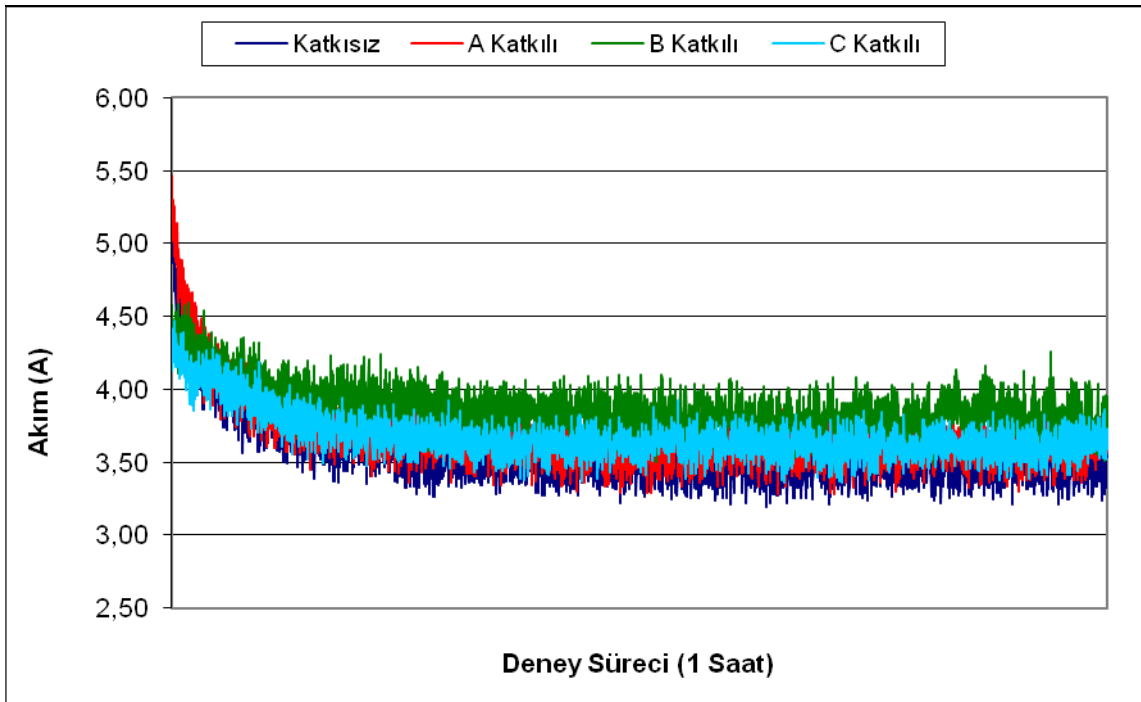
6.1.5 3000 d/d



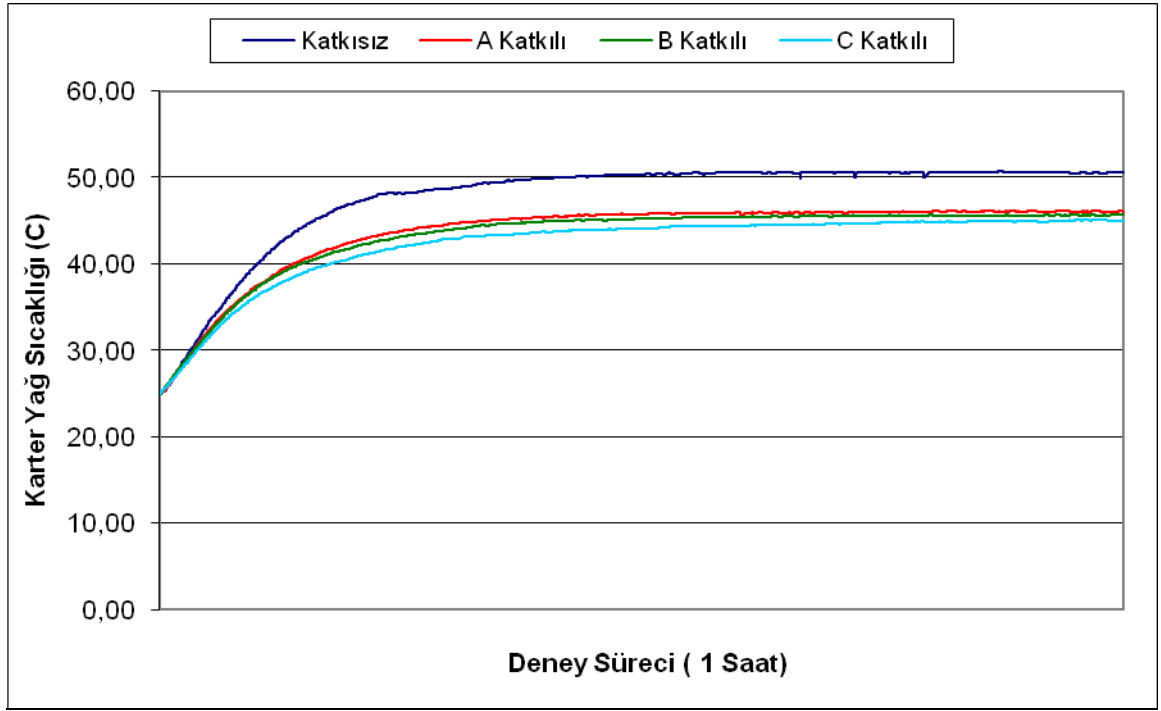
Şekil 6.17 Deney sonuçları grafiği, bujili, 3000 d/d, güç.



Şekil 6.18 Deney sonuçları grafiği, bujili, 3000 d/d, gerilim.



Şekil 6.19 Deney sonuçları grafiği, bujili, 3000 d/d, akım.



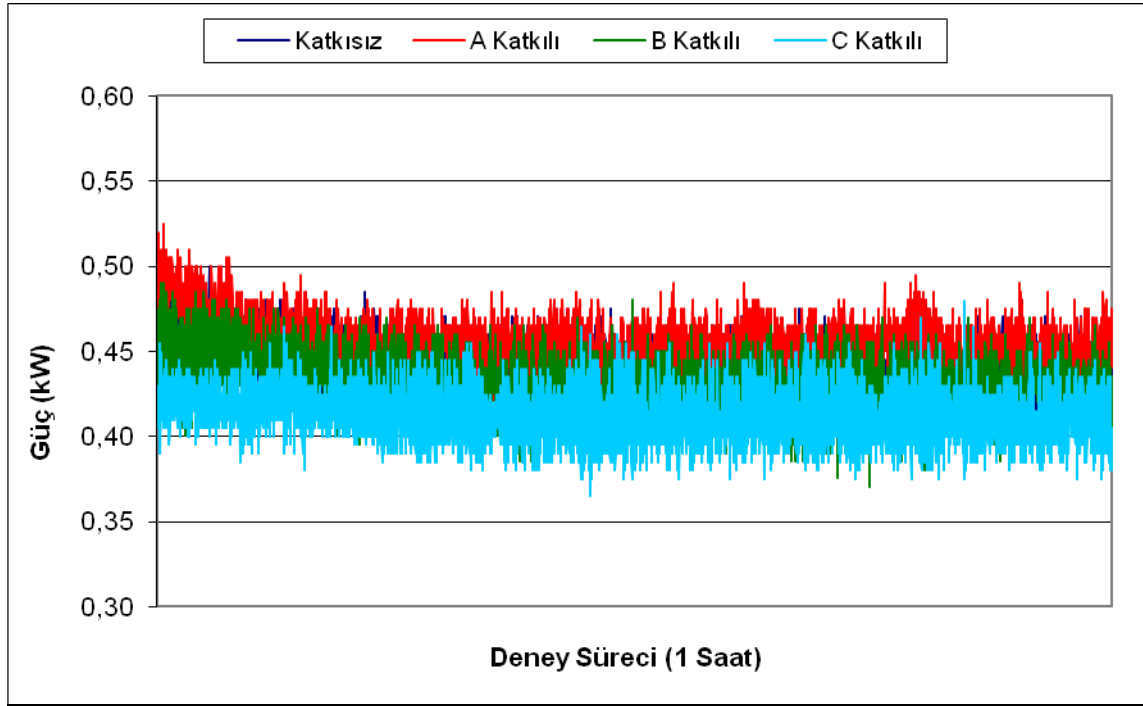
Şekil 6.20 Deney sonuçları grafiği, bujili, 3000 d/d, yağ sıcaklığı.

Çizelge 6.5 Deney sonuçları tablosu, bujili, 3000 d/d.

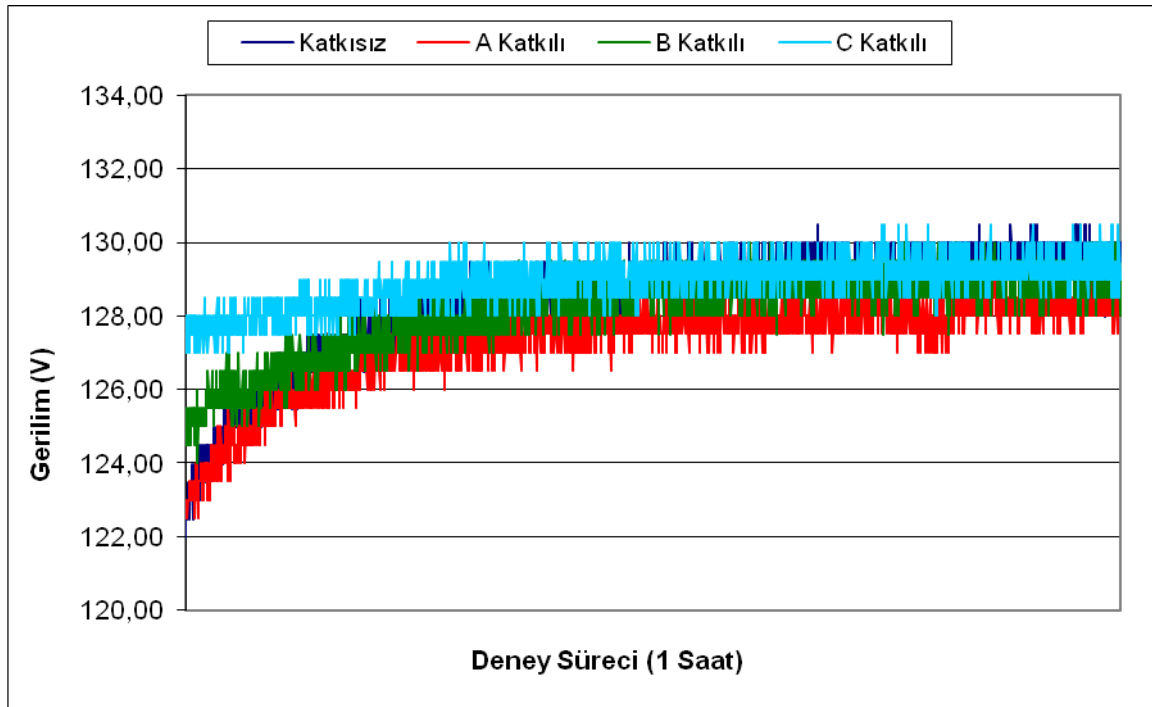
	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2997	1,85	348	3,59	48	24
A Katkılı	3002	1,92	346	3,70	44	20
B Katkılı	3001	2,05	348	3,87	43	19
C Katkılı	3002	1,90	343	3,68	42	21

6.2 Dışarıdan Tahrik-Bujisiz Deney Sonuçları

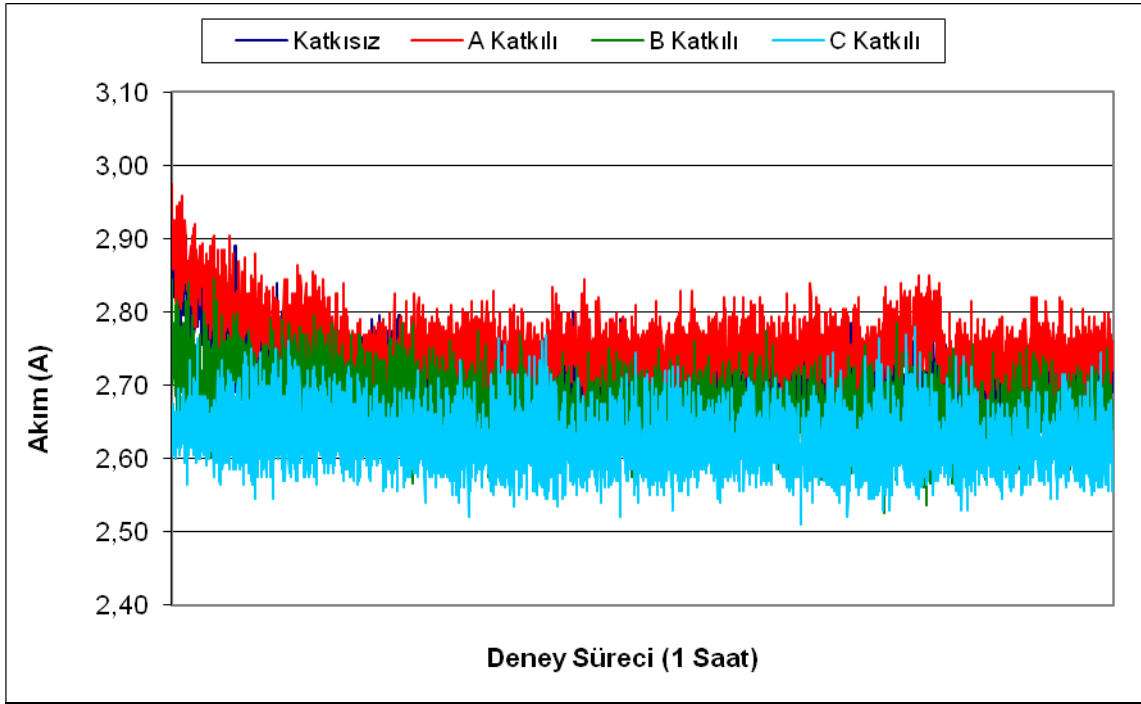
6.2.1 1000 d/d



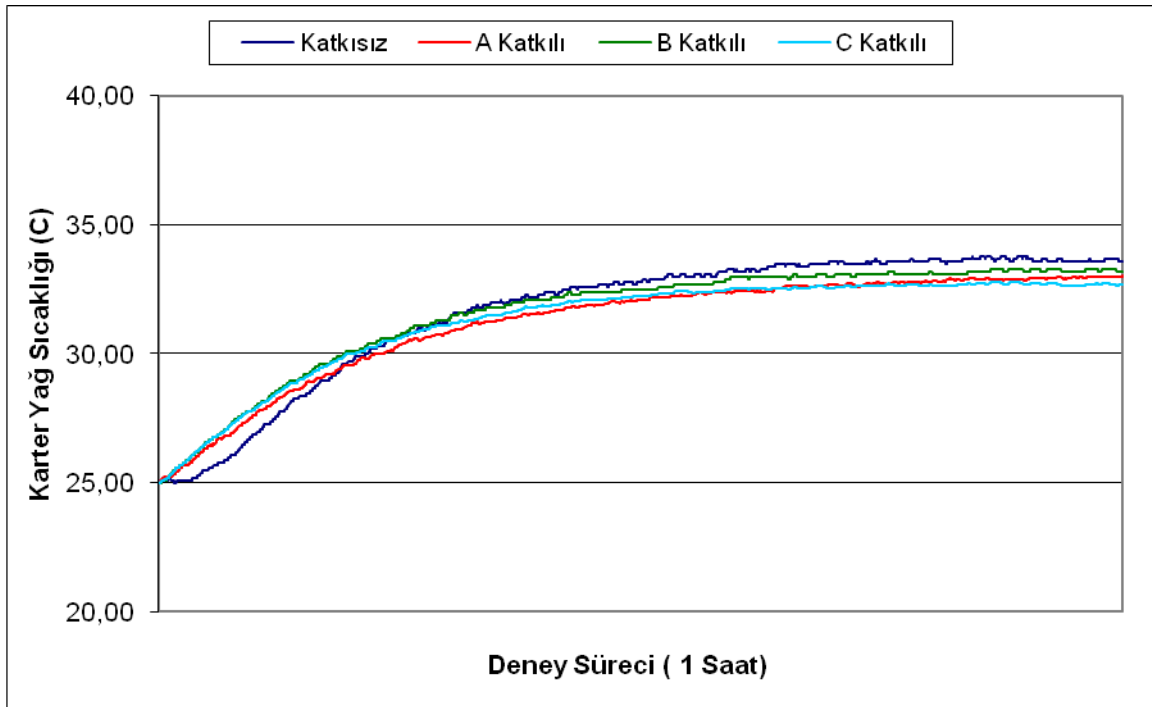
Şekil 6.21 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1000 d/d, güç.



Şekil 6.22 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1000 d/d, gerilim.



Şekil 6.23 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1000 d/d, akım.

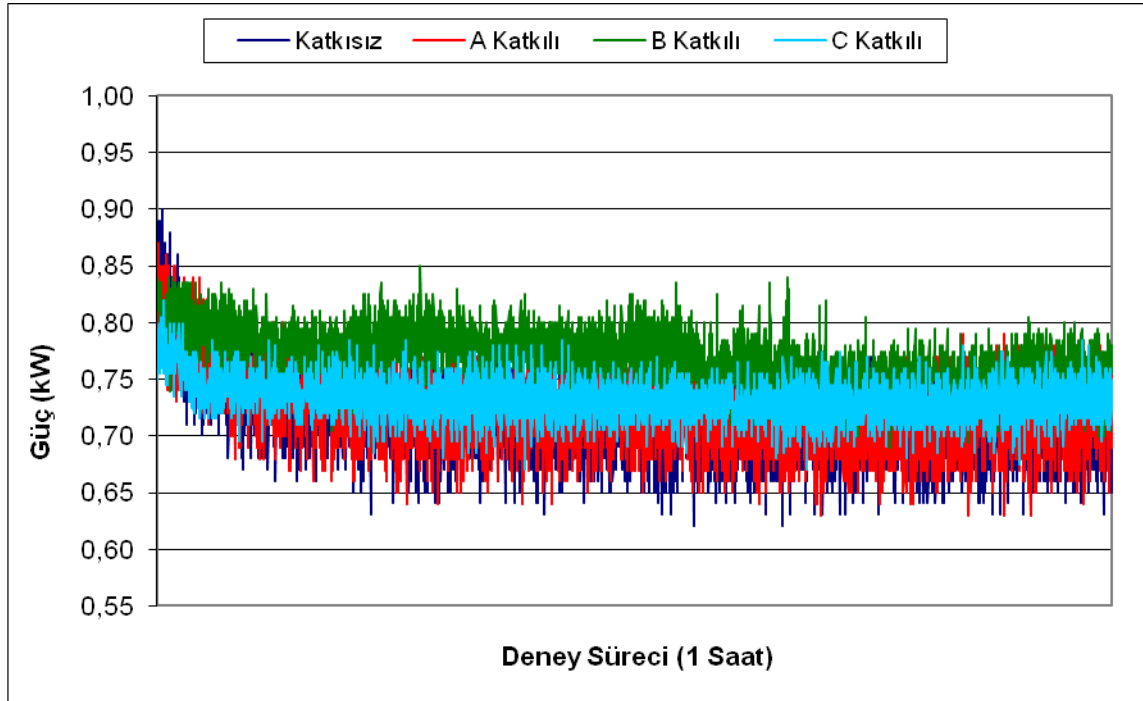


Şekil 6.24 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1000 d/d, yağ sıcaklığı.

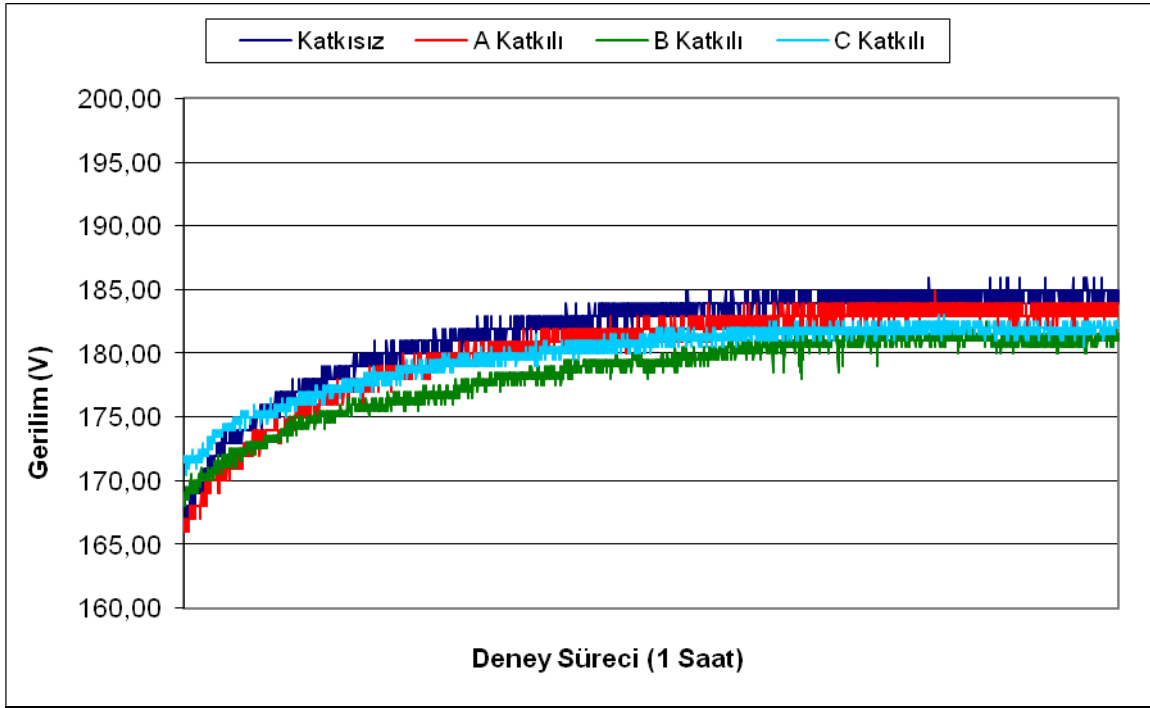
Çizelge 6.6 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 1000 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	1004	0,44	128	2,71	32	22
A Katkılı	999	0,45	127	2,75	31	19
B Katkılı	1001	0,43	128	2,67	31	22
C Katkılı	1001	0,41	129	2,62	28	19

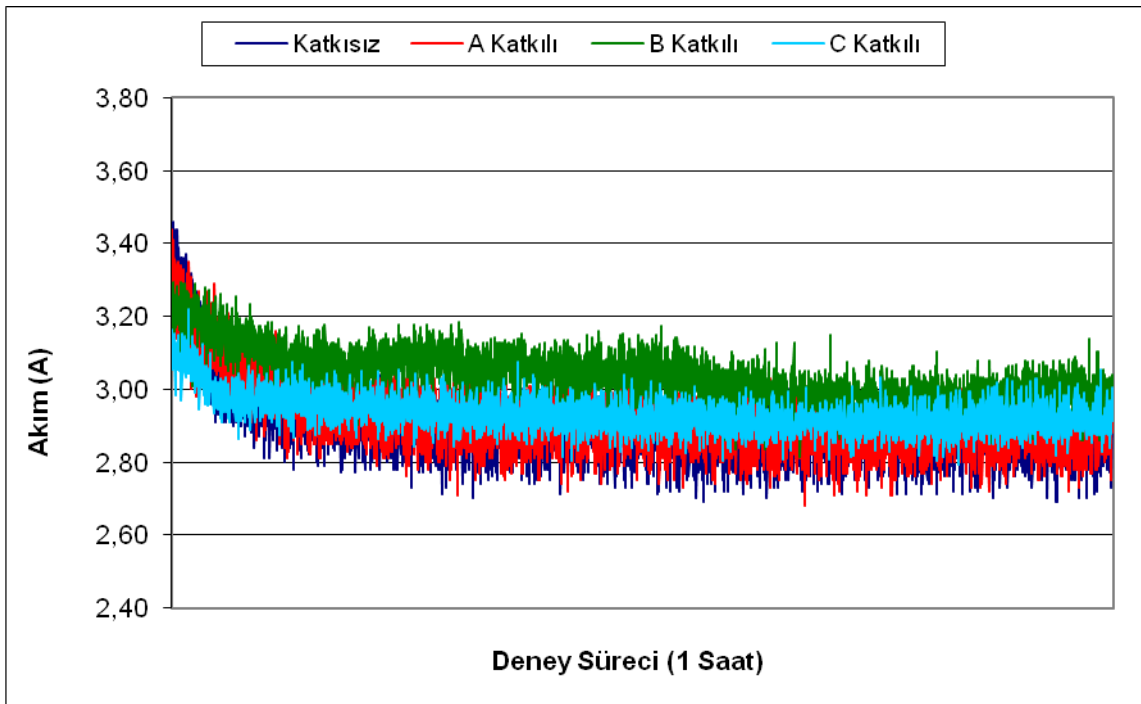
6.2.2 1500 d/d



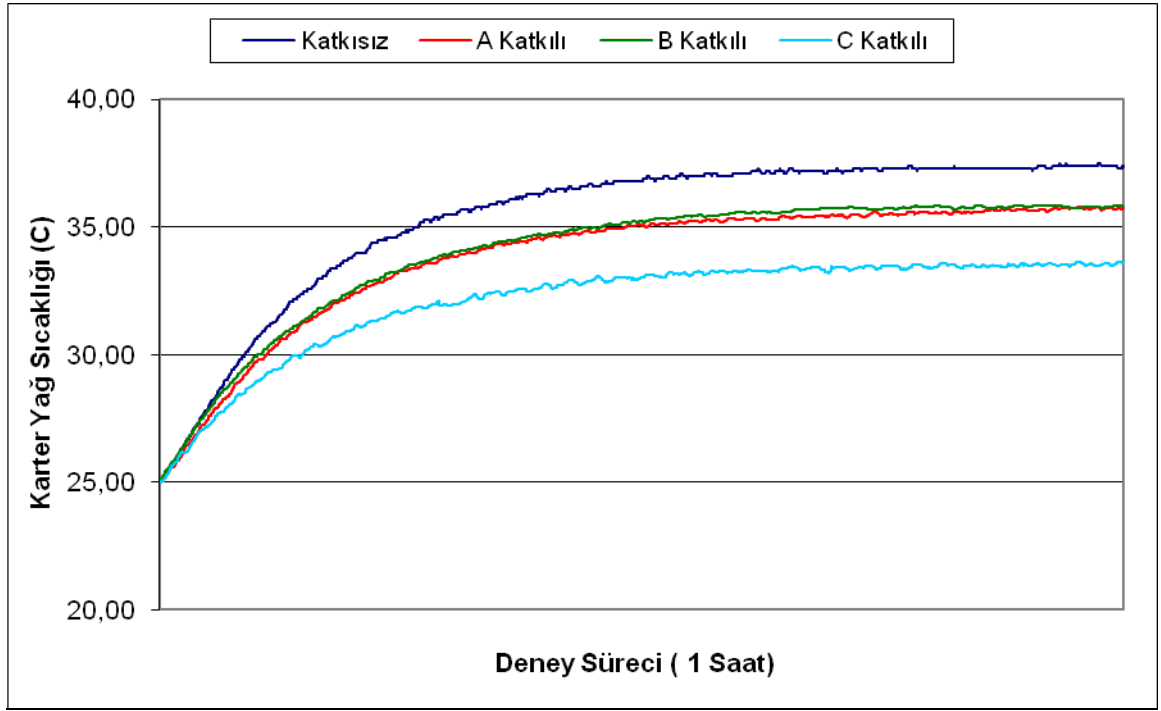
Şekil 6.25 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1500 d/d, güç.



Şekil 6.26 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1500 d/d, gerilim.



Şekil 6.27 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1500 d/d, akım.

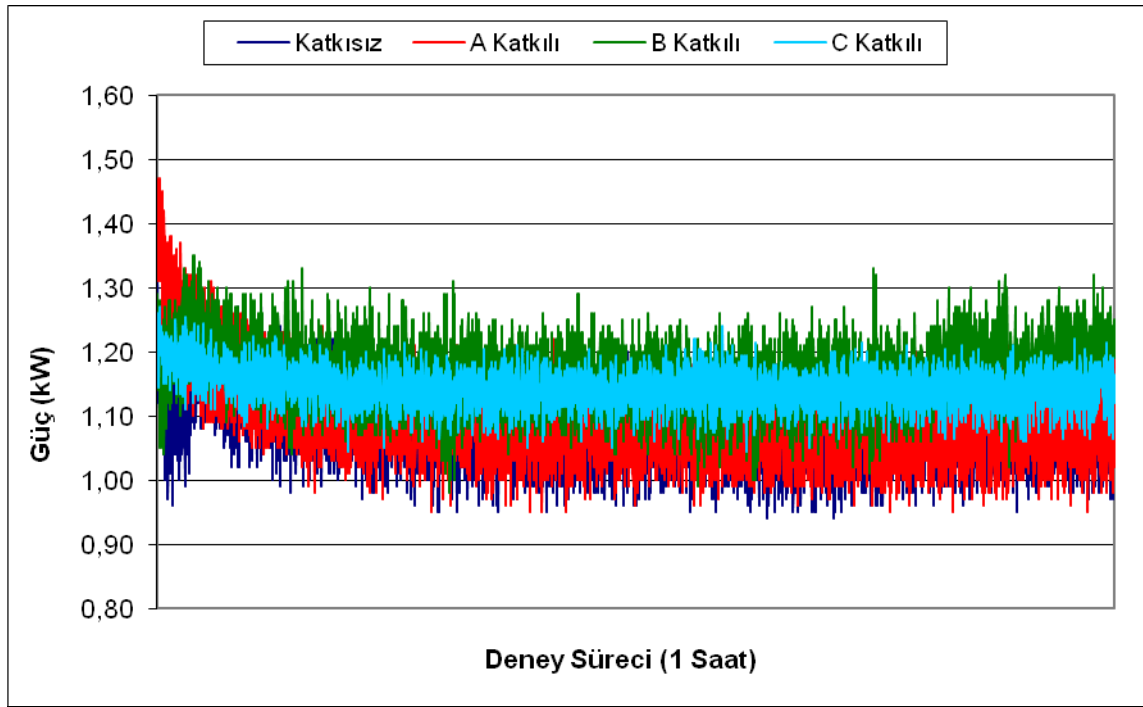


Şekil 6.28 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 1500 d/d, yağ sıcaklığı.

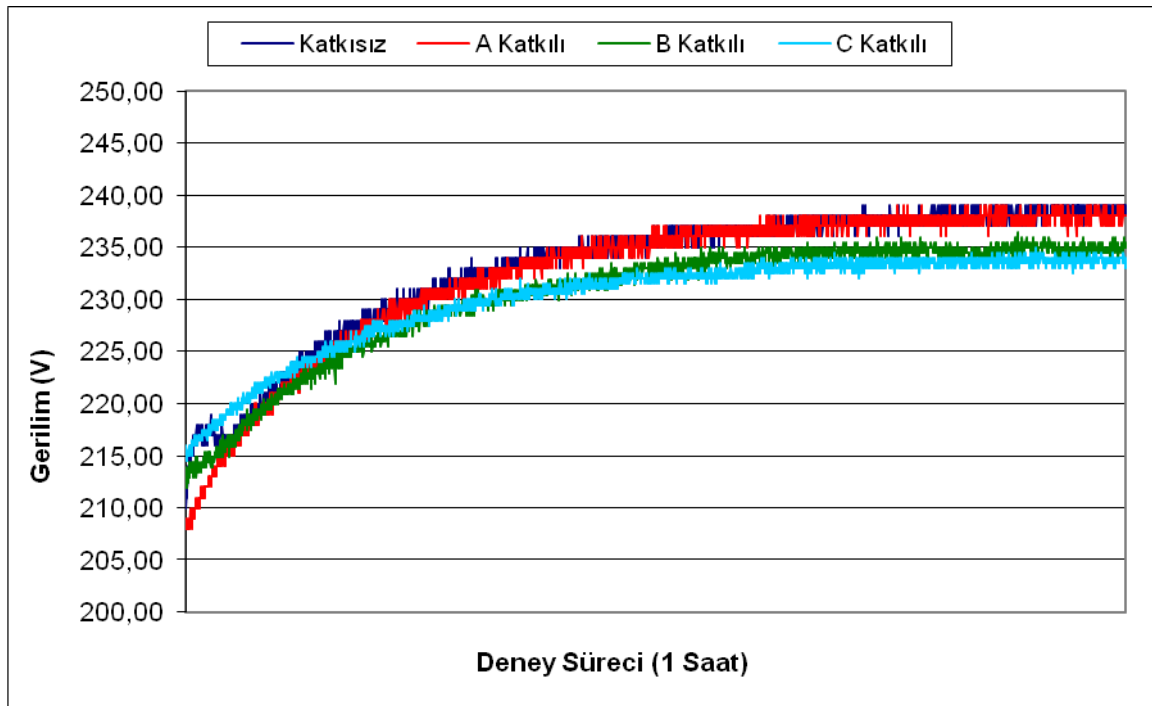
Çizelge 6.7 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 1500 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	1502	0,72	182	2,89	35	23
A Katkılı	1499	0,73	180	2,92	34	21
B Katkılı	1499	0,77	178	3,04	34	22
C Katkılı	1503	0,73	180	2,93	32	20

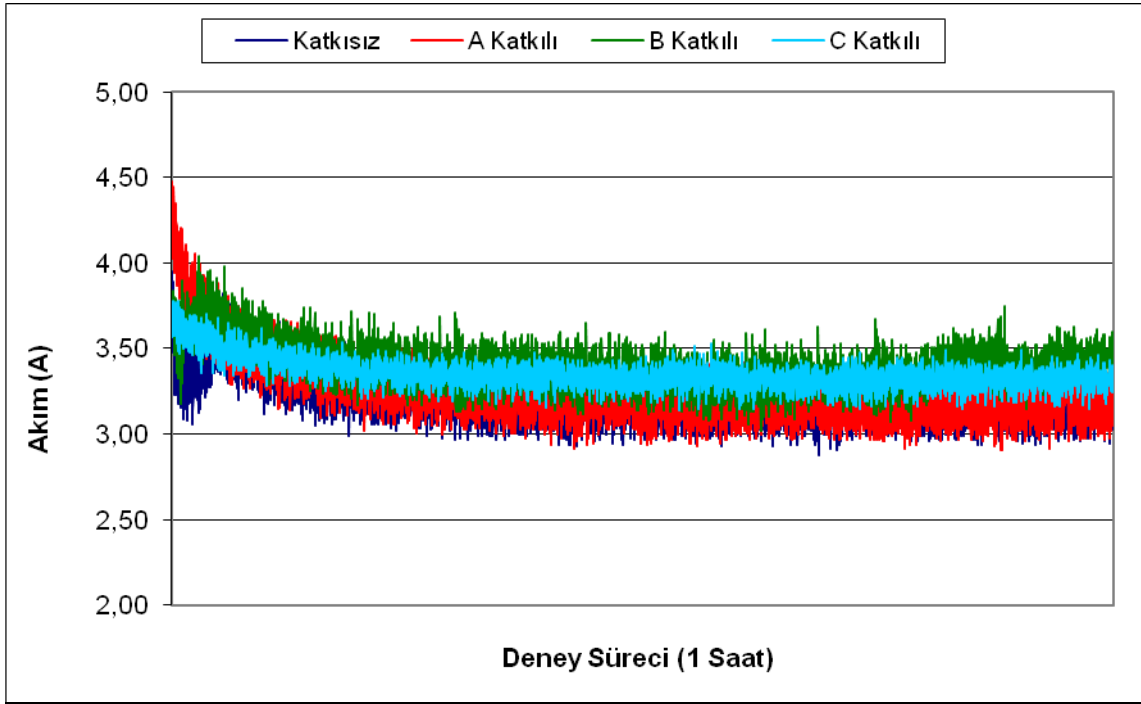
6.2.3 2000 d/d



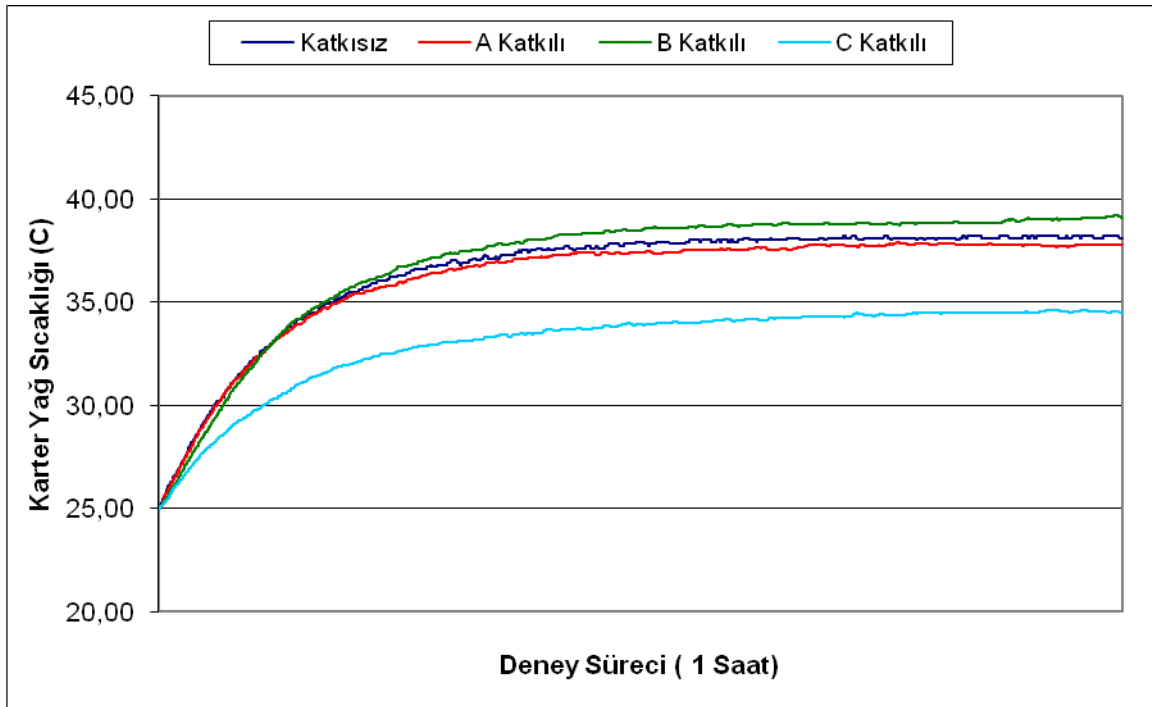
Şekil 6.29 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2000 d/d, güç.



Şekil 6.30 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2000 d/d, gerilim.



Şekil 6.31 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2000 d/d, akım.

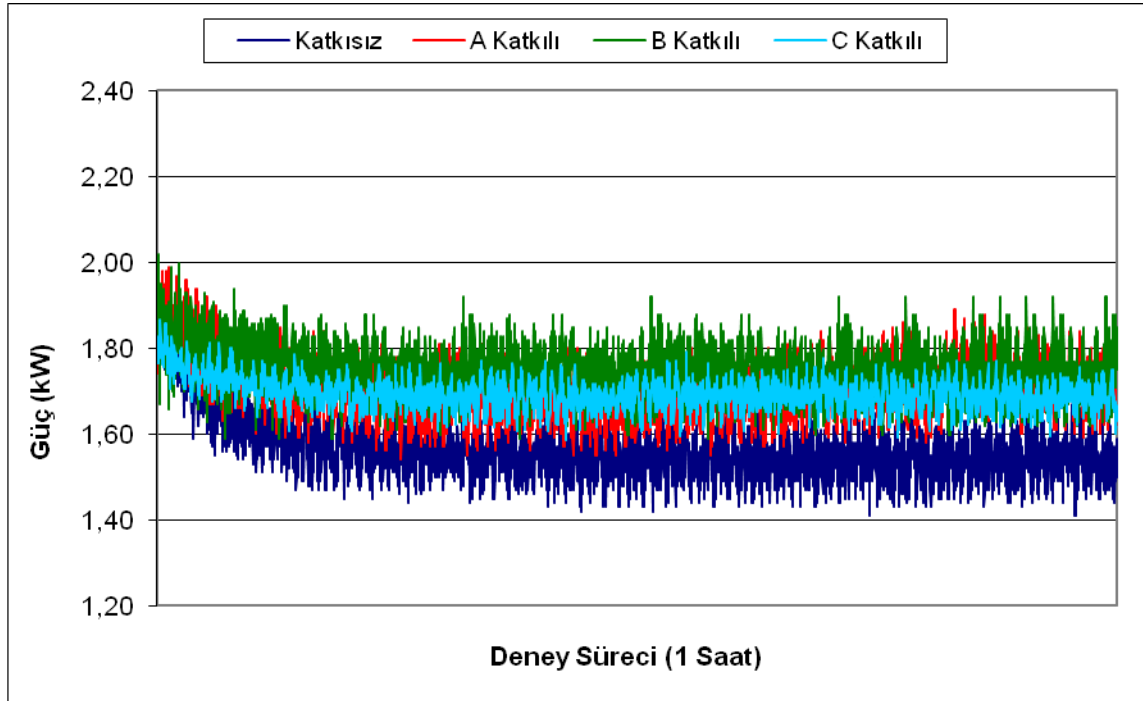


Şekil 6.32 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2000 d/d, yağ sıcaklığı.

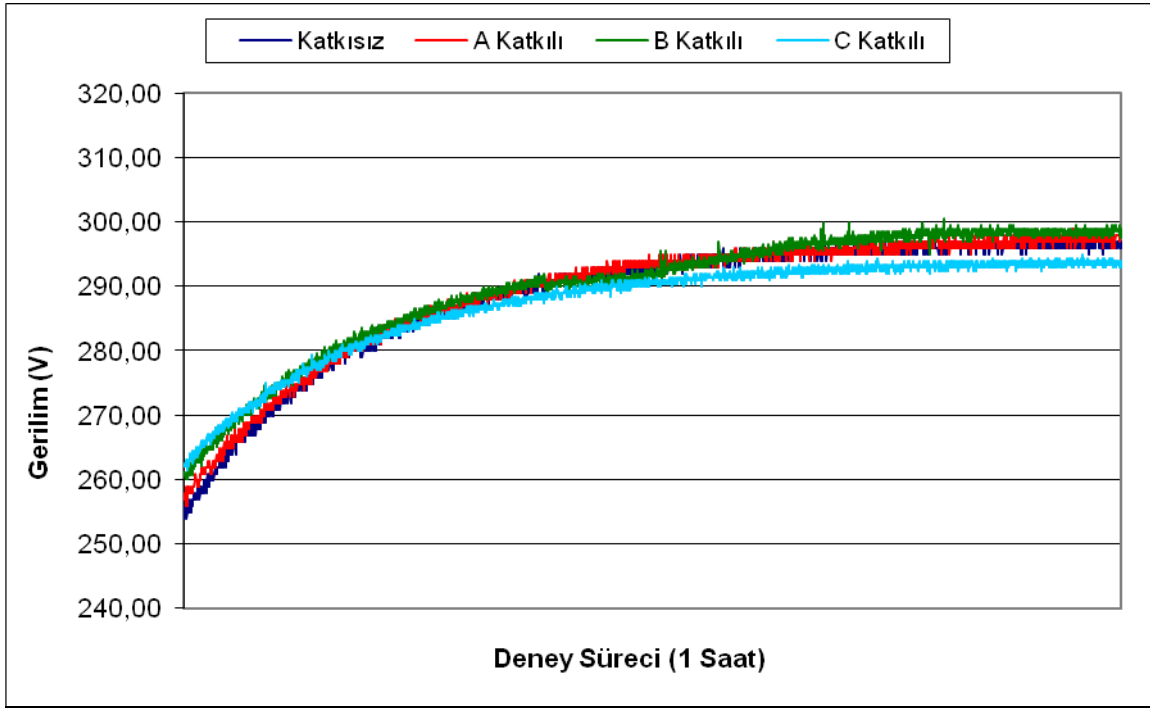
Çizelge 6.8 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 2000 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	1999	1,09	233	3,23	36	22
A Katkılı	2002	1,11	232	3,27	36	22
B Katkılı	2002	1,17	231	3,40	39	21
C Katkılı	1999	1,14	230	3,36	33	19

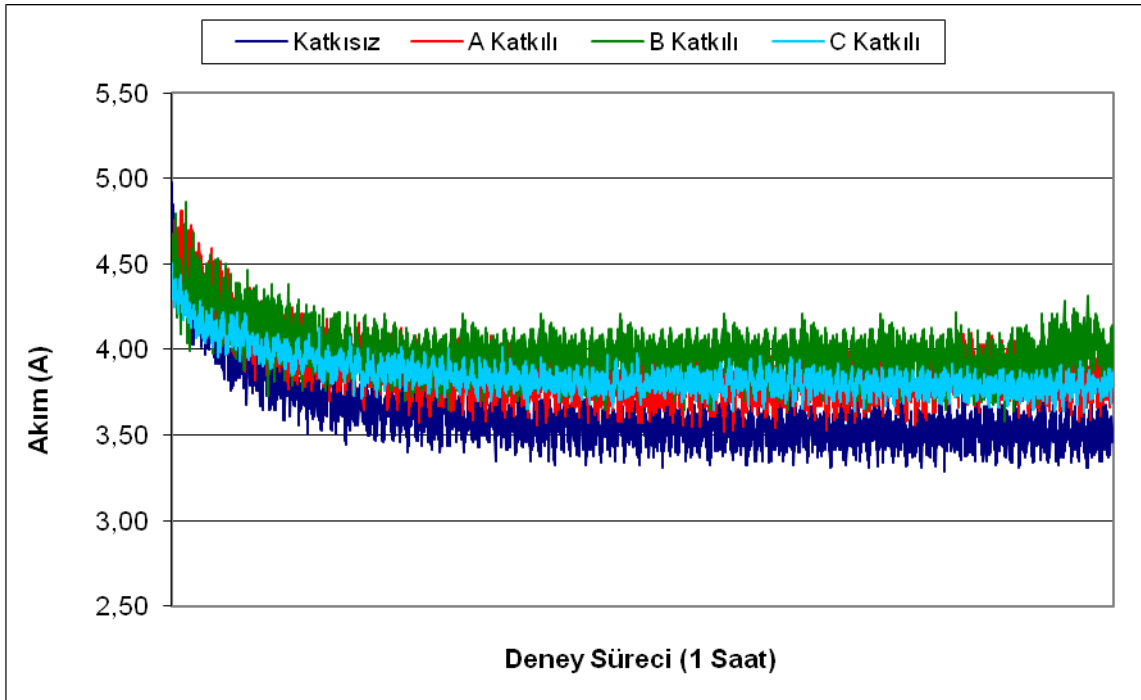
6.2.4 2500 d/d



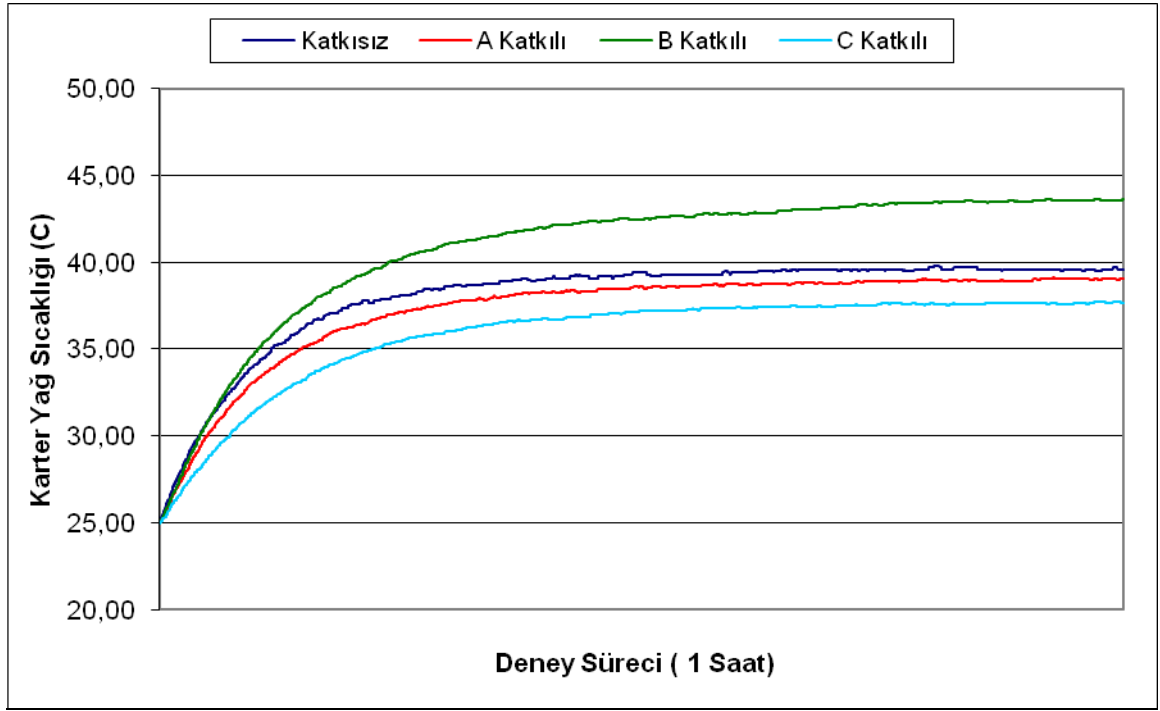
Şekil 6.33 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2500 d/d, güç.



Şekil 6.34 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2500 d/d, gerilim.



Şekil 6.35 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2500 d/d, akım.

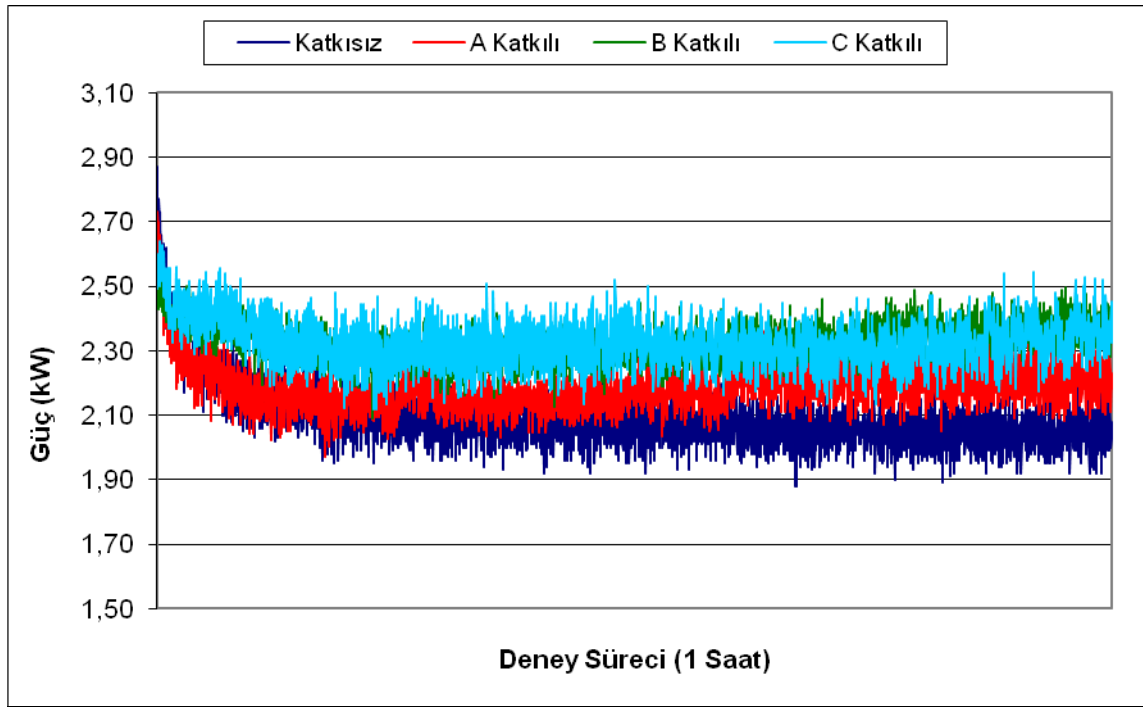


Şekil 6.36 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 2500 d/d, yağ sıcaklığı.

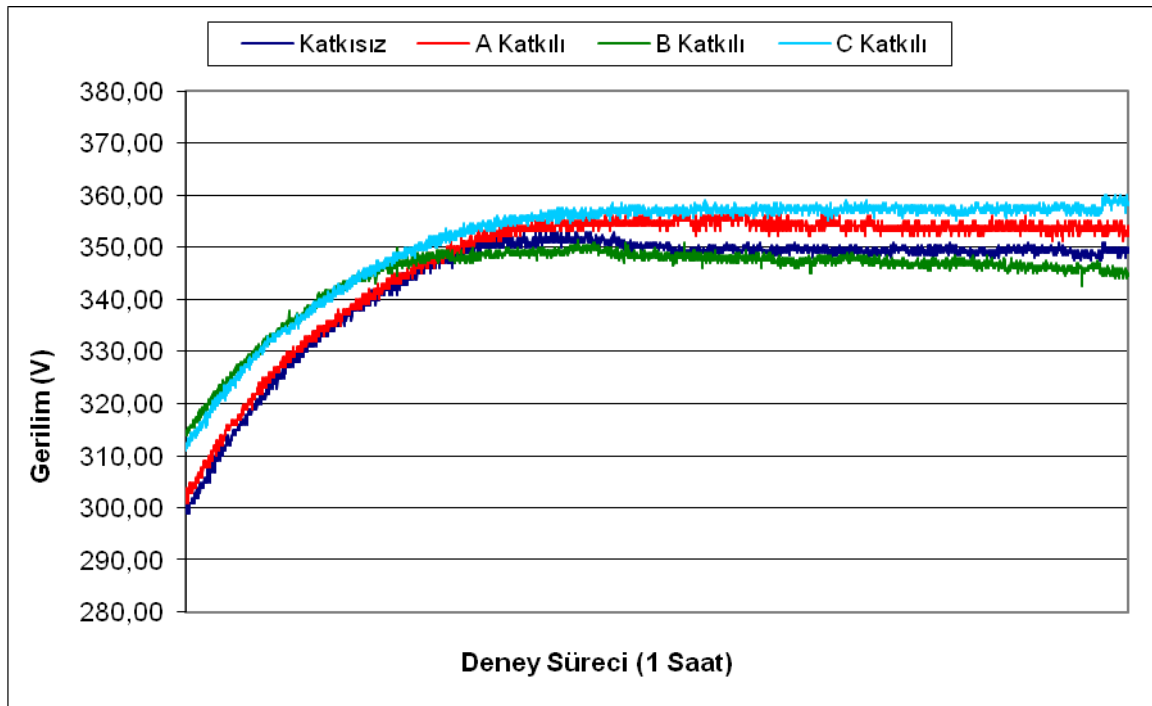
Çizelge 6.9 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 2500 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2497	1,57	288	3,63	38	19
A Katkılı	2499	1,71	289	3,89	37	20
B Katkılı	2501	1,75	289	3,99	41	23
C Katkılı	2500	1,69	287	3,86	36	20

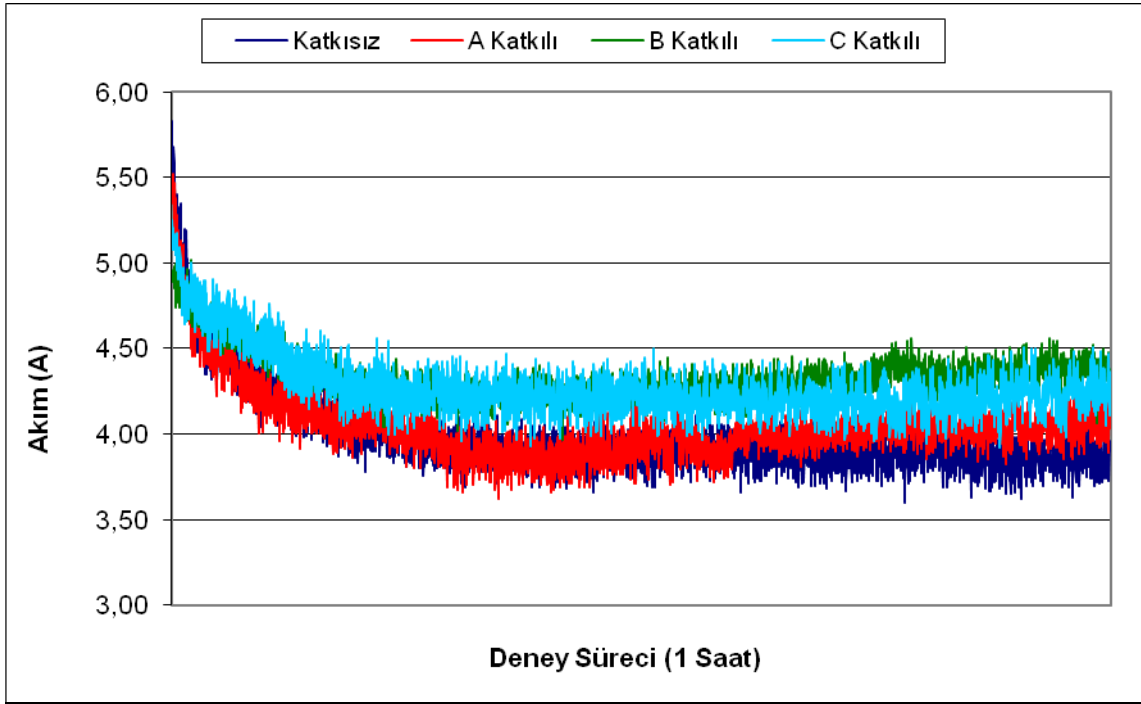
6.2.5 3000 d/d



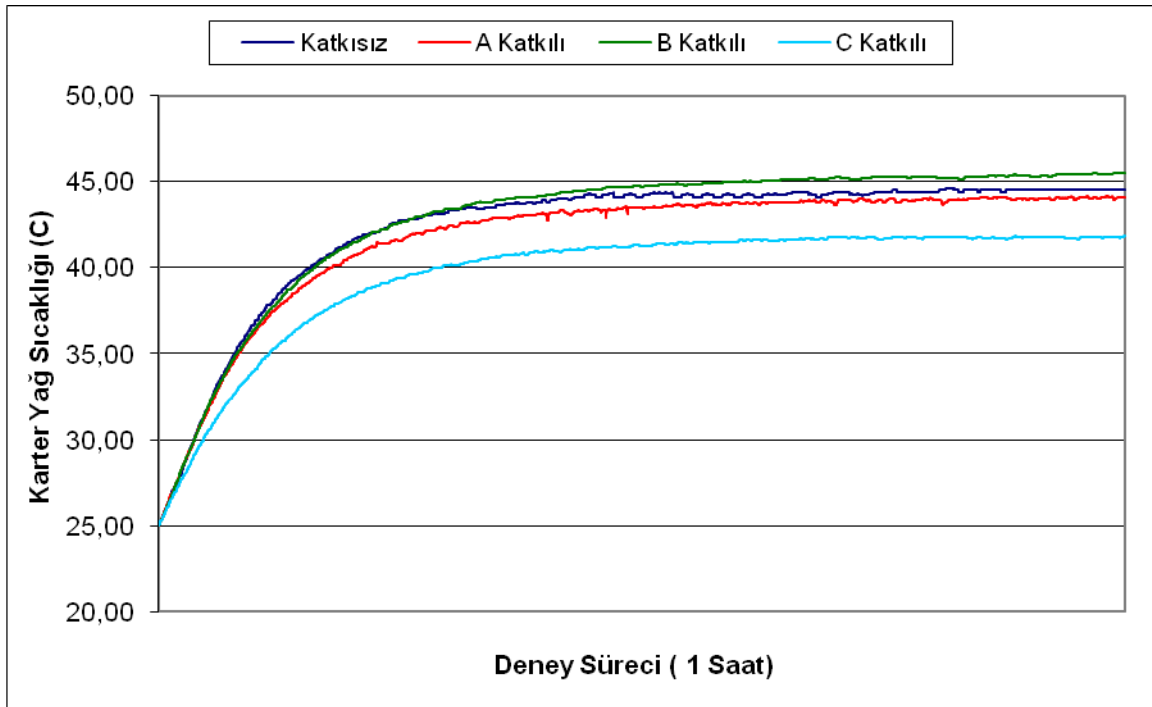
Şekil 6.37 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 3000 d/d, güç.



Şekil 6.38 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 3000 d/d, gerilim.



Şekil 6.39 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 3000 d/d, akım.



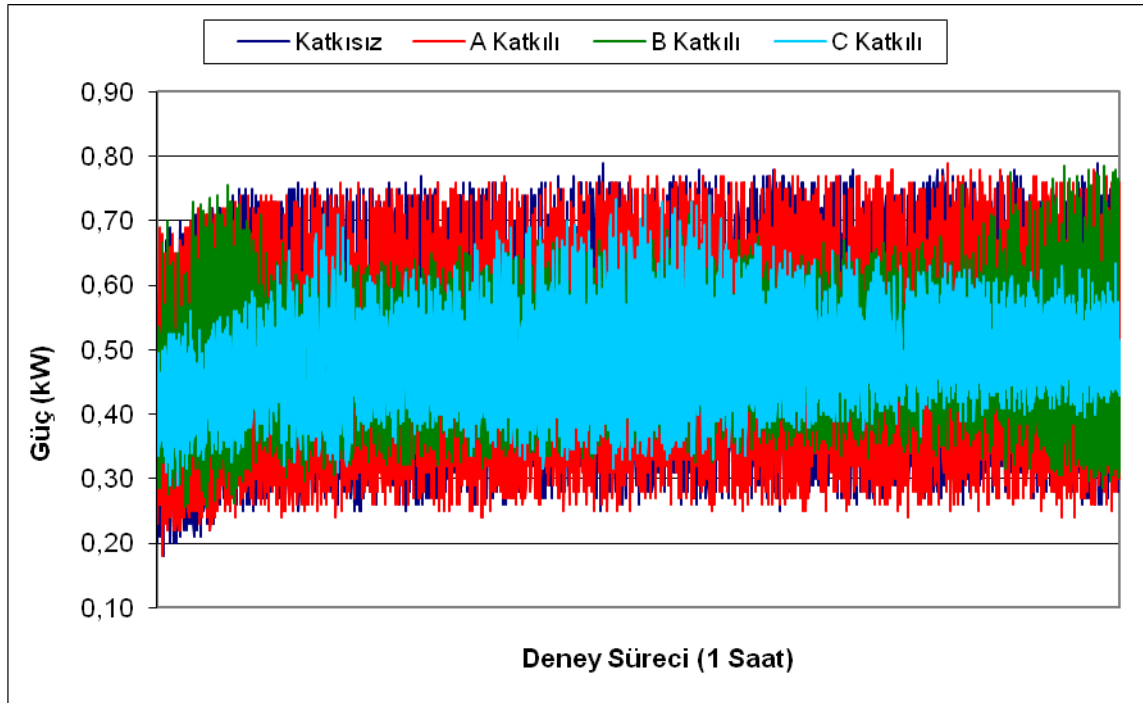
Şekil 6.40 Deney sonuçları grafiği, bujisiz, 3000 d/d, yağ sıcaklığı.

Çizelge 6.10 Deney sonuçları tablosu, bujisiz, 3000 d/d.

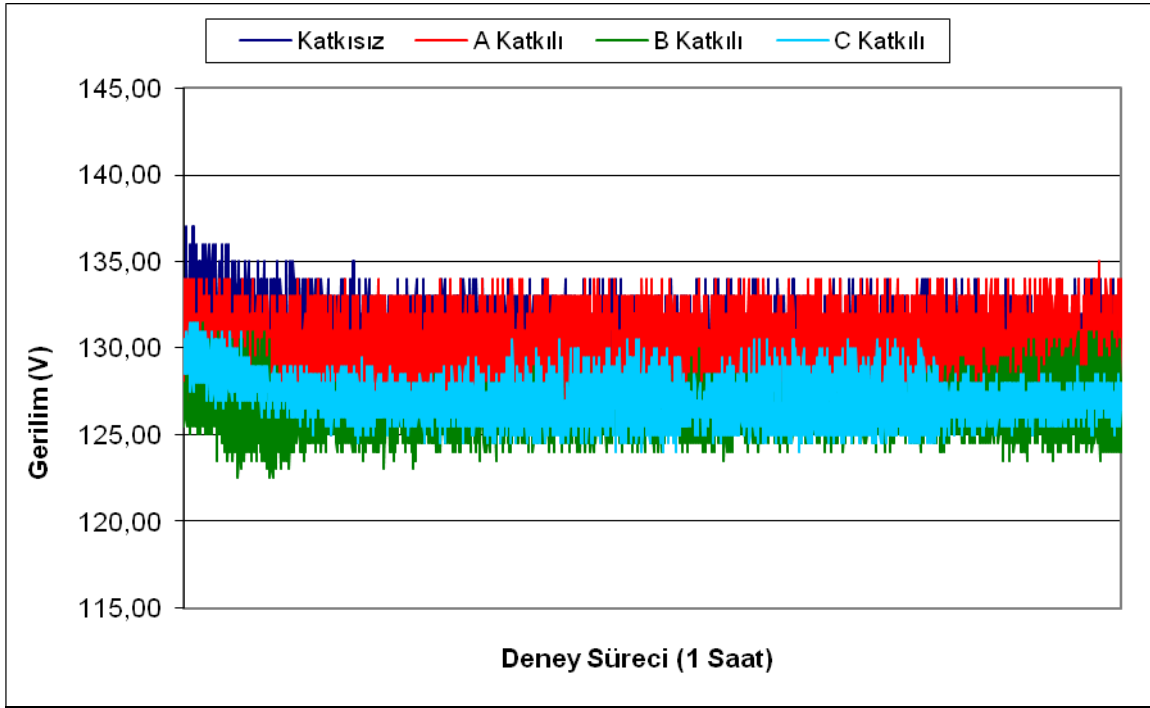
	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2997	2,09	344	3,99	42	19
A Katkılı	2997	2,19	347	4,05	42	21
B Katkılı	3000	2,33	345	4,34	43	24
C Katkılı	2999	2,32	351	4,28	40	20

6.3 Dışarıdan Tahrik-Bujili (Sıcakken) Deney Sonuçları

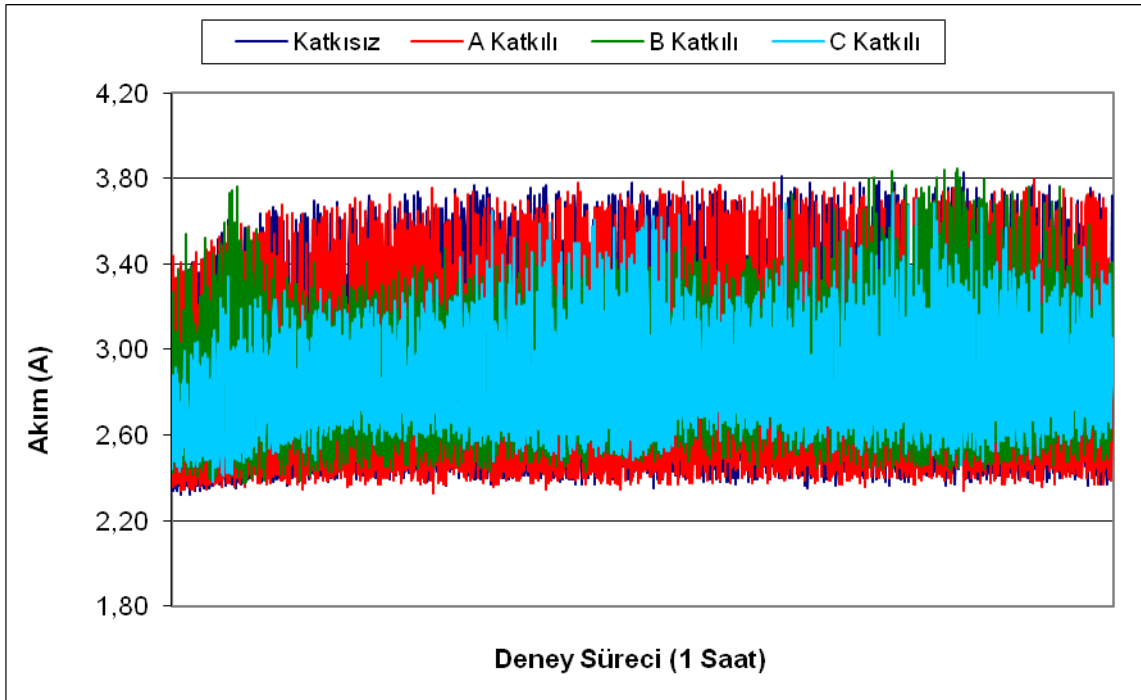
6.3.1 1000 d/d



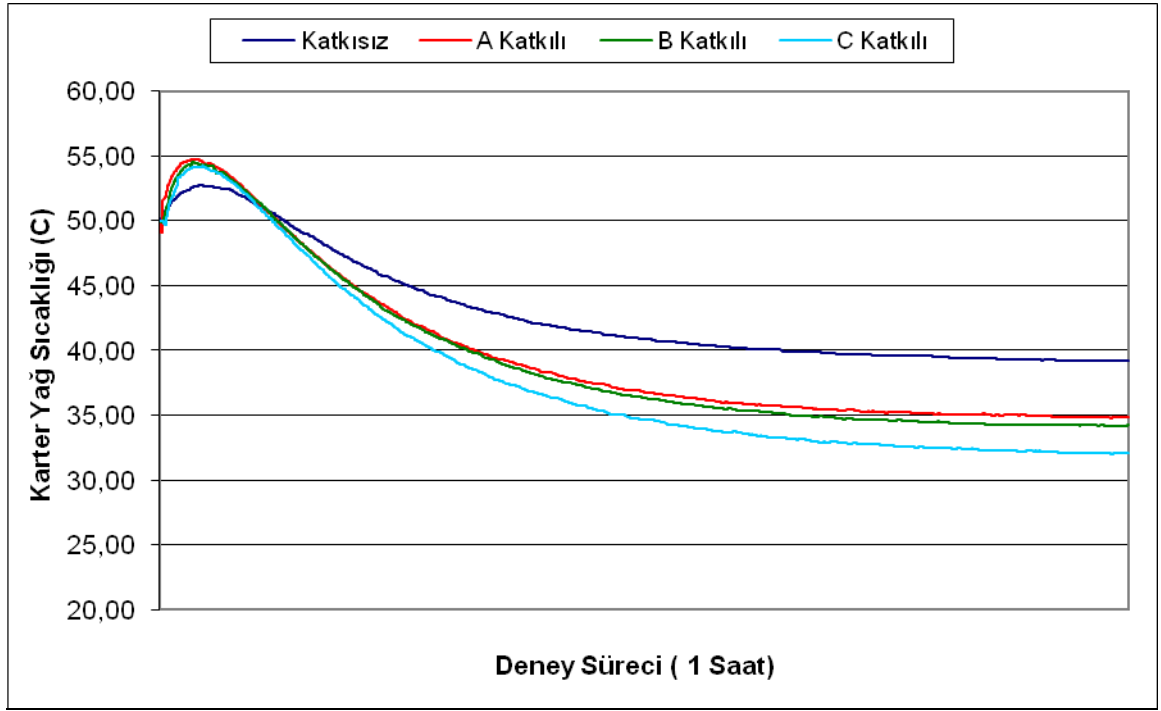
Şekil 6.41 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1000 d/d, güç.



Şekil 6.42 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1000 d/d, gerilim.



Şekil 6.43 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1000 d/d, akım.

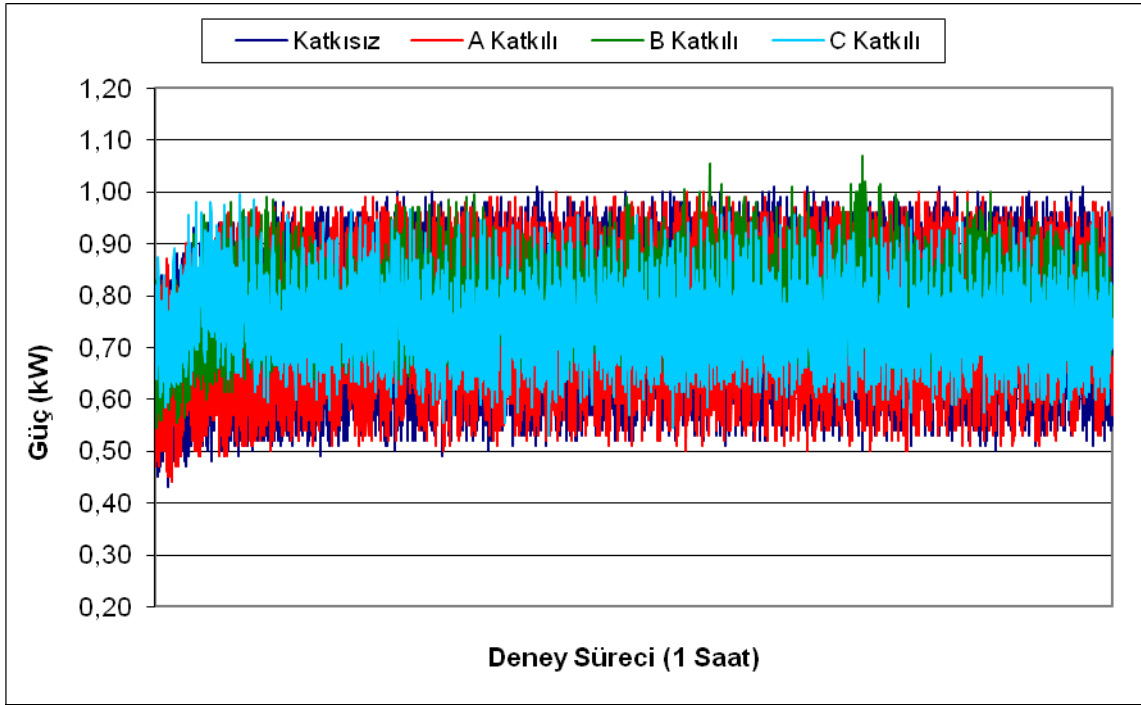


Şekil 6.44 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1000 d/d, yağ sıcaklığı.

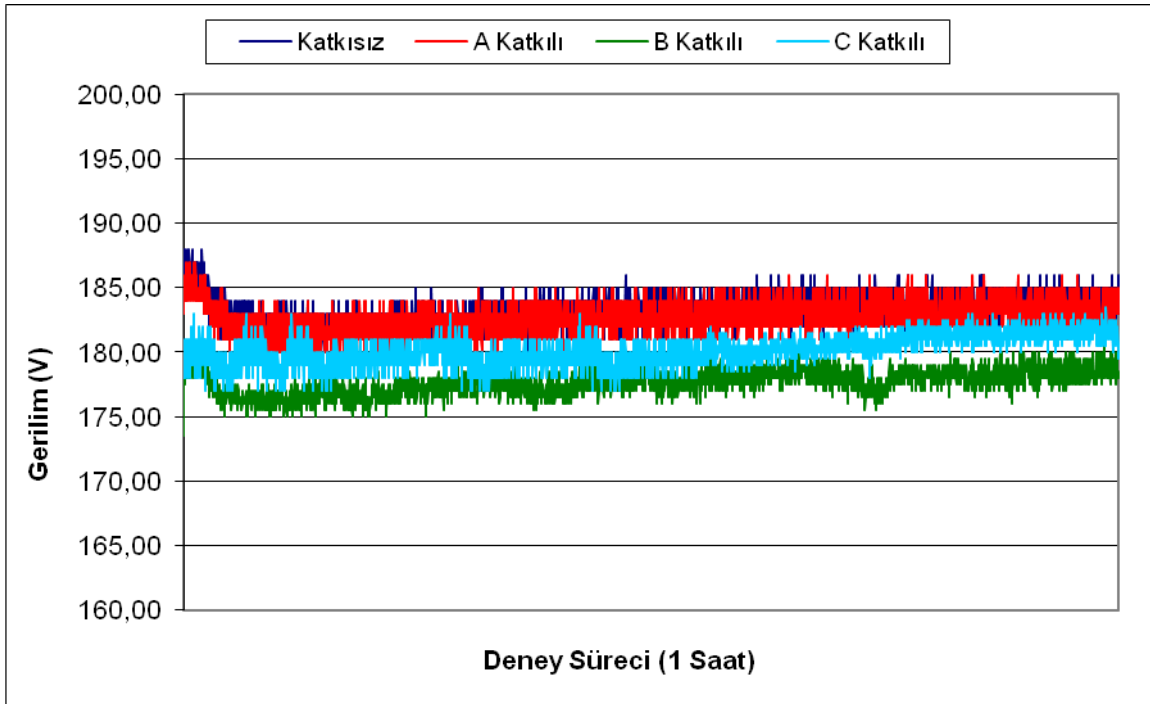
Çizelge 6.11 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 1000 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	1002	0,46	129	2,80	43	24
A Katkılı	999	0,45	129	2,79	40	22
B Katkılı	1000	0,49	126	2,89	39	21
C Katkılı	1001	0,48	127	2,85	38	19

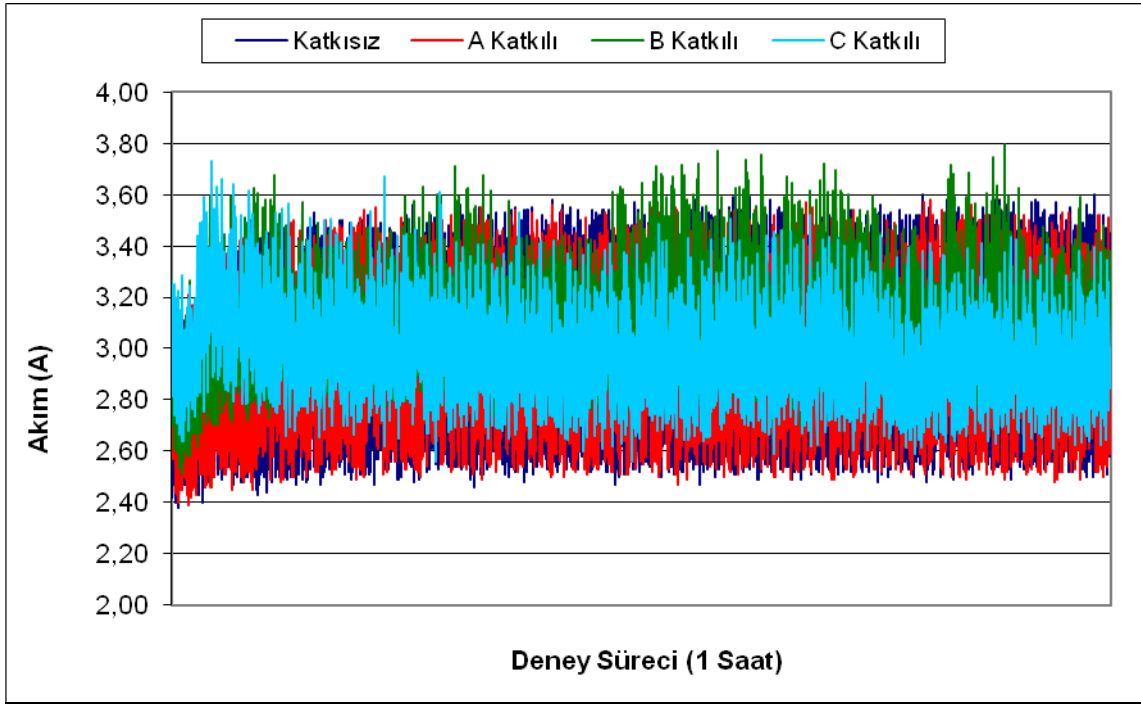
6.3.2 1500 d/d



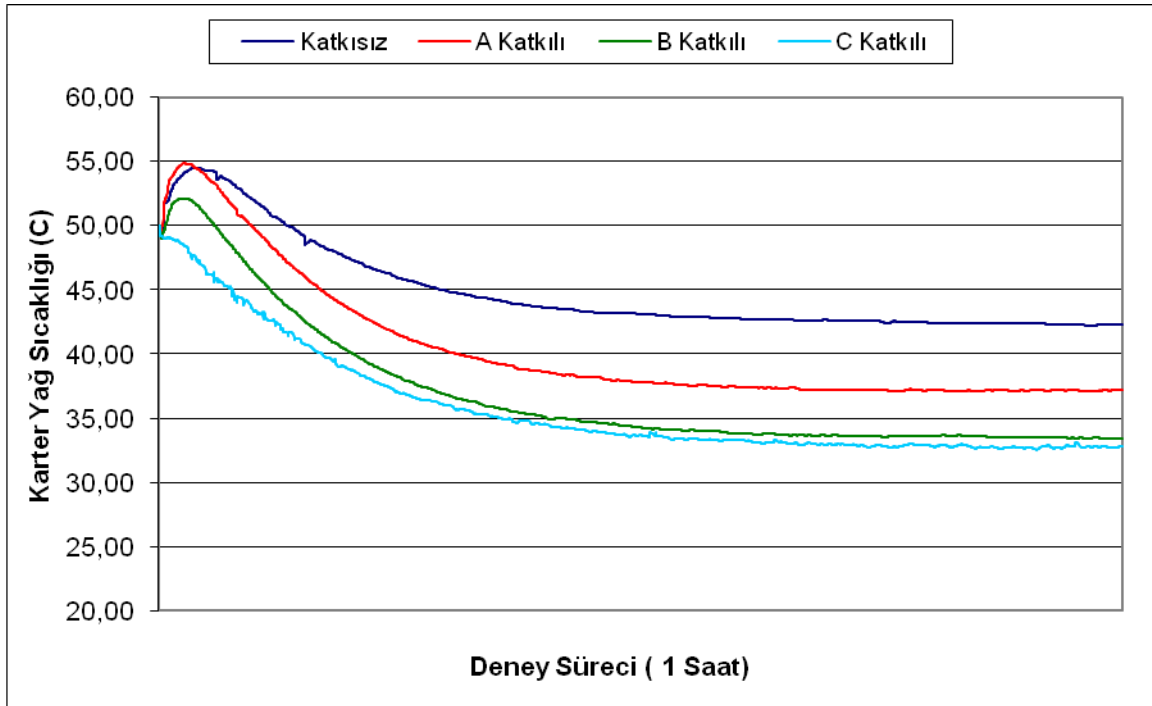
Şekil 6.45 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1500 d/d, güç.



Şekil 6.46 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1500 d/d, gerilim.



Şekil 6.47 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1500 d/d, akım.

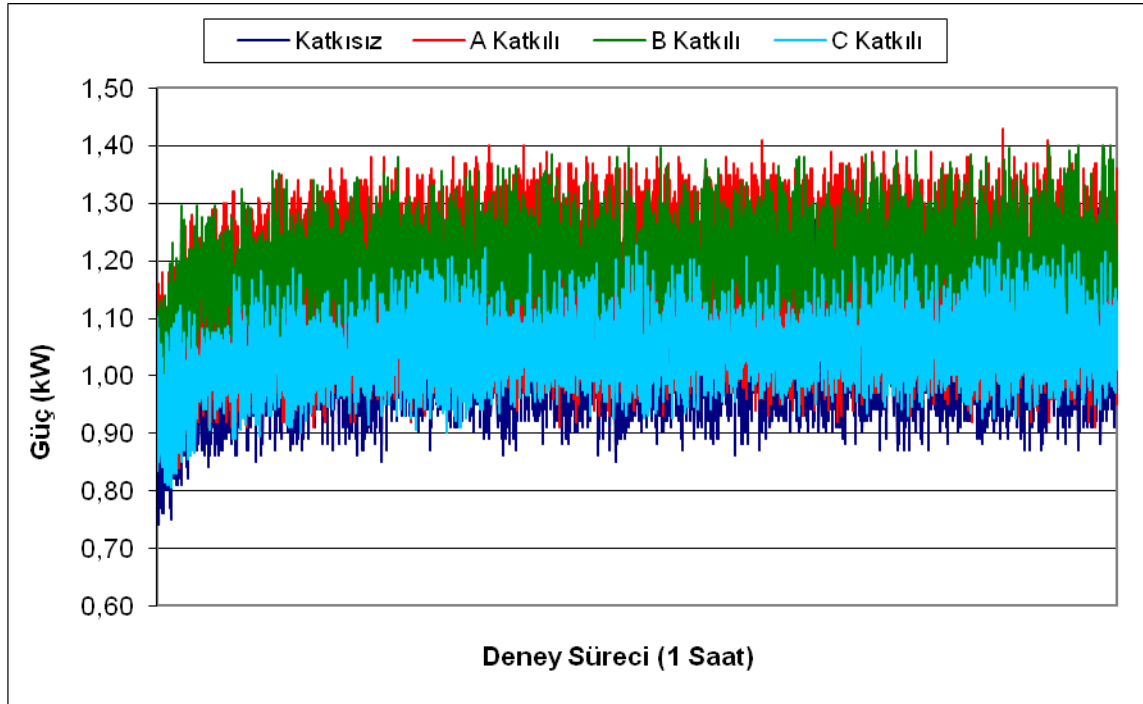


Şekil 6.48 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 1500 d/d, yağ sıcaklığı.

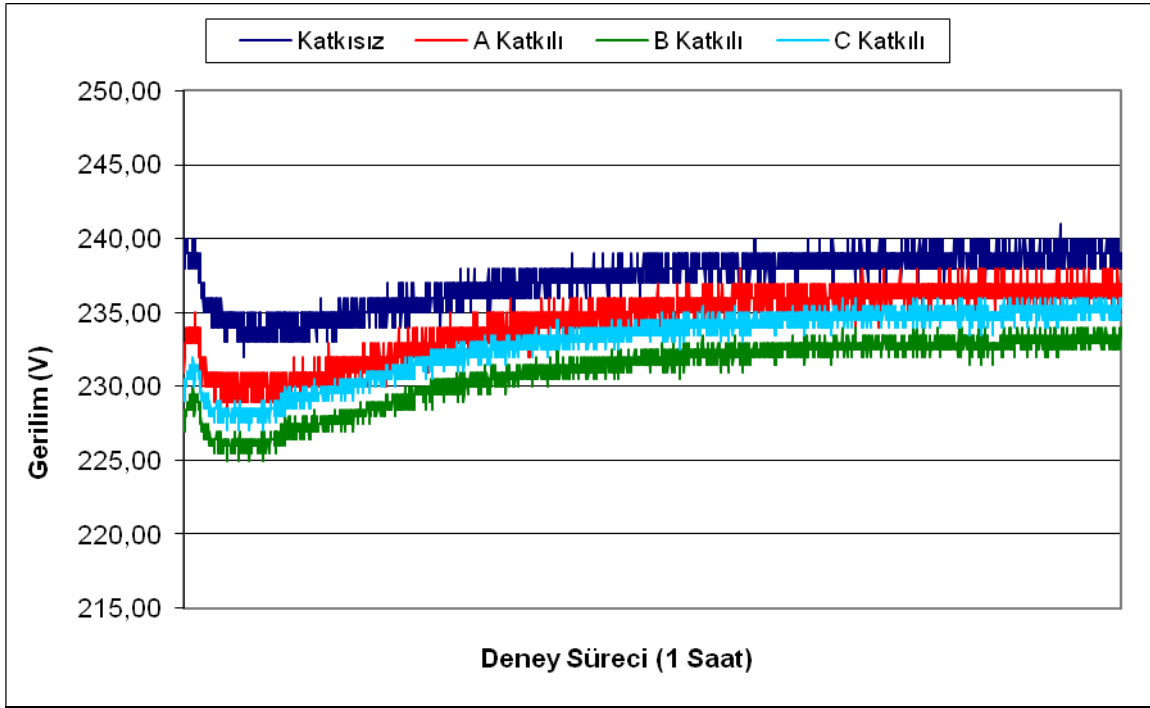
Çizelge 6.12 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 1500 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	1499	0,72	183	2,92	45	24
A Katkılı	1491	0,71	183	2,91	40	20
B Katkılı	1500	0,78	178	3,09	37	18
C Katkılı	1499	0,74	180	2,99	36	20

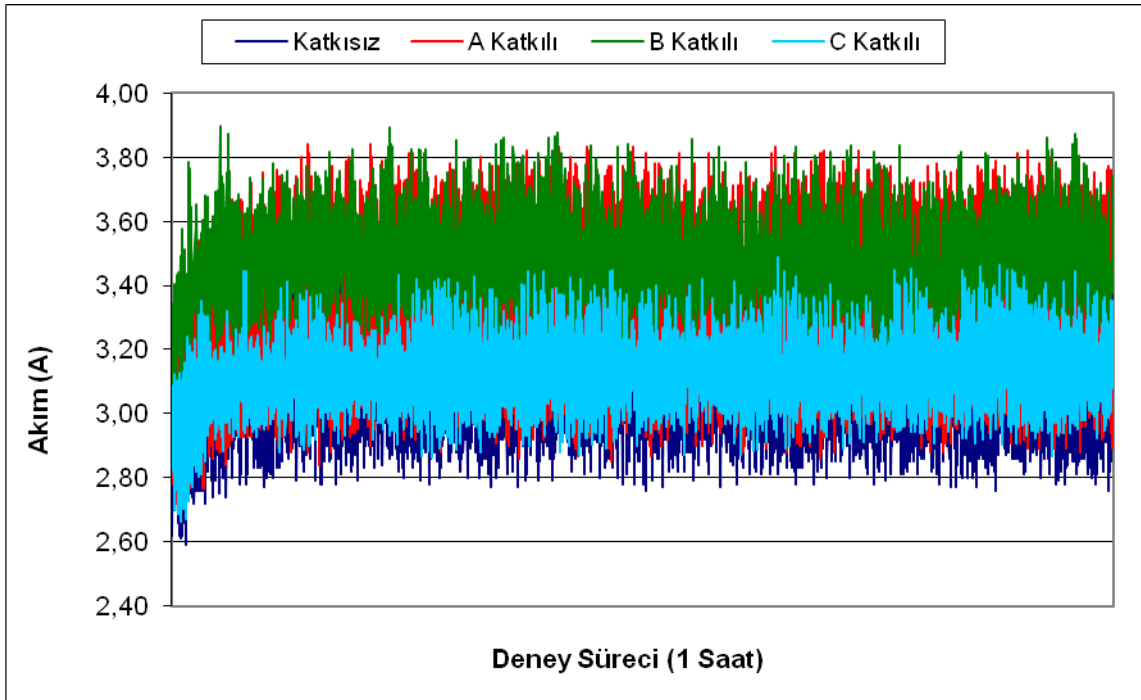
6.3.3 2000 d/d



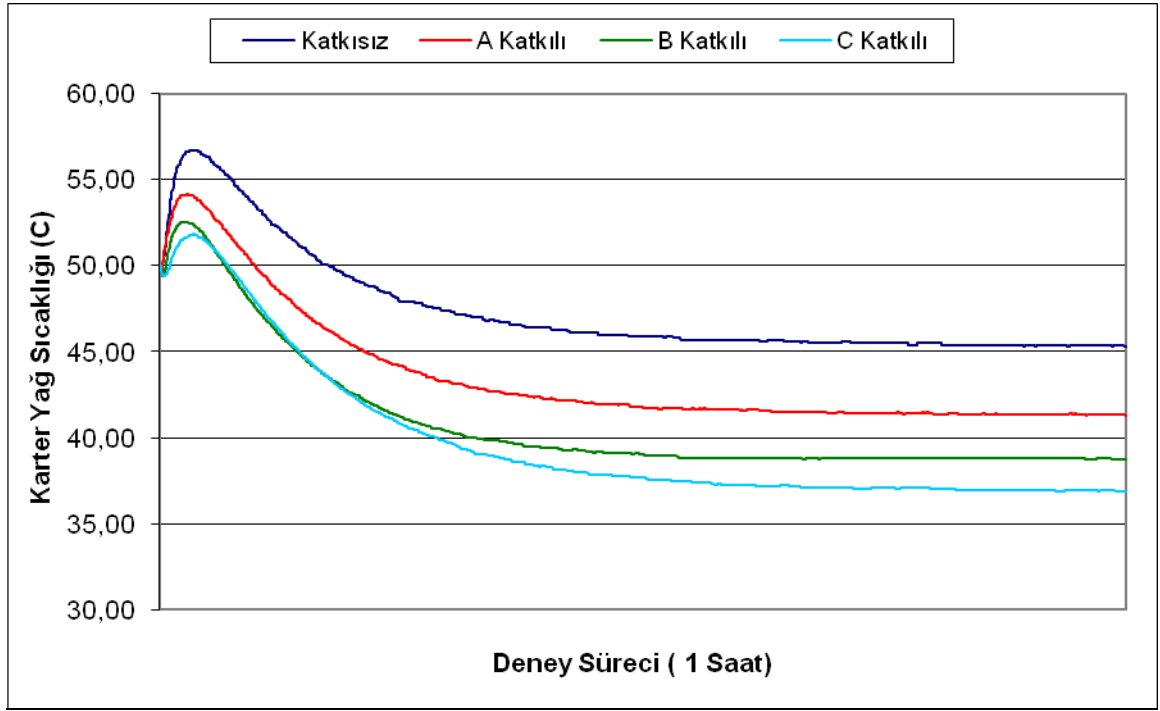
Şekil 6.49 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2000 d/d, güç.



Şekil 6.50 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2000 d/d, gerilim.



Şekil 6.51 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2000 d/d, akım.

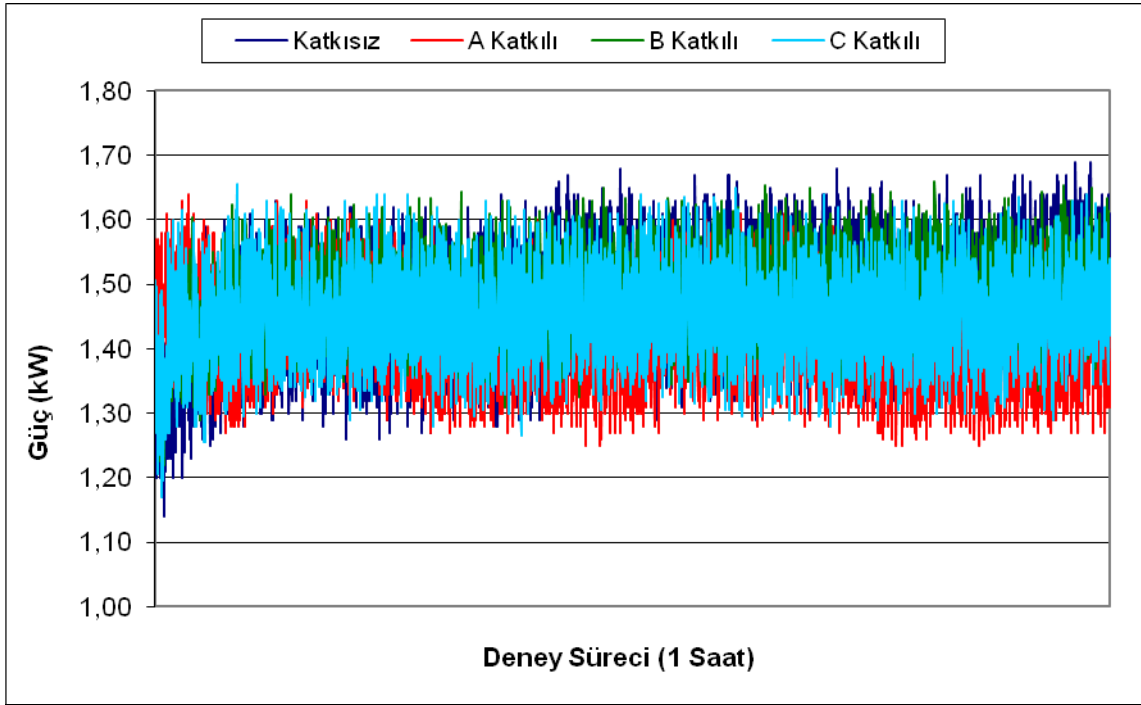


Şekil 6.52 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2000 d/d, yağ sıcaklığı.

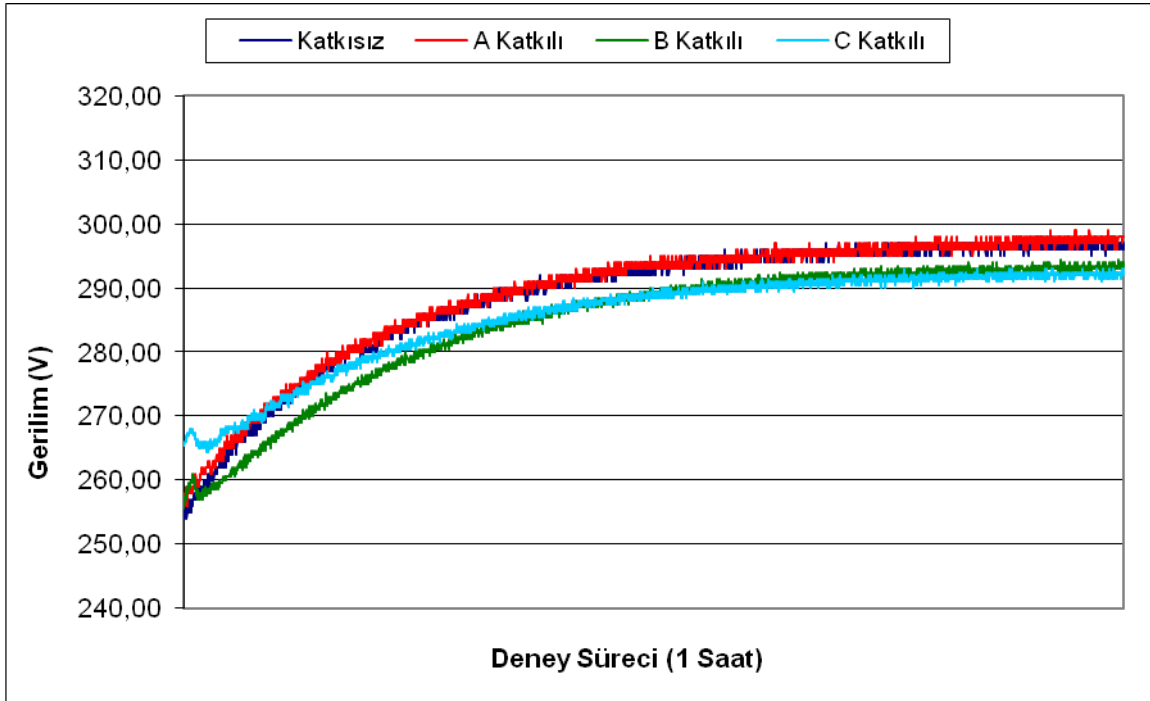
Çizelge 6.13 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 2000 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2002	1,05	237	3,13	47	24
A Katkılı	2003	1,13	234	3,29	44	22
B Katkılı	2002	1,19	231	3,47	41	19
C Katkılı	1999	1,04	233	3,13	40	19

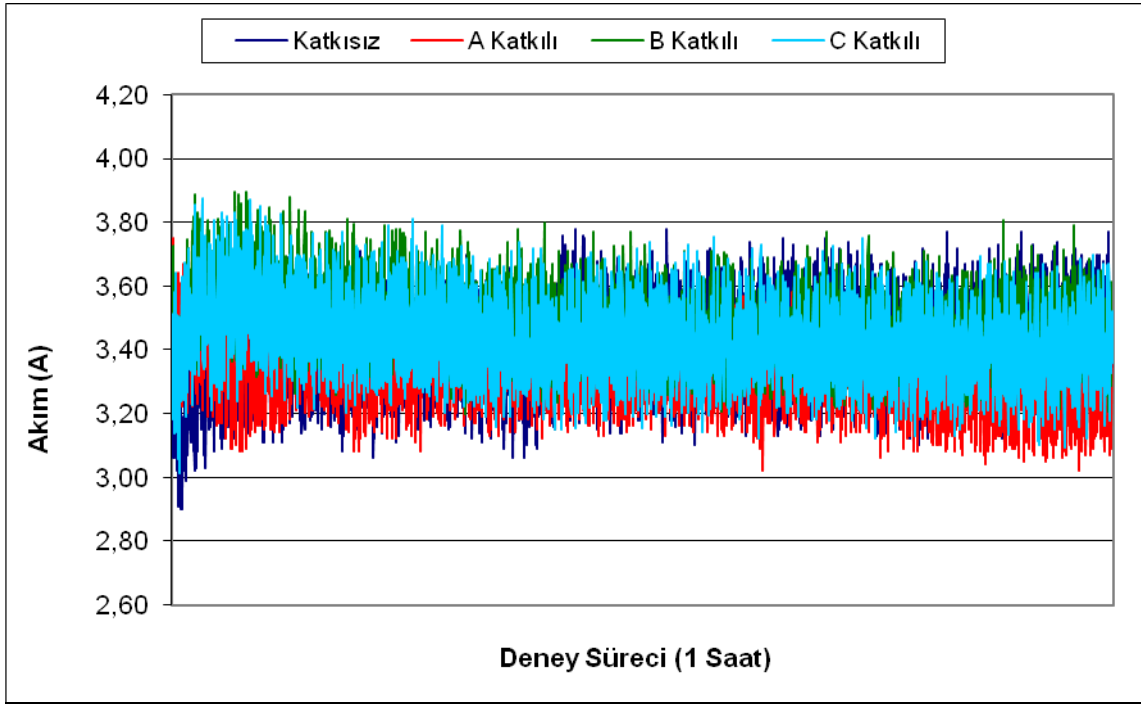
6.3.4 2500 d/d



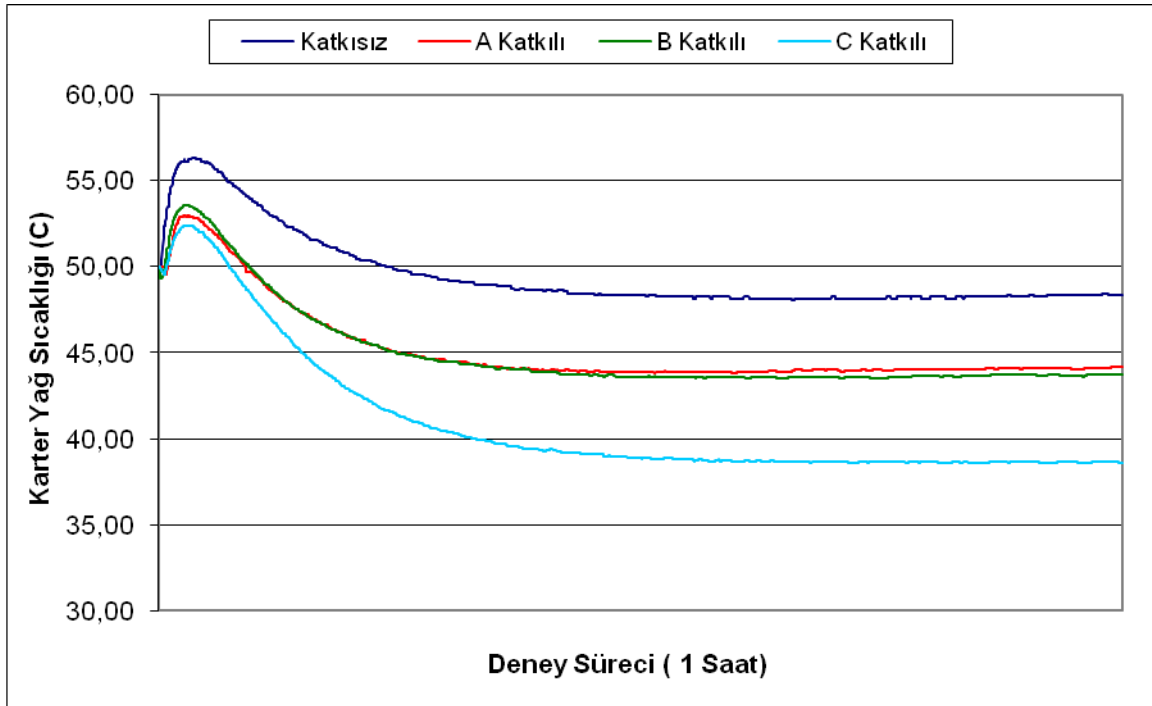
Şekil 6.53 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2500 d/d, güç.



Şekil 6.54 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2500 d/d, gerilim.



Şekil 6.55 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2500 d/d, akım.

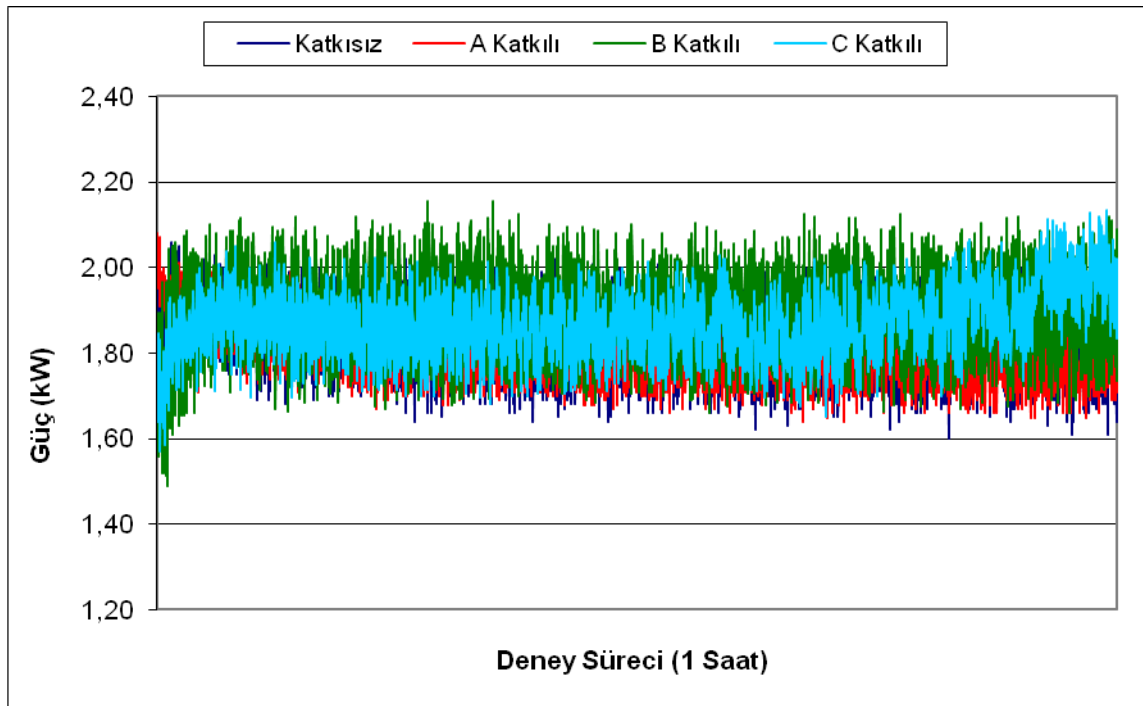


Şekil 6.56 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 2500 d/d, yağ sıcaklığı.

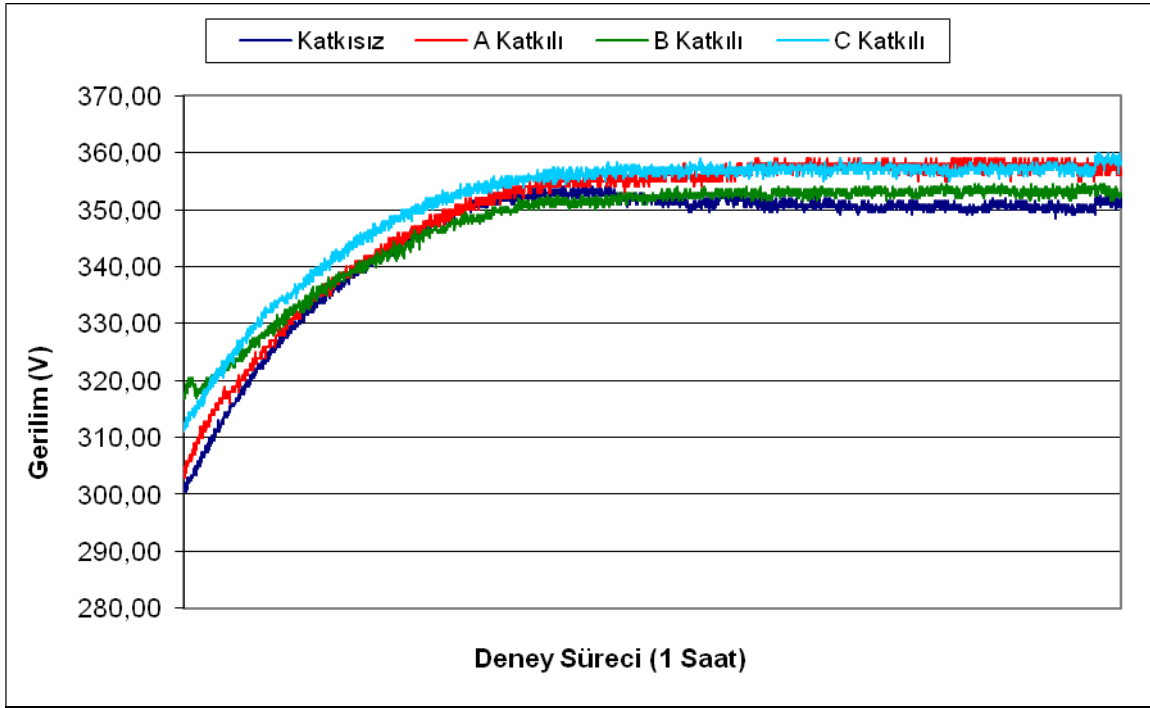
Çizelge 6.14 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 2500 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2499	1,46	288	3,41	50	24
A Katkılı	2503	1,43	289	3,35	45	23
B Katkılı	2499	1,48	284	3,49	45	22
C Katkılı	2497	1,45	285	3,43	41	19

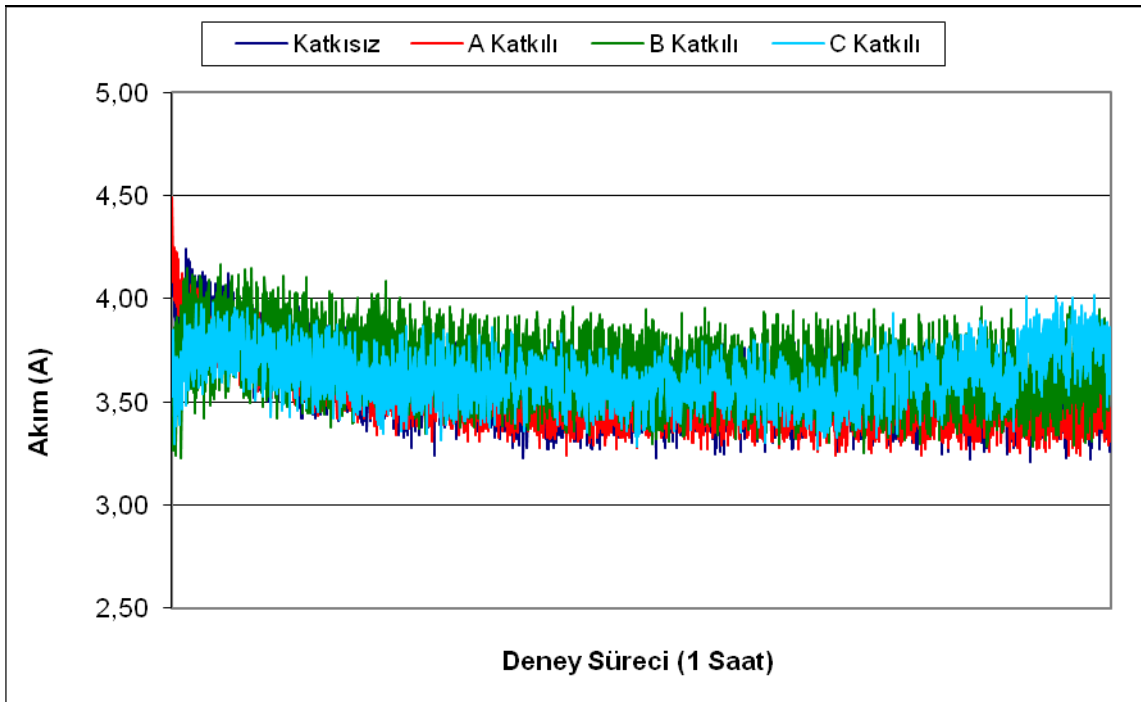
6.3.5 3000 d/d



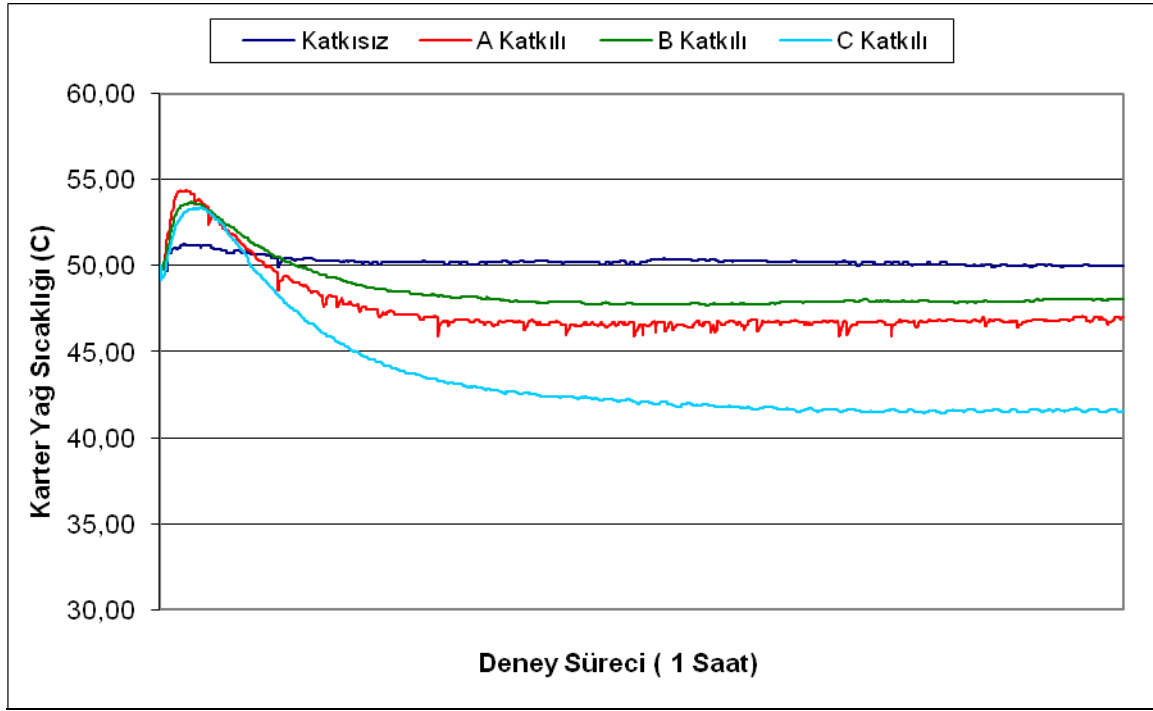
Şekil 6.57 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 3000 d/d, güç.



Şekil 6.58 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 3000 d/d, gerilim.



Şekil 6.59 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 3000 d/d, akım.



Şekil 6.60 Deney sonuçları grafiği, bujili (sıcakken), 3000 d/d, yağ sıcaklığı.

Çizelge 6.15 Deney sonuçları tablosu, bujili (sıcakken), 3000 d/d.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2998	1,84	345	3,58	50	24
A Katkılı	2999	1,80	349	3,51	48	21
B Katkılı	3003	1,89	347	3,66	49	24
C Katkılı	2997	1,87	351	3,62	44	20

6.4 Performans Deneyleri Sonuçları

6.4.1 Performans Deneyleri Sonuç Verileri

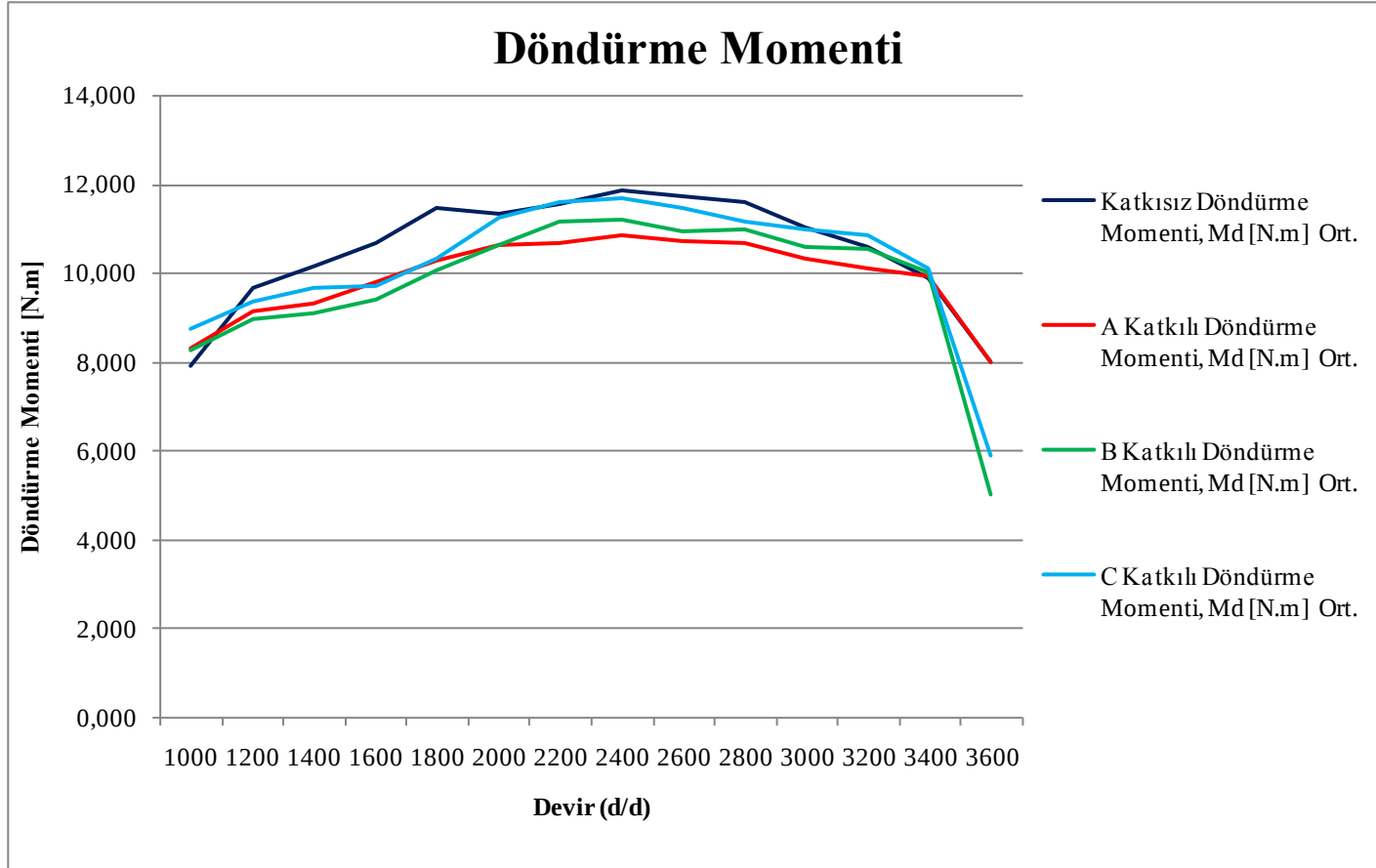
Performans deneyleri sonuç verileri tablosu Çizelge 6.16’da gösterilmiştir.

6.4.2 Moment, Güç ve Özgül Yakıt Sarfıyatı Grafikleri

Döndürme momenti grafiği Şekil 6.61’de, güç ve özgül yakıt sarfıyatı grafiği Şekil 6.62’de gösterilmiştir.

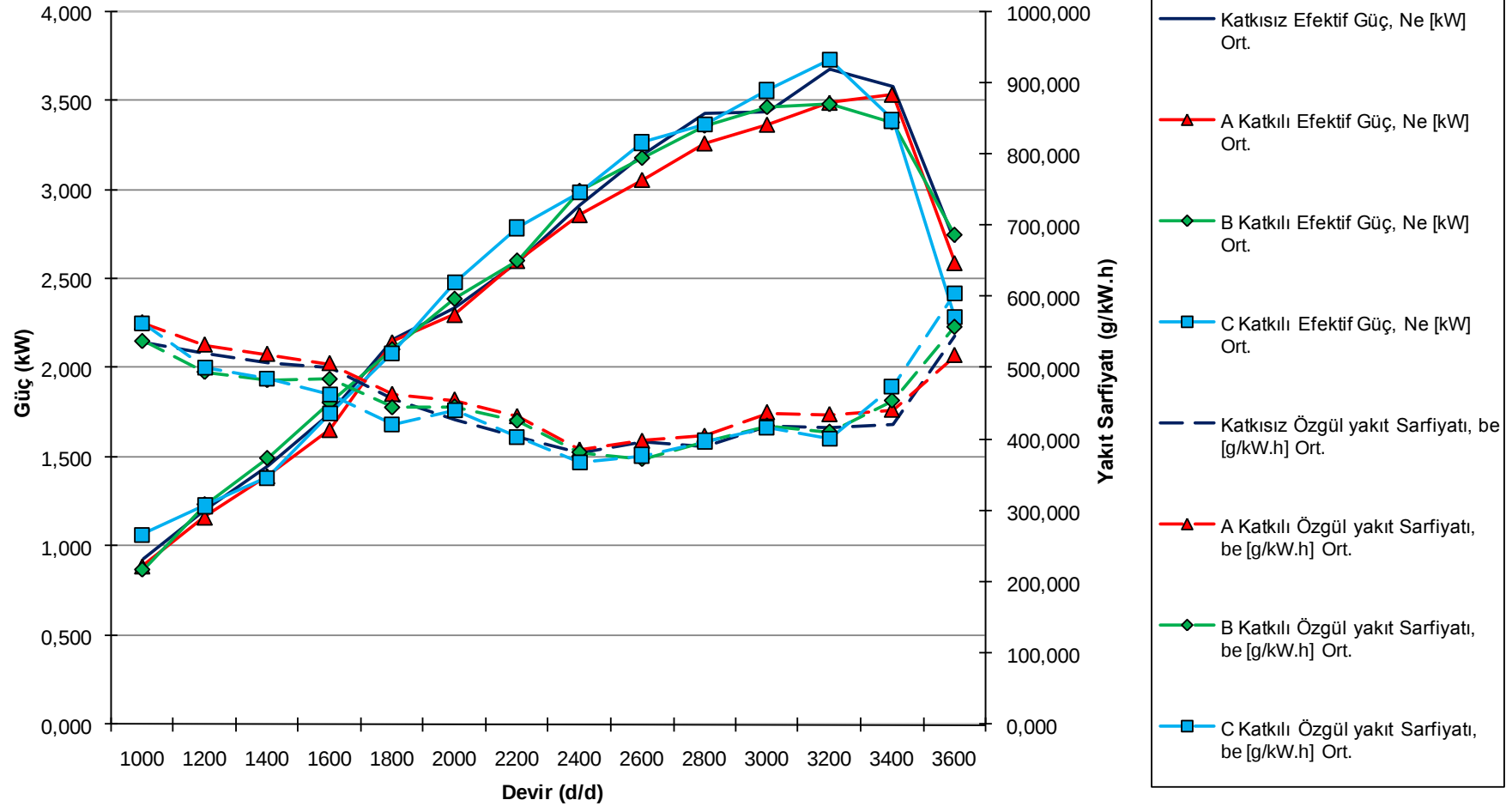
Çizelge 6.16 Performans deneyleri sonuç verileri.

	Katkısız Döndürme Momenti, Md [N.m]	A Katkılı Döndürme Momenti, Md [N.m]	B Katkılı Döndürme Momenti, Md [N.m]	C Katkılı Döndürme Momenti, Md [N.m]	Katkısız Efektif Güç, Ne [kW]	A Katkılı Efektif Güç, Ne [kW]	B Katkılı Efektif Güç, Ne [kW]	C Katkılı Efektif Güç, Ne [kW]	Katkısız Özgöl yakıt Sarfıyatı, be [g/kW.h]	A Katkılı Özgöl yakıt Sarfıyatı, be [g/kW.h]	B Katkılı Özgöl yakıt Sarfıyatı, be [g/kW.h]	C Katkılı Özgöl yakıt Sarfıyatı, be [g/kW.h]
1000	7,922	8,319	8,261	8,727	0,927	0,892	0,872	1,070	535,455	564,038	538,384	563,945
1200	9,662	9,144	8,969	9,342	1,204	1,166	1,238	1,231	519,739	532,893	495,095	501,546
1400	10,148	9,318	9,106	9,678	1,453	1,398	1,499	1,390	507,260	519,856	483,641	485,702
1600	10,661	9,801	9,439	9,719	1,744	1,658	1,811	1,748	500,298	506,927	485,169	463,362
1800	11,446	10,267	10,067	10,322	2,158	2,150	2,110	2,089	456,257	463,824	445,362	421,620
2000	11,331	10,613	10,653	11,257	2,340	2,303	2,394	2,485	428,179	455,972	446,394	442,310
2200	11,569	10,661	11,199	11,585	2,597	2,607	2,609	2,793	403,179	432,739	426,531	403,831
2400	11,862	10,841	11,221	11,687	2,920	2,864	3,001	2,991	381,061	385,960	382,381	368,851
2600	11,725	10,703	10,961	11,454	3,199	3,062	3,186	3,269	397,066	398,243	372,890	378,611
2800	11,583	10,651	10,989	11,154	3,432	3,266	3,367	3,373	389,114	405,249	397,637	398,643
3000	11,041	10,313	10,591	10,972	3,436	3,372	3,472	3,564	418,988	438,224	419,652	416,802
3200	10,608	10,117	10,567	10,861	3,680	3,495	3,488	3,734	417,497	435,456	411,104	401,550
3400	9,894	9,928	10,050	10,105	3,581	3,540	3,386	3,394	420,982	441,713	454,986	474,631
3600	8,027	8,004	5,018	5,874	2,708	2,595	2,754	2,290	545,147	518,280	558,341	605,721
Ort.	10,534	9,906	9,792	10,195	2,527	2,455	2,513	2,530	451,444	464,241	451,255	451,937



Şekil 6.61 Performans deneyleri sonrasında elde edilen döndürme momenti grafiği

Performans Deneyi



Şekil 6.62 Güç ve özgül yakıt sarfıyatı grafiği

6.5 Egzoz Emisyon Sonuçları

6.5.1 Egzoz Emisyon Testleri Sonuç Verileri

Çizelge 6.17 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (Katkısız).

Devir [d/d]		Katkısız % Vol CO	Katkısız %Vol CO ₂	Katkısız ppm Vol HC	Katkısız % Vol O ₂
1016	1000	7,70	6,86	348	3,80
1205	1200	8,08	7,10	327	3,10
1393	1400	8,03	7,53	289	2,60
1583	1600	8,15	7,73	257	2,50
1796	1800	8,07	7,81	244	2,40
2019	2000	7,72	8,09	216	2,50
2174	2200	7,55	8,42	197	2,20
2411	2400	7,29	8,71	178	2,00
2596	2600	7,09	8,80	156	2,10
2793	2800	6,76	9,14	141	1,90
3004	3000	6,53	9,22	122	2,00
3193	3200	6,75	9,38	125	1,60
3389	3400	6,68	9,46	123	1,60
3593	3600	6,87	8,94	120	2,00
Ortalama		7,37	8,37	203	2,30

Çizelge 6.18 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (A Katkılı).

Devir [d/d]		A Katkılı % Vol CO	A Katkılı %Vol CO ₂	A Katkılı ppm Vol HC	A Katkılı % Vol O ₂
1042	1000	7,72	8,07	299	2,50
1221	1200	7,48	8,40	285	2,40
1379	1400	7,49	8,40	261	2,20
1568	1600	7,46	8,53	245	2,10
1819	1800	7,31	8,71	227	2,00
2029	2000	7,10	8,87	219	2,00
2214	2200	7,16	9,08	210	1,90
2402	2400	6,80	9,34	196	1,70
2611	2600	6,43	9,49	170	1,90
2797	2800	6,10	9,79	159	1,70
2995	3000	6,16	9,89	144	1,50
3198	3200	6,13	9,96	141	1,40
3410	3400	6,47	9,78	135	1,40
3604	3600	6,46	9,44	139	2,00
Ortalama		6,87	9,12	202	1,90

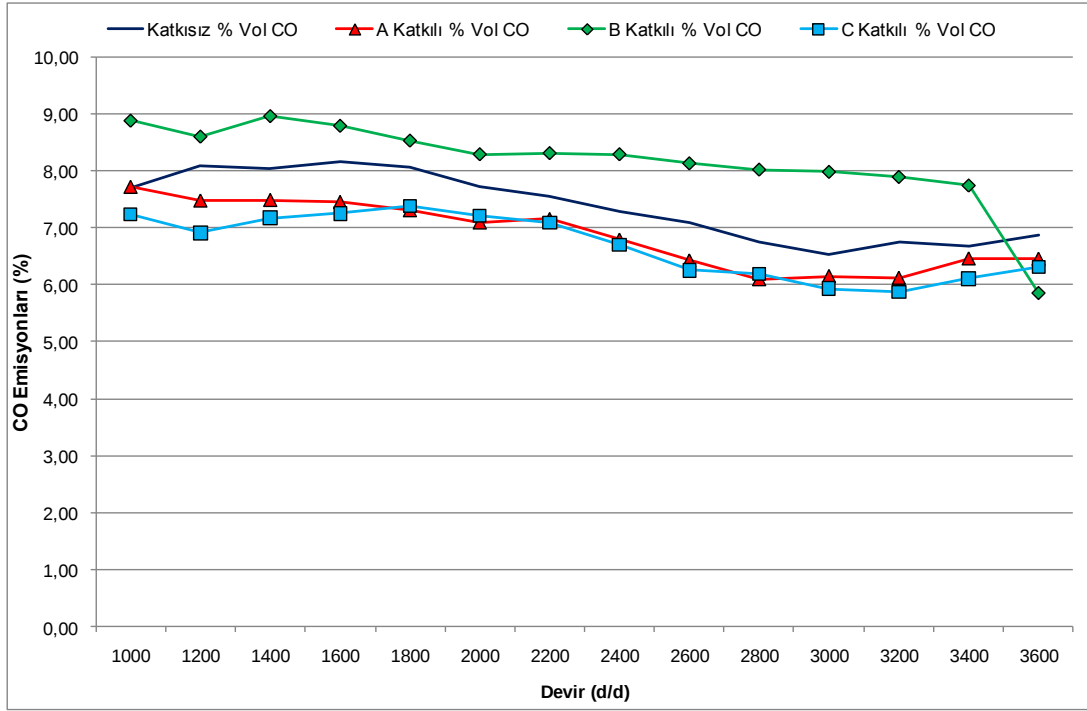
Çizelge 6.19 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (B Katkılı).

Devir [d/d]		B Katkılı % Vol CO	B Katkılı %Vol CO ₂	B Katkılı ppm Vol HC	B Katkılı % Vol O ₂
1012	1000	8,88	7,32	478	2,20
1204	1200	8,60	7,49	445	2,10
1398	1400	8,96	7,42	433	1,90
1603	1600	8,79	7,59	395	2,00
1808	1800	8,53	7,76	349	1,90
1994	2000	8,29	7,93	325	1,80
2211	2200	8,31	8,08	291	1,70
2401	2400	8,29	8,22	293	1,40
2599	2600	8,13	8,35	281	1,40
2808	2800	8,02	8,40	254	1,50
2983	3000	7,98	8,42	245	1,50
3196	3200	7,89	8,78	229	1,40
3400	3400	7,74	8,99	208	1,30
3569	3600	5,85	9,93	162	2,00
Ortalama		8,16	8,19	313	1,72

Çizelge 6.20 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (C Katkılı).

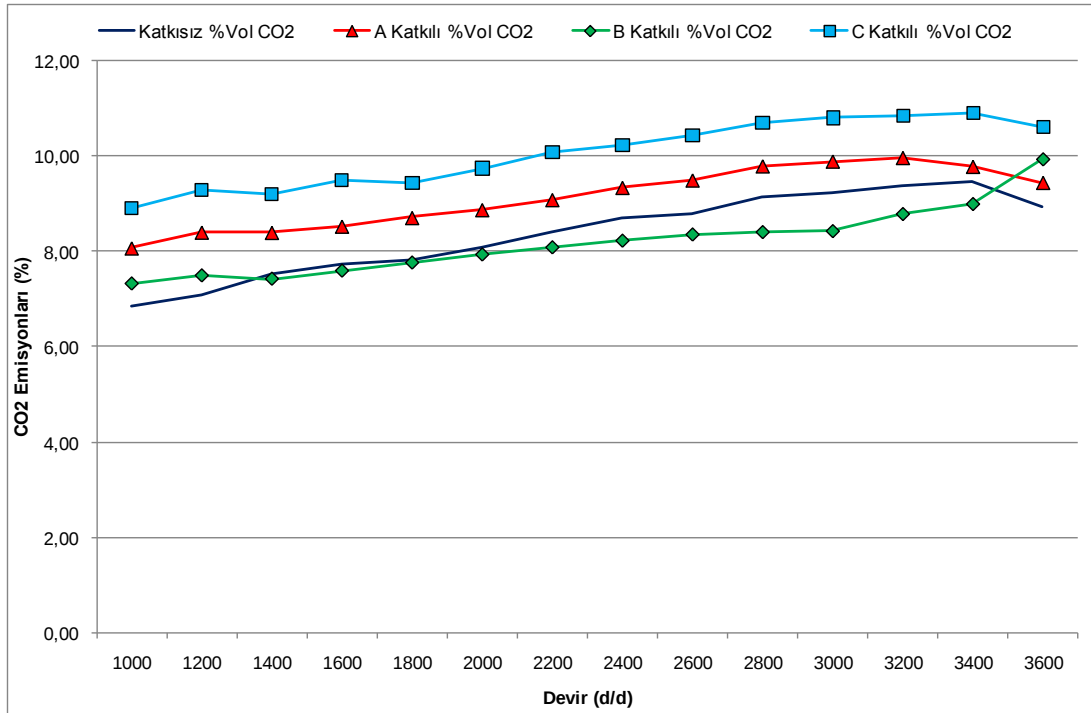
Devir [d/d]		C Katkılı % Vol CO	C Katkılı %Vol CO ₂	C Katkılı ppm Vol HC	C Katkılı % Vol O ₂
1023	1000	7,23	8,91	378	2,80
1210	1200	6,90	9,29	347	2,30
1390	1400	7,17	9,19	296	2,00
1585	1600	7,24	9,49	256	1,80
1808	1800	7,37	9,44	216	1,70
2014	2000	7,21	9,74	183	1,70
2199	2200	7,09	10,08	192	1,40
2405	2400	6,69	10,23	180	1,20
2602	2600	6,25	10,43	157	1,20
2799	2800	6,19	10,70	143	1,20
2994	3000	5,93	10,81	128	1,10
3195	3200	5,88	10,86	124	1,00
3400	3400	6,11	10,90	121	0,90
3589	3600	6,30	10,62	111	1,40
Ortalama		6,68	10,05	202	1,50

6.5.2 CO Emisyonları



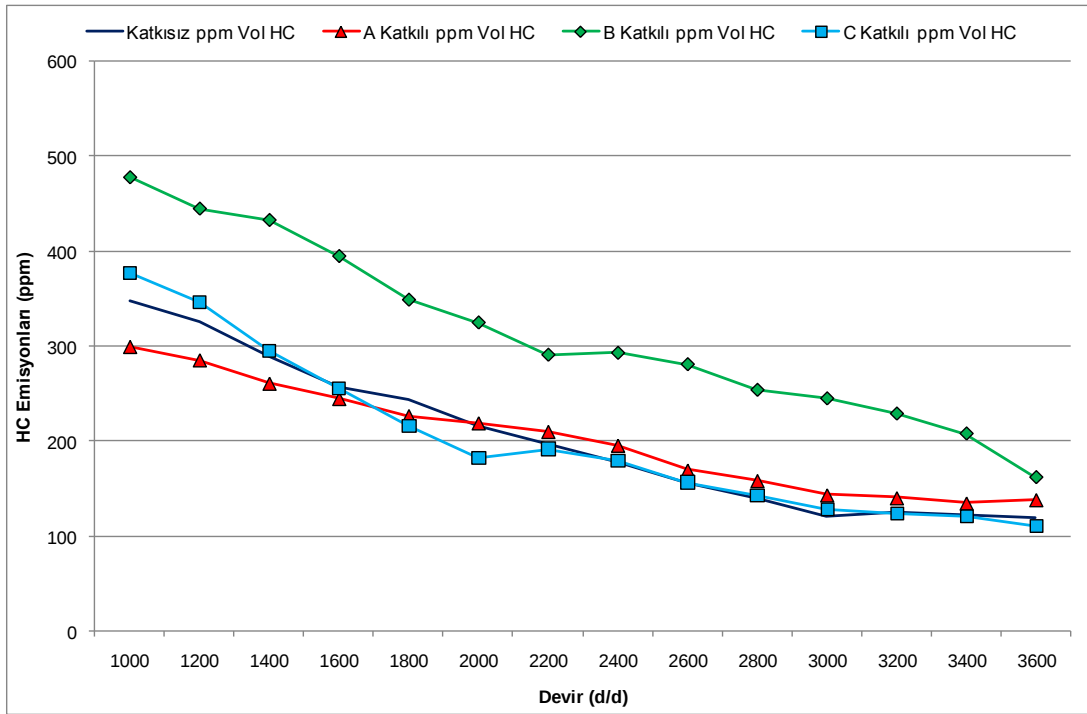
Şekil 6.63 CO emisyonları grafiği.

6.5.3 CO₂ Emisyonları



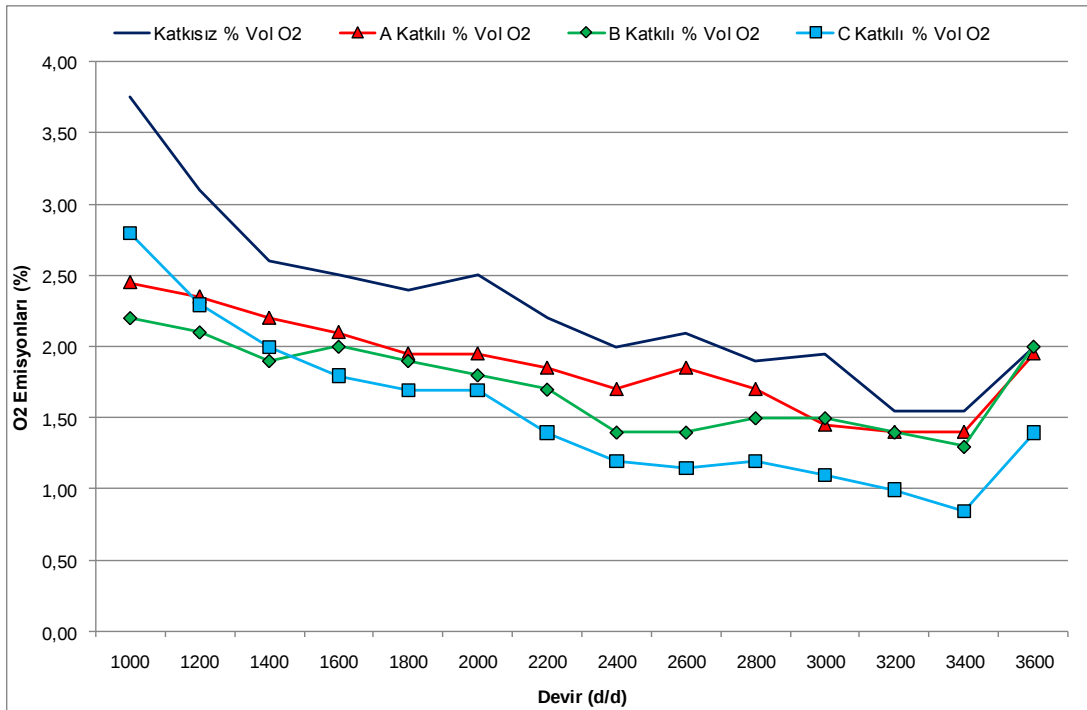
Şekil 6.64 CO₂ emisyonları grafiği.

6.5.4 HC Emisyonları



Şekil 6.65 HC emisyonları grafiği.

6.5.5 O₂ Emisyonları



Şekil 6.66 O₂ emisyonları grafiği.

6.6 Yağ Analizi Sonuçları

6.6.1 Aşınma Elementleri Verileri

Aşınma elementleri verileri Çizelge 6.22’de ppm cinsinden gösterilmiştir.

6.6.2 Aşınma Elementleri Grafiği

Aşınma elementleri ile ilgili grafik Şekil 6.67’de gösterilmiştir.

6.6.3 Diğer Analiz Verileri

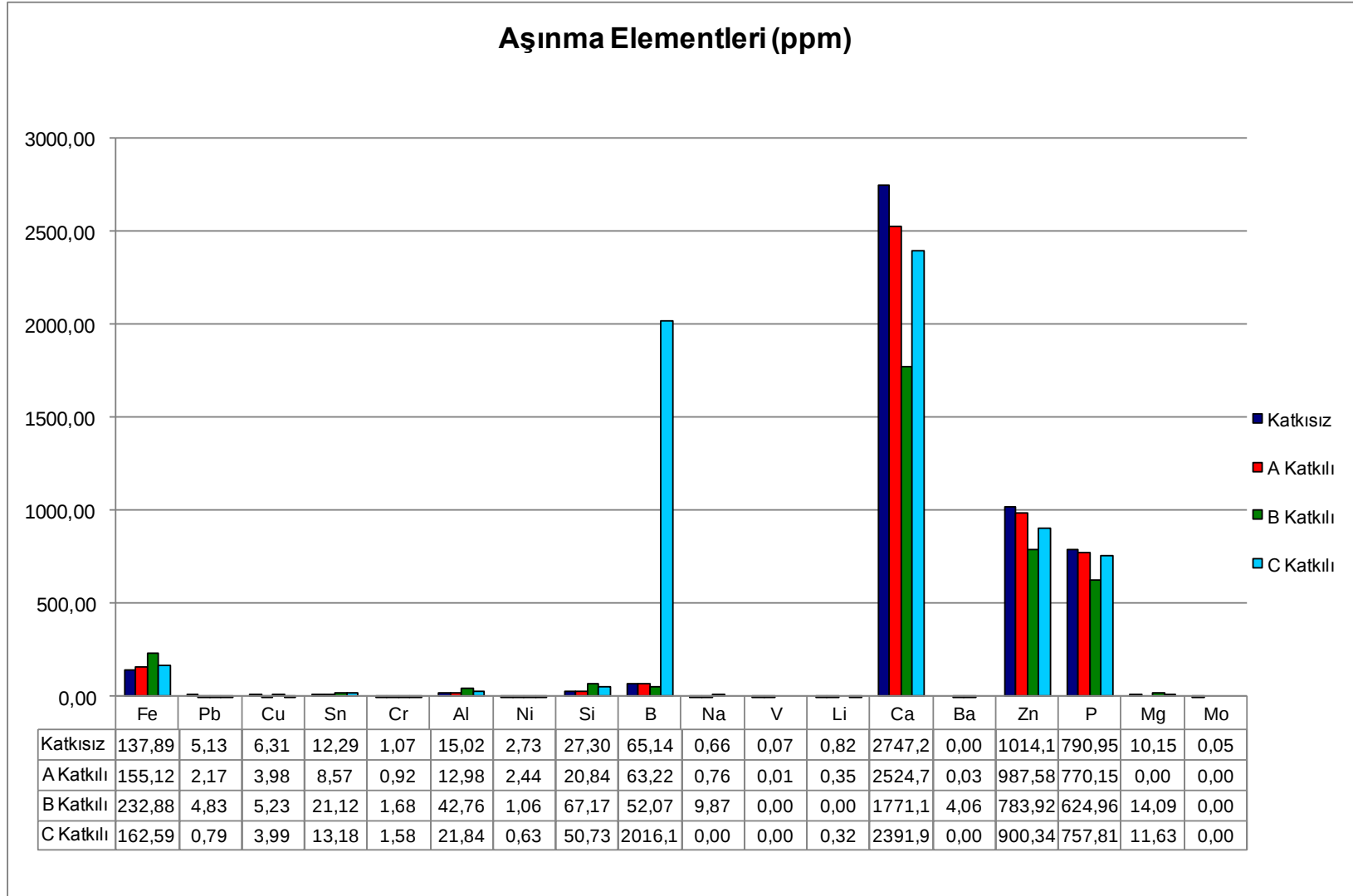
Diğer analiz verileri Çizelge 6.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.21 Diğer analiz verileri.

Diğer Analiz Verileri					
	TBN-E mg KOH/g (D-2896)	TAN-E mg KOH/g (D-2896)	Viskozite 40°C cSt (D-445/89)	Viskozite 100°C cSt (D-445/83)	Viskozite İndeksi (D-2270-79)
Katkısız	10,01	2,87	88,67	14,30	167,00
A Katkılı	9,95	3,27	85,56	13,73	164,00
B Katkılı	9,98	3,07	87,12	14,02	165,50
C Katkılı	9,37	2,02	75,41	12,38	163,00

Çizelge 6.22 PPM cinsinden aşınma elementleri verileri.

Aşınma Elementleri (ppm)																		
	Fe	Pb	Cu	Sn	Cr	Al	Ni	Si	B	Na	V	Li	Ca	Ba	Zn	P	Mg	Mo
Katkısız	137,89	5,13	6,31	12,29	1,07	15,02	2,73	27,30	65,14	0,66	0,07	0,82	2747,20	0,00	1014,10	790,95	10,15	0,05
A Katkılı	155,12	2,17	3,98	8,57	0,92	12,98	2,44	20,84	63,22	0,76	0,01	0,35	2524,70	0,03	987,58	770,15	0,00	0,00
B Katkılı	232,88	4,83	5,23	21,12	1,68	42,76	1,06	67,17	52,07	9,87	0,00	0,00	1771,10	4,06	783,92	624,96	14,09	0,00
C Katkılı	162,59	0,79	3,99	13,18	1,58	21,84	0,63	50,73	2016,11	0,00	0,00	0,32	2391,92	0,00	900,34	757,81	11,63	0,00

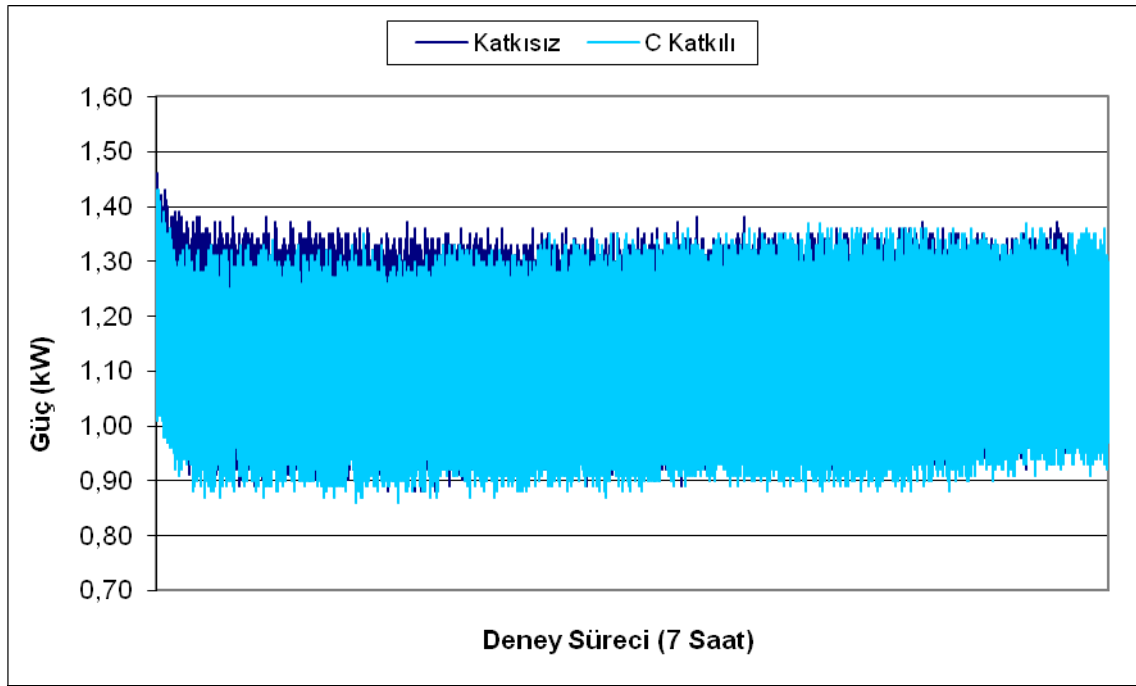


Şekil 6.67 Aşınma elementleri grafiği.

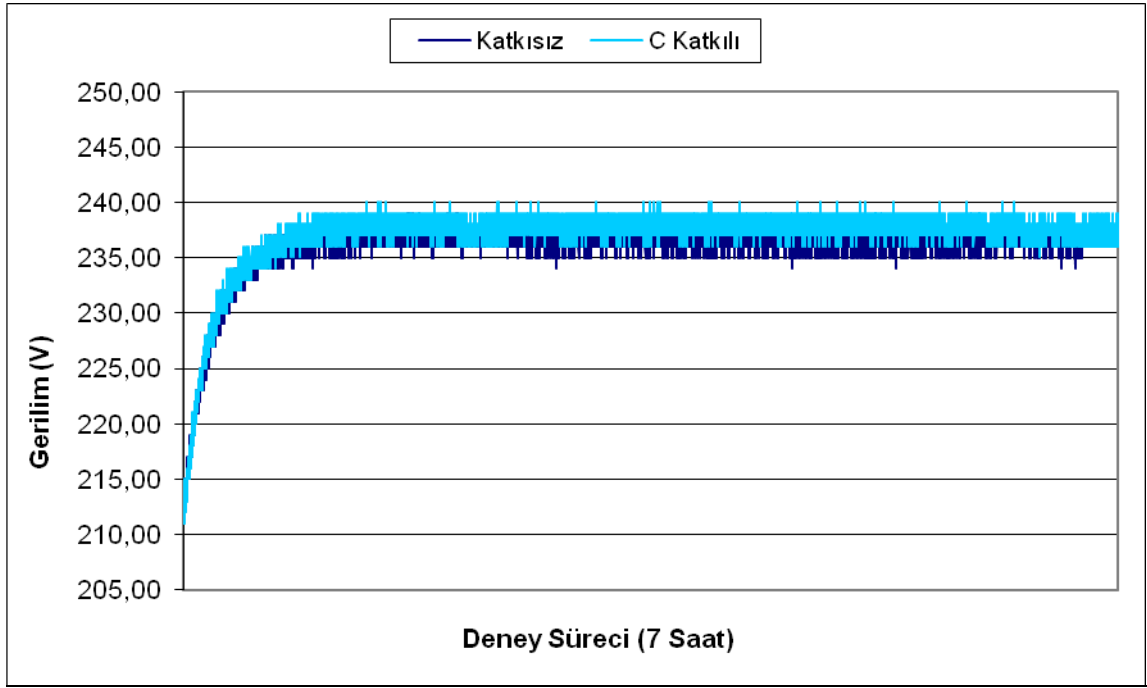
6.7 C Katkısı İle Yapılan Uzun Süreli Deneyler

Daha öncede belirtildiği gibi C katkısını üreten firma, ürünlerinin 1000 km sonra etkisini gösterdiğini bildirmektedir. Bu sebepten dolayı katkısız ve C katkılı olmak üzere uzun süreli deneyler gerçekleştirilmiştir. Uzun süreli deneylerde motor hem katkısız hem de C katkılı varyasyonlar için (7 saatX5) toplam 35'er saat 2000 d/d hızda buji takılı vaziyette dışarıdan tahrik edilerek çalıştırılmış ve önceki testlerde olduğu gibi tüm datalar kaydedilmiştir. Bu sürede yaklaşık olarak 1320 km yol yaptığı hesaplanmıştır. Deneyler esnasında belli aralıklarla 100'er ml numune alınarak analiz için laboratuara gönderilmiştir (14, 28, ve 35. saatlerde).

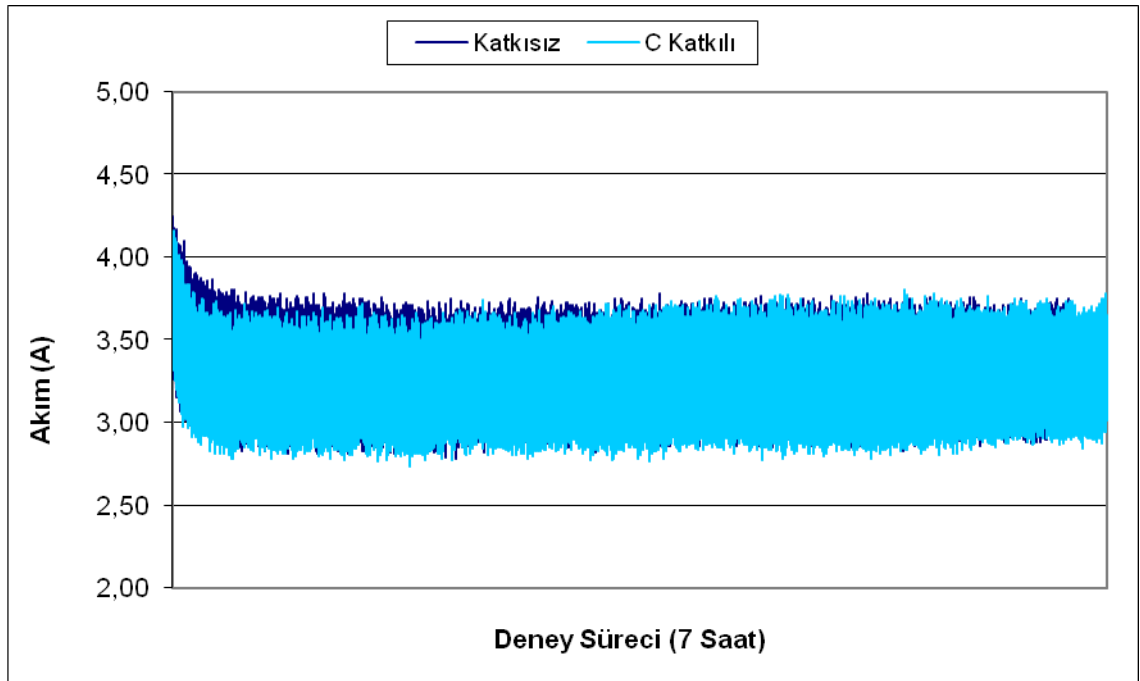
6.7.1 Deney-1



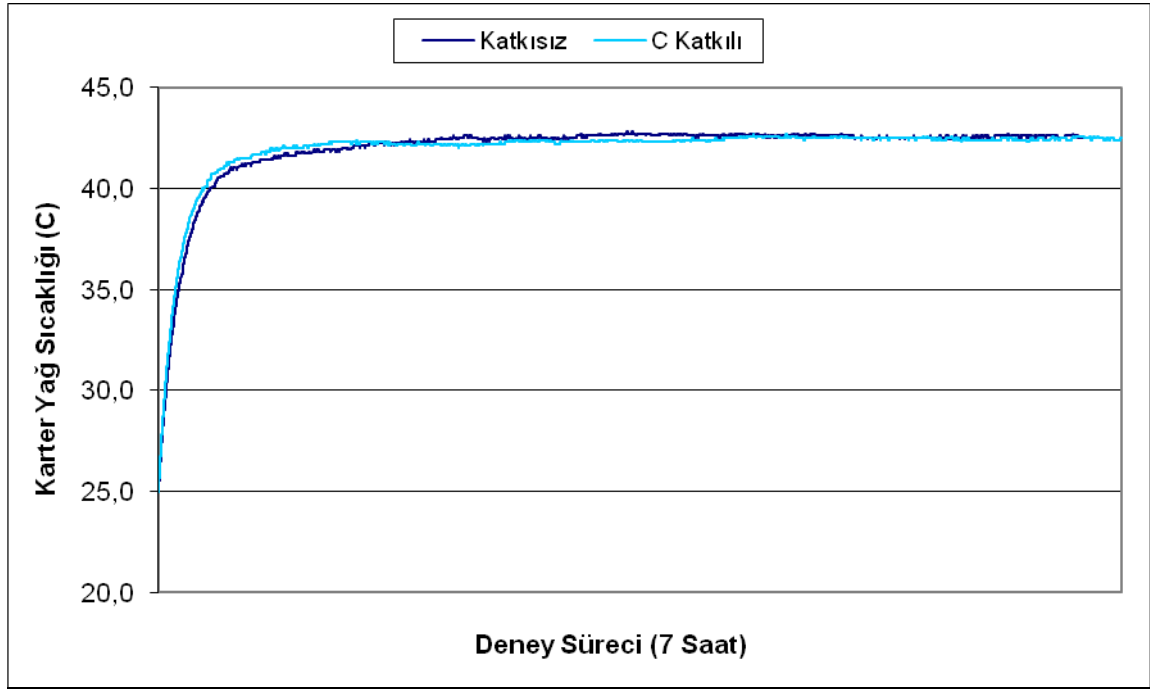
Şekil 6.68 Deney-1, güç.



Şekil 6.69 Deney-1, gerilim.



Şekil 6.70 Deney-1, akım.

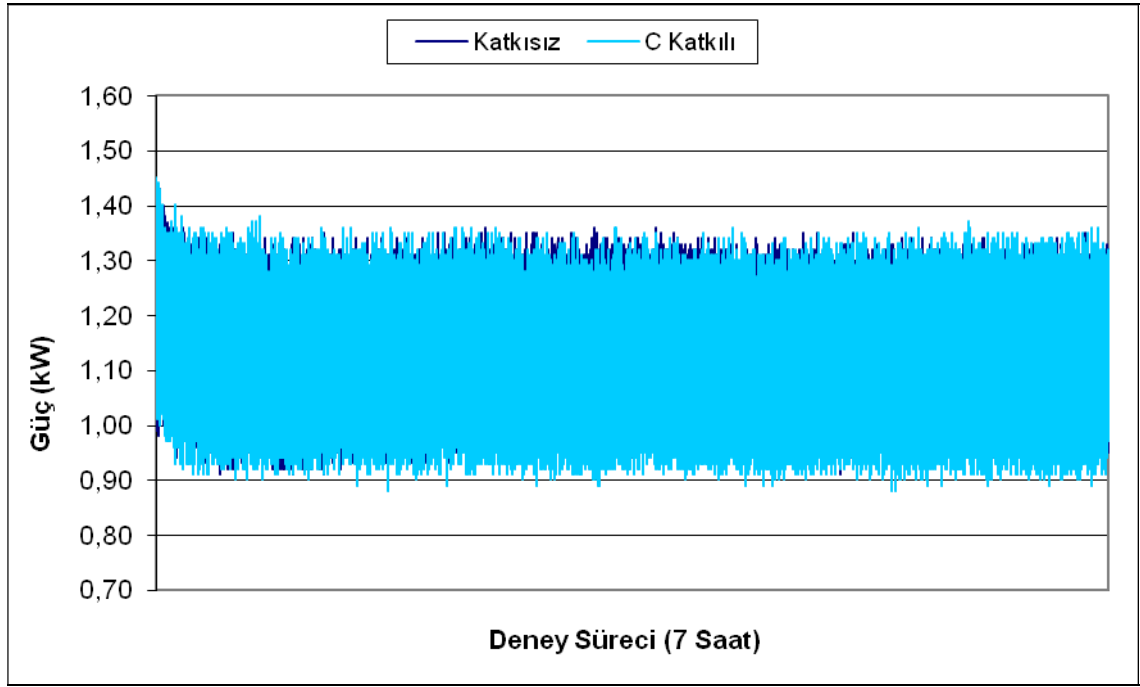


Şekil 6.71 Deney-1, yağ sıcaklığı.

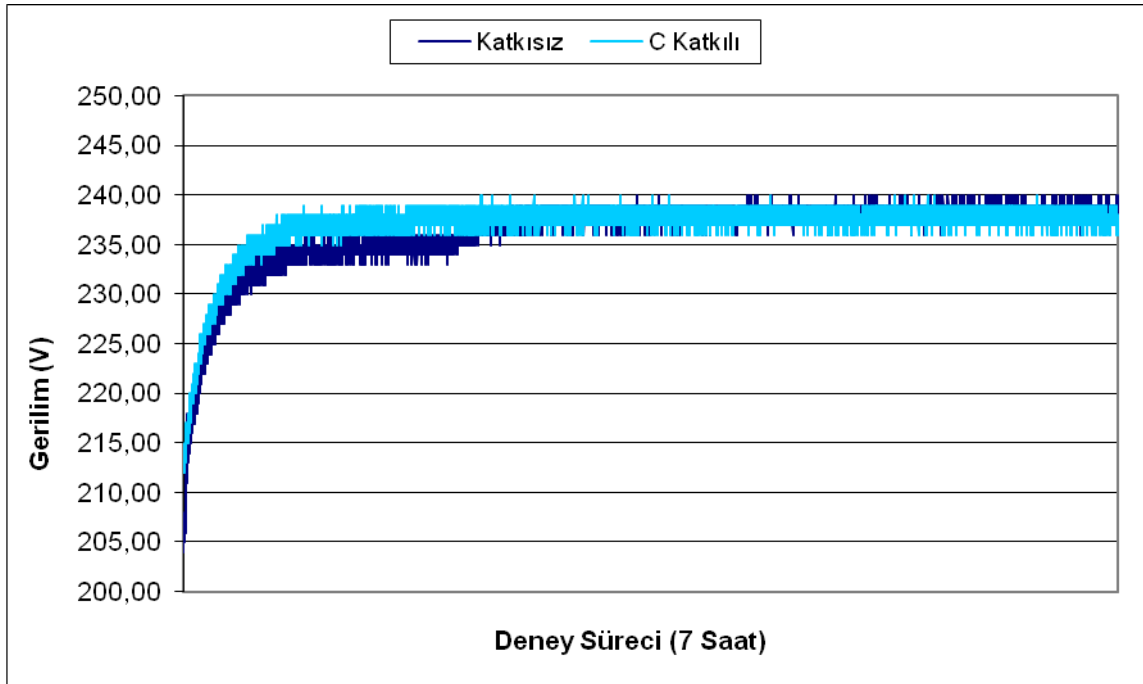
Çizelge 6.23 Deney sonuçları tablosu, deney-1.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2005	1,11	236	3,25	42	21
C Katkılı	2004	1,09	237	3,20	42	23

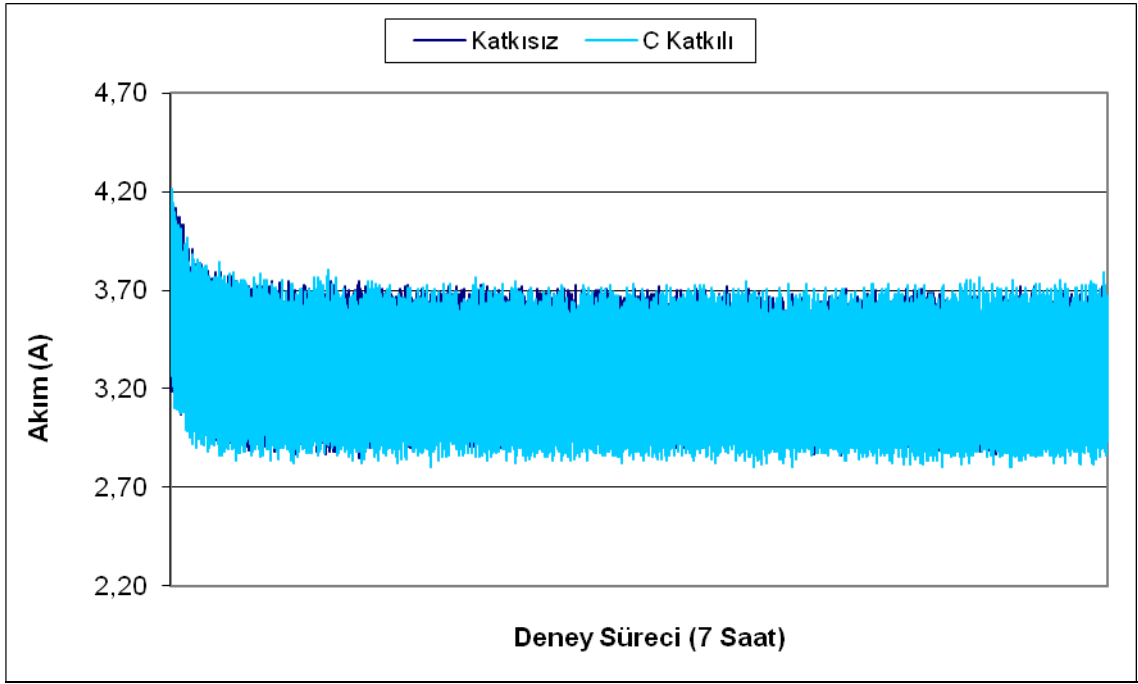
6.7.2 Deney-2



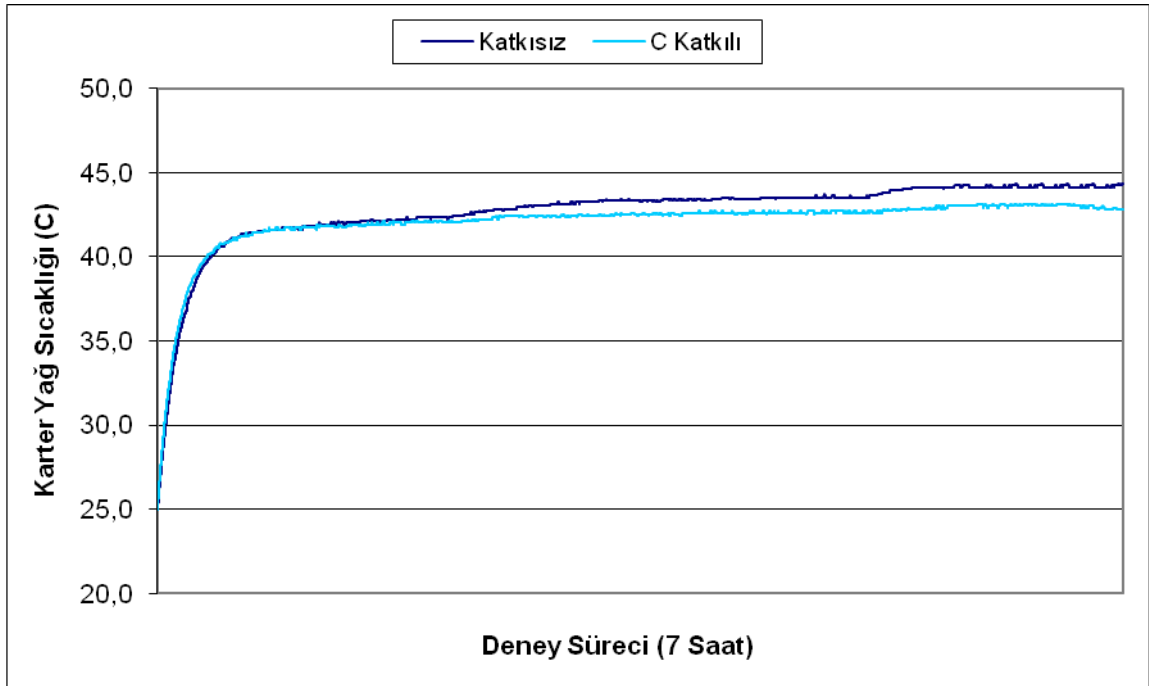
Şekil 6.72 Deney-2, güç.



Şekil 6.73 Deney-2, gerilim.



Şekil 6.74 Deney-2, akım.

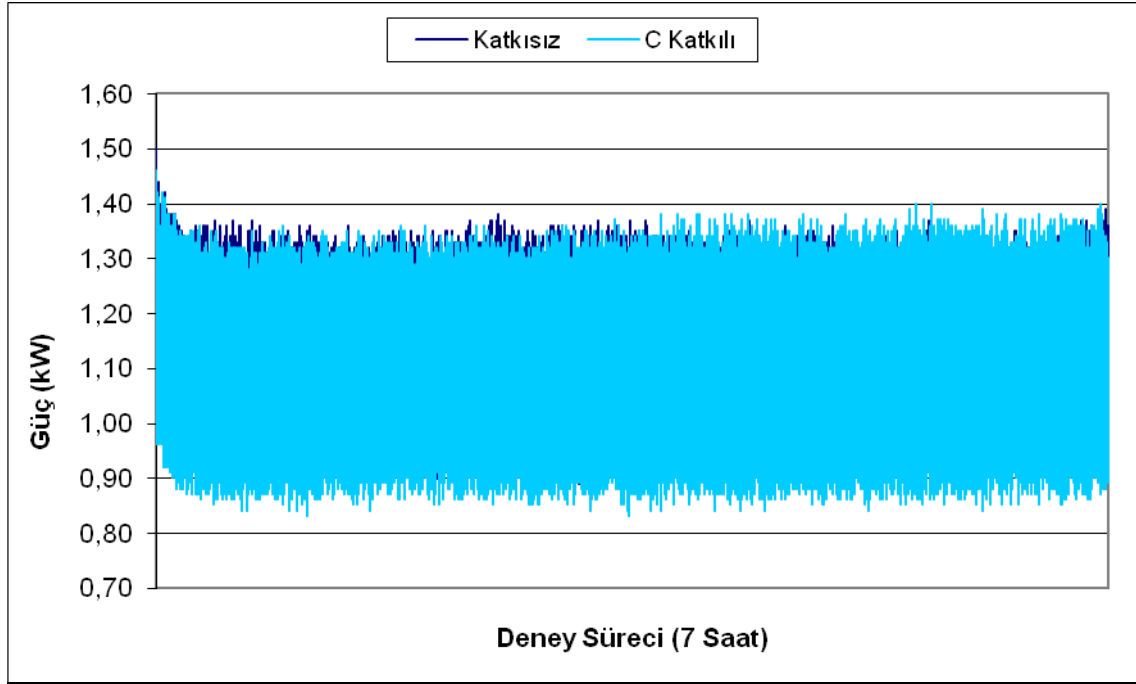


Şekil 6.75 Deney-2, yağ sıcaklığı.

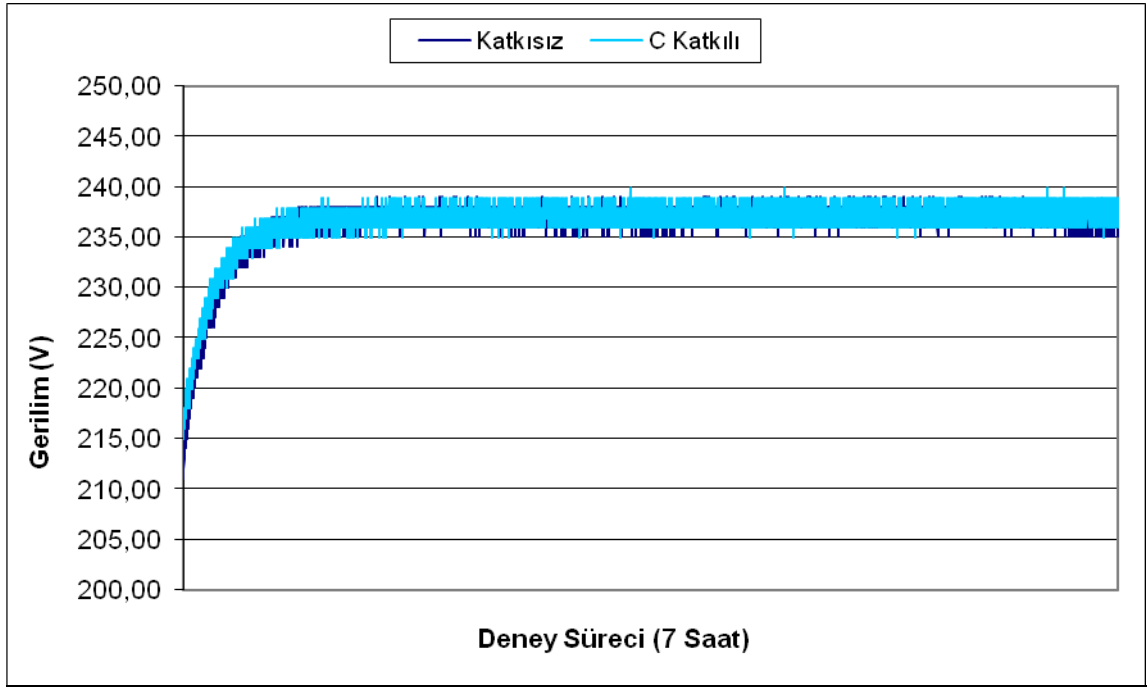
Çizelge 6.24 Deney sonuçları tablosu, deney-2.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2007	1,11	236	3,24	43	22
C Katkılı	2004	1,09	237	3,20	42	22

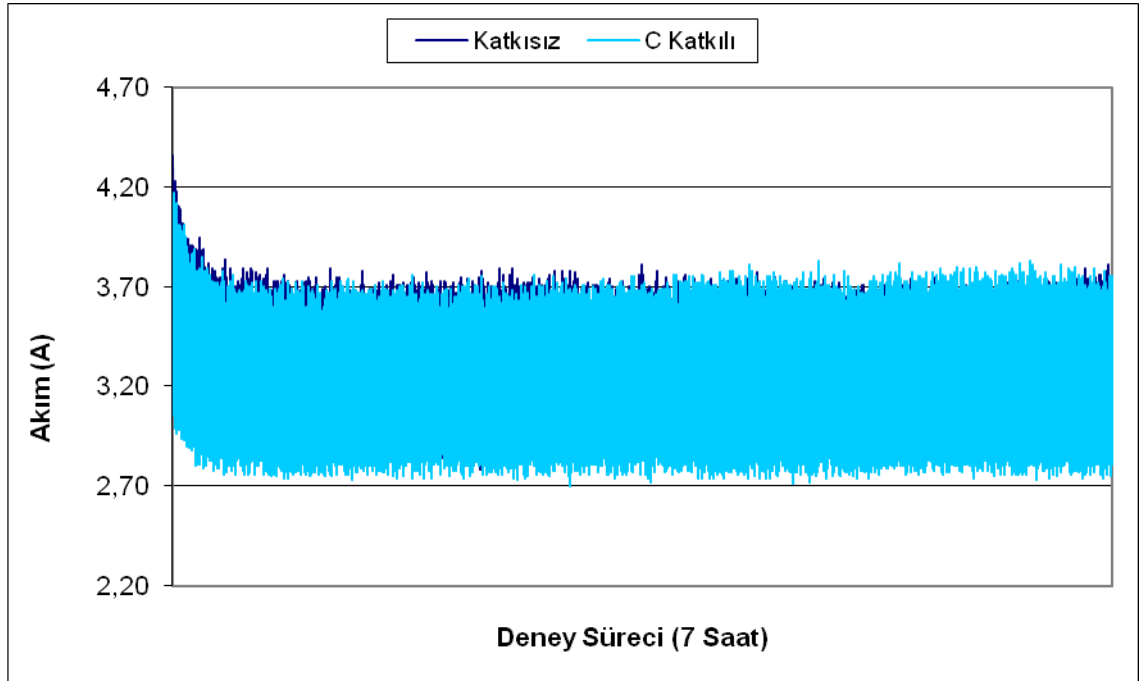
6.7.3 Deney-3



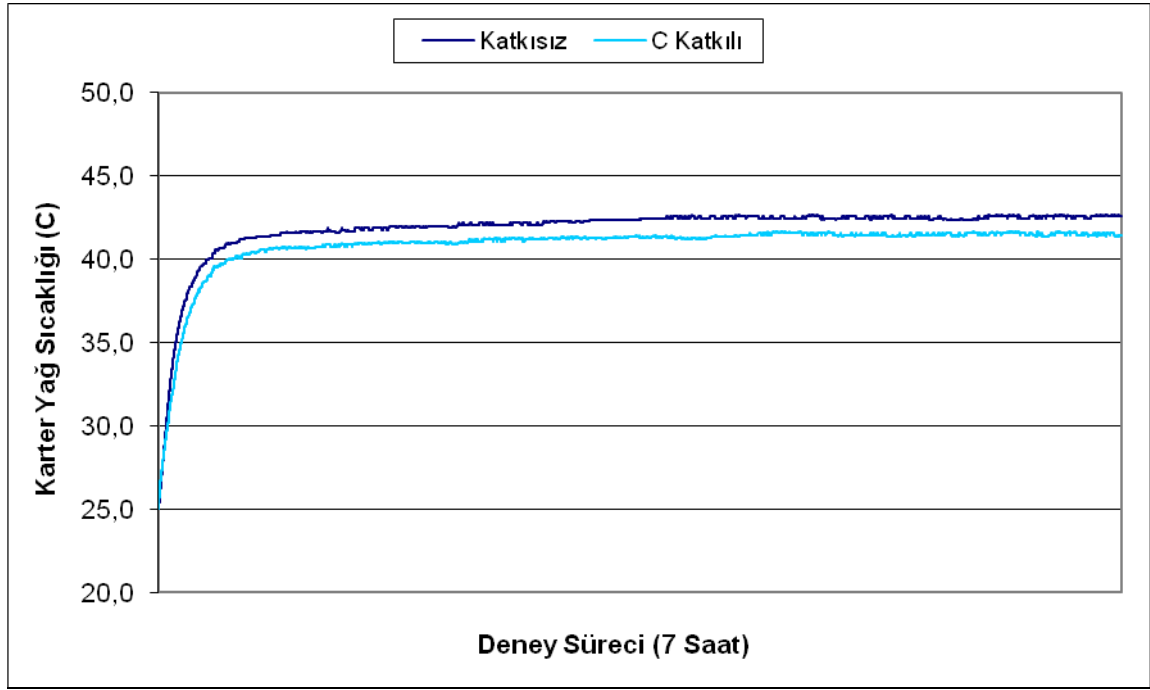
Şekil 6.76 Deney-3, güç.



Şekil 6.77 Deney-3, gerilim.



Şekil 6.78 Deney-3, akım.

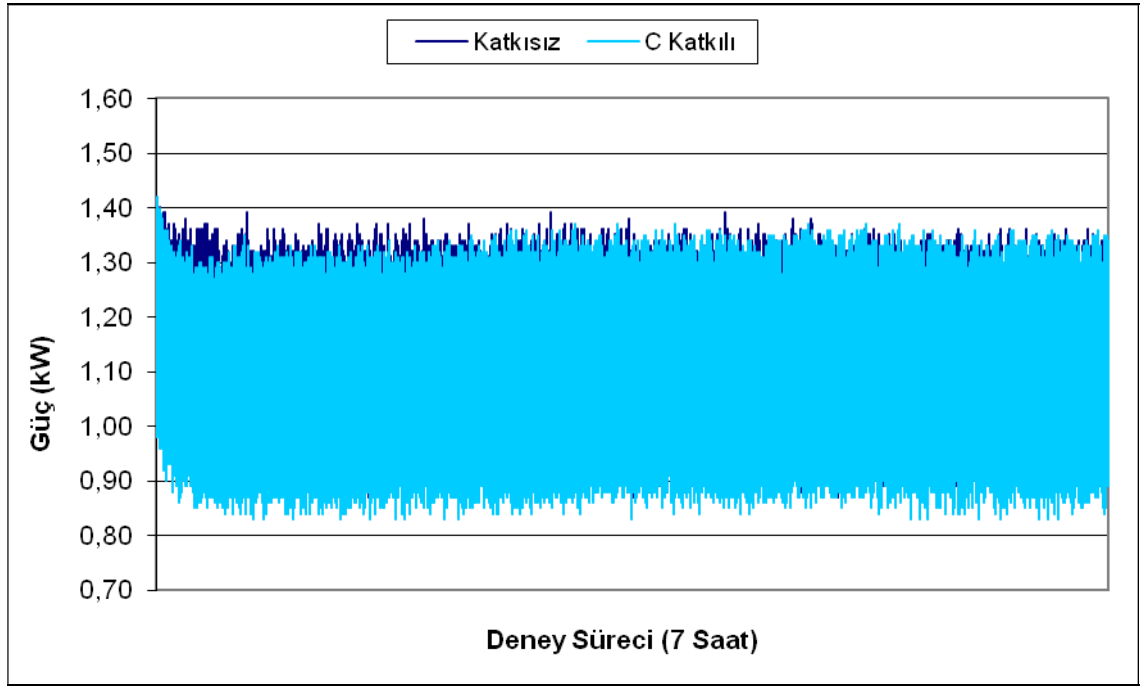


Şekil 6.79 Deney-3, yağ sıcaklığı.

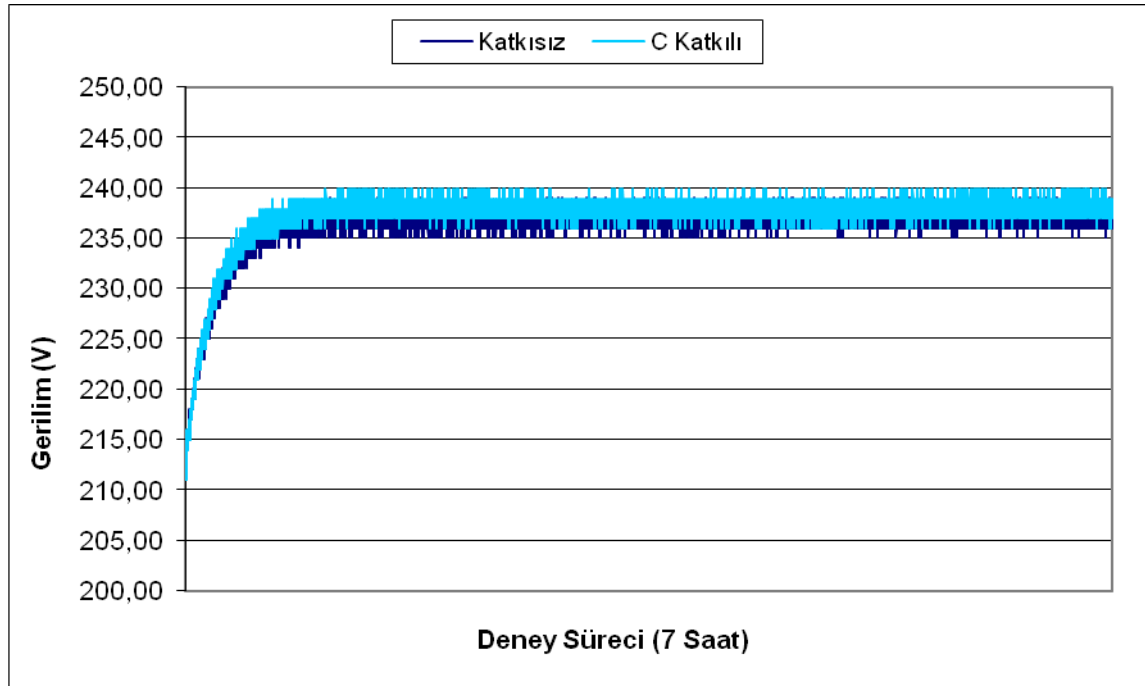
Çizelge 6.25 Deney sonuçları tablosu, deney-3.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2004	1,10	236	3,23	42	22
C Katkılı	2003	1,09	237	3,21	41	22

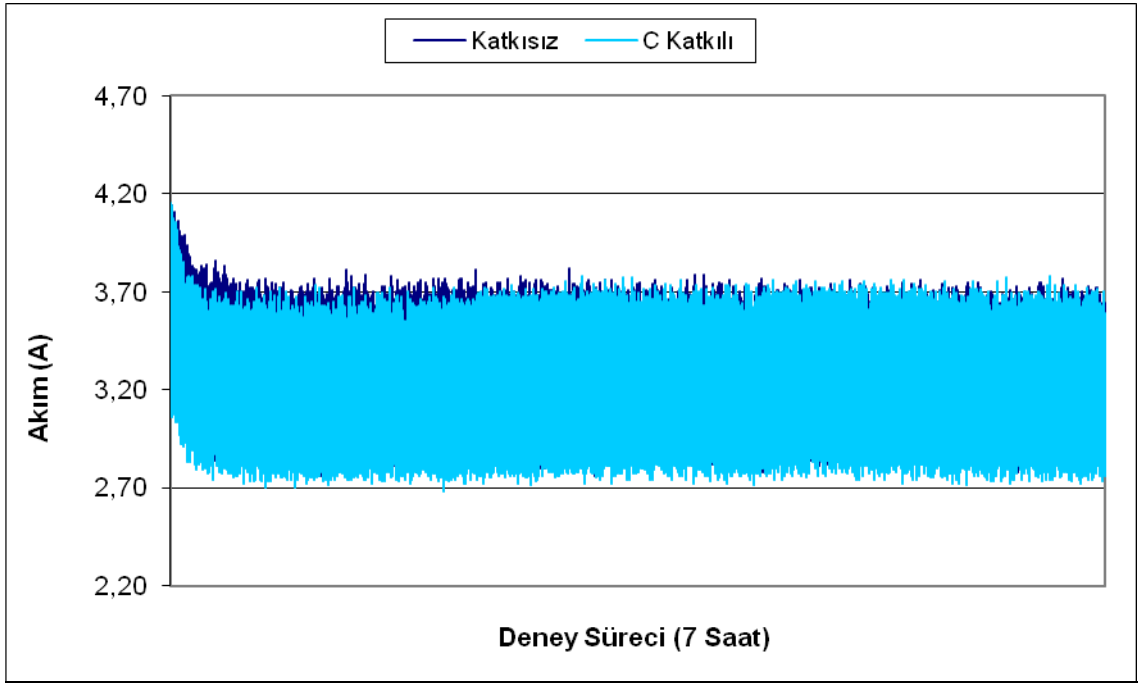
6.7.4 Deney-4



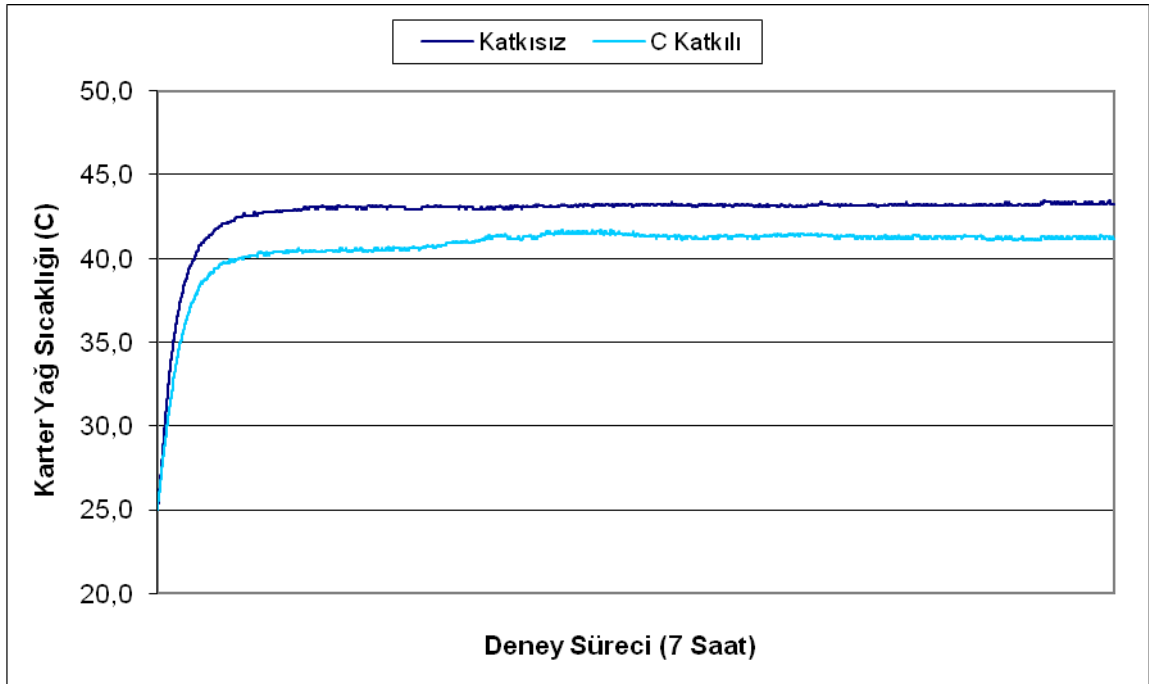
Şekil 6.80 Deney-4, güç.



Şekil 6.81 Deney-4, gerilim.



Şekil 6.82 Deney-4, akım.

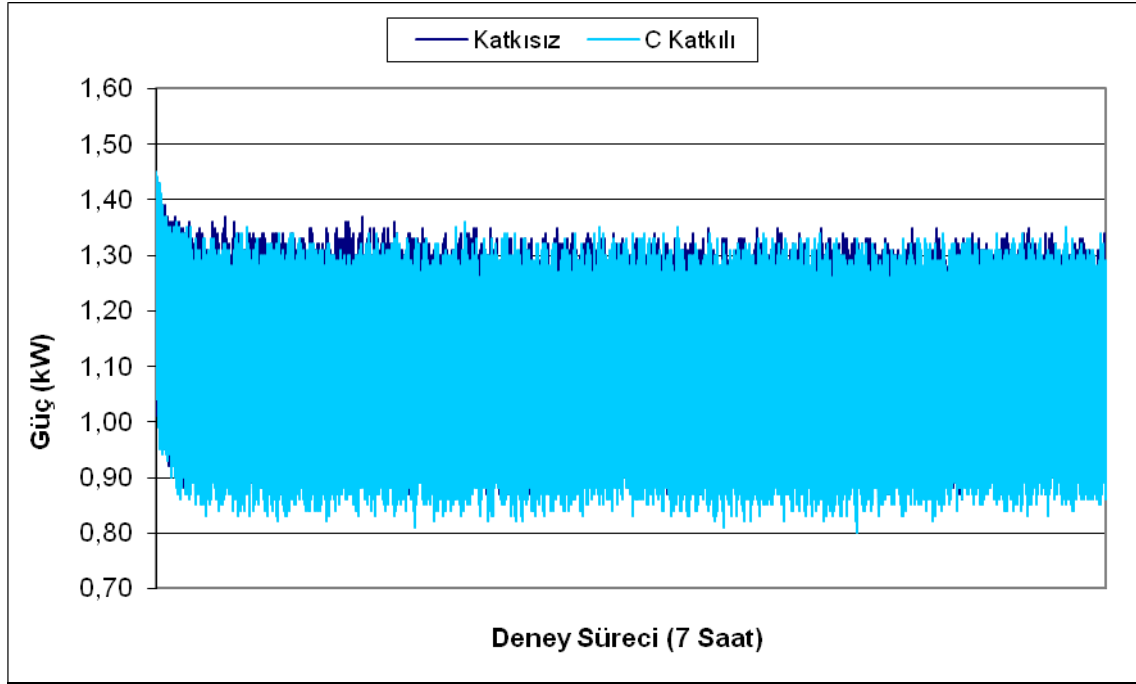


Şekil 6.83 Deney-4, yağ sıcaklığı.

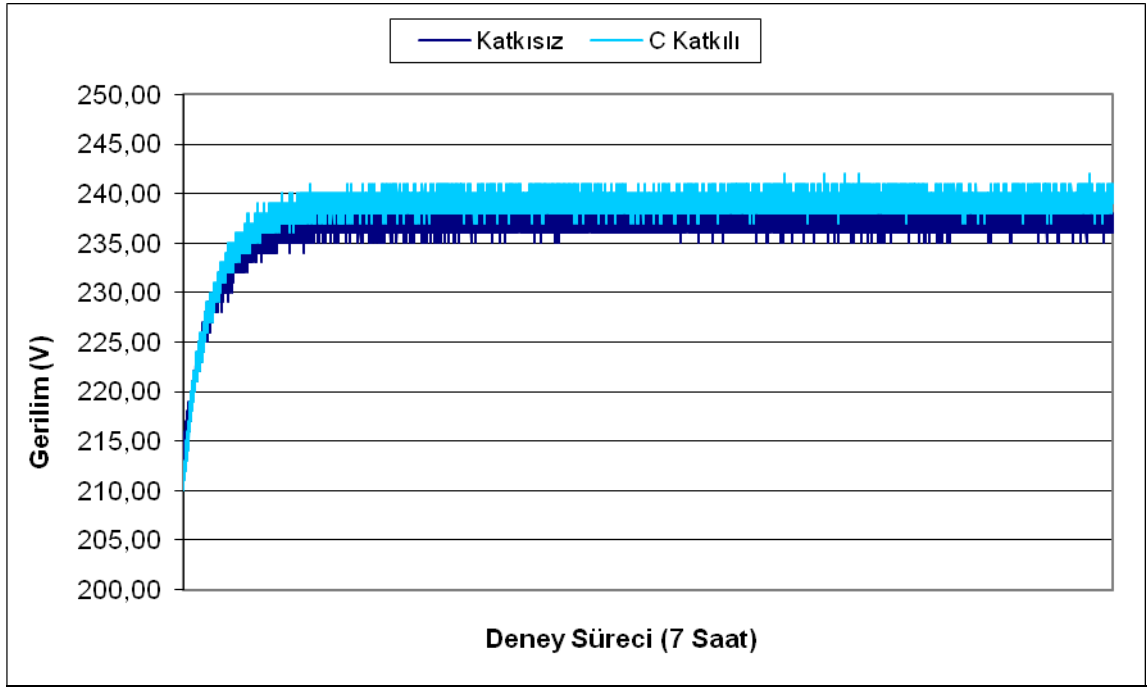
Çizelge 6.26 Deney sonuçları tablosu, deney-4.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2004	1,10	236	3,21	43	24
C Katkılı	2003	1,08	237	3,18	41	22

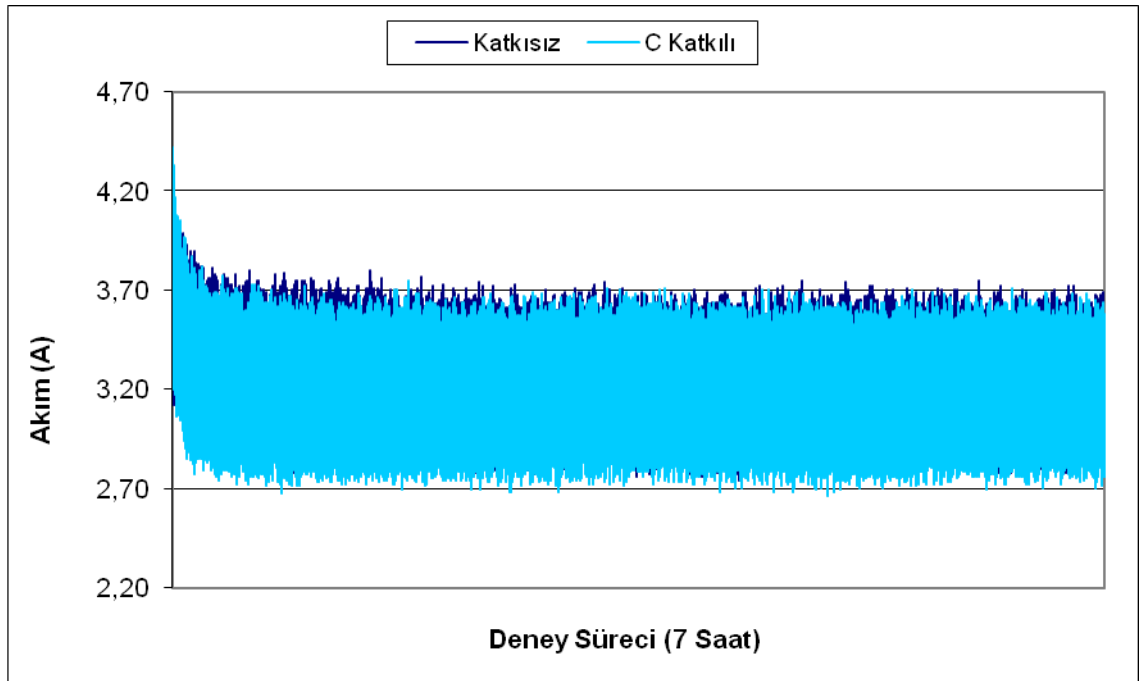
6.7.5 Deney-5



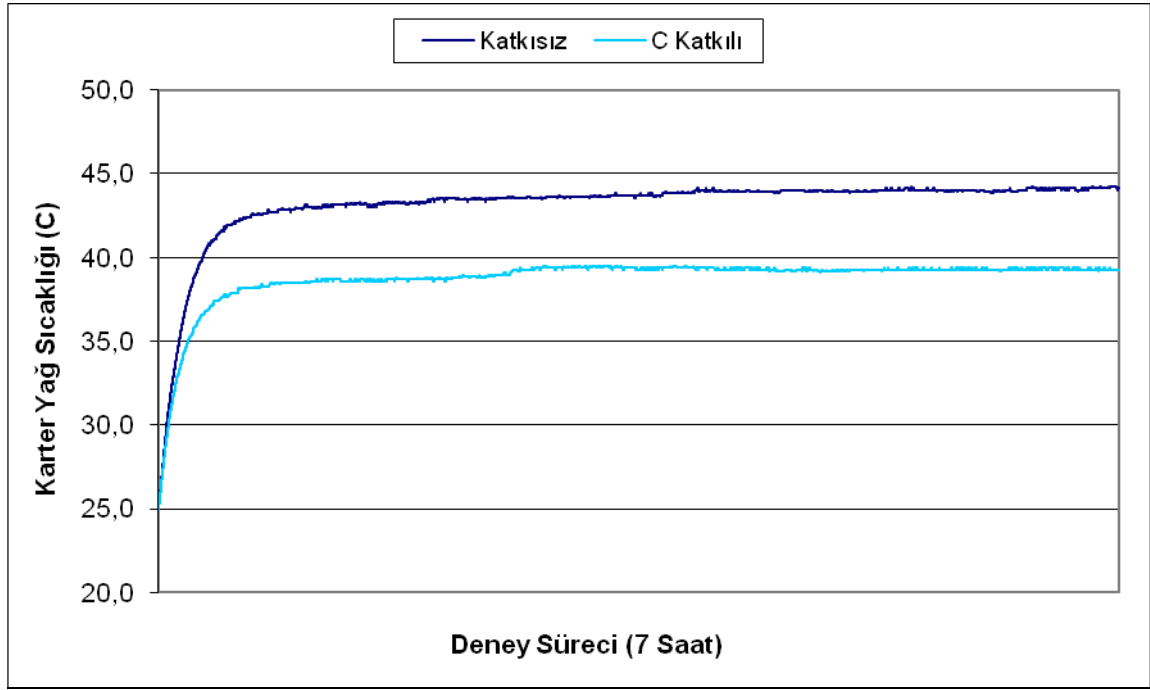
Şekil 6.84 Deney-5, güç.



Şekil 6.85 Deney-5, gerilim.



Şekil 6.86 Deney-5, akım.



Şekil 6.87 Deney-5, yağ sıcaklığı.

Çizelge 6.27 Deney sonuçları tablosu, deney-5.

	Devir (d/d)	Güç (kW)	Gerilim (V)	Akım (A)	Yağ Sıcaklığı (°C)	Ortam Sıcaklığı (°C)
Katkısız	2004	1,09	236	3,20	43	24
C Katkılı	2004	1,06	238	3,14	39	21

6.8 C Katkısı İçin Yapılan Tekrar Deneylerin Yağ Analizi Sonuçları

6.8.1 Aşınma Elementleri Verileri

Aşınma elementleri verileri Çizelge 6.28’de ppm cinsinden gösterilmiştir.

6.8.2 Aşınma Elementleri Grafiği

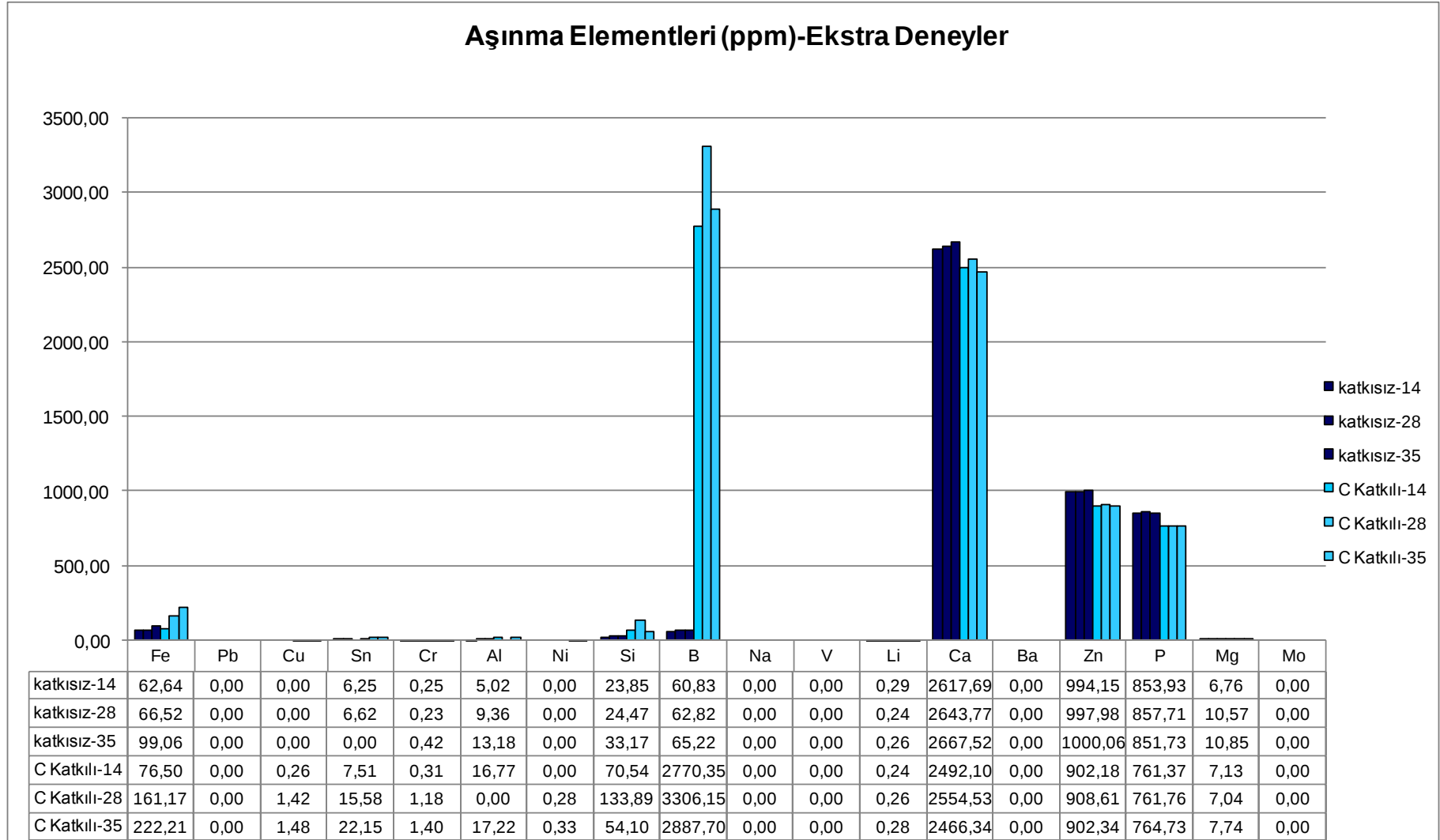
Aşınma elementleri ile ilgili grafik Şekil 6.87’de gösterilmiştir.

6.8.3 Diğer Analiz Verileri

Diğer analiz verileri Çizelge 6.29’da gösterilmiştir.

Çizelge 6.28 PPM cinsinden aşınma elementleri verileri.

Aşınma Elementleri (ppm)																		
	Fe	Pb	Cu	Sn	Cr	Al	Ni	Si	B	Na	V	Li	Ca	Ba	Zn	P	Mg	Mo
Katkısız-14	62,64	0,00	0,00	6,25	0,25	5,02	0,00	23,85	60,83	0,00	0,00	0,29	2617,69	0,00	994,15	853,93	6,76	0,00
Katkısız-28	66,52	0,00	0,00	6,62	0,23	9,36	0,00	24,47	62,82	0,00	0,00	0,24	2643,77	0,00	997,98	857,71	10,57	0,00
Katkısız-35	99,06	0,00	0,00	0,00	0,42	13,18	0,00	33,17	65,22	0,00	0,00	0,26	2667,52	0,00	1000,06	851,73	10,85	0,00
C Katkılı-14	76,50	0,00	0,26	7,51	0,31	16,77	0,00	70,54	2770,35	0,00	0,00	0,24	2492,10	0,00	902,18	761,37	7,13	0,00
C Katkılı-28	161,17	0,00	1,42	15,58	1,18	0,00	0,28	133,89	3306,15	0,00	0,00	0,26	2554,53	0,00	908,61	761,76	7,04	0,00
C Katkılı-35	222,21	0,00	1,48	22,15	1,40	17,22	0,33	54,10	2887,70	0,00	0,00	0,28	2466,34	0,00	902,34	764,73	7,74	0,00



Şekil 6.88 Aşınma elementleri grafiği.

Çizelge 6.29 Diğer analiz verileri.

Diğer Analiz Verileri					
	TBN-E mg KOH/g (D-2896)	TAN-E mg KOH/g (D-2896)	Viskozite 40°C cSt (D-445/89)	Viskozite 100°C cSt (D-445/83)	Viskozite İndeksi (D-2270-79)
Katkısız-14	10,05	4,71	93,76	14,53	161,00
Katkısız-28	10,00	3,30	92,05	14,26	160,00
Katkısız-35	9,97	2,90	91,15	14,02	158,00
C Katkılı-14	9,28	3,08	86,47	*	*
C Katkılı-28	9,27	2,92	85,50	*	*
C Katkılı-35	9,25	3,49	84,66	*	*

* Laboratuvar, yüksek köpüklenme nedeniyle ölçüm yapamamıştır.

6.9 C Katkısı İçin Uzun Süreli Yapılan Performans Deneyleri Sonuçları

6.9.1 Performans Deneyleri Sonuç Verileri

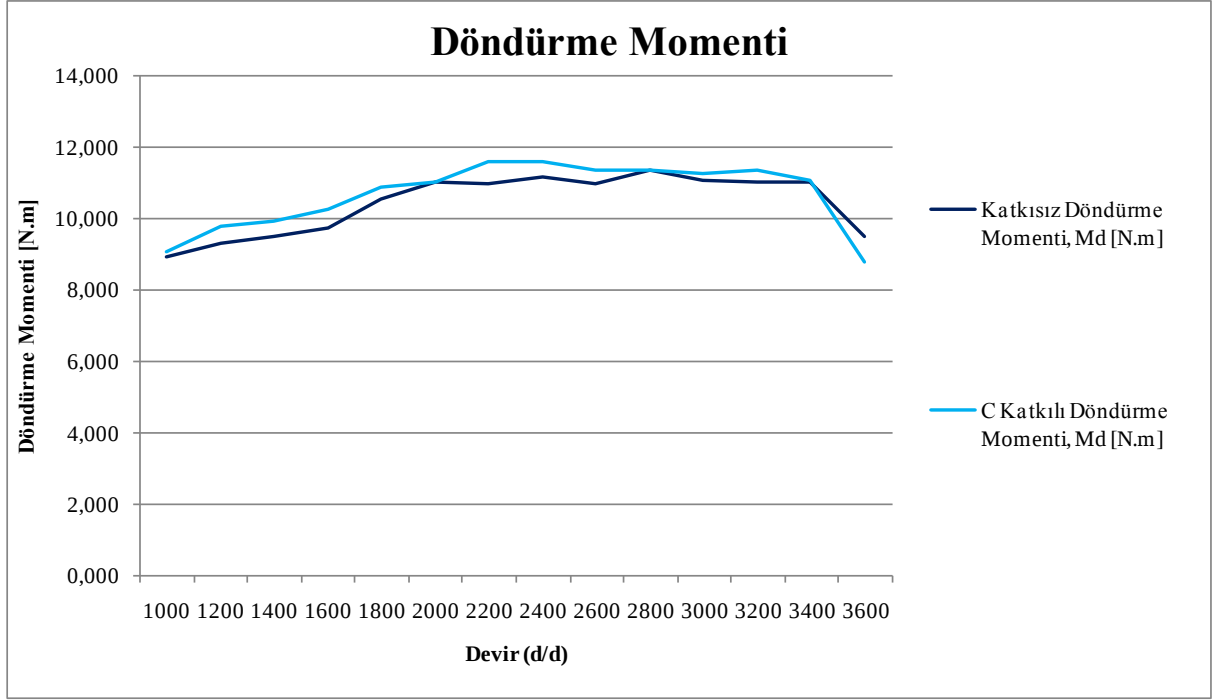
Performans deneyleri sonuç verileri tablosu Çizelge 6.30'da gösterilmiştir.

Çizelge 6.30 Performans deneyleri sonuç verileri (C Katkılı-uzun süreli).

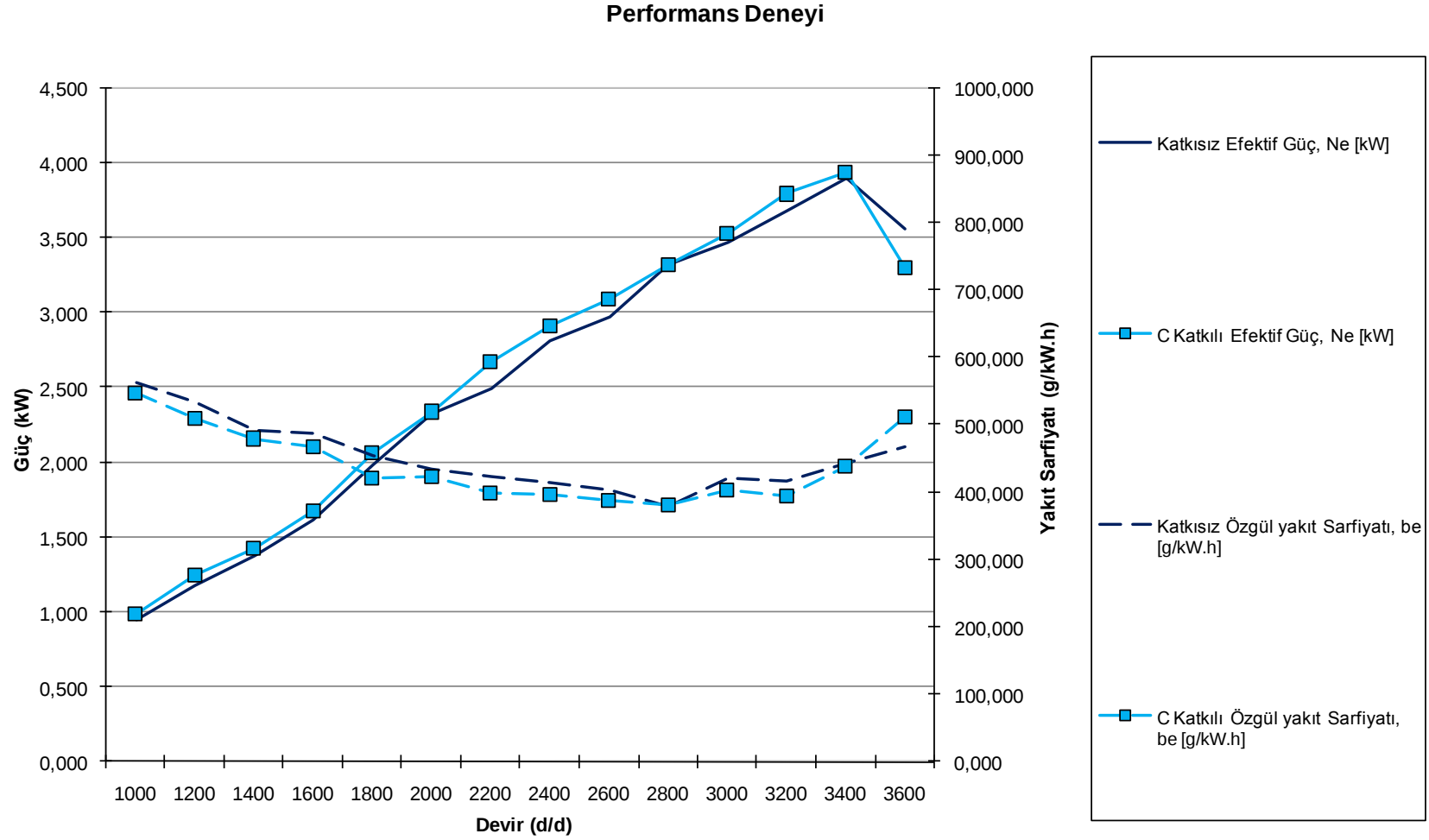
	Katkısız Döndürme Momenti, Md [N.m]	C Katkılı Döndürme Momenti, Md [N.m]	Katkısız Efektif Güç, Ne [kW]	C Katkılı Efektif Güç, Ne [kW]	Katkısız Özgül yakıt Sarfıyatı, be [g/kW.h]	C Katkılı Özgül yakıt Sarfıyatı, be [g/kW.h]
1000	8,923	9,059	0,948	0,987	564,150	548,321
1200	9,311	9,763	1,174	1,247	534,598	511,351
1400	9,477	9,899	1,382	1,429	493,184	480,351
1600	9,756	10,231	1,616	1,678	487,350	468,913
1800	10,554	10,856	1,984	2,067	455,348	420,849
2000	11,005	11,019	2,325	2,340	434,745	423,108
2200	10,992	11,562	2,501	2,678	424,558	399,004
2400	11,155	11,585	2,815	2,912	415,715	397,384
2600	10,971	11,325	2,980	3,095	403,808	388,220
2800	11,359	11,355	3,320	3,323	378,961	381,323
3000	11,049	11,273	3,474	3,533	422,252	403,740
3200	11,026	11,355	3,684	3,800	416,624	394,238
3400	11,007	11,048	3,904	3,943	442,726	438,334
3600	9,475	8,769	3,562	3,308	468,200	513,082
Ort.	10,433	10,650	2,548	2,596	453,016	440,587

6.9.2 Moment, Güç ve Özgöl Yakıt Sarfıyatı Grafikleri

Döndürme momenti grafiği Şekil 6.88’de, güç ve özgül yakıt sarfıyatı grafiği Şekil 6.89’da gösterilmiştir.



Şekil 6.89 Döndürme momenti grafiği (C Katkılı-uzun süreli)



Şekil 6.90 Güç ve yakıt sarfıyatı grafiği (C Katkılı-uzun süreli).

6.10 C Katkısı İçin Yapılan Uzun Süreli Deneylerin Egzoz Emisyon Sonuçları

6.10.1 Egzoz Emisyon Testleri Sonuç Verileri

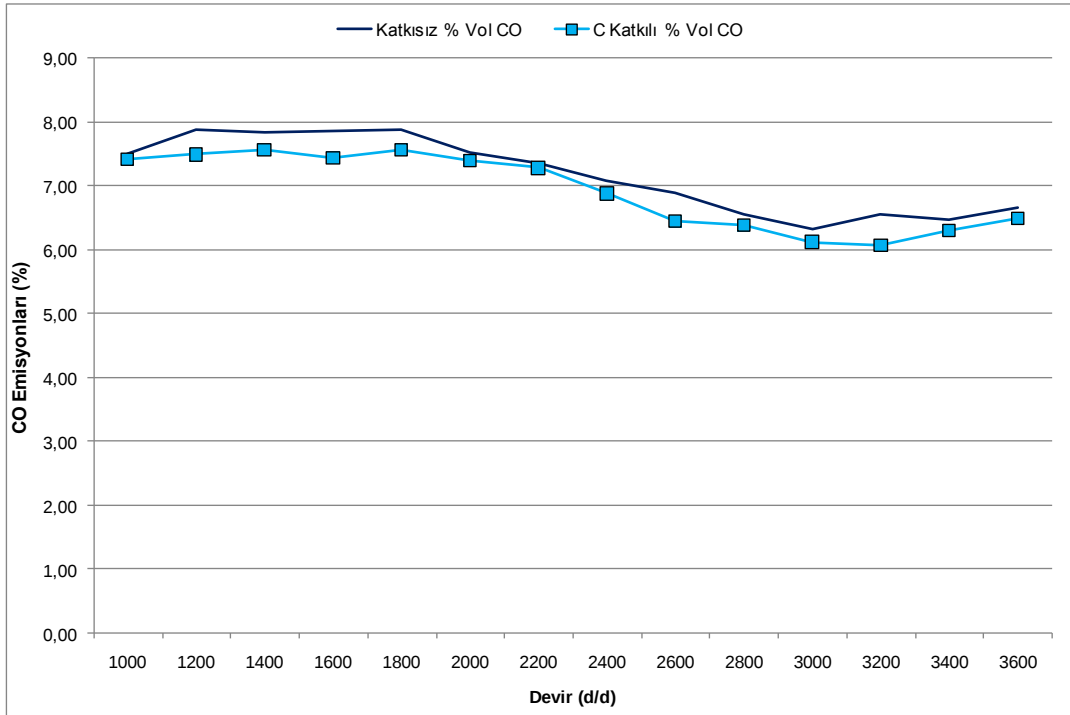
Çizelge 6.31 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (Katkısız).

Devir [d/d]		Katkısız % Vol CO	Katkısız %Vol CO ₂	Katkısız ppm Vol HC	Katkısız % Vol O ₂
1013	1000	7,50	7,66	369	3,6
1198	1200	7,88	7,95	352	2,9
1401	1400	7,83	8,13	289	2,4
1621	1600	7,85	8,33	257	2,3
1808	1800	7,87	8,41	244	2,2
2024	2000	7,52	8,69	216	2,2
2201	2200	7,35	9,02	197	2,0
2405	2400	7,09	9,31	178	1,8
2618	2600	6,89	9,40	156	1,8
2819	2800	6,56	9,74	141	1,6
3003	3000	6,33	9,82	122	1,6
3210	3200	6,55	9,98	125	1,4
3413	3400	6,48	10,06	123	1,4
3598	3600	6,67	9,54	120	1,8
Ortalama		7,17	9,00	206	2,1

Çizelge 6.32 Egzoz emisyon testleri sonuç verileri (C Katkılı).

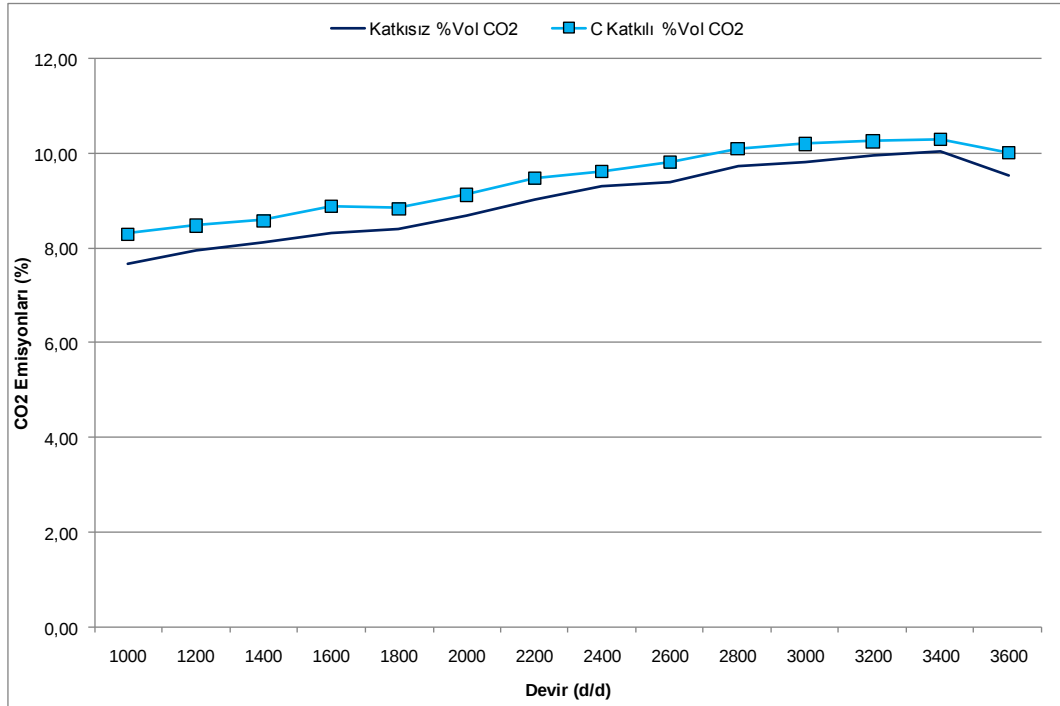
Devir [d/d]		Katkısız % Vol CO	Katkısız %Vol CO ₂	Katkısız ppm Vol HC	Katkısız % Vol O ₂
1035	1000	7,43	8,31	378	3,2
1205	1200	7,50	8,49	347	2,7
1412	1400	7,57	8,59	296	2,4
1638	1600	7,44	8,89	256	2,2
1818	1800	7,57	8,84	240	2,1
2005	2000	7,41	9,14	210	2,1
2223	2200	7,29	9,48	192	1,8
2405	2400	6,89	9,63	180	1,6
2610	2600	6,45	9,83	157	1,6
2794	2800	6,39	10,10	143	1,6
3001	3000	6,13	10,21	128	1,5
3192	3200	6,08	10,26	124	1,4
3404	3400	6,31	10,30	121	1,3
3596	3600	6,50	10,02	111	1,8
Ortalama		6,93	9,44	206	2,0

6.10.2 CO Emisyonları



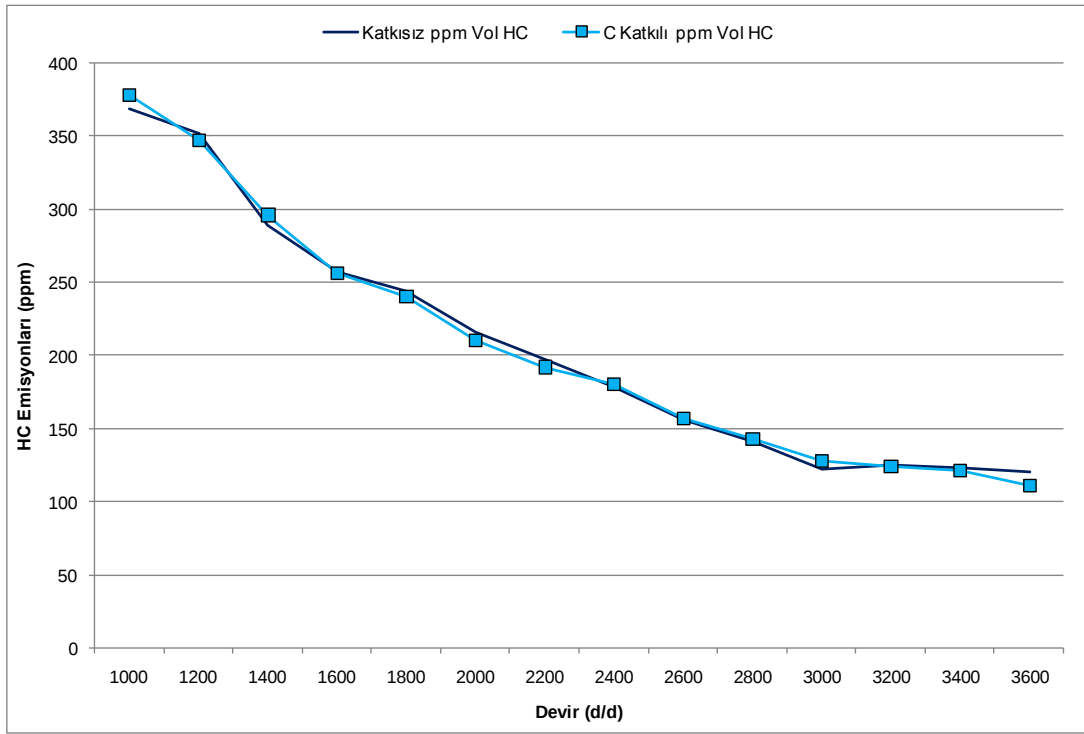
Şekil 6.91 CO emisyonları grafiği.

6.10.3 CO₂ Emisyonları



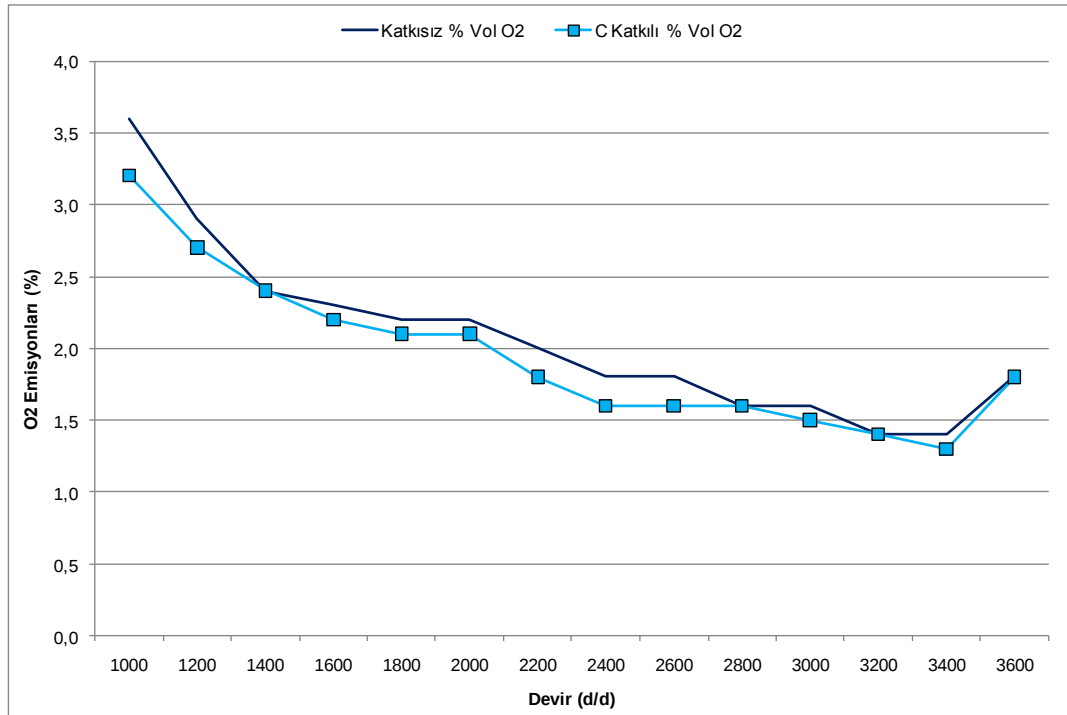
Şekil 6.92 CO₂ emisyonları grafiği.

6.10.4 HC Emisyonları



Şekil 6.93 HC emisyonları grafiği.

6.10.5 O₂ Emisyonları



Şekil 6.94 O₂ emisyonları grafiği.

7. DENEY SONUÇLARI, TARTIŞMA VE SONUÇLAR

7.1 Deney Sonuçları

Tüm sonuçların incelenip değerlendirilmesi sonucunda aşağıdaki analiz ve yorumlar elde edilmiştir. Elektrik motorunun fazla güç çekmesi olumsuz, az güç çekmesi ise olumlu olarak yorumlanmıştır. Yapılan her deney ikişer defa tekrarlanmıştır. Her bir deney minimum 14.400 (3600*4) adet veriden oluştuğu için sonuçlar ilgili grafiklerde (şekillerde) ve ortalama değerler ilgili çizelgelerde belirtilmiştir. Çizilen grafiklerin bağlı olduğu veri adetleri çok fazla olması nedeniyle verilerin ortalama değerleri çizelgelerde belirtilmiştir.

-Dışarıdan tahrikli-bujili deneyler:

1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 d/d hızlarda yapılan dışarıdan tahrikli deneylerin güç grafikleri katkısız, A, B ve C katkıları için Şekil 6.1, Şekil 6.5, Şekil 6.9, Şekil 6.13 ve Şekil 6.17’de gösterilmiştir. Bu şekillerde verilen güç grafiklerinde güç-zaman eğrilerinin benzer seyir gösterdiği tespit edilmiştir.

Aynı zamanda akım ve gerilim grafikleri de birbirleri ile benzer seyir göstermektedir. Gerilim grafikleri Şekil 6.2, Şekil 6.6, Şekil 6.10, Şekil 6.14 ve Şekil 6.18’de gösterilmiştir. Akım grafikleri ise Şekil 6.3, Şekil 6.7, Şekil 6.11, Şekil 6.15 ve Şekil 6.19’da gösterilmiştir.

Deneyler ile ilgili ortalama güç verileri, karter yağı sıcaklıkları ve ortam sıcaklıkları Çizelge 6.1, Çizelge 6.2, Çizelge 6.3, Çizelge 6.4 ve Çizelge 6.5’te gösterilmiştir. Belirtilen ortam sıcaklık farklılıkları dikkate alınarak sonuçlar aynı orana indirgendiğinde deney bitiş sıcaklıkları benzer olarak ölçülmüştür. Sıcaklık farkları 0-3°C arasında gerçekleşmiştir (Şekil 6.20).

-Dışarıdan tahrikli-bujisiz deneyler:

1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 d/d hızlarda yapılan dışarıdan tahrikli deneylerin güç grafikleri katkısız, A, B ve C katkıları için Şekil 6.21, Şekil 6.25, Şekil 6.29, Şekil 6.33 ve Şekil 6.37’de gösterilmiştir. Bu şekillerde verilen güç grafiklerinde güç-zaman eğrilerinin benzer seyir gösterdiği tespit edilmiştir.

Aynı zamanda akım ve gerilim grafikleri de birbirleri ile benzer seyir göstermektedir. Gerilim grafikleri Şekil 6.22, Şekil 6.26, Şekil 6.30, Şekil 6.34 ve Şekil 6.38’de gösterilmiştir. Akım grafikleri ise Şekil 6.23, Şekil 6.27, Şekil 6.31, Şekil 6.35 ve Şekil 6.39’da gösterilmiştir.

Deneyler ile ilgili ortalama güç verileri, karter yağı sıcaklıkları ve ortam sıcaklıkları Çizelge 6.6, Çizelge 6.7, Çizelge 6.8, Çizelge 6.9 ve Çizelge 6.10'da gösterilmiştir. Belirtilen ortam sıcaklık farklılıkları dikkate alınarak sonuçlar aynı orana indirildiğinde deney bitiş sıcaklıkları benzer olarak ölçülmüştür. Sıcaklık farkları 0-3°C arasında gerçekleşmiştir (Şekil 6.40).

-Dışarıdan tahrikli-50°C Yağ sıcaklığında yapılan deneyler:

1000, 1500, 2000, 2500 ve 3000 d/d hızlarda yapılan dışarıdan tahrikli deneylerin güç grafikleri katkısız, A, B ve C katkıları için Şekil 6.41, Şekil 6.45, Şekil 6.49, Şekil 6.53 ve Şekil 6.57'de gösterilmiştir. Bu şekillerde verilen güç grafiklerinde güç-zaman eğrilerinin benzer seyir gösterdiği tespit edilmiştir.

Aynı zamanda akım ve gerilim grafikleri de birbirleri ile benzer seyir göstermektedir. Gerilim grafikleri Şekil 6.42, Şekil 6.46, Şekil 6.50, Şekil 6.54 ve Şekil 6.59'de gösterilmiştir. Akım grafikleri ise Şekil 6.43, Şekil 6.47, Şekil 6.51, Şekil 6.55 ve Şekil 6.59'da gösterilmiştir.

Deneyler ile ilgili ortalama güç verileri, karter yağı sıcaklıkları ve ortam sıcaklıkları Çizelge 6.11, Çizelge 6.12, Çizelge 6.13, Çizelge 6.14 ve Çizelge 6.15'te gösterilmiştir. Belirtilen ortam sıcaklık farklılıkları dikkate alınarak sonuçlar aynı orana indirildiğinde deney bitiş sıcaklıkları benzer olarak ölçülmüştür. Sıcaklık farkları 0-3°C arasında gerçekleşmiştir (Şekil 6.60).

-Performans Deneyleri:

Performans deneyleri sonrasında efektif güç ortalama sonuçları, katkısız, A katkılı, B katkılı ve C katkılı yağ ile yapılan testler için benzer değerlerde ölçülmüştür. Değerler katkısız yağ ile yapılan testler ile kıyaslandığında hemen hemen aynı efektif güçler elde edilmiştir. Aynı şekilde özgül yakıt sarfiyatı ortalama sonuçları benzer değerler sergilemiş olup katkısız yağ ile yapılan deneylere göre dikkate değer bir fark olmamış olduğu gözlemlenmiştir (Çizelge 6.16 ve Şekil 6.62).

-Egzoz Emisyonları:

Egzoz emisyonları kıyaslandığında en çok CO emisyonu %8,16 ile B katkılı yağ ile yapılan testlerde, en çok CO₂ emisyonu %10,05 ile C katkılı yağ ile yapılan testlerde, en çok HC emisyonu 313 ppm ile B katkılı yağ ile yapılan testlerde ölçülmüştür (Çizelge 6.17, 6.18, 6.19, 6.20).

-Aşınma Elementleri:

B katkılı yağ ile yapılan yağ analiz testleri sonucunda Fe, Sn, Cr, Al, Si, Na, Ba, Mg elementleri sırasıyla 232,88 ppm, 21,12 ppm, 1,68 ppm, 42,76 ppm, 67,17 ppm, 9,87 ppm, 4,06 ppm, 14,09 ppm değerleri elde edilmiştir. Bu değerler diğer testler ile kıyaslandığında daha yüksek olduğu ve en kötü sonucu sergilediği görülmüştür. C katkılı yağ ile yapılan yağ analiz testleri sonucunda Bor elementi 2016 ppm olarak ölçülmüştür. Elde edilen bu değer diğer testlerdeki Bor miktarı ile kıyaslandığında 30 kattan daha fazla olduğu, dolayısı ile C katkı maddesinin Bor bazlı olduğu belirlenmiştir. En düşük Fe elementi 137,89 ppm ile katkısız yağ analizinde elde edilmiştir (Şekil 6.67).

-C Katkılı Yağ İle Yapılan Uzun Süreli Deneyler:

Birinci deneylerde, 2000 d/d hızda C katkılı yağ ile yapılan deneylerde elektrik motoru, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre daha az güç çekmiştir (Şekil 6.68). Ortam sıcaklığındaki farklar dikkate alındığında C katkılı yağ ile yapılan deneylerde ortalama karter yağ sıcaklığı, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre 2°C düşük ölçülmüştür (Çizelge 6.23).

İkinci deneylerde, 2000 d/d hızda C katkılı yağ ile yapılan deneylerde elektrik motoru, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre daha az güç çekmiştir (Şekil 6.72). Ortam sıcaklığındaki farklar dikkate alındığında C katkılı yağ ile yapılan deneylerde ortalama karter yağ sıcaklığı, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre 1°C düşük ölçülmüştür (Çizelge 6.24).

Üçüncü deneylerde, 2000 d/d hızda C katkılı yağ ile yapılan deneylerde elektrik motoru, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre daha az güç çekmiştir (Şekil 6.76). Ortam sıcaklığındaki farklar dikkate alındığında C katkılı yağ ile yapılan deneylerde ortalama karter yağ sıcaklığı, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre 1°C düşük ölçülmüştür (Çizelge 6.25).

Dördüncü deneylerde, 2000 d/d hızda C katkılı yağ ile yapılan deneylerde elektrik motoru, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre daha az güç çekmiştir (Şekil 6.80). Ortam sıcaklığındaki farklar dikkate alındığında C katkılı yağ ile yapılan deneylerin ortalama karter yağ sıcaklığı, katkısız yağ ile yapılan deneyler ile aynı çıkmıştır (Çizelge 6.26).

Beşinci deneylerde, 2000 d/d hızda C katkılı yağ ile yapılan deneylerde elektrik motoru, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre daha az güç çekmiştir (Şekil 6.84). Ortam sıcaklığındaki farklar dikkate alındığında C katkılı yağ ile yapılan deneylerde ortalama karter yağ sıcaklığı, katkısız yağ ile yapılan deneylere göre 1°C düşük ölçülmüştür (Çizelge 6.27).

-Performans Deneyleri:

Uzun süreli performans deneyleri sonrasında efektif güç ortalama sonuçları, katkısız ve C katkılı yağ ile yapılan testler için benzer değerlerde ölçülmüştür. (Çizelge 6.30). Aynı şekilde özgül yakıt sarfiyatı ortalama sonuçları benzer değerler sergilemiş olup katkısız yağ ile yapılan deneylere göre dikkate değer bir fark olmamıştır gözlemlenmiştir (Şekil 6.90).

-Egzoz Emisyonları:

Egzoz emisyonları kıyaslandığında katkısız ve C katkılı yağ ile yapılan testlerde elde edilen %CO, %CO₂, ppm HC ve %O₂ değerleri birbirlerine çok yakın sonuçlar sergilemiştir (Çizelge 6.31, 6.32, 6.33, 6.34).

-Aşınma Elementleri:

C katkılı yağ ile yapılan yağ analiz testleri sonucunda Fe elementi, katkısız yağ ile yapılan yağ analiz testleri sonucuna göre daha yüksek miktarda olduğu saptanmıştır. C katkılı yağ ile yapılan yağ analiz testleri sonucunda diğer testlerde olduğu gibi Bor elementinin miktarı, katkısız yağ ile yapılan testlere göre 30 kattan daha fazla olduğu görülmüştür. Katkısız yağ ile yapılan testlerde ise Ca, Zn, P ve Mg elementlerinin miktarı daha fazla bulunmuştur (Şekil 6.88).

7.2 Tartışma

Katkı maddelerinin birbirleri ile yaptıkları etkileşimler incelendiğinde sinerjik etkilerinin yanı sıra birbirlerini olumlu yönde etkilemedikleri, hatta karşıt (antagonist) etki meydana getirdiklerinin yer aldığı çalışmalar literatürde mevcuttur.

Aşınma önleyici ve aşırı basınç (AW/EP) özellikleri olan Molibden dialkilditiokarbamat (MoDTC) ve Molibden dialkilditiofosfata (MoDTP) ZDDP'nin eklenmesi dört-top sürtünme testinde değerlendirilmiştir. Ayrıca sürtünme katsayısı da özel bir teçhizatla belirlenmiştir. MoDTP'nin metal yüzey ile yüksek reaktifliğinden dolayı MoDTC'a göre daha iyi bir aşınma önleyici özellik gösterdiği görülmüştür. Bununla beraber, MoDTC'ın aşınma önleyici karakteristiği ZDDP ilavesi ile geliştirilmiştir. Fakat MoDTP'nin sürtünme özellikleri ZDDP ilavesi ile değişmemiştir. ZDDP'nin MoDTC üzerindeki sinerjik hareketi, MoDTC'ın ZDDP varlığında çok iyi ayrışım göstermesine dayanmaktadır (Unnikrishnan vd., 2002).

Mineral yağ bazlı olmayan farklı yağlayıcılar kullanıldığında genel olarak AW ve EP olarak kullanılan katkıların performans yönünden zayıf olduğu görülmüştür. Geleneksel aşınma önleyici katkıların sentetik ester bazlı karışımlarında çok zayıf veya önemsiz bir etki

gösterdikleri, aşınmaya karşı korumanın dikkate değer bir kısmının EP katkısının yalnız başına sergilediği ektiden meydana geldiği gösterilmiştir (Waara vd., 2001).

Wan vd., yüksek bazlı salisilat deterjanlarının çinko dialkilditiofosfat (ZDDP) ile etkileşimlerini ve sınır yağlama koşullarında tribofilm oluşumu üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Sonuçlar, saf ZDDP'ye metalik deterjanların eklenmesi ile ZDDP tarafından oluşturulan tribofilmin, yüzey kimyasını değiştirdiğini göstermiştir. Deterjanlardan gelen kalsiyum tribofilm içerisinde parçalanmıştır. Çalışmada farklı baz sayılı deterjanlar kullanılmıştır. ZDDP'nin deterjanlar ile kullanıldığında çinkonun kalsiyum ile kısmi olarak yer değiştirerek karışık çinko/kalsiyum fosfatın tribofilimde olduğu vurgulanmıştır. Metalik deterjanların eklenmesi ile ZDDP'nin oluşturduğu tribofilmin yüzey kimyasındaki değişim, saf ZDDP'nin aşınma önleyici özelliklerinin bozunmasında önemli bir rol oynadığı gösterilmiştir. ZDDP yalnız başına çabuk bir şekilde sağlam bir tribofilm oluşturmaktadır. Bununla beraber, ZDDP'nin yüksek baz sayılı deterjanlar ile kombinasyonu sonucunda çok zayıf bir tribofilm oluşturabildiği gözlemlenmiştir. Zayıf tribofilmlerin, temas eden yüzeylerdeki sürtünme ve aşınmanın azaltılması için etkin ve efektif olmadığı açıklanmıştır (Wan, vd., 2009).

Katkıların birbirleri ile olan etkileşimlerinin incelendiği çalışmada, pratikte yağlamada çok kullanılan en önemli 6 katkı çifti gözden geçirilmiştir. Bunların bazıları yararlı (sinerjik) bazıları ise zararlıdır (antagonist). Antioksidan-antioksidan etkileşimlerine bakıldığında en çok sinerjik etki farklı türdeki antioksidanların kombinasyonu ile olur (örneğin radikal önleyiciler ve peroksit parçalayıcılar). Sinerjik etki aynı tip oksidanlarda da görülebilmektedir. Yapılan araştırmalar göstermiştir ki bir antioksidan hidrojen atomun diğer antioksidana transfer edebilmektedir, böylece reaksiyon ürünlerinden sonraki antioksidanları yeniden oluşturabilirler. Genel olarak aşırı basınç ve aşınma önleyici katkı kombinasyonları sinerjik etki gösterirler. Bununla beraber, aşırı basınç katkı karışımları antagonisttir. Yapılan bir araştırmada sülfürün fosfonat veya fosfat ester ile karışımı, bu kimyasalların kendi performanslarından daha iyi bir aşınmaya karşı özellik göstermiştir. Klor ve sülfür bazlı aşırı basınç katkılarının karışımında antagonist etki görülür. Motor yağlarında en çok kullanılan dispersanlar süksinimitlerdir. Süksinimitler ZDDP ile etkileşime girerek çözeltide kimyasal aktivitesini düşürmek suretiyle aşınma önleyici özelliğini engellemektedirler. Karter yağı deterjanları ZDDP'lerin aşınma önleyici özelliklerine kuvvetli bir biçimde antagonisttir. Yüksek baz sayılı sülfonatlar ZDDP parçalanma oranını yükseltebilir. Sıvı fazdaki etkileşimlerin yanı sıra yüzeylerde baryum ve kalsiyum sülfonatların, ZDDP'lerin metal

yüzeylerde tutunmalarını engelledikleri saptanmıştır. Nötral sülfonatların koruyucu filmi çözdükleri ve antagonist etki gösterdikleri görülmüştür (Spikes, 1988).

ZDDP içeren yağda sıcaklık ve MoDTC oranının tribolojik performans ve tribofilm karakteristikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. 150°C’de MoDTC içeren yağa ZDDP eklendiğinde bu sıcaklıkta çinko fosfat ve molibden fosfat oluşumundan dolayı sürtünmede çok az bir yükselme olmuştur. Bu sıcaklıkta, MoDTC’tan oluşan MoS₂’den ziyade ZDDP ve ZDDP/MoDTC etkileşiminden oluşan fosfat filmi neredeyse normal yükün tümünü taşımaktadır. ZDDP içeren yağlayıcıda MoDTC’ın varlığı, yalnız ZDDP’li yağ ile karşılaştırıldığında aşınmanın artmasına sebep olmuştur (Morina, vd., 2006).

Martin vd., çinko ditiofosfat (Zndtp) ve polyisobüten süksinimit (PIBSI) arasındaki tribokimyasal etkileşimi incelemiştir. Süksinimidin varlığında çinko polyfosfat tribofilminin kompozisyonunda dikkate değer modifikasyonlar meydana gelmiştir. Bundan başka, Zndtp’ye kıyasla adsorpsiyon prosesindeki çekişmeden dolayı daha az tribo film oluşmuştur. Sonuçlar sözü edilen iki katkı arasındaki antagonist etki ile ilgili tribokimyasal reaksiyonun rolünü göstermektedir. Tribofilm materyalindeki demir oksit varlığı, Zndtp’nin aşınma önleyici mekanizmasının süksinimit varlığı ile engellendiği gösterilmiştir. 60°C’de Zndtp’nin çelik üzerindeki kimyasal adsorbsiyonunun PIBSI varlığı ile engellendiği bulunmuştur (Martin, vd., 2000).

Görüldüğü gibi katkı maddeleri arasındaki etkileşim sinerjik olabildiği gibi bazı durumlarda antagonistte olabilmektedir. Yağ analiz sonuçlarında aşınma elementleri incelendiğinde Ca, Zn ve P elementlerinin A, B ve C katkılı yağlarda katkısız yağa göre düşük miktarda saptandığı görülmektedir. Bu elementler deterjan, aşınma önleyici, antioksidan ve sürtünme iyileştirici gibi katkıların temel maddeleri olup formülasyonda azalmaları dezavantaj teşkil etmektedir.

Ticari yağ katkıları ile ilgi literatürde özellikle yeni motorlarda bu tip ürünlerin kullanılmaması gerektiği bilgisi yer almaktadır (www.ford-trucks.com). Çoğu araç üreticisi, yağ katkı maddelerinin kullanımını tavsiye etmemektedir. Kaliteli motor yağlarında, normal servis ve yağ değişim aralıklarında yağlayıcı özelliklerinin kaybolmamasını sağlayan her türlü katkı maddesinin formülasyonda yer aldığı belirtilmektedir (<http://www.aa1car.com>). Ayrıca dizel motor üreticisi bir firma da motorlarında üçüncü parti yağ veya yakıt katkı maddelerinin kullanılmasını tavsiye etmemektedir. Yağ katkı maddelerinin zamansız bir şekilde bozunabileceği, yağ özelliklerini değiştirebileceği ve bununda motorda hasara sebebiyet

verebileceği vurgulanmaktadır. (<http://kohlerengines.com>). Bununla beraber, geçmişte çok yaygın bir şekilde reklam yaparak ürünlerinin yakıt sarfiyatını düşürdüğünü, motor aşınmasını azalttığını ve çalışma sıcaklığı düşürdüğünü iddia eden şirketler hakkında açılan davalar sonuçlanmış ve katkı maddesi üreten bu firmalar çok ciddi cezalar almışlardır (<http://www.carbibles.com/additives.html>). Slick 50 firması, ürününü yakıt sarfiyatını düşürme açısından övmelerine rağmen alehyelerinde açılan davalar sonucunda ceza alarak ürünlerini piyasadan çekmek zorunda kalmışlardır (Wilson, 1995). Karter yağı üreticisi büyük bir firma ise aynı şekilde yağ katkı maddelerinin kullanımını tavsiye etmemekte hatta araç garantisinin iptal olabileceğini ifade etmektedir (<http://www.skepdic.com/slick50.html>).

Bu tip katkıların aşınmış, yağ yakan taşıtlarda kullanılması tavsiye edilebilmektedir. Antagonist (zıt etki) söz konusu olsa bile boşlukları kapatması yönünden yararlı olacağı düşünülebilir.

Yukarıdaki analiz ve yorumlar sonucunda dışarıdan tahrik deneylerinde özellikle güç verileri incelendiğinde güç eğrilerinin aynı seyirde olduğu, performans deneyleri sonrasında efektif güçlerin ve özgül yakıt sarfiyatlarının benzer sonuçlar gösterdiği, aşınmanın bir göstergesi olan yağdaki Fe elementi miktarlarının birbirlerine yakın hatta yüksek değerler sergilediği; dolayısı ile genel olarak yağ kuvvetlendiricilerinin sürtünmenin azaltılması, aşınmanın önlenmesi ve yakıt sarfiyatının düşürülmesi üzerinde pozitif etkilerinin bulunmadığı gözlemlenmiştir.

C katkılı yağ ile yapılan dışarıdan tahrikli uzun süreli deneyler sonucunda da elektrik motorunun çektiği güç yönünden pozitif sonuç gözlemlenmemiştir. Ayrıca C katkılı yağ ile yapılan performans deneyleri sonrasında efektif güç ve özgül yakıt sarfiyatı yönünden de olumlu sonuç elde edilmemiştir.

A, B ve C katkı maddeleri ile yapılan testler, katkısız yağ ile yapılan testler ile karşılaştırıldığında net bir pozitif veya negatif sonuç bulunamamıştır. Deney sonuçlarında ticari yağ katkı maddelerinin gerek sürtünmeyi ve yakıt sarfiyatını azaltma, gerekse motor gücünü artırma yönünden üretici firmaların iddia ettiği değerlerde gerçekleşmediği belirlenmiştir.

7.3 Sonuçlar

1) Dışarıdan tahrik deneylerinde özellikle güç verileri incelendiğinde güç eğrilerinin aynı seyirde olduğu gözlemlenmiştir.

- 2) Performans deneyleri sonrasında efektif güçlerin ve özgül yakıt sarfiyatlarının benzer sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir.
- 3) Aşınmanın bir göstergesi olan yağdaki Fe elementi miktarlarının katkısız yağ ile yapılan analiz sonuçlarına göre yüksek değerler sergilediği dış laboratuvar vasıtası ile ölçülmüştür. Sonuçlar sırasıyla, katkısız için 137,98 ppm, A Katkılı için 155,12 ppm, B katkılı için 232,88 ppm, C katkılı için 162,59 ppm olarak bulunmuştur. Ca, Zn ve P elementleri katkısız deney sonuçlarında en yüksek ölçülmüştür. Ca, Zn ve P elementlerindeki azalma, katkı maddelerinin antagonist (zıt) etkisi olarak yorumlanmıştır.
- 4) Egzoz emisyonları kıyaslandığında en çok CO emisyonu %8,16 ve en çok HC emisyonu 313 ppm ile B katkılı yağ ile yapılan testlerde ölçülmüştür.
- 5) C katkılı yağ ile yapılan dışarıdan tahrikli uzun süreli deneyler sonucunda da elektrik motorunun çektiği güç yönünden pozitif sonuç gözlemlenmemiştir.
- 6) Ayrıca C katkılı yağ ile yapılan performans deneyleri sonrasında efektif güç ve özgül yakıt sarfiyatı yönünden de olumlu sonuç elde edilmemiştir.
- 7) Egzoz emisyonları kıyaslandığında katkısız ve C katkılı yağ ile yapılan testlerde elde edilen %CO, %CO₂, ppm HC ve %O₂ değerleri birbirlerine çok yakın sonuçlar sergilemiştir.
- 8) C katkılı yağ ile yapılan dışarıdan tahrikli uzun süreli deneyler esnasında 14, 28, ve 35. saatlerde yapılan yağ analizleri sonucunda Fe aşınma elementinin katkısız göre ortalama %96,24 oranında yüksek çıktığı bulunmuştur. Ca, Zn ve P elementleri ise katkısız göre ortalama olarak sırasıyla %5,24, %9,33 ve %10,75 oranlarında düşük çıkmıştır. Ca, Zn ve P elementlerindeki azalma, katkı maddesinin antagonist (zıt) etkisi olarak yorumlanmıştır.
- 9) Tüm sonuçlar göz önüne alındığında genel olarak ticari yağ katkı maddelerinin sürtünmenin azaltılması, aşınmanın önlenmesi, motor gücünün artırılması ve yakıt sarfiyatının düşürülmesi üzerinde pozitif etkilerinin bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Agoston, A., C. Ötsch, B. Jakoby, (2005), “Viscosity Sensors for Engine Oil Condition Monitoring—Application and Interpretation Of Results”, *Sensors and Actuators A* 121 (2005) 327–332, Elsevier.
- Avcı, A., (2009), “Unsped Paket Servisi A.Ş Firması Bünyesinde Kullanılan 6 Adet Diesel Aracın Optimum Yağ Değişim Süreçlerinin Ekonomik Etüdü”, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ-FBE, İstanbul.
- Braithwaite, E. R., Greene, A. B., Train, B. M., (1999), “The Influence of MoS₂ on the Mechanism of Piston-Ring Wear During the Running-in Process”, *Industrial Lubrication and Tribology*, Volume 51, Number 6, 1999, 274-286.
- Brock, D., (2000), “Oil Sampling and Equipment and Lubrication”, *Lubrication Engineering and Lubricants*.
- Brock, D., (2000), “Lubricant Base Oils”, *Lubrication Engineering*, 8.2000: 37-39.
- Buytoz, S., Somunkıran, İ., (2005), “Borla Kaplanan Yüzeyin Mikroyapı Ve Mekaniksel Özellikleri”, *Makine Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2005 (4) 41-45.
- Chasan, D. E., (1994), “Oxidative Stabilization of Natural Oils”, *Ciba Additives, STLE (Society of Tribologists and Lubricant Engineers) Annual Meeting*, May 1994.
- De Barros Bouchet, M. I., Martin, J. M., Le Mogne, Th., Bilas, P., Vacher, B., Yamada, Y., (2005), “Mechanisms of MoS₂ Formation by MoDTC in Presence of ZnDTP: Effect of Oxidative Degradation”, *Wear* 258 (2005) 1643–1650, Elsevier.
- Demidov, V., Kolchin, A., (1984), “Design of Automotive Engines”, MIR Publication.
- Du, D. C., Kim, S. S., Chun, J. S., Suh, C. M., Kwon, W. S., (2002), “Antioxidation Synergism Between ZnDTC and ZnDDP in Mineral Oil”, *Tribology Letters*, Vol. 13, No. 1, July 2002, 21-27.
- Durak, E., (2003), “Borik Asitin Katkı Maddesi Olarak Yağlama Yağında Kullanılmasının Araştırılması”, *BAÜ Fen Bil. Enst. Derg. 5.1*, Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Mim. Fak. Mak. Müh., Isparta.
- Durak, E., (2006), “Yağlama Yağı Katkı Maddeleri”, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik - Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Isparta.
- Durak, E., Kurbanoglu C., Bıyıklıoğlu, A., Karaosmanoğlu, F., (2005), “Lubricating Oil Additives and Their Functions”, Süleyman Demirel Üniversitesi; Karadeniz Teknik Üniversitesi; İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Erdemir, A., Halter, M., Fenske, G. R., (1996), “Preparation of Ultralow-Friction Surface Films on Vanadium Diboride”, 11th International Conference on Wear of Materials, San Diego, April 21-24.
- Erdemir, A., (2000), “Synergistic Effects of Liquid and Boric Acid Solid Lubricant Films on Friction and Wear of Sliding Steel Surfaces”, Argonne National Laboratory, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego.

- Fitch, J.C. (1998), "Elements of a Successful Oil Analysis Program", Lubricants and Oil Consultant, Noria Corporation.
- Gresham, R. M., (2007), "The Basics of Viscosity Index", Society of Tribologists and Lubrication Engineers, Sep 2007.
- Hernandez Battez, A., Gonzalez, R., Viesca, J. L., Fernandez, J. E., Diaz Fernandez, J. M., Machado, A., Chou, R., Riba, J., (2008), "CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants", Wear (265), 422-428.
- Işın, Ö., (2000), "Benzin-Su Emülsiyon Yakıtının Otto Motor Performansına ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin Deneysel Araştırılması", Doktora Tezi, FBE-YTÜ, İstanbul.
- Jiping, Y., Kanob, M., Yasudab, Y., (2004), "Evaluation of Nanoscale Friction Depth Distribution in ZDDP and MoDTC Tribochemical Reacted Films Using a Nanoscratch Method", Tribology Letters, Vol. 16, Nos. 1-2, February 2004.
- Kaleli, H., (1995), "Motorların Değişik İşletme Şartlarında, Yağların Yapısal Değişimlerinin Aşınmalara Etkilerinin İncelenmesi ve Optimum Yağ Değiştirme Süreçlerinin Araştırılması", Doktora Tezi, FBE-YTÜ, İstanbul.
- Koç, E., (1988), "Elastohidrodinamik Yağlama ve Kaymalı Eksensel Yatak Tasarımı", Müh. ve Mak. Dergisi, Cilt 29, Sayı 345.
- Kurban, A. O., Yıldırım, Ş., (2002), "Makine Yağlarına Uygulanan ve Kalite Üzerinde Etkili Olan Test Metotları", Denizli Malzeme Sempozyumu, Cilt: 1, Sayı: 9, Sayfa: 322-329.
- Kurban, A.O., Sinanoglu, C., (2000), "Some Test Methods on Oils of Vehicles", The First Mediterranean Tribology Conference, November 8-9/2000, Jerusalem, Israel.
- Lukas, M. (1997), "Laboratory Used Oil Analysis Methods", Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers.
- Ma, X., Unertl, W. N., Erdemir, A., (1999), "The Boron Oxide- Boric Acid System: Nanoscale Mechanical and Wear Properties", J. Mater. Res., Vol. 14, No. 8, 3455-3466, Materials Research Society.
- Macia'n, V., Tormos, B., Olmeda, P., Montoro, L., (2003), "Analytical Approach to Wear Rate Determination for Internal Combustion Engine Condition Monitoring Based on Oil Analysis", Tribology International 36 771-776, Elsevier.
- Mang, T., Dresel, W., (2007), "Lubricants and Lubrication", 2nd Ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Martin, J. M., Grossiord, C., Le Mogne, T., Igarashi, J., (2000), "Role of Nitrogen in Tribochemical Interaction Between Zndtp and Succinimide in Boundary Lubrication", Tribology International 33 (2000) 453-459, Elsevier.
- Mayer, A. (2006), "What the Tests Really Tell Us", Noria Corporation.
- McFadden, C., Soto, C., Spencer, N. D., (1998), "Adsorption and Surface Chemistry in Tribology", Tribology International Vol. 30, No. 12, pp. 881-888, Elsevier.

- Mirmiran, S., Tsukruk, V. V., Erdemir, A., (1999), "Nano-Tribological and Wear Behavior of Boric Acid Solid Lubricant", *Tribology Transaction*, Volume 42, 1, 180-185.
- Morina, A., Neville, A., Priest, M., Green, J. H., (2006), "ZDDP and MoDTC Interactions in Boundary Lubrication-The Effect of Temperature and ZDDP/MoDTC Ratio", *Tribology International* 39 (2006) 1545–1557, Elsevier.
- Müjdeci, S., (2003), "İçten Yanmalı Motorlarda Meydana Gelen Aşınma Mekanizmaları ve Örnek Motorlardaki Piston, Segman ve Silindir Yüzeylerinde Oluşan Aşınmaların Mikroskopik Olarak İncelenmesi", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Pereira, G., Lachenwitzer, A., Nicholls, M. A., Kasrai, M., Norton, P. R., De Stasio, G., (2005), "Chemical characterization and nanomechanical properties of antiwear films fabricated from ZDDP on a near hypereutectic Al–Si alloy", *Tribology Letters*, Vol. 18, No. 4, April 2005, 411-427.
- Poley, J., (2000), "Reciprocating Engine Oil Analysis (EOA)", CTC Analytical Services, Papers From Practicing Oil Analysis 2000 Conference, 93-100.
- Priest, M., Taylor, C. M., (2000), "Automobile Engine Tribology-Approaching the Surface", *Wear* 241 _2000, 193–203, Elsevier.
- Rizvi, S., (1998), "Additives for Automotive Fuels and Lubricants", *Lubrication Engineering*, 4.1999: 33-39.
- Rudnick, Leslie R., (2003), "Lubricant Additives: Chemistry and Applications", The Energy Institute, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, U.S.A., Marcel Dekker, Inc.
- Schilling, A. (1972), "Automobile Engine Lubrication – Engine Wear", Scientific Publications, England.
- Spikes, H. A., (1988), "Additive-Additive and Additive-Surface Interactions in Lubrications", 6th International Colloquium, Industrial Lubricants-Properties, Applications, Disposal, 1998.
- Taylor, C.M., (1993), "Yağlama Rejimleri Ve İçten Yanmalı Motor", Elsevier Science Publishers, Leeds, England.
- Taylor, C.M., (1998), "Automobile Engine Tribology-Design Considerations for Efficiency and Durability", *Wear* 221 _1998, 1–8, Elsevier.
- TSE, (1985), "Motor Yağlarının Pompalanabilme Sınır Sıcaklığını Belirleme Metotları", TS 4409, Ankara.
- Unnikrishnan, R., Jain, M. C., Harinarayan, A. K., Mehta, A. K., (2002), "Additive–Additive Interaction: An XPS Study of the Effect of ZDDP on the AW/EP Characteristics of Molybdenum Based Additives", *Wear* 252 (2002) 240–249, Elsevier.
- Vipper, A., Zadko, I., Karaulov, A., Ermolaev, M., (2001), "Antifriction Action of Engine Oil Additives", Scientific and Engineering Centre of "LUKOIL" Oil Company, B. Chermushkinskaya St., 34, 117218 Moscow, Russia. *Lubrication Science*, Volume 14, Issue 1, Pages 43-56, John Wiley & Sons, Ltd.

Waara, P., Hannu, J., Norrby, T., Byheden, A., (2001), "Additive Influence on Wear and Friction Performance of Environmentally Adapted Lubricants", Tribology International 34 (2001) 547–556, Elsevier.

Waleska Castro, David E. Weller, Kraipat Cheenkachorn, Joseph M. Perez, (2005), "The Effect of Chemical Structure of Basefluids on Antiwear Effectiveness of Additives", Tribology International, 38, 321-326, Elsevier

Wan Y., Kasrai M., Bancroft G. M., 2009, "X-ray absorption study of tribofilms from ZDDP and overbased salicylate detergents", Chinese Chemical Letters, 20, 119-122, Elsevier.

Wilson, B., (1995), "Slick 50-A Proven PTFE Based Boundary Lubricant for Engines", Industrial Lubrication and Tribology, Vol. 47, No. 4, (6-8), MCB University Pres.

Yildirim, A. A., (1988), "Spektrometrik Yağ Analizi", MSc., Anadolu Üniversitesi, Eskişehir.

Yılmaz, F., (2004), "Nissan (Benzinli) Motorunda Optimum Yağ Değişim Sürecinin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.

Yong, W., Quinji, X., Lili, C., (1997), "Boundary Lubrication of Aluminum Alloy with Cl-Containing Antiwear and Extreme Pressure Additives", Wear 208, 57-60, Elsevier.

http://www.aa1car.com/library/motor_oil_additives.htm

<http://www.anadolumotor.com.tr/tr/products.aspx?marka=LombardiniBenzinliMotor>

<http://www.api.org/certifications/engineoil/categories/index.cfm>

<http://books.google.com.tr/books?id=QbF67SVKMbUC&pg=PA387&dq=additives+for+crankcase#v=onepage&q=additives%20for%20crankcase&f=false>

<http://www.carbibles.com/additives.html>

http://en.wikipedia.org/wiki/EP_additive

http://www.findarticles.com/p/articles/mi_qa5322/is_/ai_n21300466

http://www.ford-trucks.com/article/idx/18/141/article/Snake_Oil_Is_That_Additive_Really_A_Negative.html

<http://www.icp.hacettepe.edu.tr/nedir.shtml>

<http://www.icp-oes.com>

<http://www.kimyaturk.net/index.php?topic=6237.0>

http://www.kittiwake.com/CMS/Uploads/tl2c13ughaor2vei5llbnq55_Viscotube_r2.xls

<http://kohlerengines.com>

<http://www.leroy-somer.com/>

<http://www.lubrizol.com/LubeTheory/default.asp>

http://www.proz.com/kudoz/english_to_french/petroleum_eng_sci/317665-api_gravity.html

<http://www.shell.com.tr>

<http://www.skeptdic.com/slick50.html>

<http://www.usoilcheck.com/oilchek/services/used+oil+analysis/tutorial/tbn+tan.asp>

[http://xnet.rrc.mb.ca/leonf/reports/Bourget%20\(SurfaceFinish_Report\)/SurfaceFinish_Report.doc](http://xnet.rrc.mb.ca/leonf/reports/Bourget%20(SurfaceFinish_Report)/SurfaceFinish_Report.doc)

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 15.07.1977

Doğum yeri İstanbul

Lise 1992-1995 Özel Bilge Kağan Lisesi

Lisans 1995-2000 Yıldız Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Makine Mühendisliği BölümüYüksek Lisans 2001-2003 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Müh. Anabilim Dalı, Enerji ProgramıDoktora 2003-2009 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Müh. Anabilim Dalı, Enerji Programı**Çalıştığı kurum(lar)**

2000-2003 Telasis Tekstil A. Ş. (Kalite Güvence Müh.)

2003-2007 Telasis Tekstil A. Ş. (Ar-Ge Müh.)

2007-Devam ediyor Teksis Tekstil A. Ş. (Proje Müdürü)