



Kalsiyum Sülfonat Bazlı Kompleks Grese Katkı Maddeleri İlave Ederek Performans Özelliklerinin İyileştirilmesi

Improving Performance Properties by Adding Additives to Calcium Sulfonate- Based Complex Grease

Ezgi GÜNEŞ GÜRDAL^{1,*} , Nazlı ÇALIŞKAN GÜVEN² 

¹ Lubratech Endüstriyel Yağlar ve Kim. Mad. San. Tic. A.Ş., Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0002-0311-1350

² Lubratech Endüstriyel Yağlar ve Kim. Mad. San. Tic. A.Ş., Kocaeli, Türkiye, **Orcid:** 0000-0001-5751-2638

Araştırma Makalesi

Gönderilme Tarihi : 13/03/2021

Kabul Tarihi : 27/02/2022

Anahtar Kelimeler

Gres
Kalsiyum Sülfonat Kompleks Gres
Penetrasyon
Triboloji

Research Paper

Received Date : 13/03/2021

Accepted Date : 27/02/2022

Keywords

Grease
Calcium Sulphonate Complex Grease
Penetration
Tribology

Özet

Kalsiyum sülfonat bazlı kompleks gresler, üstün organik ve oksidasyon kararlılıkları, kimyasal olarak dayanıklı olmaları, suya, buhara, pasa, korozyona ve ısıya karşı dirençli yapısı ve yüksek damlama noktası özelliklerine sahip olmaları sebebiyle endüstriyel makinelerde yaygın bir şekilde tercih edilmektedir. Türkiye'de başta demir-çelik sektörü olmak üzere, ağır sanayi ve milli üretim hamlesi büyük bir ivme kazanmıştır. Özellikle çelik sektöründe yassı mamule geçiş günden güne artmaktadır. Karadeniz (Karabük, Zonguldak), Doğu Akdeniz (Hatay, Osmaniye), Marmara (Bursa, Kocaeli ve İstanbul), Ege (İzmir), İç Anadolu (Sivas, Kırıkkale) Bölgelerinde kurulan ve kurulması planlanan ark ocaklı tesis ve sürekli döküm makinelerinde kullanımı zorunlu olan kalsiyum sülfonat bazlı kompleks greslerinin, yüksek performanslı ve farklı kullanım amaçlarına uygun çeşitlilikte geliştirilerek, ağır sanayilerin ihtiyacına cevap verebilecek uygun ve ekonomik forma ulaştırılması amaçlanmıştır.

Yapılan bu çalışmada, kalsiyum sülfonat bazlı kompleks greslerin geliştirilebilir özellikleri göz önünde bulundurularak, greslere performans artırıcı katkı maddeleri ilave edilmiştir. Bu sayede greslerin kullanım ömrü, suya dayanıklılığı, pompalanabilirlik değerleri isteğe yönelik olarak ayarlanabilir ve farklı performansta gres elde edilmiştir. Elde edilen optimum oranların kontrolünü sağlamak amacıyla ASTM, TSE Standartlarına uygun olarak Damlama Noktası Analizi, Penetrasyon Testi, Dört Bilya Testi gibi analizler gerçekleştirilmiştir. Penetrasyon analizi sonuçları 275-340 mm/10 aralığında bulunmuş ancak en iyi gres kıvamı 285 mm/10 değerinde elde edilmiştir. Damlama noktası sıcaklığı 300-350 °C arasında tespit edilerek ve demir-çelik sektörü için en iyi sonuç 350 °C olarak kaydedilmiştir. 4 bilyalı aşınma testinde en iyi sonuç 0,55-0,8 mm aralığında 0,8 mm ve bilye kaynak yükü 400-620 N arasında bulunmuştur.

Abstract

Calcium sulfonate-based complex greases are widely preferred in industrial machinery due to their superior organic and oxidation stability, chemical resistance, resistance to water, steam, rust, corrosion and heat, and high dropping point properties. Heavy industry and national production moves, especially in the iron-steel sector, gained great momentum in Turkey. Especially in the steel industry, the transition to flat products is increasing day by day. Mandatory use in arc furnace facilities and continuous casting machines established and planned to be established in the Black Sea (Karabük, Zonguldak), Eastern Mediterranean (Hatay, Osmaniye), Marmara (Bursa, Kocaeli and Istanbul), Aegean (Izmir), Central Anatolia (Sivas, Kırıkkale) regions, it is aimed to develop the calcium sulfonate-based complex greases, which are one of the most important products in the world, in a variety suitable for high performance and different usage purposes, and to deliver them in a suitable and economical form that can meet the needs of heavy industries.

In this study, performance-enhancing additives were added to the greases, taking into account the developable properties of calcium sulfonate-based complex greases. In this way, the service life, water-resistance and pumpability values of the greases can be adjusted optionally and greases with different performances have been obtained. To control the optimum ratios obtained, analyzes such as Drop Point Analysis, Penetration Test, Four-Ball Test were carried out by ASTM and TSE Standards. Penetration analysis results were found to be in the range of 275-340 mm/10 but the best grease consistency was given at the value of 285 mm/10. Dropping point temperature was between 300-350 °C and the best result for the iron and steel industry was recorded as 350 °C. In the 4 ball wear test, the best result was determined as 0.8 mm in the range of 0.55-0.8 mm and ball welding load was between 400-620 N.

1. Giriş

Gres, madeni yağlara göre belirgin bir akmazlığa sahip, yağlama özelliği gösteren bir sıvıya, kalınlaştırıcı kimyasal

maddelerin eklenmesi ile elde edilen yarı akışkan/katı kıvamlı bir maddedir. Greslerin yapısı sünger şeklindedir. İçindeki boşluklar baz yağı ile doldurularak, içerisine yüksek basınç dayanımı, aşınma önleyici, oksidasyon

* Sorumlu Yazar (Corresponding Author): ezgi.gurdal@lubratech.com.tr



önleyici vb. isteğe bağlı katkı maddeleri ilave edilir. Reaksiyon sırasında yağ serbest kalarak gres oluşur [1].

Üretilen enerjinin üçte birinin sürtünme sonunda harcandığı ispatlanmış bir gerçektir. Ayrıca sürtünmeden kaynaklı aşınmaların birçoğunun maliyet açısından ciddi kayıplara yol açtığı, sektör araştırmaları sonucu tespit edilmiştir. Örneğin büyük bir çelik tesisinde aşınmalardan kaynaklı yıllık bakım çalışmaları, tesis kuruluş maliyetine ek olarak %10-15 kadarlık bir ek maliyet getirmektedir. Bunun anlamı 6-7 yılda bir yeni tesis kurabilecek kadar ek masraftır [2].

Hız ve zorlanmalar gibi artan agresif koşullar sebebiyle makine sistemlerinin güvenilirlik ve ömür koşullarının daha çok artış göstermesi, aşınmanın minimuma indirilmesini ve kontrol altında tutulmasını gerektirmektedir. Demir çelik sektörü başta olmak üzere katı otomasyon uygulayan fabrikalarda ve ileri teknolojinin uygulandığı sistemlerde triboloji bilimi ve bunlarla ilgili olarak yağlama, en önemli boyutlandırma kriter ve parametrelerinin içine girmektedir [3].

Kalsiyum sülfonat bazlı kompleks gresler, demir-çelik, kağıt, cam, seramik ve otomotiv gibi ağır sanayi proseslerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Etkin bir triboloji uygulaması için kullanılabilir olan bu gresler yüksek yük taşıma kabiliyeti, mekanik etkilere, suya, katı partiküllere, pas oluşumuna ve korozyona karşı dayanıklılık ve farklı çalışma şartlarında performans kaybına uğramama gibi özelliklere sahip olmalıdır. Greslerin, makro moleküler yapıları sebebiyle yüksek akma sıcaklığı, yüksek oksidasyon direnci ve korozyona karşı koruyucu etkilerinin olduğu bilinmektedir. Greslerde kalınlaştırıcı eleman olarak kullanılan sabunlar; lityum, kalsiyum, baryum, sodyum vb. metal iyonları organik asitli bileşiklerdir. İster sabun bileşiği ister sabunsuz bileşikler (poliüretan, silikat vb.) kullanılsın kalınlaştırıcı eleman, gresin viskozite, film oluşturma, aşınma direnci, basınç dayanımı gibi önemli özellikleri açısından belirleyicidir. Kalsiyum sülfonat kompleks greslerin geliştirilmesini hedef alan çalışmalarda, bu tür greslerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin de daha avantajlı olduğu anlaşılmıştır [1,4,5]. Kalsiyum sülfonat kompleks gresler uzun süreli yüksek performans sergileyebildikleri için, alternatiflerine kıyasla daha düşük miktarlarda kullanılmaları yeterli olmaktadır. Öte yandan, biyolojik bozunabilir olmaları ve gıdalarla uyumlu davranış sergilemeleri, çevre ve insan boyutu açısından da önemli bir avantaj teşkil etmektedir. Gresler, yüksek damlama noktası, mükemmel su direnci ve mekanik kararlılık, uzun ömürlü yağlama süresi, kullanıldığı cihazın bakım ve onarım maliyetlerinde azalma, merkezi yağlama sistemlerine uyumluluğu, yüksek sıcaklık ve yüksek basınçta verimini kaybetmeden yüksek performans göstermesi ve ihtiyaca yönelik spesifik özelliklere göre

üretilirlikleri başta olmak üzere birçok özellikleri nedeniyle sanayi sektöründe yaygın olarak tercih edilmektedirler. Ayrıca mükemmel korozyon koruması özelliği, düşük aşınma ve yüksek ekstra yük dayanımının tümü grese özgüdür [2].

Gresler, birçok yönden Uluslararası Gres Endüstrisi tarafından belirlenen sertlik ve tutarlılık kıvamlarına göre sınıflandırılabilirler. Gresler aynı zamanda Ulusal Yağlama Gres Enstitüsü (NLGL) tarafından belirlenen standartlarının yanı sıra düşük ve yüksek viskozite değerlerine göre de sınıflandırılırlar. Gres meydana getiren bileşenler Şekil 1’de verilmiştir [6].

Gresler koyulaştırıcılar, yağlar ve katkı maddeleri olmak üzere 3 bileşenden oluşur. Kıvam arttırıcılar gresi jelleştirmenin bir yoludur ve gres bileşiminin %3 ile %20’sini oluşturmaktadırlar. Gresin çalışma sırasında, yağlama işlevini yerine getiren, mineral ve sentetik olabilen, bileşiminin %70 ile %95’lik kısmını oluşturan temel yağlar bulunmaktadır. Bunun yanı sıra gres bileşiminin %10’luk kısmına denk gelen ve istenilen performansta çalışmasını sağlayan, yağlama performansını geliştirebilen veya değiştirebilen katkıları bulunmaktadır [7]. Bir ürünü gres haline getirmenin birçok yolu vardır. Bunlar basit sabunlar, kompleks sabunlar ve sabun içermeyenler olarak üçe ayrılır [8].

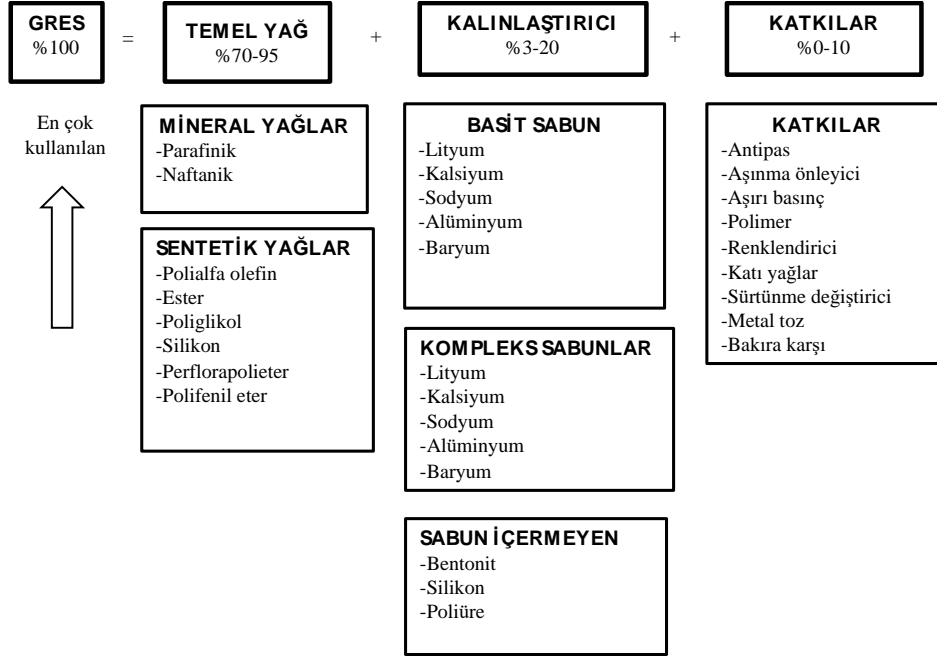
Gresler esas olarak baz yağlarından oluşur. Mineral ve sentetik olarak ikiye ayrılan baz yağlarından genel olarak sentetik baz yağı tercih edilmektedir. Doğal ve sentetik esterler, silikonlar, Per flora polieter kullanılır. Bazı özel uygulamalarda alkilenmiş naftalin, gres içeriğine eklenebilir. Katkı maddeleri gres geliştirilmesinde son bileşendir ve aynı türden yağlama yağlarında bulunabilir. Gres katkı maddeleri olarak sadece renk verme özelliği olan pigmentler, antioksidanlar, anti korozyon olarak kullanılan ajan maddeler, yüksek basınç dayanımı ve aşınma önleyici maddeler, polimerler ve suya dayanıklı katkıları kullanılmaktadır [9].

Basit sabunlar, standartlara dayalı organik malzemeler ile reaksiyona girdiğinde, metal tuzlarını oluştururlar. Genellikle 210 °C’nin altındaki sıcaklıklarda çalışabilirler. Lityum, kalsiyum, alüminyum basit sabunda kullanılan tipik metal koyulaştırıcılarıdır. Kompleks sabunlar, basit sabunlar ile benzerlik gösterebilen bir yapıya sahiptir. Standart kompleks sabun türlerinde lityum kompleksi, alüminyum kompleksi, kalsiyum kompleksi ve kalsiyum sülfonat kompleksi 210 °C’nin üzerinde yüksek performansla çalışabilirler [9].

Kalsiyum sülfonat gresleri uzun araştırmalar sonucu ortaya çıkan bir grestir. Newton’un viskozite kanunlarına göre yapmış olduğu araştırmalar sonucunda, newtonian olmayan, kalınlaşan kalsiyum sülfonat gresi bulunmuştur. Kalsiyum sülfonat bazlı kompleks gresler genellikle yüksek damlama noktasına, mekanik stabiliteye ve

mükemmel su direncine sahiptir. Ayrıca yüksek basınç dayanımı, düşük aşınma, mükemmel korozyon koruma özellikleri kalsiyum sülfonat kompleks grese özgüdür. Bu özellikleri sebebiyle sanayide yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Basit kalsiyum sülfonat gres yarı saydam bir görünüme sahipken (Şekil 2.a) kompleks hale

getirilmiş kalsiyum sülfonat gres opak bir görünüme sahiptir (Şekil 2.b) [9]. Bunun sebebi kompleks versiyonlarda daha az koyulaştırıcı kullanılmasını sağlayan maddelerin ilavesidir. Bu maddeler sayesinde koyulaştırıcı içeriği %15-35'e kadar düşürülebilir ve bu durum gresin renginin daha açık olmasına sebep olur [2].



Şekil 1. Gresi Meydana Getiren Bileşenler [6]



Şekil 2. a) Basit kalsiyum sülfonat gres, b) Kompleks kalsiyum sülfonat gres [9]

Endüstriyel standart, ham greslerin karakteristik özelliklerini ve performanslarını, karışım greslerin ise aralarındaki uyumu değerlendirir. Testin prensibi, kontrollü ve eşit şartlarda greslerin belirli oranlarda karıştırılması sonrasında oda sıcaklığında belirli bir süre bekletilerek greslerin yapısal kararlılıklarında bir değişim olup olmadığını değerlendirmektir.

Tablo 1'de kalsiyum sülfonat greslerin birbirleri ile uyumluluğu gösterilmektedir. "*" sembolü greslerin karışamaz olduğunu (uyumsuz), "+-" sembolü greslerin kısmen karışabileceğini (kısmen uyumlu), "+" sembolü ise gres karışabilirliğini (uyumlu) göstermektedir. Farklı özellikteki iki gres birbirine karıştırıldığı zaman performansında bir düşme meydana geliyorsa bu durumda gres uyumsuzluğu söz konusudur. Bu gibi durumlarda

Tablo 1'den faydalanılabilir. Greslerin yüksek performans vermesi için uyumlu bir şekilde karışabilecekleri gres bazı ve koyulaştırıcıların seçilmesi gerekmektedir. Bazı gres bazları yapıları gereği birbirleriyle uyum sağlamazlar. Bununla birlikte uyumluluğu etkileyen diğer önemli parametreler yağ asitleri ve/veya katkı paketleridir [10]. Gres arasındaki uyumluluk, konsantrasyon, sıcaklık ve dış kirlilik derecesi gibi bir dizi çeşitli faktöre bağlıdır. Fakat bu uygulama kritik önem taşıdığından, uyumluluğun test edilmesi daha doğru sonuçlar vermektedir [9].

1.1. Gres Üretimi

Kalsiyum sülfonat bazlı kompleks greslerin organik ve oksidasyon kararlılığı, kimyasal olarak dayanıklılığı, suya, buhara, pasa, korozyona ve ısıya karşı direnci, yüksek basınç dayanımı, yüksek damlama noktasına ulaşması ve bu noktada yapısını kaybetmeden verim sağlamaya devam etmesi ayrıca ağır sanayide gelecekte kullanımının daha fazla gerçekleşebilecek olması sebebiyle, gres üretimi için hammadde seçimine önem verilmektedir. Gresler, baz yağı ve kalsiyum hidroksitin reaksiyonu sonucu oluşan sabunlaşmanın, karıştırıcı ve ısıtma işlemi ile birlikte katkıların da eklenmesiyle ortaya çıkan ürünün homojenize edilmesinden sonra hava alma işlemi sonucunda elde

edilir. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan metal sabunu ve su nötrdür. Bu sebeple kimyasal reaksiyona nötralizasyon reaksiyonu da denilmektedir [11].

Tablo 1. Kalsiyum sülfonat gres karışabilirliği [10]

	Metal sabunlu yağlama gresi				Kompleks sabunlu yağlama gresi					Sabunsuz yağlama gresi		
	Al	Ca	Li	Na	Al C	Ba C	Ca C	Li C	Na C	Bentonit	Poliüretan	PTFE
Al		*	+	*	+	+ -	+	+	+ -	-	-	+
Ca	*		+	+	+	+	+	*	+	+	+	+
Li	+	+		-	+	+	+	+	-	-	-	+
Na	*	+	-		+	+	*	*	+	-	+	+
Al C	+	+	+	+		+	+ -	+	+ -	-	-	+
Ba C		+	+	+	+		+ -	+ -	+	+	-	+
Ca C	+	+	+	*	+ -	+ -		+	+	+ -	+	+
Li C	+	*	+	*	+	+ -	+		+ -	+	+ -	+
Na C		+	-	+	+ -	+	+	+ -		-	+	+
Bentonit		+	-	-	-	+	+ -	+	-		+	+
Poliüretan		+	-	+	-	-	+	+ -	+	+		+
PTFE	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	

“+” karışabilir, “50:50 karışabilir, “+ -” kısmen karışabilir, “*” karışamaz.

Homojenizasyon adımı gres üretiminde oldukça önemli bir aşamadır. Gresin homojenleştirilmesi içerisinde bulunan katı partiküllerin parçalanması sonucunda oluşan küçük partiküller sıvı içinde homojen olarak dağıtılmaktadır. Bu parçalama işlemi aynı zamanda topraklanmayı en aza düşürerek, büyük tanecikleri ortadan kaldırıp pürüzsüz bir ürün elde edilmesini sağlamaktadır. Belirli tipteki greslerin homojenizasyonu sonuç gresi sertleştirerek daha düşük penetrasyon değeri vermektedir. Homojenizasyon işlemi, gres dokusunu iyileştirerek gresin görünümünü parlaklaştırabilir [9].

Greslerin yapısal özellikleri ve performanslarını belirlemek amacıyla en sık yapılan analizler penetrasyon analizi, damlama noktası analizi, dört bilya testi ve suya dayanıklılık testidir.

Penetrasyon analizi, greslerin sertliğini dolayısıyla kıvamını belirlemeye yardımcı olmaktadır. Üretilen ürünün kıvamı özellikle kullanılacak sektöre göre merkezi yağlama sistemlerinde pompalanma açısından ve aynı zamanda sistemde kullanıldıkça ürünün mekanik stabilite değerlerini de verebilen, gresin kıvamlılığını belirleyen analizdir. Penetrasyon değerine göre NGLI tarafından belirlenmiş numaralara göre gres kıvamlılığı Tablo 2’de verilmiştir.

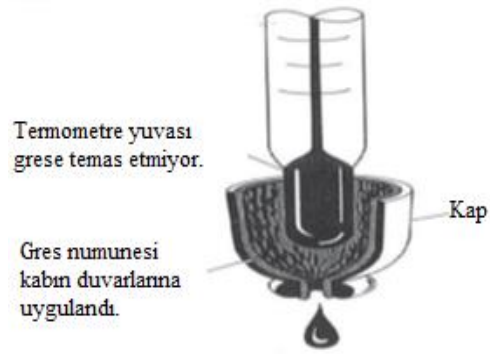
Damlama noktası analizi, gresin maksimum çalışma sıcaklığını belirlemeye yardımcı olan önemli parametrelerden biridir. Damlama noktası, gresin yapısal özelliklerini koruduğu üst çalışma sınırını belirler, fakat gresin kullanılabilceği maksimum seviyeyi belirlemez.

Damlama noktasına yaklaşıldığında veya damlama noktası geçildiğinde gresler çok belirgin olarak davranış farklılıkları gösterirler. Damlama noktası kısa süreli aşırsa gresin sızdırmazlık özelliğine bağlı olarak ani ve sert akmalar olabilir (Şekil 3). Mackwood [9] yapmış olduğu çalışmada damlama noktasının gres üzerindeki öneminden bahsetmiştir. Çalışmada hammaddelere yapılan analizler sonucunda bir performans göstergesi olmasından ziyade damlama noktası analizinin uygun kalınlaştırıcı oluşumunu teyit etmeye yönelik bir kalite kontrol parametresi ve gresin çalışma sıcaklığını belirlemeye yardımcı bir parametre olduğu görülmektedir.

Dört Bilya testi, gresin kaynaklanmaya başladığı yükü belirlemek için yapılmaktadır. Ağır sanayi ve yüksek basınç altında çalışılan gresler için Dört Bilya Testi oldukça önemli bir testtir. Bu test sayesinde ağır sanayide yüksek hızlı çalışan makinelerin yükü tolere edebilmesi, kullanılan yağ ile doğrudan ilişkili ve bakım maliyetlerini minimuma düşürmede önemli bir faktör olan ekstra yük dayanımı incelenip değerlendirilmesini sağlamaktadır [12]. Yüksek basınçlarda kullanılacak olan gresin cm²de kaç Newton yüke dayandığı ve filmin yapısının bozulmaması ölçüsüne dayanan dört bilye kaynaklanma yükü hakkında birçok standart ve çalışma bulunmaktadır [13–16]. Test esaslı, yüksek basınç altında kullanılan rulmanların bilyeleri üzerinde oluşan mikro pitting denilen küçük çiziklerin ölçüsünü ve boyutlarını belirleyen dört bilye aşınma çapı testine dayanmaktadır [17–19].



(a)



(b)

Şekil 3. a) Damlama noktası cihazı ve analizi, b) Damlama noktası analizi [9]

Tablo 2. NGLI tarafından belirlenmiş numaralara göre gres kıvamlılığı [9]

NLGL	ASTM İŞLENMİŞ PENETRASYON mm/ 10, 25 °C	KIVAM
000	446-475	Sıvı
00	400-430	Hemen Hemen Sıvı
0	355-385	Yarı Sıvı
1	310-340	Çok Yumuşak
2	265-295	Yumuşak
3	220-250	Yarı Katı
4	175-205	Katı
5	130-160	Çok katı
6	85-115	Sert



Suya dayanıklılık testi uzun süre su muamelesine maruz kalan greslerin sistemlerde nasıl tepki vereceğinin ölçülmesi açısından önemli olan performans testidir. Su, yatakların, saklama kaplarının veya diğer gres tutma cihazlarının eksik sızdırmazlığı nedeniyle yağlama gresine karıştığı için makinenin çalışmasını engelleyen en yaygın kirlenmelerden biridir. Su kirliliği genellikle gresin reolojik ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde değiştirir ve yoğunlaştırılmış korozyon, oksidasyon, sızıntı ve yağ akışı kısıtlaması yoluyla ekipmanın daha hızlı arızalanmasına yol açmaktadır [20–22].

Çalışmanın amacı, baz yağa katkı maddeleri ilave ederek oluşturulan kalsiyum sülfonat bazlı kompleks gresin performans özelliklerini arttırmaktır. Bu kapsamda sentezlenen yeni gres üzerinde penetrasyon analizi, viskozite analizi, damlama noktası analizi, 4 bilya aşınma testi ve 4 bilya kaynaklanma yükü testleri uygulanmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar ve Analizler

Baz Yağları: Tüpraş'tan temin edilen ham yağın rafine edilmesiyle elde edilen bir baz yağ olan Bright Stock baz yağı referans yağ olarak kullanılmıştır. Sentetik olan bright stock baz yağların molekülleri, petrol esaslı yağlarda bulunan doğal moleküllerden farklı olarak düzenlenmiş moleküllerdir.

Katkı Maddeleri: Ana baz yağı olarak kullanılan Bright Stock baz yağına performans katkıları eklenmiştir. Baz yağı olarak kullanılan Bright Stock referans alınarak içeriğine farklı performans katkıları eklenerek denemeler yapılmıştır. Hidrostearik asit (12 HSA), fosforik asit, izopropil alkol (IPA), kalsiyum karbonat, borik asit ve molibden disülfid katkı maddeleri olarak kullanılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda elde edilen sonuçlara göre Bright Stock içerisine eklenen ve sanayi tarafından en çok talep edilen performans katkı oranları üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Optimum şartları elde ettiğimiz kalsiyum

sülfonat bazlı kompleks gres için bu maddelerin çözeltideki ağırlıkça yüzdesel oranları sırasıyla yaklaşık olarak 0,029, 0,016, 0,015, 0,009, 0,004, 0,002'dir (Tablo 3).

Tablo 3. Kalsiyum sülfonat kompleks gres hazırlamada kullanılan maddelerin yüzdesel oranları

Kullanılan maddeler	%
Baz yağ	92,5
12 hidro stearik asit (12 HSA)	2,9
Fosforik asit	1,6
İzopropil alkol (IPA)	1,5
Kalsiyum karbonat	0,9
Borik asit	0,4
Molibden disülfid	0,2

Laboratuvar Gres ve Yağ Reaktörü: Greslerin sentezlenmesi için gres ve yağ reaktörü kullanılmıştır. Isıtma sistemi bulunan bu reaktörler, üretilen gres yağlarının yapısı ve ürün tekniği açısından farklı bir prosestir. Reaktör 50 L hacim kapasitelidir. Gücü 0,75-115 kW arasında değişmektedir. Paslanmaz çelikten özel olarak üretilmiştir.

Laboratuvar Tipi Homojenizatör: Greslerin homojenizatörden geçirilerek özellikleri her noktada aynı olan homojen gresler elde edilmesi için kullanılmıştır. Kullanılan homojenizatör, 2,2 kW güce sahiptir. İki pistonlu olarak üretilmiştir. 482 mm uzunlukta, 545 mm genişlikte ve 485 mm derinliktedir. Ağırlığı 110 kg'dır. 500-1500 Bar basınç aralığında çalışmakta olup 20-50 L arasında hacim kapasitesindedir. Homojenizatörler proses kararlılığını artırarak hassas ve kalite ürün üretimine katkıda bulunmaktadır.

Penetrometre ve Piriç Koni: Penetrasyon analizi için SYD-2801C tipi Shanghai Changji Geological marka penetrometre kullanılmıştır. 25 °C ± 0.1 °C sabit sıcaklık banyosuna yerleştirilen numune, 150 gram standart koni yükü ile dikey harekette belirgin bir sürtünme olmaksızın 5 saniye içinde gres veya gres derinliğine batırılarak ölçüm yapılmaktadır. Bu şekilde gresin yumuşaklık derecesi belirlenmektedir.

Damlama Noktası Analiz Cihazı: Greslerin maksimum çalışma sıcaklığının belirlenebilmesi için PT-HK-2019 High Temperature Dropping Point Apparatus marka Damlama Noktası Cihazı Kullanılmıştır.

Suya Dayanıklılık Analizi: Greslerin suya dayanıklılığı belirlemek için, Water Washout for Lubricating Grease IP 215 cihazı kullanılmıştır.

2.2. Metot

2.2.1. Penetrasyon Analizi

NLGI derecesi olarak da bilinen bu analiz ASTM D217 Standartlarına göre yapılmıştır [23]. ASTM standartları tarafından belirlenen penetrasyon tayininde katkı maddelerinin eklenme sırası, blok penetrasyon prosedürü, işlenmiş penetrasyonlar, yağlama greslerinin kontrolü vb. uygulamalara göre yapılmıştır. Gres kıvamının ölçüsünü tespit etmek üzere yapılan Gres worker-Penetrasyon Analizi, işlenmiş penetrasyon değeri standart bir gres çalıştırıcısında 60 çift darbeden sonra ölçülmüştür ve sıcaklık 25±0,1 °C'de sabit tutulmuştur. Analizde SYD-2801C tipi penetrasyon cihazı kullanılmıştır (Şekil 4).



Şekil 4. Penetrasyon analiz cihazı (SYD-2801C tipi Shanghai Changji Geological)

2.2.2. Damlama Noktası Analizi

Damlama noktası analizi prosedürleri ASTM D2265 standartlarına göre belirlenen ölçüm değerlerine göre test edilmiştir. Ürünümüze yaptığımız testler sonucunda damlama noktası 315 °C ile kalsiyum sülfonat bazlı kompleks gresin yüksek damlama noktasına sahip olduğu gözlemlenmiştir.

2.2.3. Dört Bilya Testi

ASTM D 4172 standardıyla yapılan Dört Bilya Testi üretilen ara ürünlerin ilk kontrolleri sırasında kullanılmıştır. Ürün oluşturulurken rakip ürünlerle farkını üretim esnasında görerek, yüksek basınç ve aşınma önleme performanslarını ölçmek için kullanılmıştır. Gün içerisinde 6 – 10 saat aralığında yapılan bu test sonucuna göre ürüne ek performans kullanım ihtiyacı belirlenmektedir.

2.2.4. Suya Dayanıklılık Testi

ASTM D 1264 standartlarına uygun olarak yapılan suya dayanıklılık testi, uzun süre su muamelesine maruz kalan greslerin sistemlerde nasıl tepki vereceğinin ölçülmesi açısından önemli olan performans testidir. Su, gres içinde çözülüp doyma noktasına ulaştığında su emülsifiye edilir ve görünüm değişir. Suya maruz kalmayan ve farklı oranlarda suya maruz kalan gresin görüntüsündeki değişim Şekil 5'te verilmiştir [20]. Emülsifiye hale gelmiş serbest su, gresin kullanıldığı yataklarda film oluşumunu azaltır ve aşındırıcı bir hasar oluşturur. Bu yüzden gresin yapısının suya dayanıklılığı, kullanıldığı ekipmanın ömrünü etkileyen önemli bir faktördür. Suya dayanıklılık testinin yanı sıra suyla yıkama direnci, su emme, suda çözünürlük, su emilimi, su korozyon direnci de uygulanmaktadır [24]. Çeşitli hizmet türleri için yağlama gresleri, yukarıda açıklanan çeşitli su geçirmezlik özelliklerinden herhangi birine ihtiyaç duymayabilir. Suya dayanıklılığın gerekli olduğu belirli durumlar dışında bu parametreler kalite ölçütleri değildirler.



Şekil 5. %0 (sol), %1 (orta sol), %10 (orta sağ) ve %50 (sağda) su ile kirlenmiş kalsiyum sülfonat gresi

3. Bulgular

Hammadde seçimlerinde, ek performans katkı maddelerine ihtiyaç duymadan yüksek pas ve korozyon direnci, yüksek yük dayanımı özelliklerini sağlayıcı, kuru yağlayıcılık özelliği ile üretilecek olan gresin kullanım ömrünü uzatacak ve iki yağlama periyodu göre daha yüksek olduğu, dolayısıyla ekstra bir yoğunlaştırıcı maddeye ihtiyaç duyulmadığı gözlemlenmiştir. Baz yağlar, nihai üründe aranan viskoziteye bağlı sınıflandırılırlar ve viskozite değerlerine göre ticari işleme tabi tutulurlar. Yağ sanayisinde en çok işlem gören baz yağı Bright Stock ve baz yağa ağırlıkça farklı yüzdelerde ilave edilen farklı katık maddeli yeni gres için yapılan viskozite ölçümü sonuçları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Bright Stock ve yeni üretilen grese ait viskozite ölçüm sonuçları.

	Birim	Standart Değerler	Sonuç Değerler		
			Referans Bright Stock gres	Yeni üretilen kalsiyum sülfonat bazlı kompleks gres	
Kinematik Viskozite (40 °C) (cSt)	mm ² /s	Raporlanır	450	573,65	TS 1451 EN ISO 31014 ASTM D445
Kinematik Viskozite (100 °C) (cSt)	mm ² /s	32-36	30	34,08	TS 1451 EN ISO 31014 ASTM D445
Viskozite İndeksi	mm ² /s (cSt)	Min.90	95	95,12	TS ISO 2909 ASTM D2270

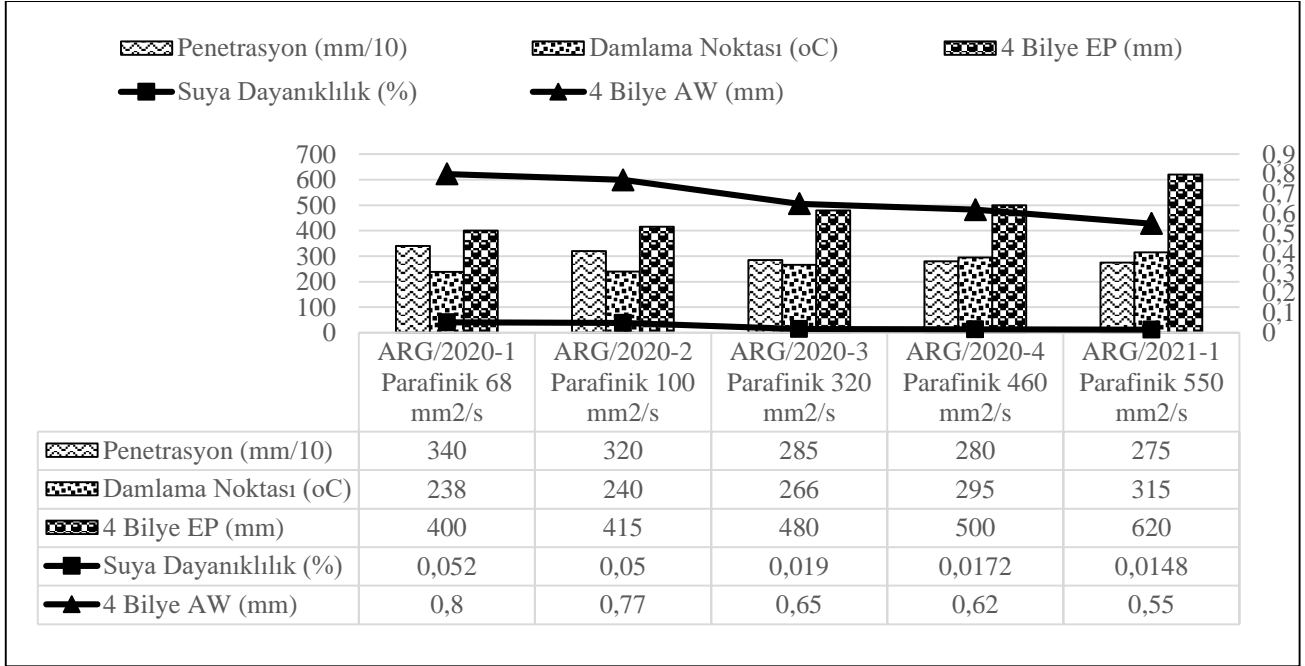
Çalışmada ana baz yağına eklenen katıklar ve kıvam artırıcılar sonucunda oluşan kalsiyum sülfonat bazlı kompleks grese sıcaklık sabit tutularak farklı viskozite değerlerinde Penetrasyon Analizi, Damlama Noktası Analizi, Dört Bilya Testi, Suya Dayanıklılık (water washout) Analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Şekil 6'da verilmiştir. Penetrasyon analizinde sıcaklık sabit tutularak, farklı viskozite oranlarına sahip baz yağlarına deneme parametreleri yapılmıştır. Yapılan denemeler sonucunda baz yağlarının kinematik viskozitesi arttıkça, penetrasyonda bir azalma gözlenmiştir [25,26]. Örneğin, kinematik viskozitesi 550 mm²/sn olan baz yağı, en düşük penetrasyon değerine sahipken, kinematik viskozitesi 68 mm²/sn olan baz yağı ise en yüksek penetrasyon sonucunu vermiştir (Şekil 6). Elde edilen yüksek penetrasyon değerinin çalışmamızda NGLI tarafından belirlenen değerlere göre kıvam olarak 275-340 mm/10 aralığında

olduğu ve yumuşak, çok yumuşak ve yarı sıvı kıvamı verdiği tespit edilmiştir (Tablo 2). Dolayısıyla Rulman ve düz yatakların yağlanmasında kullanımı uygundur. Penetrasyon, işlenmiş ve işlenmemiş olarak ölçülebilir. Baz yağlarına kinematik viskozitesi 40 °C'de sabit tutularak yapılan damlama noktası analizinde yapılan deneme parametrelerinde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında, kinematik viskozite arttıkça damlama noktası sıcaklığının arttığı sonucuna varılmıştır [27,28]. Elde edilen sonuç değerlendirildiğinde ürünün performansını kaybetmeden çalışabileceği maksimum sıcaklık damlama noktası testleri kullanılarak 315 °C olarak belirlenmiştir (Şekil 6). Kinematik viskozite arttıkça su ile sürüklenmeye karşı gösterilen direnç de artmaktadır [20].

4. Sonuçlar

Yapılan analizler sonucunda optimum şartları sağlayan malzeme bileşenleri tespit edilmiştir. Ardından bu oranlarda elde edilen kalsiyum sülfonat bazlı kompleks gresin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. Viskozitenin azalması ile penetrasyonda bir artış meydana gelmiştir. Penetrasyondaki bu artış, gresin sertliğinde de artış demektir ve bu durumda sızdırmazlık artmaktadır. Damlama noktası sıcaklığı viskozite arttıkça bir artma eğilimi göstermiştir. Dolayısıyla gresin katı halden sıvı hale geçtiği sıcaklık değeri yükselmiştir ve bu durum yüksek viskozitelerde daha yüksek sıcaklıklarda çalışma imkanı vermektedir. Gresin kaynaklanmaya başladığı yük de viskozite ile birlikte artış göstermiştir. Suya dayanıklılık penetrasyonun azalmasıyla ve damlama noktası sıcaklığının artmasıyla azalmıştır ve bu beklenen bir durumdur. Bununla birlikte aşınma önleyici miktarda ise

bir azalma söz konusu olmuştur. Elde edilen bulgulara göre, kalsiyum sülfonat bazlı kompleks gres için damlama noktası sıcaklığının belirli bir seviyeye kadar arttığı ve elde edilen en yüksek sıcaklıkta bile performansını kaybetmeden verimliliğine devam ettiği, sektör içerisindeki muadil greslere göre daha yüksek ve geniş çalışma sıcaklığına sahip olduğu gözlenmiştir. Kalsiyum sülfonat kompleks grese yapılan penetrasyon analizi sonucuna göre elde edilen gresin kıvamlılığının belirlenen referans değer aralığında olduğu ve bu aralıkta her NLGL derecesinde üretimin yapılabileceğini gözlenmiştir. Ayrıca yapılan bu analizler sonucunda kalsiyum sülfonat bazlı kompleks greslerin, diğer greslere göre daha zorlu şartlarda performans kaybı olmadan, verimliliğini kaybetmeden, hedeflenen değerleri verdiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu analizler endüstride kalsiyum sülfonat bazlı kompleks greslerinin seçimini desteklemektedir.



Şekil 6. Sabit sıcaklık (40 °C) ve farklı viskozite oranlarında kalsiyum sülfonat bazlı kompleks grese uygulanan analiz sonuçları.

Teşekkür

Çalışmalarımız esnasında yol gösterici desteğinden dolayı Sayın Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN hocamıza teşekkürlerimizi sunarız.

Çıkar Çatışması Beyanı:

Yazarlar, bu makalede bildirilen çalışmayı etkilemiş gibi görünebilecek, bilinen rakip mali çıkarları veya kişisel ilişkileri olmadığını beyan ederler.

Etik Standartlar Beyanı:

Bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemler etik kurul izni ve yasal-özel izin gerektirmemektedir.

Kaynaklar

- [1] Bosman, R., Lugt, P.M., 2018. The Microstructure of Calcium Sulfonate Complex Lubricating Grease and Its Change in the Presence of Water. Tribology Transactions 61(5), 842–9.

- [2] Lubratech., 2019. Kalsiyum sulfonat bazlı nanotanecek içeren ağır sanayi kompleks greşler. Kocaeli.
- [3] Triboscience and Tribotechnology: Superior Friction and Wear Control in Engines and Transmissions | Project | Fact Sheet | IC-COST | CORDIS | European Commission. <https://cordis.europa.eu/project/id/532/de>. [Erişim tarihi 16 Şubat 2022].
- [4] Kobylyanskii, E. v., Kravchuk, G.G., Makedonskii, O.A., Ishchuk, Y.L., 2002. Structure of Ultrabasic Sulfonate Greases. Chemistry and Technology of Fuels and Oils 2002 38:2 38(2), 110–4.
- [5] Lorimor, J.J., Americas, A., Kansas, L., Kay, J.S., n.d. “The STRATCO ® Contactor™ reactor and its use in the production of calcium sulfonate based greases.”
- [6] Elalan, N.T., Tüken, T., 2014. Metilendifenildiizosiyanat-primer amin reaksiyonları ile sabunsuz greş eldesi. Ç. U. Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi 31(3).
- [7] Fan, X., Li, W., Li, H., Zhu, M., Xia, Y., Wang, J., 2018. Probing the effect of thickener on tribological properties of lubricating greases. Tribology International 118, 128–39.
- [8] Choosing the Right Grease Thickening System. <https://www.nyelubricants.com/choosing-the-right-grease-thickening-system>. [Erişim tarihi 16 Şubat 2022].
- [9] Mackwood, W., 2016. Meet The Presenter Classifying Greases.
- [10] NSK Avrupa., 2021. Greş Uyumsuzluğu. https://www.nskeurope.com.tr/content/dam/nskcmsr/downloads/literature_bearing/P_TI-0002_TR.pdf. [Erişim tarihi 3 Mart 2021].
- [11] Dresel, W., 2014. Lubricating Greases. Encyclopedia of Lubricants and Lubrication, 1076–96.
- [12] Rounds, F., 1993. Effects of hydroperoxides on wear as measured in four-ball wear tests. Tribology Transactions 36(2), 297–303.
- [13] ASTM, I., 2002. Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Grease (Four-Ball Method).
- [14] Klueber., 2021. Lubricating Testing - Focussing on mechanico-dynamical tests. <http://www.klueber.co.kr/index/images/pdf/Lubricant-testing.pdf>. [Erişim tarihi 27 Ocak 2021].
- [15] ASTM, D., 2019. 19b Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease. <https://www.astm.org/Standards/D217.htm>. [Erişim tarihi 27 Ocak 2021].
- [16] Al-Mosawi, Z.H.A., 2009. Influence of Some Additives on Properties of Greases.
- [17] Soltanahmadi, S., 2017. Tribochemical investigation of micropitting in rolling-element bearing applications: the influence of lubricant additives and water contamination, Doktora Tezi, Leeds Üniversitesi.
- [18] Brizmer, V., Pasaribu, H.R., Morales-Espejel, G.E., 2013. Micropitting Performance of Oil Additives in Lubricated Rolling Contacts. Tribology Transactions 56(5), 739–48.
- [19] Soltanahmadi, S., Morina, A., Van Eijk, M.C.P., Nedelcu, I., Neville, A., 2017. Tribochemical study of micropitting in tribocorrosive lubricated contacts: The influence of water and relative humidity. Tribology International 107, 184–98.
- [20] Gurt, A., Khonsari, M., 2020. An Overview of Grease Water Resistance. Lubricants 8(9), 86.
- [21] Fitch, J., 2008. How Water Causes Bearing Failure. Machinery Lubrication Magazine.
- [22] Duncanson, M., 2005. Detecting and Controlling Water in Oil. Machinery Lubrication Magazine.
- [23] 2021. Grease Penetration Tests. <https://www.machinerylubrication.com/Read/30271/test-grease-consistency>. [Erişim tarihi 27 Ocak 2021].
- [24] Water Resistance. <https://www.nlgi.org/grease-glossary/water-resistance/>. [Erişim tarihi 6 Aralık 2021].
- [25] Wang, Z., Xia, Y., Liu, Z., 2015. The rheological and tribological properties of calcium sulfonate complex greases. Friction 3(1), 28–35.
- [26] Saal, R.N.J., Labout, J.W.A., 1936. The relation between absolute viscosity and penetration of asphaltic bitumens. Journal of Applied Physics 7(11), 408–12.
- [27] Suetsugu, Y., Sekiguchi, H., Nakanishi, Y., Fujinami, Y., Ohno, T., 2013. Basic study of grease rheology and correlation with grease properties. Tribology Online 8(1), 83–9.
- [28] Kamel, B.M., Mohamed, A., El Sherbiny, M., Abed, K.A., 2016. Rheology and thermal conductivity of calcium grease containing multi-walled carbon nanotube. Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures 24(4), 260–5.