



PhD Review Paper / Doktora Çalışması Derleme Makalesi
ENGINE OIL ADDITIVES, THEIR PROPERTIES AND INTERACTIONS

Serden MÜJDECİ*, Hakan KALELİ

Yıldız Teknik Üniversitesi, Makine Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Yıldız-İSTANBUL

Received/Geliş: 09.12.2009 Accepted/Kabul: 03.06.2010

ABSTRACT

In this study, additives which are used in engine oils, their properties and interactions between each other are reviewed in the literature. In addition to additive properties, their chemical types and ratios are also presented. Nowadays, there are a number of research studies going on about additives and their effects on friction and wear are being examined in detail. The results, of which obtained from the publications about additives that are used in different combinations and ratios are summarized.

Keywords: Oil additives, additive interactions.

MOTOR YAĞI KATKI MADDELERİ, ÖZELLİKLERİ VE ETKİLEŞİMLERİ

ÖZET

Bu çalışmada, motor yağlarında kullanılan katkı maddeleri, bu katkı maddelerinin özellikleri ve birbirleri ile olan etkileşimleri literatür kaynaklarından yararlanılarak derlenmiştir. Katkı maddeleri görevlerinin yanı sıra kullanılan kimyasal tipleri ve oranları da sunulmuştur. Günümüzde katkı maddeleri ile ilgili birçok araştırma yapılmakta, bunların sürtünme ve aşınma üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmektedir. Farklı katkı maddelerinin değişik kombinasyonlarda ve oranlarda kullanılması suretiyle literatürde elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Yağ katkı maddeleri, katkı etkileşimleri.

1. GİRİŞ

İçten Yanmalı Motorlar insanlığa hizmetini sürdürmekte olup teknolojinin ilerlemesine paralel olarak uzun ömür, yüksek güç ve düşük yakıt sarfiyatı gibi temel unsurlar bilimsel çalışmalara ışık tutmaktadır. Günümüzde bu çalışmalardan en etkin olanı sürtünme ve aşınmaların en aza indirilmesi için uygun motor yağlaması, motor yağları ve katkı maddelerini kullanarak bilhassa yakıt tüketiminin azaltılması yönündedir.

Genel olarak, yağlara istenen bazı özellikleri kazandırmak, mevcut özelliklerini geliştirmek, istenmeyen bazı özelliklerini yok etmek veya minimuma indirmek amacıyla ilave edilen maddelere katık (yağ katkı maddeleri) denir. Ham petrolün temizlenmesi ve işlenmesinden elde yağlar motorun çalışma şartlarına uygun yağlama özelliklerini karşılayamaz. Bu amaçla yağlara kimyasal maddelerin ilavesiyle yağlar geliştirilmekte ve özel çalışma şartları için gereken

*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: serden@ymail.com, tel: (533) 487 64 64

özellikler yağa kazandırılmaktadır. Yağ katkı maddelerinin bir kısmı yağların kimyasal yapısı, bir kısmı da fiziksel yapısı üzerinde etkili olurlar.

2. MOTOR YAĞI KATKI MADDELERİ VE GÖREVLERİ

Aşınma ve sürtünmeyi azaltmak için motor karter yağlarında değişik türde katkı maddeleri bulunmaktadır. 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 indeksi (VI) artırıcı, köpük önleyici, akma noktası düşürücü, temizleyici ve dağıtıcı, antioksidan, yüksek basınç (EP), pas önleyici, yatak korozyon inhibitörleri, gibi çok çeşitli katkı maddeleri günümüzde motor yağlarına ilave edilmektedir. Yağ katkı maddeleri olarak kullanılan kimyasallar ve bu kimyasalların konsantrasyonları Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

2.1. Viskozite İndeks Geliştiriciler

Viskozite indeksi geliştiriciler, uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Bu tip katkıların fonksiyonları; herhangi bir yağın düşük sıcaklıklardaki viskozitesini çok daha yüksek sıcaklıklarda da muhafaza etmektir. Düşük sıcaklıklarda yağın viskozitesinde minimum, yüksek sıcaklıklarda maksimum bir artış sağlamaktadır [1]. Yağın sıcaklığa karşı olan hassasiyetini düşürmek için, yüksek molekül ağırlıklı polimerler, viskozite indeksi geliştiriciler (iyileştiriciler) olarak bilinen polimerler yağa eklenir (Viskozite indeksi veya VI, viskozitenin sıcaklığa duyarlılığının ampirik ifadesidir, değeri arttıkça duyarlılık azalır) [2]. Başka bir ifade ile viskozitenin sıcaklık ile değişimini azaltır. Viskozite indeksi geliştiriciler, polimerize edilmiş olefinler veya izoolefinler, bütül polimerler, selüloz esterleri, hidrojenli kauçuk gibi bileşiklerden meydana gelmektedir [3].

2.2. Aşınma Önleyiciler

Özellikle rodaj, harekete başlama ve durma, karışık ve sınır yağlama boyunca kayan yüzeyler arasındaki bazı temaslar çalışma çevriminde kritik noktalarda önlenemez. Sınırlı aşınma korumasını, metal yüzeylerde oksit filmleri ve yağın içindeki sülfür bileşenleri sağlar. Günümüzde aşınma önleyici katkıları kullanılarak modern motorlarda aşınma kabul edilebilir seviyelerde tutulmaktadır [2]. Aşınma önleyici katkı maddeleri, daha çok karışık yağlama bölgesinde etkili olmaktadır. Sürtünen yüzeylerde sınırlı metalik temaslarda bu katkı maddeleri yüzeye adsorblanmaktadır. Metal ile reaksiyona girerek bir yüzey bileşiği oluşturmakta ve bu yeni tabaka aşınmaları önleyebilmektedir [1]. En etkili AW katkı maddesi Çinko (ZDDP), fosfor ve sülfür bileşikleridir [3].

2.3. 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’den fazla düşüş elde edilebilir. Geniş kapsamlı testlerde yakıt ekonomisi içinde yaklaşık %4’lük bir fayda demektir [2]. Bu katkı maddeleri, genellikle fiziksel adsorbsyonla yağ filmi mukavemetini artırıp, 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 yüklenme hallerinde etkili olmaktadır. Sınır yağlama şartları altında, katkı

maddesinin konsantrasyonunun artmasıyla sürtünme katsayısı azalmakta ve yüksek konsantrasyon oranlarında ise minimum bir sürtünme katsayısına yaklaşılmaktadır [1]. Sürtünmeyi iyileştiren ve azaltan katkı maddeleri; oksijen, nitrojen, molibden, sülfür, bakır ve diğer birçok bileşik içermektedirler [3].

2.4. 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 [1, 2, 3, 4, 5].

2.5. 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 [1]. 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 [2]. 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 [3].

2.6. Antioksidanlar

Parafenik ve naftenik hidrokarbon içeren madeni yağların oksitlenmesi ile asidik yapılı ve madeni yağda çözünen tipte oksidasyon ürünleri, aromatik hidrokarbonların oksitlenmesinde ise madeni yağda çözünmeyen çamur ve reçine oluşmaktadır. Yağlar kullanıldıkları yerde sık sık havayla temas etmektedirler. Bu durumda da bir seri kompleks, oksidasyon reaksiyonuna girmektedir. Yağın oksitlenmesi sonucu viskozitesi artmakta, asidik artıklar ve karbonlu maddeler oluşmaktadır. Bu birikintiler bir yalıtkanlık meydana getirdiklerinden motor sıcaklığı artmaktadır. Sonuçta ise piston segmanları gibi motor parçalarının görevlerini tam olarak yerine getirmeyip çeşitli arızalara yol açmaktadır [1]. Fenol ve amin bileşenlerinin bir çeşidi anti oksidanlara örnek olarak verilebilir ve anti oksidan derecesi deterjan, alkil salikatların belirli tipleri ile sağlanabilir [2]. Antioksidan bileşikler olarak; sülfür, fosfor ve nitrojen gibi bileşikler içeren organik aminler,

sülfidler, hidroksi sülfidler, fenoller gibi maddelerle birlikte çinko, kalay veya baryum gibi bileşikler de kullanılmaktadır [3].

2.7. Deterjanlar ve Dispersanlar

Deterjan ve dispersan katkı maddeleri yağ içinde çeşitli sebeplerle meydana gelen yanma sonucunda oluşan karbon ve oksidasyon ürünleri, çamur, reçine, lak ve bazı katı parçacıkları dağıtmak veya süspansiyon haline getirmek için kullanılmaktadır. Böylece gerek yağlama devresinin tıkanmasına ve gerekse piston, segman, subap gibi elemanların yüzeyleri üzerinde çamur veya reçine tabakalarının teşkiline mani olmaktadır [1]. Meydana gelen oksidasyon ürünleri, çamur, reçine gibi maddeler yağ kanallarının tıkanmasına, isten dolayı motorlarda jel oluşumunu, yağ pompası girişi ve külbütör muhafazasında ciddi hasarlar meydana getirir [2]. Sülfonik asitlerin baryum ve kalsiyum tuzları, sentetik sülfonik asitler, çeşitli fenolik türevlerin tuzları, baryum, kükürt ve fosfor ihtiva eden polimerler deterjan katkı maddesi olarak % 2-10 oranlarında motor yağlarında geniş ölçüde kullanılmaktadır [3]. Deterjan katkı maddeleri tortu oluşumunu tam olarak önleyememektedir. Bu nedenle metal içermeyen külsüz katıklar geliştirilmiştir. Bunlar dispersan katkı maddeleridir. Bu katkı maddeleri de polimer esaslı olup, ilave edildikleri madeni yağ içinde düşük sıcaklıkta çalışma şartlarında tortu teşekkülünü önlemekte veya geciktirmektedir. Dispersanların başlıca fonksiyonları çözünürlüğü artırmak, fazla maddeleri askıda tutarak tortu oluşumunu önlemektir. Organik dağıtıcıların asidik maddeleri nötrleştirme özellikleri yoktur [1]. Mono-süksinimit bi-süksinimit ve süksinat esterleri gibi kimyasallar dispersan olarak kullanılmaktadır [2, 3].

2.8. Akma Noktası Düşürücüler

Akma noktası, yağın belirli koşullar altında soğutulduğunda akabildiği en düşük sıcaklıktır. Akma noktası yağdaki vaks miktarının bir göstergesidir. Yağların temel maddesi olan hidrokarbonlar düşük sıcaklıklarda katılaşmaktadır. Akma noktası düşürücü katkı maddeleri yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir ve vaks kristallerini modifiye ederek kristal büyümesini engellemiş olurlar. Başka bir deyişle, düşük sıcaklıklarda yağ akışını önleyen vaks kristal yapısının oluşumunu önlemektedir. Yağın tipine bağlı olarak, donma noktası yaklaşık olarak 11°C ila 17°C düşürülebilir. Günümüzde yağların akma noktası -40°C'ye kadar düşürülmüştür. Polimetakrilatlar ve polifümeratlar akma noktası düşürücü katkılarda kullanılan kimyasallardan bazılarıdır [1, 2, 3, 4].

2.9. Köpük Önleyiciler

Yağlama uygulamaları köpük oluşumuna sebep olan çeşitli sallanmalara maruz kalırlar. Köpüklenmeye; sisteme kaçak olarak sızan hava neden olmaktadır. Hava yağ içinde solüsyon halinde bulunuyorsa sakıncalı değildir. Fakat solüsyon basınç altında ise ve basınç aniden düşürülürse hava bu solüsyondan ayrılarak köpük meydana getirmektedir. Fazla miktardaki köpük, etkin olmayan bir yağlama ile sonuçlanır. Ayrıca, köpürme pompalara zarar vermekte, köpüğün emilmesinden dolayı basınç düşmekte ve güç kaybına neden olmaktadır. Köpük önleyici katkı maddeleri yağın köpürmemesi ve havadan kolayca ayrılması için kullanılmaktadırlar. Bu tip katkılar, köpük oluşumunu hava kabarcıklarının yağdan kolay ayrılmaları için yüzey tansiyonunu düşürmek suretiyle görev yaparlar. Polisisiloksan, polimetilsiloksan köpük önleyici kimyasallardan bazılarıdır [1, 2, 3, 4].

Çizelge 2.1. Yağ katkı maddeleri [2, 3, 4, 5]

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 bileşikleri	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	

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 alkillenmiş 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 alkillenmiş naftalen -Polimetakrilatlar -Çapraz bağlanmış vaks alkillenmiş 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	

3. YAĞ KATKI MADDELERİ İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bakır oksit, zirkonyum dioksit, çinko oksit nano partiküllerinin yağlarda aşınma önleyici katkı olarak kullanıldığı çalışmada farklı nano partiküllerin aşınma önleyici davranışları polialfaolefin (PAO 6) süspansiyonunda incelenmiştir. Tüm nano partikül süspansiyonları baz yağa kıyasla sürtünme ve aşınmada düşüş sergilemişlerdir. 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. Yağlayıcı tasarlanırken hem sürtünme hem de aşınma davranışları göz önünde bulundurulmalıdır, çünkü her iki parametre katkı içeriğine bağlı olarak değişik eğilimler gösterebilirler. Katkılar katı olduğunda partikül büyüklükleri ve sertlikleri dikkate alınmalıdır [6].

Akışkan olarak dört hidrokarbon akışkanının (iki sentetik ve iki petrol bazlı) ve üç bitki yağının (normal soya yağı, yüksek oleik soya yağı, epoksitlenmiş soya yağı) kullanıldığı çalışmada yağların sınır şartlar altında sürtünme ve aşınma üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Daha sonra bitkisel üç yağda 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. A organosülfür fosfor aşınma önleyici katkı, B fosfordiyotat ve C ise amin fosfattır. Hidrokarbon test sonuçlarına bakıldığında moleküler boyutun artması ile ve sürtünme katsayısının ve aşınmanın düştüğü görülmüştür. Etkin zincir uzunluğu arttıkça sürtünme ve aşınma azalmaktadır. 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 [7].

Başka bir makalede, günümüzde yaygın olarak yağlarda kullanılan yağ katkı maddeleri ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Bazı katkı maddeleri 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 [1].

Borik asit ile ilgili yapılan çalışmada, oda sıcaklığında sabit yüklü radyal kaymalı yataklarda meydana gelen sürtünme katsayısına hacimce % 2 konsantrasyon oranında borik asit (H₃BO₃) ilaveli yağ karışımının etkisinin araştırılması amaçlanmıştır. Baz yağda borik asit (H₃BO₃) 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 [8].

Aşırı basınç ve aşınma önleyici katkıları ile ilgili bir çalışmada, sınır yağlama rejimi içinde yağlayıcının performansı ve yağlayıcı katkıları için kayma yüzeyleri üzerindeki nanometre mertebesinde yüzey tutunmaları ve kimyasal değişimleri incelenmiştir. Sülfür, fosfor (ZnDTP), sülfür-fosfor ve klor içeren aşırı basınç ve aşınma önleyici (EP-AW) katkıların özelliklerine değinilmiştir. Sonuç olarak yüzey biliminin, nanometre seviyesinde yağlanan yüzeylerde meydana gelen moleküler mekanizmayı anlamamıza önemli katkı sağladığı belirtilmiştir. Ayrıca yüzey adsorpsiyonunun (yüze tutunma) çok önemli olduğu eğer geometrik temas ve tribolojik test durumları, yüzeyin kimyasal hali olabildiğince detaylanırsa, yüzey kimya araştırmalarının sonuçları makrotribolojik olayların anlaşılmasına yardımcı olacağı belirtilmiştir [9].

ZDDP bozulma ürünlerinin aşınma önleyici film oluştururken kimyasal ve mekanik tepkilerinin incelendiği çalışmanın sonucunda Al-Si alaşımlarının yağlanması ile ilgili tribolojide yeni bir kavram sağlanmıştır. Demir içermeyen hiperötektik Al-Si alaşımının ZDDP kullanılarak

yağlanan yüzeyinin kimyasal ve mekanik haritası çıkarılmıştır. 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. 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 [10].

Aşınma önleyici ve aşırı basınç (AW/EP) özellikleri olan Molibden dialkilditiokarbamat (MoDTC) ve Molibden dialkilditiyofosfata (MoDTP) ZDDP'nin eklenmesi dört-bilye (four ball) sürtünme testinde değerlendirilmiştir. Ayrıca sürtünme katsayısı da özel bir teçhizatla belirlenmiştir. MoDTP'in metal yüzey ile yüksek reaktivliğinden 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 [11].

Aşırı basınç (EP), aşınma önleyici (AW) ve metal pasifleyici olmak üzere üç katkının sentetik polyol ester ve mineral yağdan oluşan farklı baz yağlar içerisindeki etkileşimlerinin incelendiği çalışmanın amacı, aşınma ve sürtünme katsayısı ile ilgili karışık ve sınır yağlamada katkılar arasındaki sinerji veya antagonizm hakkındaki bilginin araştırılmasıdır. 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 etkileşen 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. 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 etkiden meydana geldiği gösterilmiştir [12].

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 [10]. 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 tutumalarını engelledikleri saptanmıştır. Nötral sülfonatların koruyucu filmi çözdükleri ve antagonist etki gösterdikleri görülmüştür [13].

Çizelge 3.1. Ana katkı etkileşimleri [10]

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 tribofilim karakteristikleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Test edilen sıcaklıklar sonucunda değişik tribolojik özellikteki ZDDP ve MoDTC moleküllerinin parçalanma ürünleri gösterilmiştir. Yüzey analizleri MoDTC'nin düşük sıcaklıkta (30°C) bile parçalandığını, yüksek sıcaklıkta (100°C ve 150°C) yapılan testler ile aynı parçalanma ürünlerin oluştuğunu göstermiştir. Fakat tribofilimleri 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'nin 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 [14].

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'nin sürtünme azaltma mekanizması tribo kimyasal reaksiyon esnasında MoS₂'nin oluşumundandır. Sonuç olarak, MoDTC'nin çok düşük konsantrasyonlarında, MoS₂ katmanları, yüzey pürüzlerini kapatamayarak sürtünmenin önlenmesini gerçekleştiremezler [15].

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 [16].

4. SONUÇLAR

Motor yağlarında kullanılan katkı maddeleri, bu katkı maddelerinin özellikleri ve birbirleri ile olan etkileşimleri literatür kaynaklarından yararlanılarak gözden geçirilmiştir. Katkı maddeleri görevlerinin yanı sıra kullanılan kimyasal tipleri ve oranları da birçok kaynaktan yararlanılarak sunulmuştur. Farklı katkı maddelerinin değişik kombinasyonlarda ve oranlarda kullanılması suretiyle literatürde elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

Yapılan literatür araştırmaları sonucunda özellikle aşınma önleyici (AW) ve aşırı basınç (EP) katkı maddelerinin baz yağa optimum oranlarda ilavesi ile sürtünme ve aşınmayı önemli ölçüde azalttığı görülmüştür.

Nano partiküllü karışımlar, baz yağa kıyasla sürtünme ve aşınmada azalma sergilemektedir. Fakat partiküllerin optimum karışım oranlarının olduğu göz önüne alınmalıdır.

Hidrokarbon bazlı yağlar ile sınır yağlama koşulları altında yapılan çalışmalarda moleküler boyutun artması ile sürtünme katsayısının ve aşınmanın düştüğü görülmüştür. Etkin zincir uzunluğu arttıkça sürtünme ve aşınma azalmaktadır.

Baz yağa borik asit (H_3BO_3) ilave edildiğinde sürtünme ve aşınmada azalma olduğu tespit edilmiştir.

Aşınma önleyici katkı ZDDP ile yapılan çalışmalarda ZDDP'nin yalnız kullanılan baz yağa göre aşınmayı dikkate değer bir şekilde azalttığını gösterilmiştir. ZDDP tarafından oluşturulan koruyucu (Polifosfat) film kalınlığı 40 ila 225 nm arasında bulunmuştur.

ZDDP ve MoDTC ile yapılan çalışmada ZDDP'nin MoDTC üzerindeki sinerjik hareketi, MoDTC'ın ZDDP varlığında çok iyi ayrışım göstermesine dayanmaktadır. Çinkonun, MoDTC'ta var olan ve elektron veren nitrojen ile etkileşimi olarak açıklanmaktadır (tribo reaktivitesini artırmaya yardımcı olduğu düşünülmektedir). ZDDP varlığında MoDTC'ın genel olarak MoS_2 ve FeS gibi metal sülfidler oluşturduğunu gösterilmiştir.

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.

Katkıların birbirleri ile olan etkileşimleri genelde tamamlayıcıyken ters etkide yapabildikleri yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. Antioksidan-antioksidan etkileşimlerine bakıldığında en çok sinerjik etki farklı türdeki antioksidanların kombinasyonu ile olur (örneğin radikal önleyiciler ve peroksit parçalayıcılar). Genel olarak aşırı basınç ve aşınma önleyici katkı kombinasyonları sinerjik etki gösterirler. 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. Karter yağı deterjanları ZDDP'lerin aşınma önleyici özelliklerine kuvvetli bir biçimde antagonisttir. Yüksek baz sayılı sülfonatlar ZDDP parçalanma oranını yükseltebilmektedir.

ZDDP içeren yağda MoDTC konsantrasyonunun 50 ppm den 250 ppm Mo seviyesine yükseltilmesi MoS_2 oluşumunun artması sonucu sürtünmenin azalmasına sebep olmuştur. Sadece ZDDP içeren yağ ile yapılan çalışmada sıcaklığın yükselmesi fosfat cam tribofilminin oluşmasını artırmıştır. MoDTC içeren yağa ZDDP eklendiğinde sürtünme performansında iyileşme ile sonuçlanmıştır. Bu da ZDDP tribofilmi ve MoDTC tarafından oluşturulan Mo oksitler arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.

Yağdaki ZDDP konsantrasyonu azaltığında, 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'nin sürtünme azaltma mekanizması tribo kimyasal reaksiyon esnasında MoS₂'nin oluşumundandır. MoDTC'nin çok düşük konsantrasyonlarında, MoS₂ katmanları, yüzey pürüzlerini kapatamayarak sürtünmenin önlenmesini gerçekleştiremezler.

ZDDP ve ZDTC ile yapılan 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.

KISALTMALAR

AW: Aşınma önleyici
 EP: Aşırı basınç
 VI: Viskozite indeksi
 ZDDP: Çinko dialkilditiyofosfat
 ZDTC: Çinko dialkilditiokarbamat
 MoDTC: Molibden dialkilditiokarbamat
 MoDTP: Molibden dialkilditiyofosfat
 OCP: Olefin kopolimer
 HC: Hidrokarbon

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Durak, E., Kurbanoğlu C., Bıyıklıoğlu, A., Karaosmanoğlu, F., (2005), "Lubricating Oil Additives and Their Functions", Süleyman Demirel Üniversitesi; Karadeniz Teknik Üniversitesi; İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [2] Taylor, C. M., (1993), "Engine Tribology", Tribology Series, 26, 287-301, Elsevier.
- [3] 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.
- [4] Lubrizol (2008) [Internet]. Available from:<http://www.lubrizol.com/LubeTheory/default.asp> [accessed June 15, 2008].
- [5] Wikipedia (2009) [Internet]. Available from:http://en.wikipedia.org/wiki/EP_additive [accessed January 5, 2009].
- [6] 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.
- [7] Waleska Castro, David E. Weller, Kraipat Cheenkachorn, Joseph M. Perez, (2005), "The Effect of Chemical Structure of Basefluids on Antiwear Effectiveness of Additives", Elsevier, Tribology International, 38, 321-326.
- [8] 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.
- [9] McFadden, C., Soto, C., Spencer, N. D., (1998), "Adsorption and Surface Chemistry in Tribology", Tribology International Vol. 30, No. 12, pp. 881-888, Elsevier.
- [10] 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.

- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Spikes, H. A., (1988), "Additive-Additive and Additive-Surface Interactions in Lubrications", 6th International Colloquium, Industrial Lubricants-Properties, Applications, Disposal, 1998.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.