

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALSİYUM SABUNLU GRES ÜRETİMİNE ETKİ EDEN
PROSES PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

ZEYNEP ESENOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KALSIYUM SABUNLU GRES ÜRETİMİNE
ETKİ EDEN PROSES
PARAMETRELERİNİN İNCELENMESİ

ZEYNEP ESENOĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

GEBZE
2021

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**INVESTIGATION OF THE PROCESS
PARAMETERS EFFECTING ON CALCIUM
SOAP GREASE PRODUCTION**

ZEYNEP ESENOĞLU
A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

GEBZE
2021



YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/06/2021 tarih ve 2021/24 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 08/06/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Zeynep ESENOĞLU 'nun tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : PROF. DR. MAHMUT RAHİM BAYRAMOĞLU

ÜYE : Dr. Öğr. Üyesi Çiğdem TAŞDELEN-YÜCEDAĞ

ÜYE : Dr. Öğretim Üyesi Zeynep Cigeroğlu

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

Bu tez çalışmasında, otomotiv, metal, denizcilik, kimya gibi birçok endüstriyel alanda bilyalı rulmanlı yatakların, hidrolik türbinlerin gres yağlanmasında, merkezi yağlama sistemlerinde ve genel endüstriyel uygulamalarda kullanılan ‘sabunlaşma reaksiyonu yöntemi’ ile üretimi yapılan kalsiyum sabunlu greslerin fiziksel özellikleri, reaksiyon sıcaklığı, Ca(OH)_2 miktarı, baz yağ viskozitesi & baz yağ tipi numerik/kategorik tip değişkenler kullanılarak çok amaçlı (yanıtlı) deneysel optimizasyon çerçevesinde istatistiksel D-optimal deney tasarımı ile incelenmiştir.

Deneysel çalışma verileri kullanılarak 2. dereceden regresyon denklemleri elde edilmiş ve birden fazla istatistiksel analiz metotları ile test edilmiştir. Elde edilen regresyon denklemleri kullanılarak, kalsiyum sabunlu gresin çalışma sıcaklığına etki eden özelliği olan damlama noktası derecesini belirleyen önemli fiziksel özelliği değişik yaklaşımlarla optimize edilmiş ve % 95 güven aralığında anlamlı sonuçlar elde edilmiş, optimizasyon çalışması sonucunda elde edilen veriler laboratuvar çalışmasında bulunan damlama noktası değerine %99 oranında yakınlık sağlanmıştır.

Fiziksel özellikler kalsiyum sabunun yapısındaki; kireç miktarı ve baz yağ tipi etkileşimi tarafından etkilenmektedir. Görünüş ve fiziksel sabun yapısı bakımından optimum değerlerin sağlanabilmesi için baz yağ viskozitesinin yüksek ve kireç oranının ise ortalama değerlerde olması hem gresin damlama noktası yönünden hem de düşük penetrasyon yönünden olumlu etki yarattığı saptanmıştır. Ayrıca 90 °C sıcaklıkta yapılan sabunlaşma reaksiyonunun optimum değerinde olduğu da saptanan verilerden biridir. Aromatik baz yağ ile edilen ürünün rengi mineral baz yağ ile üretilen grese göre daha koyudur. Bu da istenmeyen bir özelliktir.

Anahtar Kelimeler: Kalsiyum Sabunlu Gres, Greslerde Damlama Noktası Değişken Parametreleri, D-Optimal Tasarım.

SUMMARY

In this thesis study, the physical properties of calcium soap greases used in various industrial fields such as automotive, metal, marine, chemistry, grease lubrication of ball bearings, hydraulic turbines, central lubrication systems and prepared by 'saponification reaction method' were investigated in the context of multi-objective experimental optimization using D-optimal experimental design by considering various numerical/categoric variables such type of the reaction temperature, Ca(OH)_2 amount, base oil viscosity & type.

Quadratic regression equations were obtained by using experimental study data and tested with more than one statistical analysis method. Some important physical properties of calcium soap grease which determine the degree of dropping point affecting the high working temperature were optimized by means of these equations and significant results was achieved in the 95% confidence interval and as a result of the optimization study, 99% proximity to the dropping point value in the pilot laboratory study was achieved.

All physical properties are influenced by the amount of Ca(OH)_2 and base oil type interaction in the calcium soap structure. In order to achieve optimum values in terms of appearance and physical soap structure, it was determined that the high viscosity of base oil and average amount Ca(OH)_2 had a positive effect both in terms of dropping point of grease and low penetration. That has been determined the saponification reaction at 90 °C is at the optimum value. The color of the product made with aromatic base oil is darker than produced with mineral base oil. This is an undesirable feature.

Keywords: Calcium Soap Grease, Dropping Point Variable Parameters in Greases, D-Optimal Design.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimimde ve akademik hayatımda desteğini ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyip bilgisi ile bu çalışmanın oluşmasının yolunu açan danışmanım Prof. Dr. Mahmut Rahim BAYRAMOĞLU' na, çalışmalarımı yürütme imkanı veren Koçak Petrol Ürünleri San. ve Tic. Ltd. Şti.' ye, bütün çalışmam boyunca yanımda olan müdürüm Ceyhan Çağlar ÇAPANOĞLU' na ve tüm bu çalışmaları yaparken bana destek olan eşim Volkan ESENOĞLU' na, beni yetiştirip bugünlere getiren anneme, babama ve minik oğlum Ali Çınar ESENOĞLU' na en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	1
2. GRESLERİN & KALSİYUM SABUNLU GRESLERİN ELDESİ	2
2.1. Greslerin Tarihsel Gelişimi	2
2.2. Greslerin Yapısı	3
2.2.1. Gres Üretiminde Kullanılan Baz Yağ Tipleri ve Özellikleri	3
2.2.1.1. Mineral Baz Yağların Özellikleri	4
2.2.1.2. Aromatik Baz Yağların Özellikleri	4
2.2.2. Greslere İlave Edilen Kalınlaştırıcı Türleri	4
2.2.3. Greslere Eklenebilen Performans Katkı Türleri	4
2.3. Greslerin Kategorilere Ayrılması	5
2.3.1. Sabun Bazlı Gresler	5
2.3.2. Sabun Bazlı Olmayan Gresler	6
2.4. Greslerin Kullanım Alanları, Avantajları ve Özellikleri	6
2.4.1. Greslerin Kullanım Alanları ve Sıvı Yağlayıcılardan Farkları	6
2.4.2. Greslerin Diğer Yağlayıcılara Göre Kullanım Üstünlükleri	6
2.4.3. Greslerin Özellikleri	7
2.5. Gres Kalınlaştırıcıları (Kıvamlaştırıcılar)	9
2.5.1. Sabun bazlı ve Sabunsuz Yapıda Gres Üretimi ve Sabunlaşma Reaksiyonu	11
2.5.1.1. Sabunlu ve Sabunsuz Greslerin Hammadde Bulunabilirliği ve Maliyet Karşılaştırması	12

2.5.1.2. Sabunlu ve Sabunsuz Greslerin Toksisite Bakımından Karşılaştırması	12
2.5.1.3. Sabunlu ve Sabunsuz Greslerin Çevresel Etkileri Bakımından Karşılaştırması	12
3. DENEYSEL KISIM	13
3.1. Kullanılan Metod	13
3.1.1. Deneysel Tasarımın Aşamaları	13
3.1.2. Deney Tasarımı Seçimi	16
3.1.3. Deneylerin Yapılması	17
3.1.3.1. Mineral Baz Yağ Esaslı Kalsiyum Sabunlu Gres Üretimi	17
3.1.3.2. Aromatik Baz Yağ Esaslı Kalsiyum Sabunlu Gres Üretimi	19
3.1.4. Verilerin Analizi	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR	24
4.1. Damlama Noktası Deney Sonuçları	24
4.2. Penetrasyon Deney Sonuçları	27
4.3. Damlama Noktası Optimizasyon Çalışması Sonuçları	30
5. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	33
6. SONUÇ	35
KAYNAKLAR	36
ÖZGEÇMİŞ	39

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklamalar</u>
cSt	:	Sentistok (Kinematik viskozite birimi)
A	:	Reaksiyon sıcaklığı, T
A ²	:	Reaksiyon sıcaklığı, T ²
AB	:	Reaksiyon sıcaklığı ile Don yağ asidi oranı etkileşimi
AC	:	Reaksiyon sıcaklığı ile Sönmüş Kireç oranı etkileşimi
AE	:	Reaksiyon sıcaklığı ile baz yağ tipi etkileşimi
ASTM	:	American Society for Testing and Materials / Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
B	:	Don yağ asidi oranı
B ²	:	Don yağ asidi oranı ²
BC	:	Don yağ asidi oranı ile Sönmüş Kireç oranı etkileşimi
BD	:	Don yağ asidi oranı ile baz yağ viskozitesi etkileşimi
BE	:	Don yağ asidi oranı ile baz yağ tipi etkileşimi
C	:	Sönmüş Kireç oranı
C ²	:	Sönmüş Kireç oranı ²
Ca(OH) ₂	:	Sönmüş Kireç
CD	:	Sönmüş Kireç oranı ile baz yağ viskozitesi etkileşimi
D	:	Baz yağ viskozitesi
D ²	:	Baz yağ viskozitesi ²
DE	:	Baz yağ viskozitesi ile baz yağ tipi etkileşimi
D.N.	:	Damlama noktası
E	:	Baz yağ tipi
EP	:	Extreme Pressure (Ekstra Basınç)
NLGI	:	National Lubrication Grease Institute / Ulusal Yağlama Gres Enstitüsü
PE	:	Poli Etilen
PP	:	Poli Propilen
PTFE	:	Poli Tetra Flor Etilen
P.D.	:	Penetrasyon değeri
2FI	:	İkili faktörlerin etkileşimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Zamanla greslerin gelişimi.	3
2.2: Kalsiyum ve lityum sabunlu, sabunlaşma reaksiyonları.	11
3.1: Damlama noktası test cihazı görseli ve testin aşamaları.	14
3.2: Gres işleme makinesi görseli.	15
3.3: Otomatik penetrasyon tayini test cihazının görseli ve testin aşamaları.	16
3.4: Mineral yapılı baz yağ içinde sönmüş kirecin eritilmesi.	18
3.5: 2. Beherde mineral baz yağına don yağı asidi ilave edilip, eritilmesi.	18
3.6: Sönmüş kireç / su / mineral yağ karışımının hazırlanması.	18
3.7: Sönmüş kireç / su / mineral yağ karışımının hazırlanması.	19
3.8: Aromatik yapılı baz yağ içinde sönmüş kirecin karışımının eritilmesi.	19
3.9: 2. Beherdeki aromatik baz yağına don yağı asidi ilave edilip, eritilmesi.	20
3.10: Sönmüş kireç / su / aromatik baz yağ karışımının hazırlanması.	20
3.11: Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimler.	22
4.1: Damlama noktası ikinci modele ait beklenen ve gözlenen değerler grafiği.	24
4.2: Damlama noktası, Don Yağ asidi oranı – Reaksiyon sıcaklığı, T faktörleri arası etkileşim (mineral yağ yapısında).	26
4.3: Damlama noktası, Don Yağ asidi oranı – Reaksiyon sıcaklığı, T faktörleri arası etkileşim (aromatik yağ yapısında).	26
4.4: Penetrasyon üçüncü modele ait beklenen ve gözlenen değerler grafiği.	27
4.5: Penetrasyon, Don yağı asidi oranı – Reaksiyon Sıcaklığı, T faktörleri arası etkileşim (mineral yağ yapısında).	29
4.6: Penetrasyon, Don yağı asidi oranı – Reaksiyon Sıcaklığı, T faktörleri arası etkileşim (aromatik yağ yapısında).	29
4.7: Damlama noktasının maksimize edilip; penetrasyonun dahil edilmediği şartlardaki optimizasyondaki istenirlik değer grafiği.	31
4.8: Damlama noktası; don yağ asidi oranı – reaksiyon sıcaklığı faktörleri arası optimizasyon grafiği.	32

4.9: Damlama noktasının maksimum olduğu durumdaki, a) Reaksiyon 32
sıcaklığı rampa gösterimi, b) Don yağı asidi oranı rampa gösterimi, c)
Sönmüş Kireç oranı rampa gösterimi, d) Baz yağ viskozitesi rampa
gösterimi, e) Baz yağ tipi rampa gösterimi, f) Damlama noktası rampa
gösterimi.

TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Gres üretiminde kullanılan baz yağ tipleri ve özellikleri.	4
2.2: Greslerin işlenmiş penetrasyonu için NLGI sınıflandırma sistemi.	7
2.3: Yağlama greslerinin en önemli test yöntemleri ve yöntemlere ait standartları.	8
2.4: Kalınlaştırıcı türüne göre yağlayıcı gres özellikleri.	10
3.1: Deney tasarımına ait özet bilgiler.	16
3.2: Deney tasarımının kodlama bilgileri.	17
3.3: Kalsiyum sabunlu gres bileşimi.	17
3.4: Design Expert programının önerdiği deney planı ve test sonuçları.	21
3.5: Tasarım özet tablosu.	23
4.1: Damlama noktası testi sonuçlarının regresyon model listesi.	24
4.2: Damlama noktası testinin sonuçlarının p değeri istatistiksel tablosu.	25
4.3: Penetrasyon testi sonuçlarının regresyon model listesi.	27
4.4: Penetrasyon testinin sonuçlarının p değeri istatistiksel tablosu.	28
4.5: Damlama noktasının en fazla olduğu durumdaki optimizasyon kriterleri tablosu.	30
4.6: Damlama noktası değerinin en fazla olduğu durumdaki istenirliği en yüksek olan ilk 10 kombinasyon.	31
5.1: Damlama Noktası değerine %90 - %95 güven aralığında yanıt değeri üzerinde etkili parametreler.	34
5.2: Penetrasyon değerine %90 - %95 güven aralığında yanıt değeri üzerinde etkili parametreler.	34

1. GİRİŞ

1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve Kapsamı

Kalsiyum sabunlu gresler otomotiv, metal, denizcilik, kimya gibi birden fazla endüstriyel alanda bilyalı rulmanlı yatakların, hidrolik türbinlerin gres yağlanmasında, merkezi yağlama sistemlerinde ve genel endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Geniş uygulama alanına sahiptir ve diğer gres tiplerine göre maliyeti en uygun olan gres tipidir.

Çalışma sıcaklığının çok yüksek istenmediği çeşitli uygulama alanlarında çabuk ve etkili yağlama sağlayan, sulu çalışma ortamında erimeyen ekonomik yağlayıcılardır. 70 °C 'yi aşmayan bilyalı rulmanlı yatakların, hidrolik türbinlerin gres yağlanmasında kullanımı tavsiye edilir. Şasi yağlamasında üstün performans sağlar. Titreşimin olduğu şartlarda yağ filmi oluşturarak adeta koruyucu bir tampon görevi görerek yatak ömrünü uzatır. Ayrıca lifli yapısından dolayı satırlara yapışarak sarfiyatı azaltır, hava temasını kestiğinden korozyonu önler. Kalsiyum sabun yapılı gresinin bazı fiziksel özelliklerini istenilen ideal koşulları optimizasyon çalışmalarında, hammadde ve üretim şartları göz önünde bulundurularak deneysel tasarım teknikleri kullanılarak sağlanır.

Deneysel tasarımın başlıca amacı bir prosesin gösterdiği davranışlar hakkında bilgi edinerek, bu prosesin nihai ürün parametrelerini etkileyen başlıca etkenleri belirlemek ve prosesin kalitesini iyileştirebilmesi için hangi etkenlerin hangi seviyede olması gerektiğini belirlemektir. Bu sayede prosesten umulan performans çıktılarının doğru çıkması için optimum etken seviyeleri belirlenmiş ve ilgili prosesin kalitesinin geliştirilmesi de sağlanmış olur.

Sabunlaşma reaksiyonu yöntemi ile üretimi yapılan kalsiyum sabunlu gres için bu çalışmada sonuçları incelemek, mukayese etmek ve optimum şartları sağlayabilmek için deneysel tasarım uygulanmıştır.

2. GRESLERİN & KALSİYUM SABUNLU GRESLERİN ELDESİ

Yağlayıcıların hemen hemen hepsi yüksek devirli dişli sistemleri için uygun sıvılarken, gresler, doğada yarı akışkandan yarı katıya kadar olan fiziksel hallerdedir. Özellikle rulman yağlama ve ağır yük - düşük hız gerektiren uygulamalarda kullanmak için formüle edilmiştir. Gres, istenen kıvamda olabilmek için kıvamlaştırıcı maddelerle kalınlaştırılmış bir yağlama yağı birleşimidir. Amerikan Test ve Malzemeler Derneği tarafından gres, bir kıvamlaştırıcı malzemenin bir sıvı kayganlaştırıcının içinde çözünmesi ile katıdan yarı akışkana bir ürünü olarak tanımlanmıştır. Ekstra yetenekler kazandıran diğer bileşenlerde formülasyona eklenebilir. Yukarıdaki tanım, greslerin tüm özelliklerini kapsamaz; bu yüzden artık ASTM standartları kitabında görülmez. Gresler oldukça kompleks ürünlerdir ve tüm özelliklerini tanımlamak için tek bir tanım yeterli gelmez. Gres için ne katı ne de sıvı diyebiliriz, bazı koşullar altında bir faz geçişine uğrar ve bu faz geçişinde hem katı hem de sıvı olarak davranır. Sinister [1], gresin; gerilme, sıcaklık vb. gibi fiziksel durumunun bir fonksiyonu olan reolojiye dayandığını; “Belirli yük altında ve sıcaklık uygulaması aralığında olan bir yağlayıcı, katı bir gövdenin özelliklerini sergiler, plastik gerilimlere maruz kalır ve yük kritik noktaya ulaşırsa sıvı gibi akmaya başlar ve gerilmenin giderilmesinden sonra katı özelliklere kavuşur.” cümlesiyle tanımlamıştır.

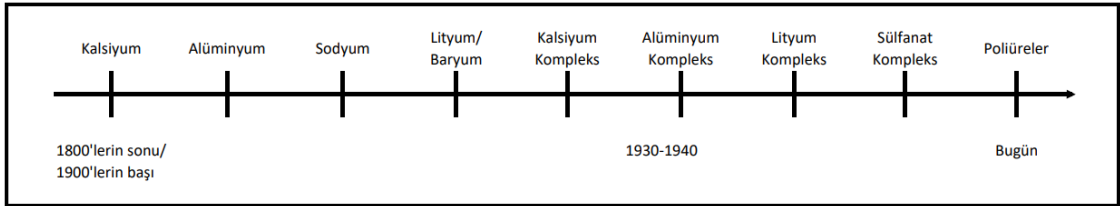
Hamnelid, L [2], kullanım amacına dayanan yağlama gresini, “dinamik bir enerji tasarrufu sağlayan, daraltılabilir, yüzey ayırıcısı” ve son olarak Chang [3], yağlama gresini “Yağlayıcı gres, yağlama yapanların yaptığı şeydir.” olarak tanımlamıştır.

2.1. Greslerin Tarihsel Gelişimi

Gresler, hayvansal kaynaklı yağların ana formundan, bitkisel yağlara ve ardından sudan modern yağlara kadar sürekli bir değişime tanık olmuştur. Arkeolojik kalıntılar, insanoğlunun 4000 yıldan fazla sürede gres yapabildiğini göstermektedir [4]. Tarihsel gelişimi, gresi kalınlaştırmak için kullanılan ilk sabun, hidratlı kalsiyum sabunu idir [5]. Diğer greslere göre düşük damlama noktasına sahip olmasına rağmen,

kalsiyum sabunu gres hemen hemen 50 yıl boyunca gres pazarına hakim oldu. İnsanoğlu, alüminyum ve sodyum sabunlu gresleri 1880 ila 1940'lı zaman aralığında keşfedip, kullandı. Bu üç greste yapısı gereği, düşük damlama noktasına ve yüksek su çözünürlüğü gibi bir veya daha fazla dezavantaja sahip olmuştur.

1940'lı yıllarda Clarence Earle [6] tarafından lityum sabunla kalınlaştırılmış gresin üretilmesi, gres sanayisi için önemli bir dönüm noktası olmuştur. Üstün termal stabilite ve yüksek su toleransı sayesinde lityum sabunlu gres çok amaçlı gres olarak kısa sürede popüler oldu ve küresel gres pazarındaki pastanın büyük bir bölümüne hakim oldu. Kompleks sabunlu gresler, yapısında lityum, kalsiyum gibi sabun içermeyen greslerdir. Florlu gresler gibi bazı özel gresler 1940 yılından sonra geliştirildi, ancak geliştirilen hiçbir gres pazarda lityum kalınlaştırıcılı gresin yerini alamadı. Zamana dayalı bir yağlayıcı gresin gelişim eğilimi, Şekil 2.1' de gösterilmiştir [7].



Şekil 2.1: Zamanla greslerin gelişimi.

2.2. Greslerin Yapısı

Gres, kalınlaştırıcı madde yardımıyla kıvamlaştırılmış bir yağlayıcıdır. Tipik bir yağlama yağı, baz yağ ve çeşitli performans katkıları içerir ve bir yağlama gresi, ekstra bir madde, yani kıvamlaştırıcı ihtiva eder. Greslerin çoğu %75-88 baz yağ, %8-20 kalınlaştırıcı ve %0-8 performans arttırıcı katkı maddelerini içerir.

2.2.1. Gres Üretiminde Kullanılan Baz Yağ Tipleri ve Özellikleri

Gres üretiminde kullanılan baz yağ tipleri ve belirleyici özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir. Bu tez çalışmasında aşağıdaki tabloda yer alan iki tip baz yağ incelenmiştir. Bunlar parafinik yani mineral yağ ile aromatik yağdır.

Tablo 2.1: Gres üretiminde kullanılan baz yağ tipleri ve özellikleri.

Baz Yağ Tipi	Viskozite İndeksi	Akma Noktası	Çözücü Etkisi
Parafinik	100-150	Kötü	Düşük
Naftenik	50-100	İyi	İyi
Aromatik	≈0	Mükemmel	Çok İyi
Sentetik	120-200	Mükemmel	Çok İyi

2.2.1.1. Mineral Baz Yağların Özellikleri

Rafinasyon derecesi son derece yüksek, yüksek viskozite indeksli, çok çeşitli imalatlarda kullanılmak üzere harmanlanmış parafinik yağ karışımlarıdır. Sentetik ve doğal kauçuk yapımında, otomotiv lastiği, conta, otomotiv yedek parçaları, yapıştırıcıların üretiminde kullanılır.

2.2.1.2. Aromatik Baz Yağların Özellikleri

Koyu renkli, aromatik karakterli, düşük anilin noktalı, çözücü özellikleri çok yüksek, bilhassa kauçuk ve plastik sektöründe kullanılan yağlardır. Günümüzde cam macunu, tutkal ve yapıştırıcı, mürekkep imalatlarında, tuğla ve kiremit imalatında hamuru yumuşatıcı ve kalıp ayırıcı, tabaklama işleminde, kendir harman yağı imalatında, karbon elektrot imalatında kullanılmaktadır.

2.2.2. Greslere İlave Edilen Kalınlaştırıcı Türleri

- Sabun (Kalsiyum, sodyum, lityum vb.)
- Sabun dışı (kil, poliüre, wax vb. sabun dışındaki tüm kalınlaştırıcılar)

2.2.3. Greslere Eklenebilen Performans Katkı Türleri

- Oksidasyon inhibitörleri- gresin ömrünü uzatır.

- EP katkıları- aşırı basınca karşı korur.
- Korozyon önleyiciler- metalleri su, sülfür ve koroziif elementlerden korur.
- Aşınmayı önleyiciler- metal metal etkileşimlerini ve aşınmayı önler
- Pas ve korozyon inhibitörleri
- Sürtünmeyi düzenleyen katıklar
- Grese yapışma yeteneği kazandıran katkılar

2.3. Greslerin Kategorilere Ayrılması

Gresler, aşağıdaki sınıflandırmalara göre kategorilere ayrılabilir.

- Greslerin kullanım alanına göre sınıflandırılması: Sürtünmeyi önleme, genel amaçlı, endüstriyel, otomotiv, düşük sıcaklık, biyolojik olarak bozunur gresler.
- Greslerin yapısında eklenen katkı maddelerine göre sınıflandırılması: EP gresleri (aşırı basınca dayanan gresler).
- Greslerin NLGI'ye göre sınıflandırılması: Greslerin NLGI sınıflandırılması (Tablo 2.2'de verilen şekilde normal şartlar altında işlenmiş penetrasyon değerleri ile ölçülen kıvama dayanmaktadır.)
- Greslerin üretiminde kullanılan baz yağ türüne göre sınıflandırılması: Sentetik, semi sentetik, mineral yağ bazlı, aromatik yağ bazlı veya biyolojik olarak bozunur baz yağlı gresler.
- Greslerin kalınlaştırıcısına göre sınıflandırılması: Yağlayıcı gresler ayrıca aşağıda ki gibi kıvamlaştırıcıların bileşimine göre sınıflandırılır:

2.3.1. Sabun Bazlı Gresler

- Basit Sabun: Lityum Sabun, Alüminyum Sabun, Kalsiyum Sabun, Sodyum Sabun.
- Karışık Sabun: Lityum-Kalsiyum
- Kompleks Sabun: Lityum Kompleks, Alüminyum Kompleks, Kalsiyum Kompleks

2.3.2. Sabun Bazlı Olmayan Gresler

Polimerler (örn. Poliurea, PP, PTFE, vb.), organokil, pigmentler, vb. maddelerdir.

2.4. Greslerin Kullanım Alanları, Avantajları ve Özellikleri

2.4.1. Greslerin Kullanım Alanları ve Sıvı Yağlayıcılardan Farkları

Yağlama sıvıları ve katı yağlama maddeleri arasında fark vardır. Tüm yağlayıcıların temel işlevleri aynı da olsa gresin işlevi büyük ölçüde sıvı yağlayıcılardan farklıdır. Gresler, doğada tiksotropiktirler (akışkanlığı hızla artan). Akış ve kuvvet altında yağlama yapabilmek için yapısındaki yağları serbest bırakırlar ve kuvvet ortadan kaldırıldığında ilk yapılarını yeniden kazanırlar. Aşağıdakiler, gresi yağlayıcılardan ayıran gresin önemli özelliklerinden bir kaçıdır [8]- [14].

Gres doğada yarı akışkandır. Bir defa uygulandığında, merkezkaç kuvvetine bağlı olarak açık yağlama sisteminden atılmaz. Bu nedenle açık sistemlerde yağlayıcı olarak kullanılabilir.

2.4.2. Greslerin Diğer Yağlayıcılara Göre Kullanım Üstünlükleri

- Bir sızdırmazlık maddesidir. Gaz, sıvı veya katı madde gibi kirleticilerin yağlama alanına girişini engeller.
- Özel formülasyonla üretilen greslerin yapıları sağlamdır; uzun süre kullanıldıktan sonra bozulur. Yapılarına hatırı sayılır miktarda su absorpladıktan sonra bile yeterli bir yağlama performansı sağlarlar.
- Gres ile yağlanan yüzeyin uzun yağlama periyotları vardır.
- Gres, yapısındaki kıvamlaştırıcı madde sayesinde kazandığı yüksek viskozite ve elastikiyet özellikleri ile yağlama yağlarından daha yüksek sıcaklık ve daha yüksek yük taşıma kapasitelerine sahiptir.

Yukarıda belirtildiği gibi, gresin, sıvı yağlayıcıya göre birden fazla avantajı vardır, ancak greslerin yağlayıcılara göre bir dezavantajı vardır. Gresler zayıf ısı transfer özelliklerine sahip olması nedeniyle soğutucu amaçlı kullanılamaz ve son derece elastik bir yapısı olduğundan hidrolik frenlerinde veya güç iletiminde kullanılamaz.

2.4.3. Greslerin Özellikleri

Gresin, yeterli performansı sağlayabilmesi için gresle yağlanan ekipmana ait belirli özellikleri karşılaması gerekir. Greslerin performansını saptayabilmek için birçok fiziksel, mekanik ve analitik teste ihtiyaç vardır. İhtiyaç duyulan testler gresin kullanılacağı alanları simülasyonu olarak tasarlanmıştır. Fakat gresin laboratuvar ortamındaki performansı, ürünlerin gerçek saha performansı anlamına gelmez. Birebir aynı şartları sağlamak mümkün değildir. Dünyada yaygın olarak kullanılan bazı standartlar: Amerika'da ASTM, Avrupa'da IP (Petrol Enstitüsü), Almanya'da DIN, Japonya'da JIS, Hindistan'da IS (Hindistan Standartları) ve Rusya'da GOST' tur.

Tablo 2.2: Greslerin işlenmiş penetrasyonu için NLGI sınıflandırma sistemi.

NLGI Sınıfı	ASTM işlenmiş (60 çift darbe) Penetrasyon Aralığı 25°C 'ta, (1/mm)	Görünüm
000	445-475	Sıvı
00	400-430	Sıvı
0	335-385	Çok Yumuşak
1	310-340	Yumuşak
2	265-295	Orta Yumuşak
3	220-250	Yarı Akışkan
4	175-205	Çok Katı
5	130-160	Katı
6	85-115	Çok Katı

Gresin en önemli özelliklerinden biri kıvamıdır. Gresin bağlı sertliğinin bir ölçüsüdür ve NLGI (Ulusal Yağlama Gresi Enstitüsü)'e göre 9 farklı kategoride sınıflandırılmıştır (Tablo 2.2). Bu kategoriler NLGI sınıfı olarak da isimlendirilir. Kalınlık, genellikle Koni Penetrasyonu Testi, ASTM D-217 ve D-1403 ile ölçülür [15 - 16].

Yağlama gresinin en fazla çalışacağı sıcaklığı, damlama noktası ile belirlenir. Gresin kıvamı sıcaklığın fonksiyonudur. Gresler katı hallerini sadece bir noktaya kadar tutarlar ve sonra belirli bir sıcaklıktan sonra akışkan olurlar. Yağlayıcı gresin damlama noktası IP-396, ASTM D-566 veya ASTM D-2265 [17]-[19] yöntemleriyle belirlenir. Greslerin en önemli test / gres özellikleri Tablo 2.3'te gösterilmiştir.

Tablo 2.3: Yağlama greslerinin en önemli test yöntemleri ve yöntemlere ait standartları.

Test ve Metodu	Testin Uygulanma Önemi
İşlenmiş Penetrasyon ASTM D:217 - D1403	Gresin kıvam yani sertlik ölçüsüdür. Kalınlığı ve NLGI derecesini belirlemek için kullanılır.
Kaynama Yüğü D:2596	Greslerin yük taşıma kabiliyetlerini belirleyebilmek için kullanılır. Gresler, çok kısa sürede düşük, orta veya yüksek aşırı basınç özellikleri olarak ayırt edilebilir. Test sonuçları, parametrelerdeki değişiklik nedeniyle uygulama performansı ile ilişkili olmayabilir.
Aşınma Çapı D:2266	Çelik-çelik temaslarında göreceli bir aşınma önleyici özelliği belirlenir. Bu test, gres şartnamelerinde ve formül geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılır. Gresin kullanıldığı koşullar değiştiğinde önemi çok sınırlıdır.
Damlama Noktası D:566 - D:2265 IP:396-P:52-IP:132	Gresin kullanılabileceği en yüksek sıcaklığı test etmek için kullanılır, ancak testin stabil şartlar altında tutulması nedeniyle sonuçların servis performansı açısından önemi sınırlıdır.

Tablo 2.3: Devam: Yağlama greslerinin en önemli test yöntemleri ve yöntemlere ait standartları.

Test ve Metodu	Testin Uygulanma Önemi
Mekanik Stabilite ASTM D: 217	Uygulama esnasında yüksek mekanik kayma veya yüksek yükleme durumuna maruz kaldığında gresin sertliğini koruması ve stabilitesini test etmesi için bir önlemdir. Kalınlıkta gerçekleşecek değişiklik, gresin yağlama alanının dışına akmasına neden olabileceği gibi uygun yağlama sağlayamamasına da neden olur. Bu sebeple mekanik stabilitesi yüksek gresler tercih edilir.
Yağ Ayrışması D:6184-D:1742	Hemen hemen tüm greslerde depolama ve uygulama esnasında yağ ayrışması gözlenir. Yağın fazlasının gresten ayrılması kalınlığını etkileyebilir. D:1742 test yöntemi, 25 °C'de depolama sırasında yağın ayrılmasını test etmek için kullanılır ve standarda göre 100 °C'de test edilir.
Korozyon Testi D:4048-IP:112- P:51 -D:1743	Bakır şerit korozyon deneyi, laboratuvar koşullarında gresin bakır metale karşı aşındırma etkisini ölçer. Bakır aksamaların kullanıldığı yerlerde bu test sonucu büyük önem arz eder.

2.5. Gres Kalınlaştırıcıları (Kıvamlaştırıcılar)

Bir kalınlaştırıcının temel görevi, grese tipik yarı katı yapısını sağlamaktır; kıvamlaştırıcı, gresin yapısındaki yağı mikro yapısal ağı içinde tutar ve gresin akmaya karşı değişken bir direnç kazanmasına sebep olur. Suya karşı direnç, yüksek sıcaklıkta çalışma performansı, mekanik stabilite, diğer sabun yapıları greslerle uyumluluk, katıklar ile sinerji gibi birçok gres özelliği kıvamlaştırıcılar tarafından kazanılmaktadır. Kalınlaştırıcının özelliğindeki herhangi bir farklılık, gresin diğer birkaç özelliğini de etkiler. Bu nedenle, en başında doğru kalınlaştırıcıyı seçmek çok önemlidir. Greslere ilişkin çalışmaların çoğunun şimdiye kadar kalınlaştırıcıya yönelik olmasının ve yeni kalınlaştırıcıların bulunması ile önemli bilgilerin elde edilmesinin

nedenidir [6], [20]- [22]. Kalınlaştırıcılarla ilişkili yağ özelliklerinin kısa açıklaması Tablo 2.4'te verilmiştir [23].

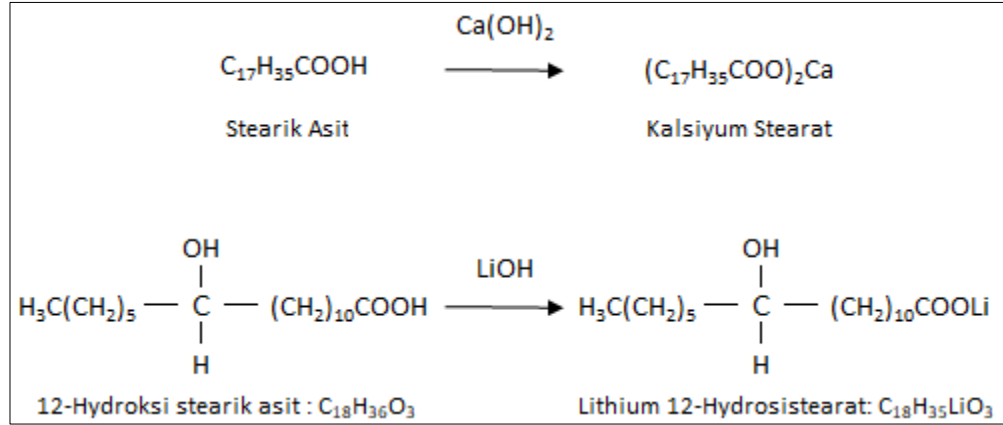
Tablo 2.4: Kalınlaştırıcı türüne göre yağlayıcı gres özellikleri.

Kalınlaştırıcı Tipi	Damlama Noktası (°C)	Suya Karşı Direnç	Mekanik Stabilite	Diğer Özellikler
Kalsiyum	90-130	İyi	İyi	İyi pompalanabilirlik
Lityum	175-200	Orta	Mükemmel	İyi ısı direnci, iyi pompalanabilirlik, iyi oksidasyon kararlılığı
Alüminyum	90-110	İyi	Zayıfın Altında	Mükemmel oksidasyon kararlılığı
Sodyum	175-200	Zayıf	Zayıf	İyi ısı direnci
Lityum Kompleks	250-300	Orta	Mükemmel	İyi ısı direnci, iyi pompalanabilirlik, iyi oksidasyon kararlılığı
Kalsiyum Kompleks	250-300	İyi	Mükemmel	İyi ısı direnci
Alüminyum Kompleks	230-270	İyi	Mükemmel den İyi	İyi ısı direnci, Mükemmel oksidasyon kararlılığı
Poliüre	230-300	İyi	Mükemmel den İyi	Mükemmel ısı direnci, iyi oksidasyon kararlılığı
Organokil	>300	İyi	Mükemmeli n Altında	Mükemmel ısı direnci, iyi pompalanabilirlik, iyi oksidasyon kararlılığı

2.5.1. Sabun Bazlı ve Sabunsuz Yapıda Gres Üretimi ve Sabunlaşma Reaksiyonu

Seri işlem sabun bazlı gres üretimi, en yaygın kullanılan yöntemdir [29]. Bu yöntem; baz yağın, yağ asidinin ve bazın stokiyometrik olarak karıştırılmasını daha sonra karışımın yağ asitlerinin erime noktasına kadar ısıtılmasını ve sabunlaşmanın başlamasını, sabunların dağılmasını, dehidrasyonu, kalan baz yağların eklenmesi, ve son işlem olarak da performans katkılarının eklenmesini ve homojenizasyonunu içerir.

Şekil 2.2’de gösterilen sabunlaşma reaksiyonunu büyük ölçüde etkileyen faktörler: sıcaklık, yapısındaki bazın basınç dayanımı, yağ asitlerinin bileşimi, reaksiyona giren hammaddelerin konsantrasyonu ve yakın iletişimidir [30]. Bu sebeple, istenen ürün kalitesi için süreç parametrelerinin kontrolü çok önemlidir. Tamamlanmamış reaksiyon birçok olumsuz sonuca sebep olur. Bunlardan en önemlisi verimdir. Biten gresin korozyon önleyici / pas önleyici ve antioksidan performanslarını olumsuz yönde etkileyebilen serbest asit ve alkalinin ardında kalır.



Şekil 2.2: Kalsiyum ve lityum sabunlu, sabunlaşma reaksiyonları.

Polimerlerin işlenmesi daha kolaydır. Özel polietilen ve polipropilenden gres üretimi karışık kimyasal reaksiyonları içermez [31 - 32]. Üretilen greste serbest asit ve baz sorunu oluşmaz. Polimerler ile gres üretiminin aşamaları; polimerler erime noktasının üzerinde sıcaklığa ısıtılarak baz yağa eklenir ve baz gres elde etmek için su eklenir ve son olarakta öğütülür. Prosesi etkileyen parametreler sabunlu gres üretimine göre daha az sayıdadır. Bu sebeple kontrolü daha kolaydır. Son verim sabun bazlı greslere göre daha yüksektir.

2.5.1.1. Sabunlu ve Sabunsuz Greslerin Hammadde Bulunabilirliği ve Maliyet Karşılaştırması

Sabun bazlı greslerin maliyeti polimerik greslere göre yüksektir. Karşılařtırılmalđ olarak, polimerik (PE, PP, PTFE) greslerin toplam üretim maliyeti, sabun bazlı greslere göre daha avantajlıdır. Üretim süreleri de daha kısadır. Bu da doğrudan maliyete yansır. Örneđin, sabun bazlı greslerin üretimi 8-12 saat arasında iken, PE, PP, PTFE tipi greslerde 2-4 saat arasındadır. Polimerik gres üretiminde proses esnasında minimum 4 saatlik bir tasarruf elde edilebilir. Ayrıca geri dönüşümle kazanılan veya atığa atılmış polimerlerle tekrar gres üretilebilir. Bu da polimerik greslerin maliyeti daha da düşmesine sebep olur.

2.5.1.2. Sabunlu ve Sabunsuz Greslerin Toksisite Bakımından Karşılaştırması

Polipropilen (PP) ve polietilen (PE) canlı varlıklar için herhangi bir toksisitesi bulunmamaktadır. Bu özelliği sayesinde gıdayla teması olan proseslerde sık olarak kullanılırlar. Kalsiyum sabunlu gresinin toksisitesi ise henüz belirlenmemiştir ancak güvenli olması öngörülmektedir.

2.5.1.3. Sabunlu ve Sabunsuz Greslerin Çevresel Etkileri Bakımından Karşılaştırması

Gres üretiminde kullanılan polimerlerin atıklarının bertaraf edilmesi zordur ve bu durum dünya çapında büyük bir endişeye sebep olur [36-37]. Geri dönüştürülmüş polimerlerin kullanıldığı greslerin performansları daha düşüktür. Düşük performansı arttırmak için araştırmalar hala devam etmektedir. Yapılan araştırmaların konusu: geri dönüştürülen polimerin katkı maddesi olarak veya bir kıvamlaştırıcı olarak kullanılması ve atık polimerlerin toplu olarak bertaraf edilmesi için yeni, daha düşük maliyetli bir yol bulunmasıdır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1. Kullanılan Metod

Yapılan tez çalışmasında Design-Expert bilgisayar programı ile deneysel tasarım metodu uygulanarak kalsiyum sabun yapılı gresin fiziksel özellikleri olan penetrasyon ve damlama noktasını etkileyen faktörler ve bunların etki seviyeleri belirlenmiştir.

3.1.1. Deneysel Tasarımın Aşamaları

Sabunlaşma reaksiyonu kullanılarak asidik yapıda olan don yağı asidi ve bazik yapıda olan sönmüş kireç Ca(OH)_2 hammaddelerinin ve suyun belirli sıcaklıkta reaksiyona girerek baz yağları ile birlikte yarı-katı görünümdeki gresin üretilmesi ve bu ürünlerin en önemli iki fiziksel özelliklerinin (damlama noktası ve penetrasyon/kalınlık ölçütü) üzerinde prosesi etkileyen parametrelerin belirlenmesi ve etki değerlerinin incelenmesidir.

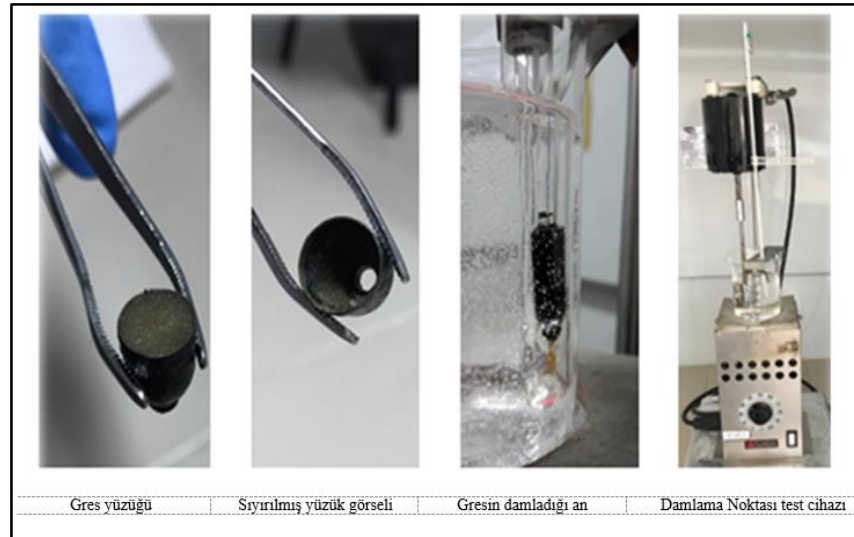
Fiziksel özellikleri etkileyen faktörler; reaksiyon sıcaklığı, don yağı asidi ve sönmüş kireç Ca(OH)_2 miktarları gibi hammaddeler, hammaddelerin eklenme sırası, karıştırma hızı ve derecesi, karıştırma zamanı, reaksiyon süresi gibi birçok etkendir.

Bu tez çalışmasında ki üretim yöntemi bir sabunlaşma reaksiyonu olduğu için ve sabunlaşmayı sağlayan faktörün suyun buharlaşması ve buharlaşma süresi olduğundan daha düşük penetrasyona sahip ve yüksek damlama noktasına sahip gresin üretilmesinde en önemli faktör formül içerisinde yer alan suyun buharlaştırılmasıdır. Bu nedenle hammadde oranlarının dışında en önemli etken reaksiyon sıcaklığı olarak seçilmiştir.

Sabunlaşma reaksiyonu sonuncunda elde edilecek kalsiyum sabunlu gresin fiziksel özellikleri üzerinde etkisi olabileceği düşünülen don yağı asidi ve sönmüş kireç yani Ca(OH)_2 gibi kimyasallar, reaksiyon sıcaklığı ve baz yağ viskozitesi nicel değişkenler, baz yağ tipi ise mineral yapılı ve aromatik yapılı olmak üzere kategorik değişken olarak seçilmiştir.

Gres numunelerinin hazırlanmasında HEIDOLPH markalı 120264850 seri numaralı Manyetik Karıştırıcı Mikser ve HEIDOLPH markalı 070333771 seri numaralı Mekanik Mikser kullanılmıştır. Sıcaklığın kontrolü ise termometre ile sağlanmıştır.

Şekil 3.1 numaralı görselde bulunan Koehler marka K19490 model nolu ‘Damlama Noktası Test Cihazı’ greslerde 300 °C sıcaklığa kadar damlama noktası değerini ASTM D566 metoduna göre ölçen test cihazı bu deney planında fiziksel testlerden biri olan damlama noktasını ölçmek için kullanılmıştır. Gresin ısıl kararlılığı, aşırı yüksek bir sıcaklıkta kullanılmamasına rağmen, damlama noktasını bildirerek iletilir [36]. Gresin belirli bir erime noktası yoktur. Gresin damlama noktası, dibinde küçük bir delik olan standart bir yüzük içerisine uygun şekilde yerleştirilerek ölçülür [37]. Gresin, sıvı damlacıklarının delikten düşmesi için gerekli derecede yumuşadığı sıcaklık, gresin damlama noktasını verir. Damlama noktası kesin olarak olmasa bile o grese ait en uygun çalışma sıcaklığı hakkında bize bilgi vereceğinden bu test greslerin kullanıldığı şartlar için önemli bir datadır.



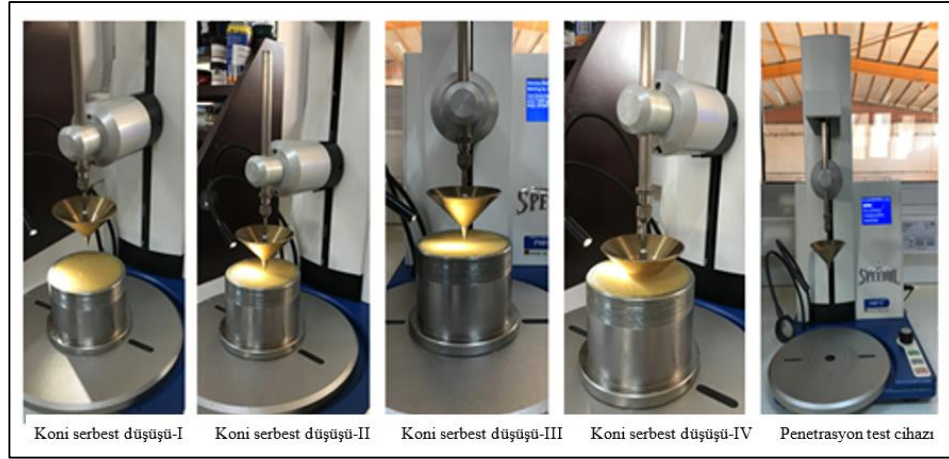
Şekil 3.1: Damlama noktası test cihazı görseli ve testin aşamaları.

Şekil 3.2’de Petrotest marka 17-0507 model numaralı ‘Gres İşleme Makinesi’ gösterilmiştir. Greslerin penetrasyon test ölçümü öncesinde kullanılan işleme makinesidir; 60 darbe ile işlenmiş penetrasyon gerekliliğini sağlar. Bu deney planında da kullanılmıştır. Buradaki darbenin uygulanma amacı greslerin kullanıldığı ortamda aldığı kuvvet ile kalınlığın (penetrasyon) değişimi açısından ne kadar dayanım gösterdiğini ölçmektir.



Şekil 3.2: Gres işleme makinesi görseli.

Şekil 3.3'te Petrotest marka 18-1155 model nolu 'Otomatik Penetrometre' greslerde kalınlık derecesini (NLGI) ASTM D217 metoduna göre ölçen test cihazı gösterilmiştir. Bu deney planında kullanılmıştır. 60 darbelik gres işleme makinesinde işlenen gres daha sonrasında bu penetrasyon tespit cihazına alınarak gresin işlenmiş penetrasyonu ölçülmüş olur. Ölçümü yapılacak gresin oda sıcaklığında yani 25 °C sıcaklıkta olması standarda göre zorunludur. Bu test yapılırken standart bir iğneli koni (görselde iğneli koni gösterilmiştir) penetrometreden serbest bırakılır ve 5 saniye boyunca numuneye serbest düşmesine sağlanır. İğneli koninin numuneye nüfuz etme derinliği bir milimetrenin onda biri cinsinden penetrometre ile ölçülür [38].



Şekil 3.3: Otomatik penetrasyon tayini test cihazının görseli ve testin aşamaları.

3.1.2. Deney Tasarımı Seçimi

Program deney planını oluştururken aktarılacak aday noktaları uç noktalar, orta noktalar, iç noktalar vb. seçmiştir. Deneysel verilerin model parametresinin minimum varyans ile tahminini sağlamak için değişkenler üzerindeki bütün etkilerinde dikkate alındığı optimizasyon işlemi yapılarak D-Optimal deney planı oluşturulmuştur. Bu çalışmada kalsiyum sabun bazlı gresin damlama noktası ve penetrasyon değeri gibi fiziksel özelliklerine etki eden proses parametrelerinin faktör ve faktörlerinin tespiti için 2. dereceden D-Optimal istatistiksel deney planı kullanılmıştır. Tablo 3.1’de deney tasarım bilgileri özetlenmiştir. Deney planı, Design Expert bilgisayar programı sürüm 13.0.4.0 kullanılarak oluşturulmuştur.

Tablo 3.1: Deney tasarımına ait özet bilgiler.

Deney Tasarımı Özeti	
Program Sürümü	13.0.4.0
Metot	Yanıt Yüzeyi
Deney Sayısı	24
Deney Tipi	D-Optimal
Blok	Yok
Model Mertebesi	İkinci Derece

Reaksiyon sıcaklığı, don yağı asidi ve sönmüş kireç oranları, baz yağ viskozitesi nümerik ve baz yağ cinsi kategorik olmak üzere faktörler belirlenerek alt ve üst

limitleri deney planı oluşturmak için programa aktarılmıştır. Tablo 3.2’de deney tasarımına ait kodlama bilgileri gösterilmiştir.

Tablo 3.2: Deney tasarımının kodlama bilgileri.

Faktör	İsim	Birim	Tip	Alt Tür	Minimum	Maksimum
A	Reaksiyon Sıcaklığı, T	°C	Nümerik	Sürekli	75,0	90,0
B	Don Yağı Asidi	%w	Nümerik	Sürekli	15,0	25,0
C	Sönmüş Kireç Oranı	%w	Nümerik	Sürekli	3,00	7,00
D	Baz Yağ Viskozitesi	cSt	Nümerik	Sürekli	150,00	220,00
E	Baz Yağ Cinsi	-	Kategorik	Nominal	Mineral	Aromatik

3.1.3. Deneylerin Yapılması

Design Expert programının öngördüğü deney tasarım planına göre gerekli üretim şartlarında aşağıdaki Tablo 3.3’te yer alan ortalama kalsiyum sabunlu gres bileşimine göre Tablo 3.4’te yer alan deneyler gösterilerek aynı laboratuvar şartlarında aynı kişi tarafından gres üretimleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.3: Kalsiyum sabunlu gres bileşimi.

İçerik	Ağırlıkça Oran, %
Mineral/ Aromatik Baz Yağı	60-80
Don Yağı Asidi	15-25
Sönmüş Kireç Oranı	3-7
Su	0,5-3
Diğer Katkılar	3-5

3.1.3.1. Mineral Baz Yağ Esaslı Kalsiyum Sabunlu Gres Üretimi

Mineral baz yağlarının 1/3’ü Şekil 3.4’te gösterildiği gibi behere alınır. Reçetede yazan sönmüş kirecin Ca(OH)_2 ’nin tamamı saat camına tartılıp daha sonra baz yağların bulunduğu behere ilave edilir. Yaklaşık 25 dakika karıştırılır.



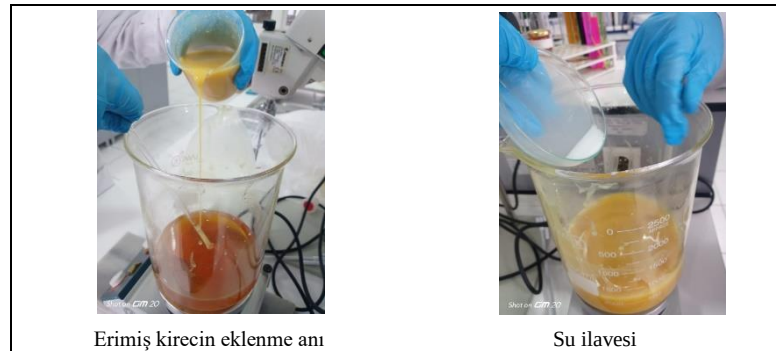
Şekil 3.4: Mineral yapılı baz yağ içinde sönmüş kirecin eritilmesi.

Şekil 3.5'te gösterildiği gibi 2. behere mineral baz yağların 1/3'ü tartıldı ve don yağı asidinin tamamı eklendi ve belirli bir süre karıştırıldı. Daha sonra mineral baz yağların kalanı eklendi ve ısıtıcıya konularak karıştırmaya devam edildi.



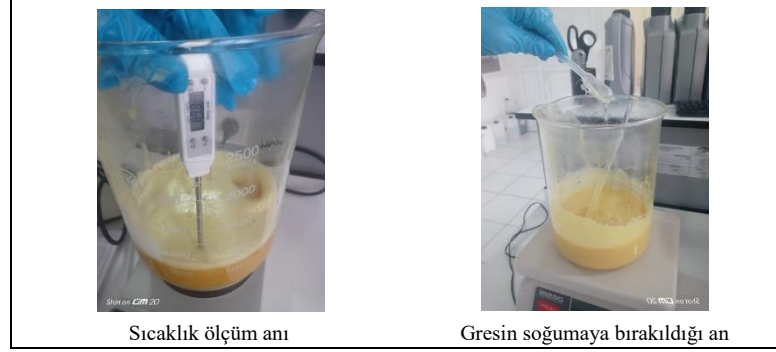
Şekil 3.5: 2. Beherde mineral baz yağına don yağı asidi ilave edilip, eritilmesi.

Don yağı asidi 55°C 'de eridi. 60°C gelene kadar homojen bir şekilde karıştırıldı. Şekil 3.6'daki görselde 1. Beherde eriyen sönmüş kireç; 2. Behere eklendi. 1. Beherde madde kaybı olmaması için su bu behere eklenip bu şekilde ikinci behere eklendi.



Şekil 3.6: Sönmüş kireç / su / mineral yağ karışımının hazırlanması.

Karışım deney planında belirtilen sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sürekli karıştırıldı. Bu esnada buharlaşma meydana gelerek, suyun atılması sağlandı (sabunlaşma reaksiyonu).

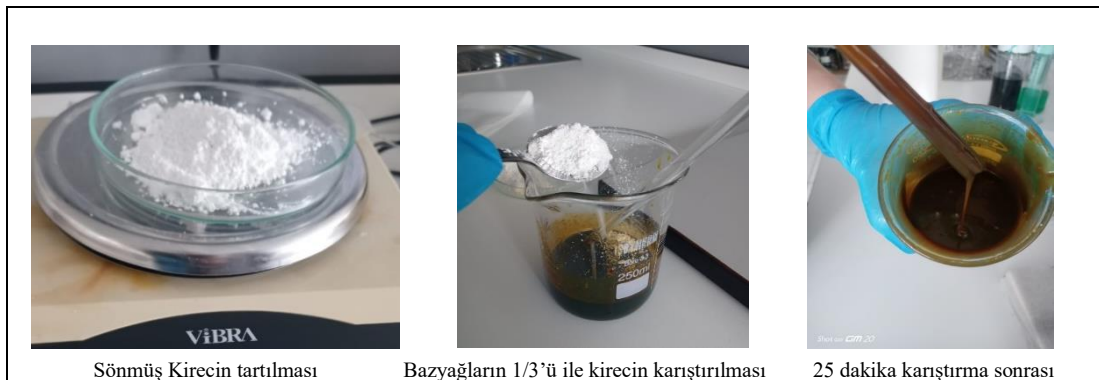


Şekil 3.7: Sönmüş kireç / su / mineral yağ karışımının hazırlanması.

Şekil 3.7’deki görselde son buharlaştırma ve gres oluşumunun sonlandırılması gösterilmiştir. Gres soğumaya bırakılır. Soğuma esnasında da karıştırma işlemi devam eder. Damlama noktası ve penetrasyon ölçümü için gresin 25 °C sıcaklıkta olana kadar oda şartlarındaki sıcaklıkta bekletilir. Bu dereceye ulaşan grese bu testler uygulanabilir.

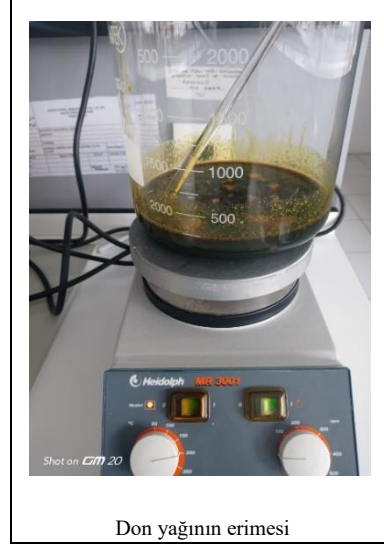
3.1.3.2. Aromatik Baz Yağ Esash Kalsiyum Sabunlu Gres Üretimi

Aromatik baz yağlarının 1/3’ü Şekil 3.8’de gösterildiği gibi behere alınır. Reçetede yazan sönmüş kirecin $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ’nin tamamı saat camına tartılıp daha sonra baz yağların bulunduğu behere ilave edilir. Yaklaşık 25 dakika karıştırılır.



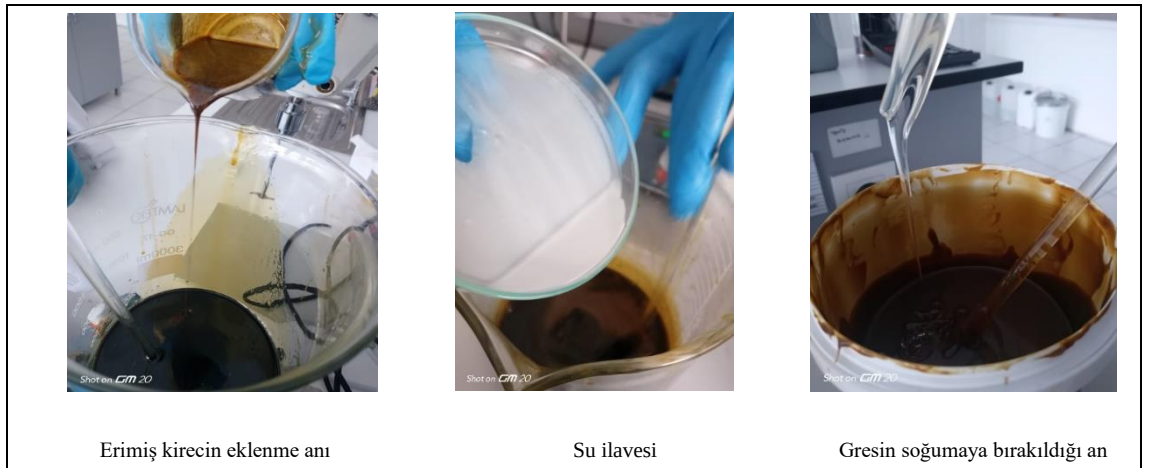
Şekil 3.8: Aromatik yapılı baz yağ içinde sönmüş kirecin karışımının eritilmesi.

Şekil 3.9’da gösterildiği gibi 2. behere aromatik baz yağların 1/3’ü tartıldı ve don yağı asidinin tamamı eklendi ve belirli bir süre karıştırıldı. Daha sonra aromatik baz yağlarının kalanı eklendi ve ısıtıcıya konularak karıştırmaya devam edildi.



Şekil 3.9: 2. Beherdeki aromatik baz yağına don yağı asidi ilave edilip, eritilmesi.

Don yağı asidi 55°C ’de eridi. 60°C gelene kadar homojen bir şekilde karıştırıldı. Şekil 3.10’daki görselde 1. Beherde eriyen sönmüş kireç; 2. Behere eklendi. 1. Beherde madde kaybı olmaması için su bu behere eklenip bu şekilde ikinci behere eklendi.



Şekil 3.10: Sönmüş kireç / su / aromatik baz yağ karışımının hazırlanması.

Karışım deney planında belirtilen sıcaklığa kadar ısıtıldı ve sürekli karıştırıldı. Bu esnada buharlaşma meydana gelerek, suyun atılması sağlandı (sabunlaşma reaksiyonu). Son buharlaştırma ve gres oluşumunun sonlandırılması gösterilmiştir.

Gres soğumaya bırakılır. Soğuma esnasında da karıştırma işlemi devam eder. Damlama noktası ve penetrasyon ölçümü için gresin 25 °C sıcaklıkta olana kadar oda şartlarındaki sıcaklıkta bekletilir. Bu dereceye ulaşan grese bu testler uygulanabilir.

Tablo 3.4: Design Expert programının önerdiği deney planı ve test sonuçları.

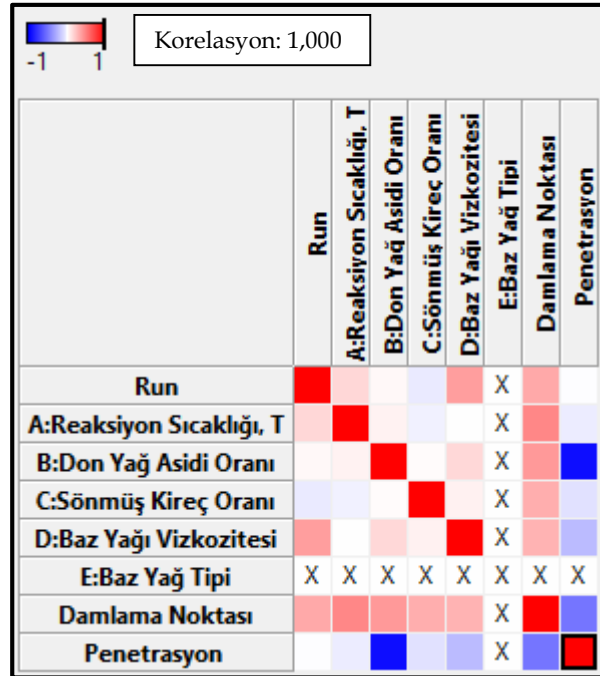
Dene y No	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Don Yağ Asidi Oranı (%w)	Sönmüş Kireç Oranı (%w)	Baz Yağ Viskozitesi (cSt)	Baz Yağ Tipi (Mineral/ Aromatik)	Damlama Noktası (°C)	Penetrasyon (1/mm)
1	75	25	7	150	aromatik	92	265
2	90	15	7	185	mineral	100	345
3	90	25	3	150	mineral	96	268
4	82,5	25	7	220	aromatik	109	231
5	75	20	3	150	aromatik	92	300
6	90	20	7	150	mineral	94	290
7	90	15	3	150	aromatik	96	365
8	75	15	7	185	aromatik	90	358
9	75	25	3	220	mineral	95	226
10	75	25	7	185	mineral	101	235
11	90	15	7	220	aromatik	95	363
12	75	20	7	150	mineral	98	288
13	75	15	3	150	mineral	95	368
14	82,5	15	7	150	mineral	103	372
15	75	15	7	185	aromatik	90	355
16	75	15	7	220	mineral	96	345
17	90	25	3	220	aromatik	100	260
18	75	15	3	220	aromatik	90	380
19	90	15	5	150	mineral	98	370
20	90	15	3	220	mineral	98	330
21	90	25	7	220	mineral	125	221
22	75	25	5	220	aromatik	90	275
23	90	25	7	220	mineral	125	218
24	90	25	5	150	aromatik	100	280

3.1.4. Verilerin Analizi

İkinci derece yanıt yüzeyi yöntemi kullanılarak Design Expert bilgisayar programı sürüm 13.0.4.0 ile 24 adet denemeyi içeren deney planı hazırlanmıştır. Deney planı sabunlaşma reaksiyonu ile üretilen kalsiyum sabunlu gresin prosesini

etkileyen faktörlerin en yüksek ve en düşük belirlenen değerleri ile oluşturulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı kalsiyum sabunlu gres için açık sistemde çıkılabilecek maksimum sıcaklık için belirlenmiştir. Don yağ ve sönmüş kireç yani Ca(OH)_2 miktarları ise maksimum ve minimum karışım değerlerinde seçilip, reaksiyonda kullanılacak baz yağ tipine (mineral veya aromatik) göre ayarlanabilecek olan viskozite değerleri alt ve üst sınır değerler olarak verilmiştir. Kalınlaştırıcı gözetmeksizin baz yağ oranları ayarlanmış ve viskozite ölçümleri saptanmıştır.

Deney planında 4 adet numerik (sayısal) ve 1 adet kategorik değişken incelenmiştir. Yanıt değişkeni olarak da damlama noktası ve işlenmiş penetrasyon değerleri test edilmiştir.



Şekil 3.11: Bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimler.

Deney planında kullanılan bağımlı ve bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimler korelasyonun 1,000 olduğu nokta seçilerek Şekil 3.11’de gösterilmiştir. Pozitif korelasyon kırmızı (+1) ve negatif korelasyon mavi (-1) olarak kodlandırılmıştır. Deney çalışmasında gösterilen faktörler Şekil 3.16’daki gibi birbirleri ile ilişkili olmadığı görülmüştür.

Deney planındaki şartlara göre üretilen greslere damlama noktası ve işlenmiş penetrasyon testleri yapılmıştır. Elde edilen test verileri yani deneysel tasarımın cevapları, response bölümüne eklenmiştir. Design Expert programında değerlendirme

sekmesine basılarak değişkenlerin birbiri ile etkileşimleri program tarafından incelenmiştir. Aşağıda yer alan Tablo 3.5'te bağımsız değişkenlerin tasarım bilgilerinin özeti yer almaktadır.

Tablo 3.5: Tasarım özet tablosu.

Faktör	İsim	Birim	Tip	Minimum	Maksimum	Ortalama	Standart Sapma
A	Reaksiyon Sıcaklığı	°C	Numerik	75,00	90,00	82,5	7,34
B	Don Yağı Asidi Oranı	%w	Numerik	15,00	25,00	19,79	4,77
C	Sönmüş Kireç Ca(OH)_2 Oranı	%w	Numerik	3,00	7,00	5,42	1,86
D	Baz Yağ Viskozitesi	cSt	Numerik	150,00	220,00	185,00	32,64
E	Baz Yağ Tipi	-	Kategorik	Mineral	Aromatik	Seviye	2

Yapılan deneysel çalışmaların sonucu ile elde edilen datalar Design Expert 13.0.4.0 istatistiksel paket programı kullanılarak yüzey yanıt modeli ile analiz edilmiştir. Program her bir cevap için uygun modeli tespit edip ve modele uygun fonksiyon için anova analizini yapmıştır. Model seçiminde R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri kıyaslanmıştır. Artık analizi yapılarak nihai model seçimi yapılmıştır.

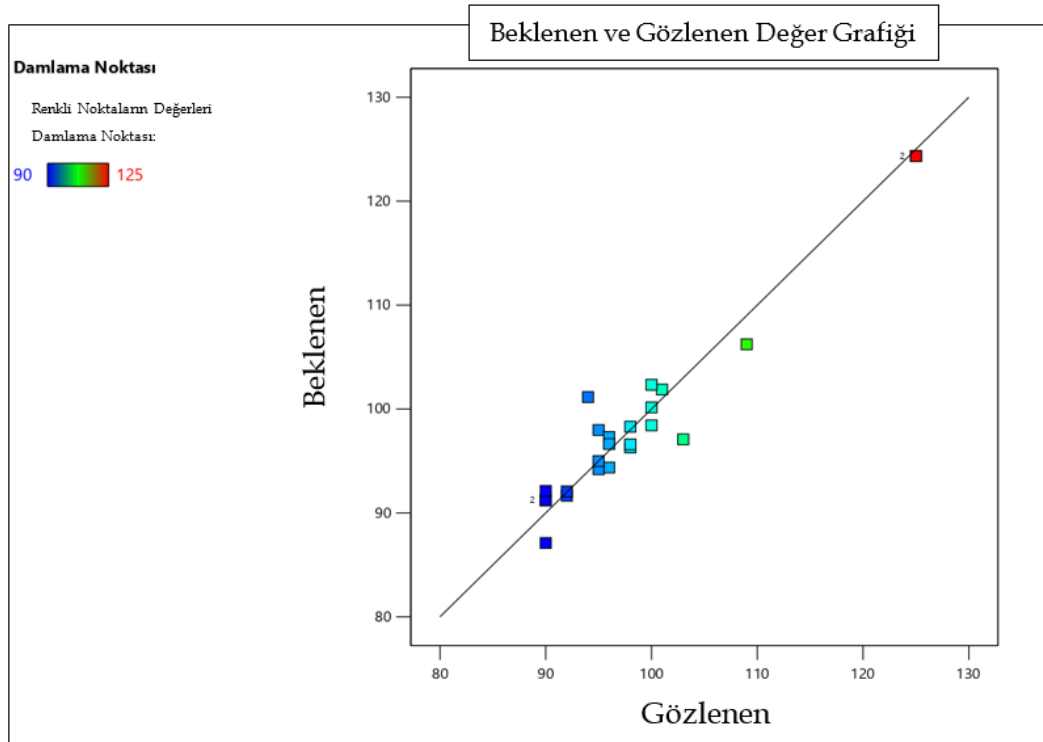
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Damlama Noktası Deney Sonuçları

Damlama noktası testinin sonuçlarına ait regresyon model listesi Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1: Damlama noktası testi sonuçlarının regresyon model listesi.

Model	Model Tipi	Standart Sapma	R^2	Düzeltilmiş R^2
1	Lineer	6,57	0,6112	0,5032
2	2FI	4,16	0,9306	0,8006
3	2. Dereceden	2,70	0,9854	0,9159



Şekil 4.1: Damlama noktası ikinci modele ait beklenen ve gözlenen değerler grafiği.

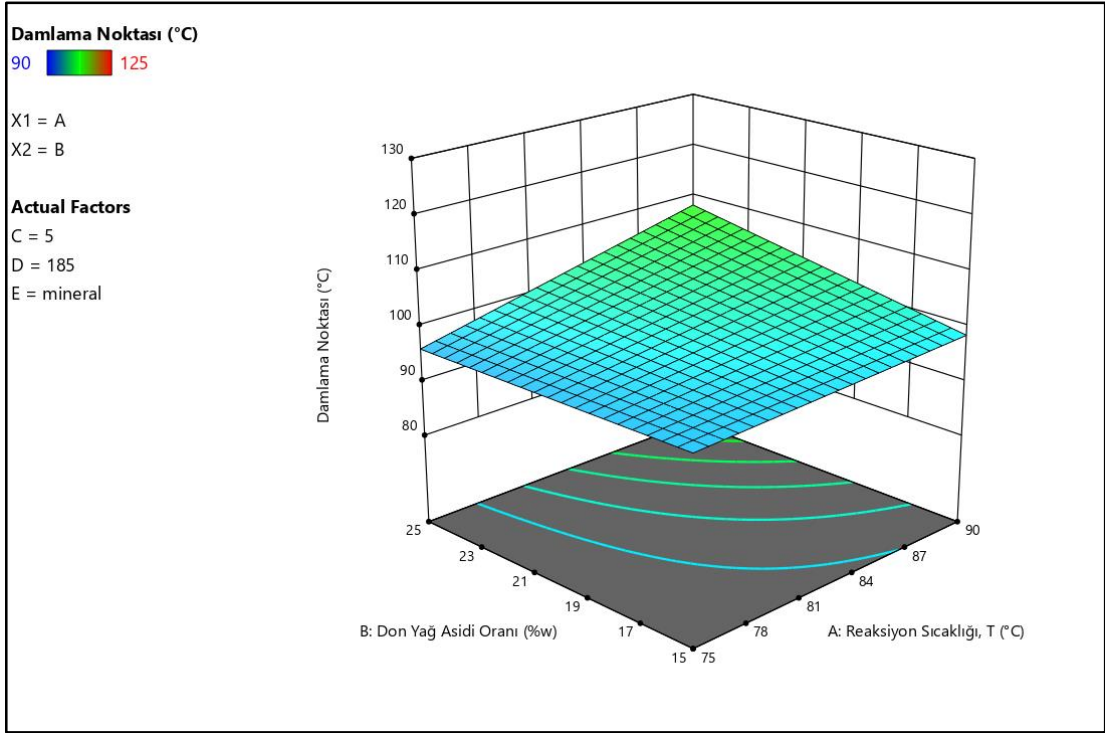
Şekil 4.1’de damlama noktası testinin sonuçlarının ikinci modele ait çıkan ve olması beklenen değerleri gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Damlama noktası testinin sonuçlarının p değeri istatistiksel tablosu.

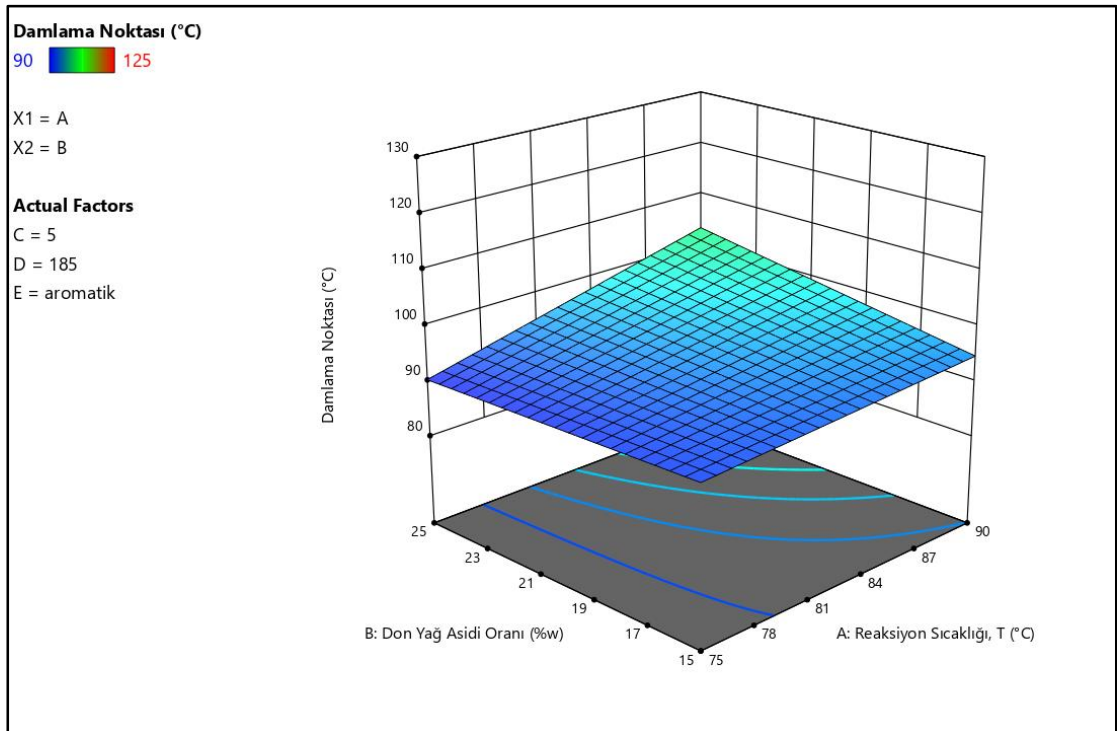
Model	p-Değeri
A-Reaksiyon Sıcaklığı, T	0,0042
B-Don Yağ Asidi Oranı	0,0685
C-Sönmüş Kireç Oranı	0,0185
D-Baz Yağı Viskozitesi	0,0758
E-Baz Yağ Tipi	0,0314
AB	0,0411
AC	0,7134
AD	0,1474
AE	0,8274
BC	0,0522
BD	0,0292
BE	0,8135
CD	0,3971
CE	0,5193
DE	0,152

Anlamlılık seviyesi %5 (% 95 güven aralığında) alındığına yukarıdaki tabloya istinaden anova hesaplarında p değeri her bir bağımsız değişkenin önemini belirtmektedir. $p > 0,05$ üstündeki değerinde olan bağımsız değişkenin büyük bir etkiye sahip olmadığı $p < 0,05$ olduğu durumda ise bağımsız değişkenin model üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir. A, C, E, AB, BD ikinci model için önemli olan parametreleri gösterir.

Aynı zamanda %10 anlam seviyesinde incelendiğinde 0,1 üstünde olan AC, AD, AE, BE, CD, CE, DE ise önemsiz parametreler arasında yer aldığını bize gösterir. %90 güven aralığında ise; (0,05-0,1) B, D, BC etkili parametre olmaktadır. Tablo 4.2’de modellere ait p değerleri verilmiştir.



Şekil 4.2: Damlama noktası, Don Yağ asidi oranı – Reaksiyon sıcaklığı, T faktörleri arası etkileşim (mineral yağ yapısında).



Şekil 4.3: Damlama noktası, Don Yağ asidi oranı – Reaksiyon sıcaklığı, T faktörleri arası etkileşim (aromatik yağ yapısında).

Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te damlama noktası - Don Yağ asidi oranı – Reaksiyon sıcaklığı, T faktörleri arasında ki etkileşimi mineral ve aromatik yağ yapısında olmak üzere ayrı ayrı göstermektedir.

Damlama Noktası için bulunan son denklem (4.1)'deki gibi oluşturulmuştur.

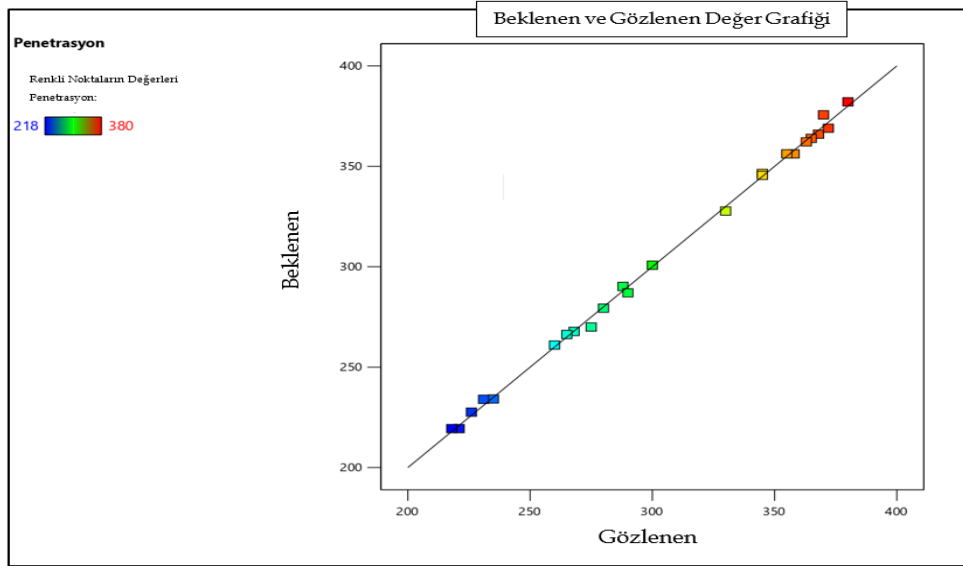
$$\begin{aligned}
 D.N. = & 97,52 + (A * 3,78) + (B * 2,06) + (C * 2,98) + (D * 2) - (E \\
 & * 2,38) + (AB * 2,55) + (AC * 0,41) + (AD * 1,69) \\
 & + (AE * 0,22) + (BC * 2,53) + (BD * 3,03) - (BE \\
 & * 0,24) + (CD * 1,05) - (CE * 0,7) - (DE * 1,64)
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

4.2. Penetrasyon Deney Sonuçları

Penetrasyon testine ait sonuçların regresyon model listesi Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3: Penetrasyon testi sonuçlarının regresyon model listesi.

Model	Model Tipi	Standart Sapma	R ²	Düzeltilmiş R ²
1	Lineer	14,66	0,9468	0,9320
2	2FI	15,86	0,9723	0,9204
3	2. Dereceden	5,54	0,9983	0,9903



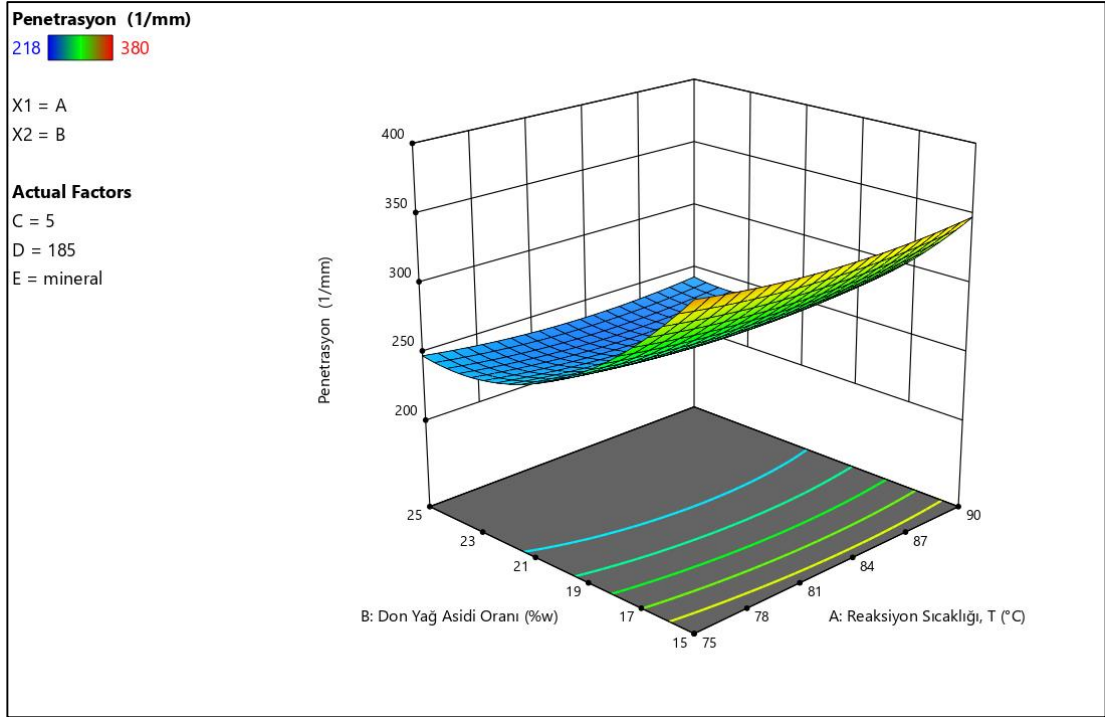
Şekil 4.4: Penetrasyon üçüncü modele ait beklenen ve gözlenen değerler grafiği.

Tablo 4.4: Penetrasyon testinin sonuçlarının p değeri istatistiksel tablosu.

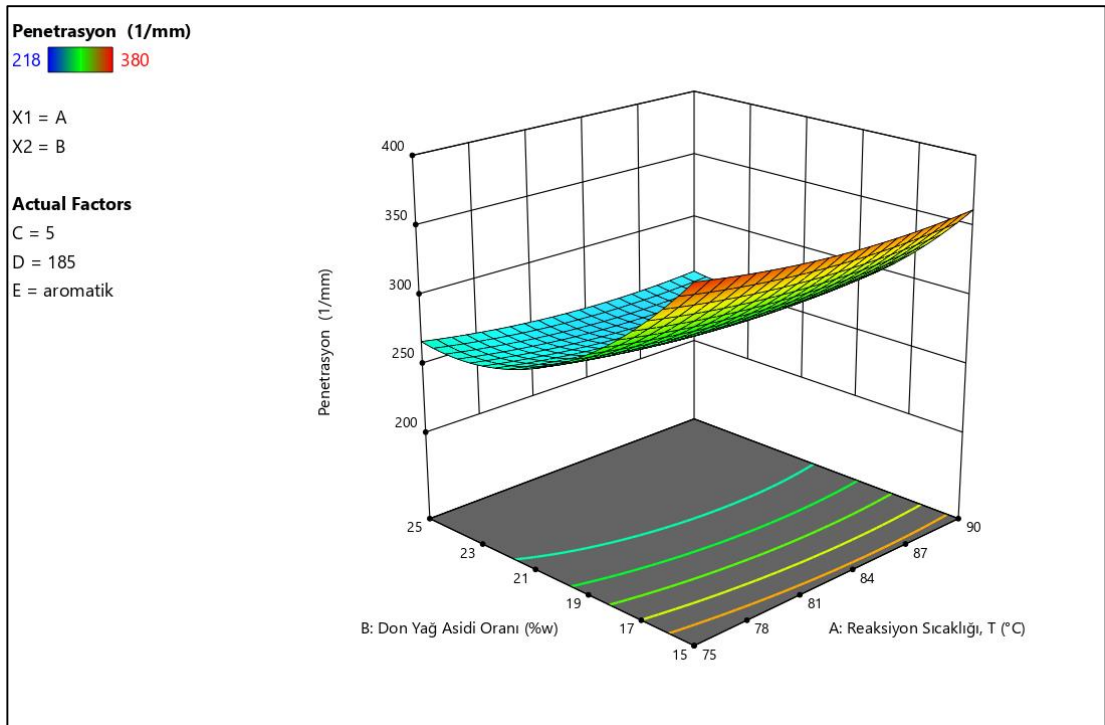
Model	p-Değeri
A-Reaksiyon Sıcaklığı, T	0,0413
B-Don Yağ Asidi Oranı	< 0.0001
C-Sönmüş Kireç Oranı	0,1941
D-Baz Yağı Viskozitesi	0,0015
E-Baz Yağ Tipi	0,0033
AB	0,8893
AC	0,2785
AD	0,781
AE	0,4284
BC	0,0599
BD	0,0378
BE	0,894
CD	0,63
CE	0,0238
DE	0,0057
A ²	0,3109
B ²	0,0024
C ²	0,1246
D ²	0,0455

Anlamlılık seviyesi %5 (% 95 güven aralığında) alındığına Tablo 4.4'e göre istinaden anova hesaplarında p değeri her bir bağımsız değişkenin önemini belirtmektedir. $p > 0,05$ üstündeki değerinde olan bağımsız değişkenin büyük bir etkiye sahip olmadığı $p < 0,05$ olduğu durumda ise bağımsız değişkenin model üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir. A, B, D, E, BD, CE, DE, B², D² üçüncü model için önemli olan parametreleri gösterir.

Aynı zamanda %10 anlam seviyesinde incelendiğinde 0,1 üstünde olan C, AB, AC, AD, AE, BE, CD, A², C² ise önemsiz parametreler arasında yer aldığını bize gösterir. %90 güven aralığında ise; (0,05-0,1) BC etkili parametre olmaktadır. Tablo 4.2'de modellere ait p değerleri verilmiştir.



Şekil 4.5: Penetrasyon, Don yağı asidi oranı – Reaksiyon Sıcaklığı, T faktörleri arası etkileşim (mineral yağ yapısında).



Şekil 4.6: Penetrasyon, Don yağı asidi oranı – Reaksiyon Sıcaklığı, T faktörleri arası etkileşim (aromatik yağ yapısında).

Penetrasyon Değeri için bulunan son denklem (4.2)'deki gibi oluşturulmuştur.

$$\begin{aligned}
 Penetrasyon = & 263,93 - (A*4,14) - (B*52,88) - (C*2,62) - (D*12,35) + \\
 & (E*8,25) + (AB*0,21) + (AC*1,89) + (AD*0,54) - (AE*1,19) - (BC*4,09) \\
 & - (BD*5,33) + (BE*0,25) - (CD*0,82) - (CE*5,61) + (DE*7,86) + \\
 & (A^2*7,21) + (B^2*35,71) - (C^2*11,05) + (D^2*12,76)
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

4.3. Damlama Noktası Optimizasyon Çalışması Sonuçları

Optimizasyon çalışmasının hazırlanması için Design Expert programında optimizasyon kısmına gidilir. Sadece damlama noktasının sonucu maksimize edilerek optimizasyon çalışmasına başlanır. Nümerik ve kategorik değişkenler deney planına bağlı kalmaksızın aralık içinde limitleri yükseltilerek Tablo 4.5 'te olduğu gibi tekrar değer aralıkları girilmiştir.

Tablo 4.5: Damlama noktasının en fazla olduğu durumdaki optimizasyon kriterleri tablosu.

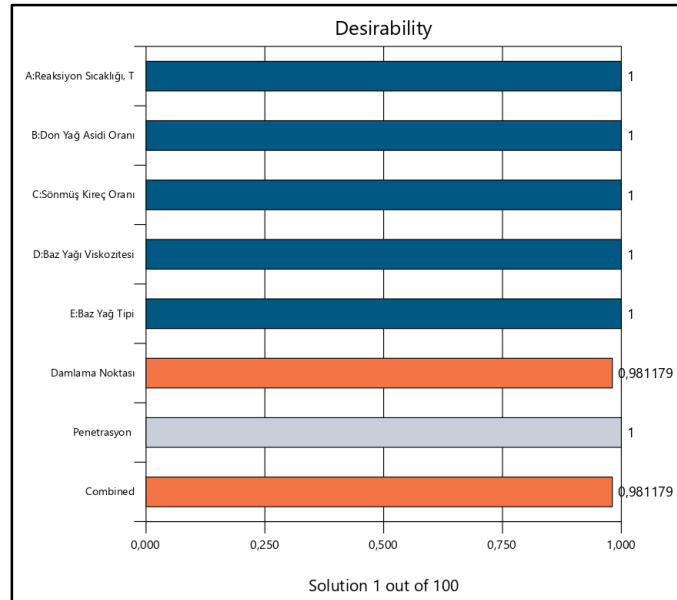
Parametre	Amaç	Düşük Limit	Yüksek Limit	Düşük Ağırlık	Yüksek Ağırlık	Önem
A:Reaksiyon Sıcaklığı, T	Aralık içinde	75	90	1	1	3
B:Don Yağ Asidi Oranı	Aralık içinde	15	25	1	1	3
C:Sönmüş Kireç Oranı	Aralık içinde	3	7	1	1	3
D:Baz Yağı Viskozitesi	Aralık içinde	150	220	1	1	3
E:Baz Yağ Tipi	Aralık içinde	MINERAL	AROMATİK	1	1	3
Damlama Noktası	Maksimum Değer	90	125	1	1	3
Penetrasyon	-	218	380	1	1	3

Yukarıdaki Tablo 4.5'e göre girilen aralıklarda program otomatik olan 100 tane optimizasyon sonucu vermiştir. Bunlardan damlama noktasının maksimum çıktığı ilk 10 kombinasyon Tablo 4.6'da aşağıdaki gibi listelenmiştir.

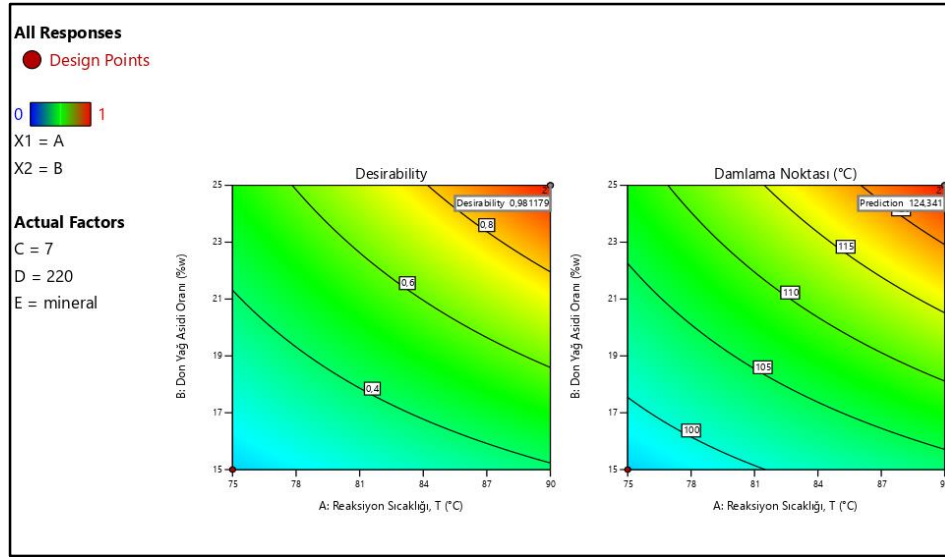
Tablo 4.6: Damlama noktası değerin en fazla olduğu durumdaki istenirliği en yüksek olan ilk 10 kombinasyon.

No	Reaksiyon Sıcaklığı, T	Don Yağ Asidi Oranı	Sönmüş Kireç Oranı	Baz Yağ Viskozitesi	Baz Yağ Tipi	Damlama Noktası	İstenirlik
1	90,000	25,000	7,000	220,000	mineral	124,341	0,981
2	90,000	25,000	6,984	220,000	mineral	124,280	0,979
3	89,906	25,000	7,000	220,000	mineral	124,237	0,978
4	89,993	24,951	7,000	220,000	mineral	124,231	0,978
5	89,809	25,000	7,000	220,000	mineral	124,132	0,975
6	90,000	24,999	7,000	219,217	mineral	124,129	0,975
7	90,000	25,000	6,939	220,000	mineral	124,108	0,975
8	90,000	24,866	7,000	220,000	mineral	124,062	0,973
9	90,000	24,988	6,916	220,000	mineral	123,995	0,971
10	90,000	25,000	6,975	218,671	mineral	123,889	0,968

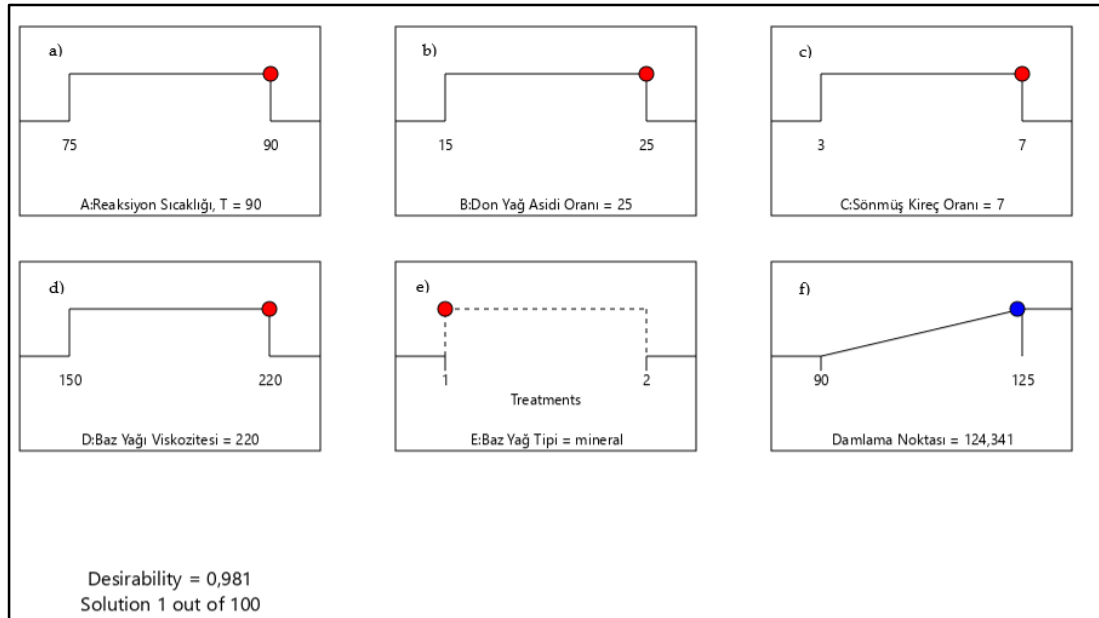
Tablo 4.1’de yer alan kombinasyon gres çalışması yapıldığında damlama noktası değeri 125 olarak bulunmuş beklenen tahmin değer olan 124,341 değerine %99 oranında yakınlık sağlanmıştır. Şekil 4.7’de damlama noktası için istenirlik değeri grafiği yer almaktadır. Şekil 4.8’de ise; don yağ asidi oranı – reaksiyon sıcaklığı arasında damlama noktasının 110, 115, 120 tahmin edilen değer 124,341°C olarak görüldüğü optimizasyon grafikleri yer almaktadır.



Şekil 4.7: Damlama noktasının maksimize edilip; penetrasyonun dahil edilmediği şartlardaki optimizasyondaki istenirlik değer grafiği.



Şekil 4.8: Damlama noktası; don yağ asidi oranı – reaksiyon sıcaklığı faktörleri arası optimizasyon grafiği.



Şekil 4.9: Damlama noktasının maksimum olduğu durumdaki, a) Reaksiyon sıcaklığı rampa gösterimi, b) Don yağ asidi oranı rampa gösterimi, c) Sönmüş Kireç oranı rampa gösterimi, d) Baz yağ viskozitesi rampa gösterimi, e) Baz yağ tipi rampa gösterimi, f) Damlama noktası rampa gösterimi.

5. BULGULARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu tez çalışmasının amacı, deneysel tasarım metodunu kullanarak zaman, enerji, işçilik ve hammadde kaybı yaşamadan; tasarruf sağlayarak, deneme/yanılma metodunu kullanmadan hızlı bir şekilde kalsiyum sabunlu gres üretiminde damlama noktası sonucuna yönelik optimizasyonun yapılmasıdır. Design Expert bilgisayar programı sürüm 13.0.4.0 ile 4 adet numerik ve 1 adet kategorik bağımsız değişken kullanılarak deneysel tasarımı yapılmış ve 24 adet denemeyi içeren deneysel tasarım listesi hazırlanmıştır. Programın önerdiği deney planına göre üretilen kalsiyum sabunlu gres ürünlerine 2 adet fiziksel test uygulanmıştır. Bunlar damlama noktası ve penetrasyon testleridir.

Fiziksel test sonuçları Design Expert bilgisayar programı sürüm 13.0.4.0 paket programında işlenerek istatistiksel olarak %90 ve %95 anlamlılık seviyesinde değerlendirilmiş ve Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de gösterilmiştir

Modeller için istatistiksel çalışma yapılarak prosese uygun 4 adet model tespit edilmiştir. Uygun modellerde anova analizi yapılarak R^2 , düzeltilmiş R^2 ve p değeri incelenmiştir. Anova analizinden sonra en uygun model ve fonksiyonunu belirlemek için gözlenen değer sonuçları incelenmek üzere ele alınmıştır. Tüm analiz sonuçları değerlendirilip her bir yanıt değişkeni için en uygun fonksiyon ve model tespit edilmiştir. İstatistiksel çalışmalar her bir yanıt için aşağıdaki gibi özetlenmiştir.

Damlama noktası değeri için; model istatistiksel olarak incelendiğinde;

- Doğal logaritma (lineer),
- İkili faktörlerin etkileşimi (2FI),
- 2. dereceden istatistiksel olarak uygundur.

R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri birlikte incelendiğinde en uygun modelin ikili faktörlerin etkileşimi (2FI) ikinci model olduğu saptanmıştır.

%95 güven aralığında alındığına anova hesaplarında p değeri her bir bağımsız değişkenin önemini belirtmektedir. $p > 0,05$ değerinde olan bağımsız değişkenin büyük bir etkiye sahip olmadığı $p < 0,05$ olduğu durumda ise bağımsız değişkenin model üzerinde önemli etkiye sahip olduğunu göstermektedir. A, C, E, AB, BD ikinci model için önemli olan parametreleri gösterir. Aynı zamanda %90 güven aralığı incelendiğinde 0,1 üstünde olan AC, AD, AE, BE, CD, CE, DE ise önemsiz

parametreler arasında yer aldığını bize gösterir. %90 güven aralığında ise; (0,05-0,1) B, D, BC etkili parametre olmaktadır.

Penetrasyon değeri için; model istatistiksel olarak incelendiğinde;

- Doğal logaritma (lineer),
- Dönüşüm olmadığı (2FI),
- 2. dereceden istatistiksel olarak uygundur.

En uygun model seçimi gerçekleştirilirken anova analizi yapılmıştır R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri birlikte incelendiğinde en uygun modelin ikinci dereceden üçüncü model olduğu saptanmıştır. Model üzerinde değişkenlerin etkisi % 95 güven aralığında A, B, D, E, BD, CE, DE, B^2 , D^2 üçüncü model için önemli olan parametreleri gösterir. Aynı zamanda %90 güven aralığında ise; BC etkili parametre olarak saptanmıştır.

Tablo 5.1: Damlama Noktası değerine %90 - %95 güven aralığında yanıt değeri üzerinde etkili parametreler.

Güven Aralığı	A	B	C	D	E	AB	AC	AD	AE	BC	BD	BE	CD	CE	DE
95%	X		X		X	X					X				
90%		*		*						*					

Tablo 5.2: Penetrasyon değerine %90 - %95 güven aralığında yanıt değeri üzerinde etkili parametreler.

Güven Aralığı	A	B	C	D	E	AB	AC	AD	AE	BC	BD	BE	CD	CE	DE	A^2	B^2	C^2	D^2
95%	X	X		X	X						X			X	X		X		X
90%										*									

6. SONUÇ

Bu tez çalışmasında kalsiyum sabunlu gres üretiminde reaksiyon sıcaklığı, don yağ asidi miktarı, sönmüş kireç miktarı, baz yağ viskozitesi olmak üzere 4 adet sayısal ve baz yağ tipi olmak üzere 1 adet kategorik bağımsız değişkenin damlama noktası ve penetrasyon sonucu yanıt değerleri üzerindeki etkileri deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Design Expert bilgisayar programı sürüm 13.0.4.0 ile yanıt değer üzerinde etkili değişkenler kullanılarak 24 adet denemeyi içeren deneysel plan elde edilmiştir. Deney planına göre üretilen kalsiyum sabunlu gres ürünlerine 2 adet fiziksel test uygulanmıştır. Bunlar damlama noktası ve penetrasyondur. Elde edilen test sonuçları kullanılarak her bir fiziksel özellik için model denklem çıkarılmıştır. (Denklem 4.1 ve 4.2) Optimizasyon çalışması ise elde edilen penetrasyon değeri sonuçlarının talep edilen değerlere göre değişkenlik göstermesi, maksimize ve minimize edilecek datalar olmaması nedeniyle yalnızca damlama noktası için yapılmış olup, farklı optimizasyon koşulları için optimum bağımsız değişken değerleri tespit edilmiştir.

Bu tez çalışmasının sonucunda;

- Kalsiyum sabunlu gres üretimi için damlama noktasını maksimize etmek için her iki yanıt değerinin maksimum olduğu durum tespit edilmiştir. Böylece yüksek ürün kalitesine ulaşabilmek için hammadde kullanımında tasarruf sağlanabilecektir, bu hammadde don yağ asididir.
- Deney planındaki 4 ve 21 numaralı deneyler bize gösterdi ki şartlar %90 üzerinde aynı iken mineral yağlı ürünün sabunlaşması aromatik yağa göre çok daha iyi olmuştur. Damlama noktasının daha yüksek olduğu saptanmıştır.
- Sönmüş kirecin fazlasının çözünmediğini yani reaksiyona katılmadığını pütürlü bir yapı oluşturduğu gözlemlendi (%7’li çalışmalarda).
- Aromatik baz yağ ile edilen ürünün rengi mineral baz yağ ile üretilen grese göre daha koyudur. Bu da istenmeyen bir özelliktir.
- Genelde tecrübe ve deneme/yanılma ile tespit edilen uygun değerlerde üretim parametreleri bu deneysel çalışma verileri kullanılarak daha hızlı, maliyet, işçilik, enerji ve ham madde kaybı olmadan, ıskarta ürün ile çevreye zarar verilmeden tespit edilebilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] Sinitsyn V. V., (1974), “The Choice and Application of Plastic Greases”, 1st Edition, Khimiya, Moscow.
- [2] Hamnelid L., (2000), “Introduction in the Rheology of Lubricating Greases”, 1st Edition, E.L.G.I., Amsterdam.
- [3] Cheng D. C- H., (1989), “The Art of Coarse Rheology”, The British Society of Rheology, Rheology Bulletin, 32 (1), 1-21.
- [4] Duncan D., (1998), “History of Tribology”, 2nd Edition, Professional Engineering, London.
- [5] Wilson T., (1984), “Modern Automotive Greases” Technical Report No: 841212, SAE International, USA.
- [6] Earle C. E., (1942), “Lubricating Composition”, U.S. Patent 2,274,673.
- [7] Syed Q. R., (2009), “A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design”, ASTM International, West Conshohocken.
- [8] Gesser H. D., (2002), “Applied Chemistry: A Textbook for Engineers and Technologists”, 1st Edition, Chapter 8, Kluwer Academic/Plenum Publishers.
- [9] Mang T., Dresel W. (2007), “Lubricating Greases”, In: Mang T., Dresel W., Editors, “Lubricants and Lubrication”, 2nd Completely Revised and Extended Edition, John Wiley & Sons Inc.
- [10] Boner C. J., (1972), “Modern Lubricating Greases”, Scientific Publications, Broseley.
- [11] Boner C. J., (1954), “Manufacture and Application of Lubricating Greases” Reinhold, New York.
- [12] Eldrich M., (1996), “Lubricating Grease Guide”, 4th Edition, Kansas City, KS: National Lubricating Grease Institute.
- [13] Miller R. W., (1993), “Lubricants and Their Applications”, Chapter 9, McGraw-Hill.
- [14] Don M. Pirro, Ekkehard Daschner, A.A. Wessol (2001), “Lubrication Fundamentals”, 2nd Edition, CRC Press Book.
- [15] ASTM D217-10, (2010), “Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease”, ASTM International, West Conshohocken, PA.

- [16] ASTM D1403-10, (2010), “Standard Test Methods for Cone Penetration of Lubricating Grease Using One-Quarter and One-Half Scale Cone Equipment”, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [17] IP 396, (2014), “Determination of Dropping Point of Lubricating Grease-Automatic Apparatus Method” REF/ISBN: IP396-2937259.
- [18] ASTM D566-02, (2009), “Standard Test Method for Dropping Point of Lubricating Grease”, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [19] ASTM D2265-15, (2015), “Standard Test Method for Dropping Point of Lubricating Grease Over Wide Temperature Range”, ASTM International, West Conshohocken, PA.
- [20] Boner C. J., (1941), “Method of Making Aluminum Soaps”, U.S. Patent 2,267,148.
- [21] McLennan L. W., (1947), “Lubricating Composition”, U.S. Patent 2,417,428.
- [22] Zimmer J. C., (1949), “Lubricating Grease”, U.S. Patent RE23,082.
- [23] Syed Q. R. (2009). “A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design”, 456-468, ASTM International, West Conshohocken.
- [24] Dixena R., Sayanna E., Badoni R., (2014), “Recycled and Virgin HDPEs as Bleed Inhibitors and Their Rheological Influences on Lubricating Greases Thickened with PP and mPP”, *Lubricants*, 2(4), 237-248.
- [25] Martín-Alfonso J. E., Valencia C., Sánchez M. C., Franco J. M., Gallegos C., (2011), “Evaluation of Different Polyolefins as Rheology Modifier Additives in Lubricating Grease Formulations”, *Materials Chemistry and Physics*, 128(3), 530-538.
- [26] Martín-Alfonso J. E., Valencia C., Sánchez M. C., Franco J. M., Gallegos C. (2007), “Development of New Lubricating Grease Formulations Using Recycled LDPE as Rheology Modifier Additive”, *European Polymer Journal*, 43(1), 139-149.
- [27] Martín-Alfonso J. E., Romero A., Valencia C., Franco J. M., (2013), “Formulation and Processing of Virgin and Recycled Polyolefin/Oil Blends for the Development of Lubricating Greases”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 580-588.
- [28] Martín-Alfonso J. E., Valencia C., Franco J. M., (2013). “Effect of Amorphous/Recycled Polypropylene ratio on Thermo-Mechanical Properties of Blends for Lubricant Applications”, *Polymer Testing*, 32(3), 516-524.
- [29] Boner C. J., (1971), “Manufacture and Application of Lubricating Greases”, Robert K Kreiger Publishing Company Inc, Huntington, New York.

- [30] Boner C. J., (1971), “Manufacture and Application of Lubricating Greases”, 185, Robert K Kreiger Publishing Company. Inc, Huntington, New York.
- [31] Meijer D., & Lankamp, H., (1999), “Polymer Thickened Lubricating Grease”, U.S. Patent 5,874,391.
- [32] Meijer D., & Lankamp, H., (1998), “Polymer Thickened Lubricants for High Operating Temperatures” U.S. Patent 5,846,918.
- [33] Web 1, (2019), <https://www.bloomberg.com/news/articles/2012-06-19/ipad-boom-strains-lithium-supplies-after-prices-triple>, (Erişim Tarihi: 11/06/2019).
- [34] Pracella M., Pazzagli, F., & Galeski, A., (2002), “Reactive Compatibilization and Properties of Recycled Poly (Ethylene Terephthalate) / Polyethylene Blends”, Polymer Bulletin, 48(1), 67-74.
- [35] Ishiaku U. S., Pang, K. W., Lee, W. S., & Ishak, Z. M., (2002), “Mechanical Properties and Enzymic Degradation of Thermoplastic and Granular Sago Starch Filled Poly (E-Caprolactone)”, European Polymer Journal, 38(2), 393-401.
- [36] Craig J. D., (2006), “Lubricating Grease: A Chemical Primer”, Journal of Chemical Education, 83, 862-869.
- [37] Rush R. E., (1997), “A Review of the More Common Tests in Use Today”, Standard Grease Lubrication Engineering, 53, 17–26.
- [38] ASTM D217-17, (2017), “Standard Test Methods For Cone Penetration of Lubricating Grease”, “Annual Book of ASTM Standards”, 05 (01), 14.
- [39] D. H. Birdsall and B. B. Farrington (1948) “The Effect of Water and Other Additives on the Fiber Structure of Calcium Soap Greases” The Journal of Physical and Colloid Chemistry 52, 9, Pages 1415-1423.
- [40] B. Vengudusamy and C. Enekes, R. Spallek (2019) “On the film forming and friction behaviour of greases in rolling/sliding contacts” Tribology International, Volume 129, Pages 323-337.

ÖZGEÇMİŞ

Zeynep ESENOĞLU, 1990 yılında İstanbul’da doğdu. 2008 yılında başladığı İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’nü 2013 yılında başarıyla tamamlayarak, yüksek lisans eğitimine Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında 2017 yılında başladı. 2014 yılından bu yana Koçak Petrol Ürünleri San. ve Tic. Ltd. Şti. ‘de Ar-Ge Müdür Yardımcısı olarak görev almaktadır.