

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

HAM SOYA YAĞINDAN METAL KESME SIVI
ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mustafa KARAHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2010

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

HAM SOYA YAĞINDAN METAL KESME SIVI
ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

Mustafa KARAHAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI
Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

GEBZE

2010



YÜKSEK LİSANS TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından
..... tarihinde tez savunma sınavı yapılan
.....'ın tez çalışması Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI) : Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

ÜYE

: Doç. Dr. Babür ÖZÇELİK

ÜYE

: Doç. Dr. Faruk YILMAZ

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../20... tarih ve/..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZ KONU BAŞLIĞI: HAM SOYA YAĞINDAN METAL KESME SIVI ELDESİ VE KARAKTERİZASYONU

YAZAR ADI: MUSTAFA KARAHAN

Rafine ve ham soya yağı ile tekli ve ikili yüzey aktif madde karışımları kullanılarak farklı hacim yüzdelerinde metal kesme sıvıları hazırlandı. Hazırlanan metal kesme sıvılarının fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları (pH, viskozite, parlama ve yanma noktası, yüzey gerilimi, damla boyutu, korozyon, emülsiyon stabilizesi, bakteri üreme ve FTIR analizleri) yapıldı.

Tek yüzey aktif madde kullanılarak yapılan deneylerde, rafine soya yağına %25-30 Tween 85 ve %30 Peg 400 ilavesiyle hazırlanan emülsiyonların stabil olduğu bulundu. Ham soya yağı ile hazırlanan emülsiyonlarda ise %25-%30 oranında Tween 85 ile stabil emülsiyon olduğu gözlemlendi. İki yüzey aktif madde kullanılarak yapılan deneylerde benzer stabil emülsiyonlar rafine soya yağında %25 Tween 85-%9 Tween 20, %9 ve 12 Peg 400-%20 Tween 85 ve %9 ve 12 Peg 400-%15 Tween80 ile meydana getirdiği stabil emülsiyonlar ve ham soya yağıyla %25 Tween 85 - %12 Peg 400 ile hazırlanan metal kesme sıvılarının stabil olduğu bulundu.

SUMMARY

THESIS TITLE: PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF METAL CUTTING FLUIDS USING CRUDE AND RAFINED SOYBEAN OIL

WRITER NAME: MUSTAFA KARAHAN

Metal cutting fluids with different composition of single and multiple surface active agents were prepared from refined and crude soybean oil. Their physical (pH, viscosity, flash and fire points, surface tension, emulsion drop size, corrosion, emulsion stability and bacteria production) and chemical characterizations of metal cutting fluids (FTIR spectra) were carried out.

Stable emulsions of metal cutting fluids were obtained with 25% - 30 Tween 85 for crude soybean oil. Emulsion stability for refined soybean oil was obtained with a mixture of surfactant 25%-30 Tween 85 and 30% Peg 400 was obtained. The similar stable emulsions were also obtained with mixture of two surface active agents, 25% Tween 85 - 9% Tween 20, 25% Tween 85 - 12% Peg 400 for refined soybean oil and 25% Tween 85 - 12% Peg 400 for crude soybean oil.

TEŞEKKÜR

Tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ hocama göstermiş olduğu ilgi, alaka ve samimiyeti için teşekkür ederim.

Kimya Bölümünden doktor adayı arkadaşım Emrah ŞIK' a yardımlarından ve desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Kimya anabilim dalı araştırma görevlisi arkadaşım Şule Aşkın'a yardımları için teşekkür ederim.

Malzeme Mühendisliği Araştırma laboratuvarı sorumlusu Sayın Adem Şen'e laboratuvardaki yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her konuda özveriyle bana destek olan ve lisansüstü eğitimim süresince de manevi desteğini her an yanımda hissettiğim çok sevdiğim eşim Sermin KARAHAN' a teşekkür ederim.

Bu tez 107M164 no'lu Tübitak projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	I
SUMMARY	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IV
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
GRAFİKLER DİZİNİ	X
1. GİRİŞ	1
2. METAL KESME SIVILARI	3
2.1 Metal Kesme Sıvılarının Gelişimi	4
2.2 Metal Kesme Sıvılarının Gruplandırılması	5
2.3 Metal Kesme Sıvılarının Fonksiyonları	8
2.4 Metal Kesme Sıvılarında pH' ın Önemi	12
2.5 Metal Kesme Sıvılarında Kırılma İndisi	13
3. YAĞLAR	14
3.1 Yağ asitleri	14
3.2 Yağların Sınıflandırılması	17
3.3 Katkılar ve Fonksiyonları	26
4. YÜZEY AKTİF MADDELER	32
4.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması	33
4.2 HLB Sistemi	35
4.3 Miseller	38
4.4 Yüzey Gerilimi	40
4.5 Emülsiyonlar	49
5. MATERYAL VE METOT	52
5.1 Metal Kesme Sıvılarının Etkileyen Faktörler	52
5.2 Kullanılan Kimyasal ve Özellikleri	56
5.3 DeneySEL	59
5.4 Emülsiyonların Hazırlanması	60
6. TARTIŞMA VE SONUÇ	61

6.1 Emülsiyonlarda Damla Boyutu	75
6.2 Metal Kesme Sıvılarının FTIR Spektrumları İle İncelenmesi	78
6.3 Metal Kesme Sıvılarında Korozyon Testleri	82
6.4 Metal Kesme Sıvılarında Bakteri Testleri	83
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	94

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

EP	Extreme Pressure (Aşırı basınç)
γ	Yüzey gerilimi
ΔG	Gibbs enerjisi
ΔH	Entalpi
ΔS	Entropi
T	Sıcaklık
W	İş
σ	Alan
θ	Kontak açısı
HLB	Hidrofilik lipofilik denge
KMK	Kritik misel konsantrasyonu
S/Y	Su yağ tipi emülsiyon
Y/S	Yağ su tipi emülsiyon
nm	Nanometre
μm	Mikrometre
Γ	Gibbs yüzey fazlası enerjisi
dA	Helmholtz enerjisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
1. Metal işlemede kesme sıvısının tatbik edilmesi	3
2. Aşınma yüzeyleri	4
3. Metal kesme sıvılarının endüstriyel pazardaki gelişimleri	6
4. Kesme sıvısının düşük alaşımlı bir çeliğin kesilmesindeki etkilerini gösteren bir deney	9
5. Metal yüzeye adsorplanan EP katkısı	12
6. Triglicerid (yağ) oluşum reaksiyonu	15
7. Doymuş yağ asidi (palmitik asit)	15
8. Doymamış yağ asidi (oleik asit)	17
9. Sentetik yağlarda kullanılan türleri	20
10. Sentetik esterlerin molekül yapıları	21
11. Yüzey aktif madde molekülü	32
12. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması	33
13. Bazı önemli yüzey aktif maddelerin HLB değerleri	36
14. Tween 20 molekülünün kimyasal formülü	37
15. Miselin yapısı	38
16. Misel oluşumunda yüzey gerilimi - konsantrasyon ilişkisi	39
17. Kontak açısı	40
18. Ara yüzey	40
19. Yağ damlasının, yüzeyle yaptığı farklı temas açıları	45
20. Wilhelmy levha metodu	46
21. Kapilarite yöntemi	47
22. Su/yağ ve yağ/su tipi emülsiyonlar	49
23. Su/yağ/su ve yağ/su/yağ tipi çoklu emülsiyonların şematik gösterimi	50
24. Üçgen faz diyagramı	59
25. Ham soya yağı ve Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvıları	62
26. Ham soya yağı ve Tween 85 – Peg 400 yüzey aktif madde	

karişımlarından elde edilen metal kesme sıvıları	62
27. Rafine soya yağı ile Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvıları	63
28. Rafine soya yağı ve Tween 85 – Peg 400 yüzey aktif madde karişımlarından elde edilen metal kesme sıvıları	63
29. Rafine soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında korozyon oluşumu	82
30. Ham soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında korozyon oluşumu	82
31. Rafine soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında bakteri oluşumu	83
32. Ham soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında bakteri oluşumu	83
33. Metal yüzeye adsorbe olan metal kesme sıvısı	84

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
1. Doğada bulunan yağ asitleri ve bazı özellikleri	16
2. Doğada bulunan bazı doymamış yağ asitleri	17
3. Yüzey aktif maddelerin HLB değerlerine göre suda gösterdiği davranışlar	36
4. Tween 20 molekülüne ait değerler	37
5. Kullanılan yüzey aktif maddelerin karakteristik özellikleri	56
6. Metal kesme sıvılarında kullanılan yüzey aktif maddelerin moleküler yapısı	57
7. Metal kesme sıvılarında kullanılan katkı maddeleri ve özellikleri	58
8. Soya yağının fiziksel özellikleri	60
9. Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan emülsiyonların stabiliteleri	65
10. Rafine soya yağı ve tekli yüzey aktif maddeler ile hazırlanan %95 su ile seyreltilmiş emülsiyonların stabilite değerlendirmeleri	65
11. Ham soya yağı ve tekli yüzey aktif madde ile hazırlanan %95 su ile seyreltilmiş emülsiyonların stabilite değerlendirmeleri	66
12. Rafine soya yağı ve iki yüzey aktif maddeler ile hazırlanan kesme sıvılarında emülsiyon stabiliteleri	67
13. Ham soya yağı ve iki yüzey aktif madde ile hazırlanan kesme sıvılarında emülsiyon stabiliteleri	68
14. Rafine soya yağına farklı miktarlarda yüzey aktif madde ilavesiyle elde edilen kesme sıvılarında fiziksel parametrelerdeki değişimler	70
15. Ham soya yağına farklı miktarlarda yüzey aktif madde ilavesiyle elde edilen kesme sıvılarında fiziksel parametrelerdeki değişimler	71
16. Rafine soya yağı Tween 85 %25 oranında sabit tutularak iki yüzey aktif madde ile hazırlanan emülsiyonlarda fiziksel değişimler	72
17. Ham soya yağı Tween 85 %25 oranında sabit tutularak iki yüzey aktif madde ile hazırlanan emülsiyonlarda fiziksel değişimler	73
18. Soya yağı ve metal kesme sıvısının yüzey özellikleri	74
19. Farklı fonksiyonel gruplar ve dalga sayıları	80

GRAFİKLER DİZİNİ

<u>Grafik</u>	<u>Sayfa</u>
1. Ham soya yağı ve farklı içerik konsantrasyonuna sahip Tween 85 yüzey aktif maddesiyle hazırlanan metal kesme sıvılarında damla boyutundaki değişimler	75
2. Ham soya yağı, Tween 85 (%25) ve Peg 400 (% 2-12) yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvılarında damla boyutundaki değişimleri	76
3. Rafine soya yağı ve farklı içerik konsantrasyonuna sahip Tween 85 yüzey aktif maddesiyle hazırlanan metal kesme sıvılarında damla boyutundaki değişimleri	76
4. Rafine soya yağı, Tween 85 (%25) ve Peg 400 (%2-15) yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvılarında damla boyutundaki değişimleri	77
5. Rafine soya yağı ve rafine soya yağı - yüzey aktif madde karışımında FTIR spektrumları	78
6. Ham soya yağı ve rafine soya yağı - yüzey aktif maddesi karışımında FTIR spektrumları	79

1 GİRİŞ

Talaş kaldırarak metal işleme yöntemi eski çağlardan beri bilinen bir uygulama olmasına karşın son 200 yılda daha da önem kazanmıştır. Metal kesme sıvılarının uygulamaları 1800'lü yıllara kadar uzanmaktadır. O yıllarda metal kesme sıvıları torna tezgahlarının verimliliğini artırmak amacıyla kullanılırken, günümüzde, takım tezgahları, kesici takımlar ve kesme sıvıları alanlarında çok büyük ilerleme sağlanmıştır. Metal kesme sıvılarının gelişimi, metal kesme teknikleri, kullanılan makinelerin farklılığı ve kesici takım malzemelerindeki gelişmelerle paralellik göstermiştir. Metal kesme sıvısının en önemli fonksiyonu enerji kaybını azaltmak, aşınmayı en aza indirerek metal yüzeylerinin birbirine kaynamasını engellemek ve sürtünme özelliklerini geliştirmektir.

Talaşlı imalatta kesici ucun metal yüzeyinden talaş kaldırması sırasında iç ve dış sürtünmelerden dolayı meydana gelen ısı, talaş kaldırma mekanizmasını ve takım ömrünü olumsuz yönde etkileyen önemli faktörlerden biridir [1,2]. Talaş kaldırma işleminde harcanan enerjinin tamamına yakını ısıya dönüşür. Bu nedenle, kesme bölgesinde meydana gelen ısı iş parçasının yüzey kalitesi, kesme kuvvetleri, talaş biçimi ve takım ömrü açısından önemlidir [2,3]. Talaşlı imalat sırasında oluşan ısıdan kaynaklanan olumsuzlukları ortadan kaldırmak ve imalatı daha kolay yapılabilir hale getirmek amacıyla son yıllarda kullanılan metal kesme sıvıları sentetik kimyasal katkıları içeren çözülebilir soğutucu sıvılardır [4].

Soğutmada doğal yöntemlerin geliştirilmesi, insan sağlığına zarar vermemesi, çevre kirliliğine yol açmaması, sanayicilerin çevre koruma yasalarına uyma zorunlulukları ve mesleki güvenlik kurallarının yerine getirilmesi açısından, günümüzün önemli araştırma konularından biridir. Bu çalışmanın amacı, talaşlı imalatta ekonomik anlamda kazanç sağlayacak, insan sağlığına ve çevreye olan zararı azaltacak bir soğutma sıvısının geliştirilmesidir.

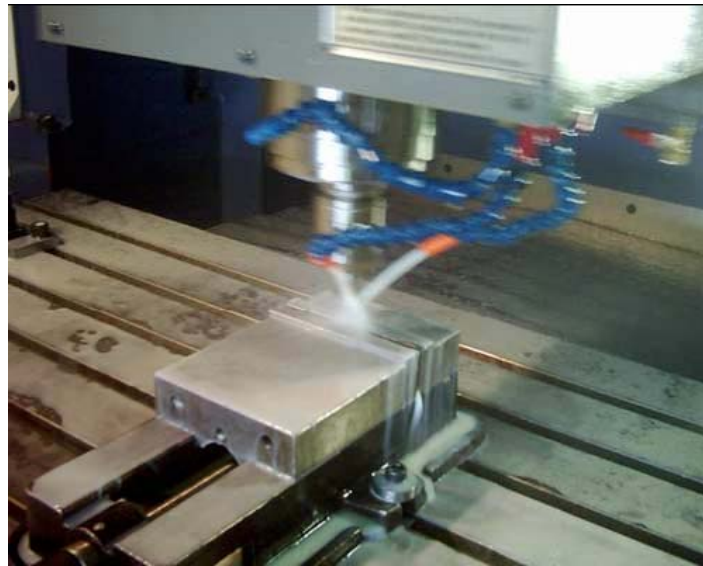
Bu çalışmada soya yağından metal kesme sıvılarının eldesi, geliştirilmesi ve karakterizasyon işlemleri yapılacaktır. Ham ve rafine soya yağı ile çeşitli yüzey aktif maddeleri karıştırılarak hazırlanan emülsiyonlardan kararlı olanların, fiziksel ve

kimyasal metotlar karakterizasyonlar yapılacaktır. Kararlı emülsiyonlar hazırlanırken üçlü faz diyagramı kullanılacak, su ve yağın etkileri tespit edilecek ve kritik misel konsantrasyonu yardımı ile de en uygun karışım oranı belirlenecek.

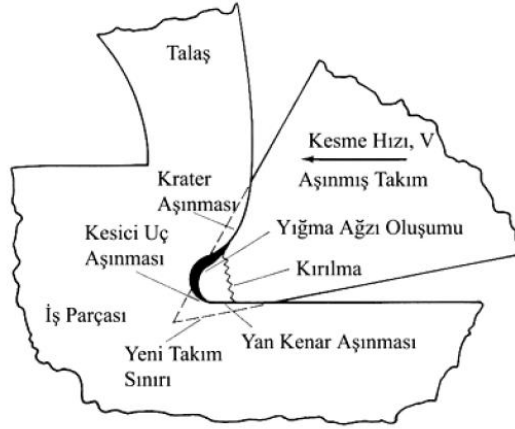
Dünyada ekonomik değeri olan başlıca yağlı tohumlu bitkiler olarak soya, ayçiçeği, kanola, mısır, zeytin, pamuk, aspir, susam ve hint yağıdır. Dünyada en fazla yağ elde edilen bitkiler incelendiğinde soya fasulyesi 31.1 milyon ton ile ilk sırada yer almaktadır. Bundan dolayı bu çalışmada soya yağından metal kesme sıvısı eldesi üzerine araştırma düşünülmüştür.

2 METAL KESME SIVILARI

Yapılan araştırmalarda talaş kaldırma işleminde neler olduğu, talaşların nasıl olduğu ve metal kesme sıvısının işlevinin neler olduğu incelenmiştir. Araştırmalar sonucunda yzzey kalitesi ve takım omrune etki eden ana problemin yksek ısı olduğu tespit edilmiştir. Bazı operasyonlarda iş parçasının byyk bir kısmı soğuk olmasına rağmen kesme blygesinde noktasal olarak yksek sıcaklıklar ortaya çıkmaktadır. İş parçasında ve takımda oluşan yksek sıcaklıklar kesme sıvılarının kullanımını zorunlu kılmaktadır (şekil 1). Metal işleme sırasında takım ucu ile iş parçası arasında oluşan kuvvet, basınç, gerilme ve sıcaklık gibi etkenler, belirli bir çalışma süresi sonunda; takımda, başta aşınma olmak üzere, ağız kısmında kırılmalara ve takım ile iş parçası arasında byyk bir srtünme ve sıcaklık oluşmasına, takımda bozulmalara yol açmaktadır. İşlem sırasında metal kesme sıvısı kullanılması durumunda, sıvı, takım ucu ile parça arasında yağlayıcı bir film tabakası oluşturmak suretiyle yağlama görevi görür. Bu film tabakası, takım-talaş ve takım-iş parçası arasındaki srtünmeyi azalttığından takım aşınmasını minimuma indirir ve dolayısıyla takım omrünü arttırarak düzgün ve pürüzsüz bir yzzey elde edilmesini sağlar (şekil 2). Sonuç olarak, iyi bir metal kesme sıvısı, iş parçasının istenen yzzey kalitelerinde üretilmesine, kesici uç aşınmasının minimize edilmesine, üretimin hızlanmasına ve bunların sonucunda da üretim maliyetlerinin düşmesine yardımcı olur.



şekil 1. Metal işlemede kesme sıvısının tatbik edilmesi.



Şekil 2. Aşınma yüzeyleri [9].

Ağır kesme uygulamalarında ve delme gibi işlemlerde suda çözünebilen kesme sıvıları yüksek yağlayıcılıklarından dolayı tercih edilirler.

2.1 Metal Kesme Sıvılarının Gelişimi

Metal kesme sıvıları önceki zamanlarda hayvani ve mineral yağlar kullanılarak yapılmaktaydı. İnsan sağlığının daha ön planda olduğu ve öncelik kazandığı son yıllarda, teknolojinin de gelişmesiyle birlikte metal kesme sıvılarında yeni üretim teknikleri geliştirildi. Hayvansal yağ tabanlı kesme sıvıları birtakım dezavantajlara sahip olduklarından kullanılmamaya başlandı. Son yıllarda petrol tabanlı kesme sıvılarının yerini bitkisel yağ tabanlı kesme sıvıları almaktadır. Günümüzde petrol tabanlı mineral yağlara alternatif olarak geliştirilen bitkisel yağlı kesme sıvıları, çevreye zarar vermeden toprakta bileşenlerine ayrışabildikleri ve işçilerin karşılaştıkları sağlık problemleri riskini önledikleri için günümüzde daha çok tercih edilmektedirler.

Suyun yağlama özelliğinin az oluşu, pas önleme özelliğinin olmaması gibi dezavantajları ile çok iyi soğutma özelliğinin olması sebebiyle, suyu iyi bir kesme sıvısı yapma yolunda başka kimyasallarla birleştirilmesi için çaba harcanmıştır. Bu durum son yıllara kadar emülsiyeye olabilen yağların keşfine kadar çok başarılı olmamıştır. Araştırmalar sonucunda hayvani yağların özellikle de domuz yağının iyi

sonuçlar verdiği anlaşılmıştır. Maliyetlerinin çok yüksek oluşu bu yağların en büyük dezavantajıdır. Ayrıca bu yağlarda bakteri üremesi, yüksek sıcaklıklara çıkıldığında yağların bozunarak kokuşmalar meydana getirmesi olumsuz taraflarıdır. Yine bu dönemlerde madeni yağlar ortaya çıkmış ve bu yağlar hayvani yağlarla karıştırılarak hayvani yağların birçok olumlu yönlerinden istifade edilmiştir. Daha sonra bu yağ karışımlarına kaynamayı önlemek için çeşitli sülfür bileşikleri ilave edilmiştir.

Günümüzde metal kesme sıvıları için iki tip yağ kullanılmaktadır. Bunlar mineral ve bitkisel yağlardır. Bitkisel yağlar mineral yağlara göre daha iyi yağlayıcılık sağlarlar. Suda çözünebilen tip metal kesme sıvısı en çok kullanılandır. Bu tip bir metal kesme sıvısı suyla karıştığı zaman süt rengine yakın bir görünüm kazanır.

Bitkisel yağların toprakta parçalanabilir olması, insan sağlığına zarar vermemesi, daha iyi yağlayıcı özellik sağlaması, yüksek viskozite ve yüksek parlama noktasına sahip olması gibi avantajlarının yanında bazı dezavantajları da vardır. Bunlar, yüksek ısılarda bozunması, oksidasyon kararsızlığı ve maliyetlerinin yüksek olmasıdır. Bitkisel yağlardaki oksidasyon kararsızlığı yağ moleküllerindeki çift bağlardan kaynaklanır. Oksidasyon serbest radikal oksidasyon, parçalanma, yeniden düzenlenme, hidrojen bağları ve polimerizasyon gibi reaksiyonlardan kaynaklanır. Bu problemler bitkisel yağların yapılarının modifikasyonu ile minimize edilebilir. Ozon ve kükürt modifikasyonu örnek olarak verilebilir [5].

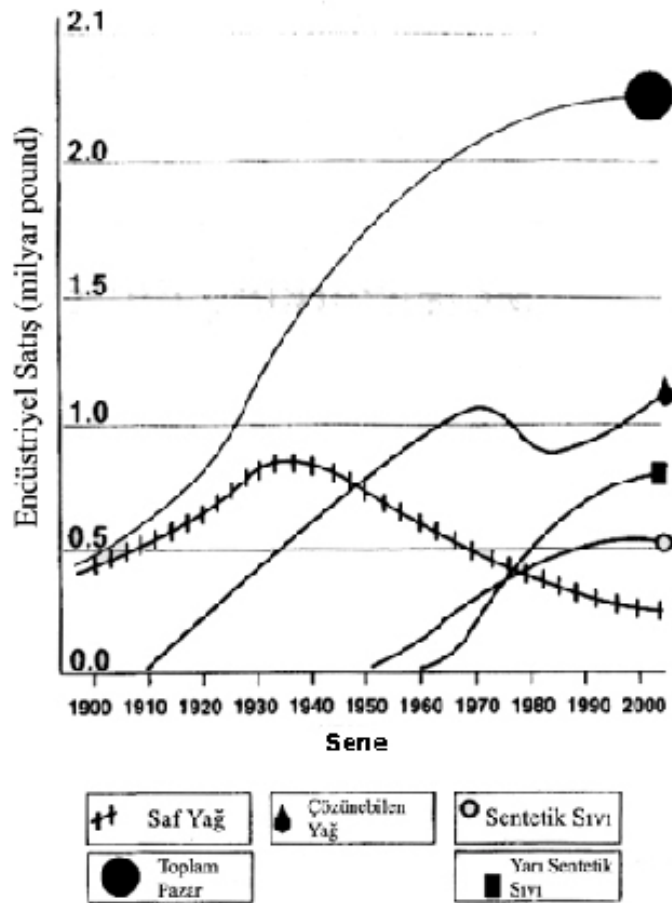
Metal işleme teknolojisinin ilerlemesiyle geliştirilen yeni yöntemler, metal kesme sıvılarındaki beklentileri artırmıştır. Bundan dolayı bir takım katkı maddelerinin ilavesi (yüksek basınç katkı maddeleri, pas ve korozyon önleyici katkıları, bakteri ve küf oluşumunu önleyici katkıları, aşınmayı önleyici katkıları gibi) ile daha fonksiyonel metal kesme sıvıları üretilmeye başlanmıştır.

2.2 Metal Kesme Sıvılarının Gruplandırılması

Metal kesme sıvıları 20. Yüzyılda basit yağlardan kompleks su bazlı yağlara doğru geçiş sergilemiştir. 1920’li yıllarda saf yağların soğutma performanslarını ve alevlenmeye karşı dirençlerini daha iyi duruma getirmek amacıyla suda çözünebilen

yağlar geliştirilmiştir. Yağın su içinde emülsiyeye edilmesiyle duman ve alev oluşumu önlenmiş ve çalışmaların verimlerinde artış sağlanmıştır. Fakat ortamdaki suyun varlığı iş parçası ve kesici takım üzerinde paslanmaya sebep olmuş ve pas önleyicilere ihtiyaç duyulmuştur [6].

1970’li yıllarda yağ bazlı kesme sıvılarının yerine yağ içermeyen sentetik sıvılar pazara sunulmuştur (Şekil 3). Sentetik metal kesme sıvıları sert suda daha kararlı olduklarından daha iyi soğutma sağlamakta ve mikrobiyal bozunmalara karşı daha iyi direnç sağlamaktadır. Fakat yağ bazlı kesme sıvılarının da yağlayıcılık özelliği ve geri kazanım kolaylığı sebeplerinden dolayı yarı sentetik kesme sıvılarının geliştirilmesinin yolunu açmıştır. Su bazlı olan yarı sentetik kesme sıvıları, yağ bazlı katkıların kararlı bir mikro emülsiyon sistemi oluşturmak üzere, bu katkıların su içinde emülsiyeye edilmesiyle hazırlanır.



Şekil 3. Kesme sıvılarının endüstriyel pazardaki gelişimleri [6].

2.2.1 Saf Kesme Yağları

Saf kesme yağları mineral bazlı, sentetik veya bitkisel yağlar olup suyla karıştırılmadan tek başlarına ya da polar, kimyasal aktif maddelerle bileşik oluşturmak suretiyle kullanılırlar. Saf kesme yağları, ortamda su bulunmadığından dolayısıyla suyun negatif etkileri olmadığından az sayıda malzemeden oluşurlar. Saf kesme yağlarının (mineral yağ, bitkisel yağ, sentetik esterler) polar katkıları ve kimyevi aktif EP (yüksek basınç) katkılarının eklenmesiyle kesme performansları artırılmaktadır. Bitkisel yağlar diğer kesme yağlarına göre çevreye zararı en az olan yağlardır. Mineral yağlara göre daha pahalı olmalarına rağmen kullanılmış bitkisel yağların elden çıkarılması ve biyolojik olarak ortadan kaldırılması çok daha kolaydır. Bu özellikleriyle mineral yağlara göre daha avantajlıdır. Saf kesme yağları hidrokinamik yağlama sağlarlar. Yağlayıcı katkılarıyla bileşik oluşturmaları sebebiyle ağır kesme işlemlerinde, özellikle de işlenmesi zor metallerin işlenmesinde oldukça kullanışlı olurlar [6].

2.2.2 Suyla Karışabilen Kesme Yağları

Suyla karışabilen yağlar metal kesmede en çok kullanılan kesme sıvılarından biridir. Yağı suyla emülsiyeye etmek üzere, yağa özel katkı maddeleri ilave edilir. Yağ kürecikleri sürekli faz olan su içerisinde çok iyi bir şekilde dağılmıştır. Bu tarz kesme yağlarında sulandırma oranları metal kesme operasyonuna bağlı olarak %1-20 arasında, genelde bu oran %5 civarında uygulanır. Suyla karışabilen kesme yağları %60-90 oranında bitkisel yağ (mineral ve sentetik yağ da içerebilir), yüzey aktif maddeler ve diğer katkı maddelerini içerir. Konsantre yağ, su ile karıştırılarak metal kesme sıvısı hazırlanır. Konsantre yağ suyla karıştırıldığında yüzey aktif maddeler yağın su içinde dağılmasını sağlar ve su içinde yağ emülsiyonu hazırlanmış olur. Yüzey aktif maddeler ısıyı yansıtır, sıvıya sütümsü ve opak bir görünüm verir.

2.2.3 Yarı Sentetik Kesme Sıvıları

Bu tür kesme sıvıları suyla karışabilen kesme yağları gibi, su bazlıdır ve %5-20 arasında değişen oranlarda bitkisel ya da mineral yağların emülsiyeye edilmeleri ile hazırlanır. Suyun sürekli fazda yağın ise dağılan fazda bulunduğu su içinde yağ mikro emülsiyonlarıdır. Yarı sentetik kesme sıvılarının içinde bulunan yüksek

orandaki yüzey aktif maddeler yağ küreciklerinin çok küçük boyutlarda olmasını sağlar. Yarı sentetik sıvılar normalde şeffaf görünümündürler, fakat, opak da olabilirler. Emülsiyon partikül boyutları 0.1-0.01 μm arasında değişir.

2.2.4 Sentetik Kesme Sıvıları

Sentetik kesme sıvıları su bazlı olup mineral yağ içermezler. Sentetik kesme sıvısı içindeki partikül boyutu 0.003 μm değerindedir. Genelde pas önleyici katkılarda ve suda çözünebilen kimyasal yağlayıcılardan oluşurlar. Sentetik kesme sıvılarının soğutma kapasiteleri ve yağlayıcılık özellikleri çok iyidir. Bu kesme sıvıları soğutma kapasitelerinin yüksek oluşu sebebiyle yüksek ısı ve yüksek hızlı metal kesme işlemlerinde tercih edilirler. Şeffaftırlar ve az köpüklenirler. Sentetik kesme sıvılarına yağ bazlı kesme sıvılarının özelliklerini kazandırmak amacıyla pas önleyiciler ve yağ katkıları ilave edilir. Korozyonu önlemek ve pH değerini sabit tutmak için etanolamin içerirler. Suyu yumuşatması için fosfatlar ve boratlar, yağlama amacıyla sabunlar ve ıslatma ajanları, kimyasal yağlama için fosforlu, klorlu ve kükürtlü bileşikler, sentetik kesme sıvıları içinde bulunan kimyasal katkılar ihtiva ederler [6].

2.3 Metal Kesme Sıvılarının Fonksiyonları

Metal kesme sıvılarının soğutma, kaynağı önleme ve yağlayıcılık özelliğine sahip olması gerekir. Bu üç özelliğe aynı anda sahip olan kesme sıvısına ideal bir kesme sıvısı diyebiliriz.

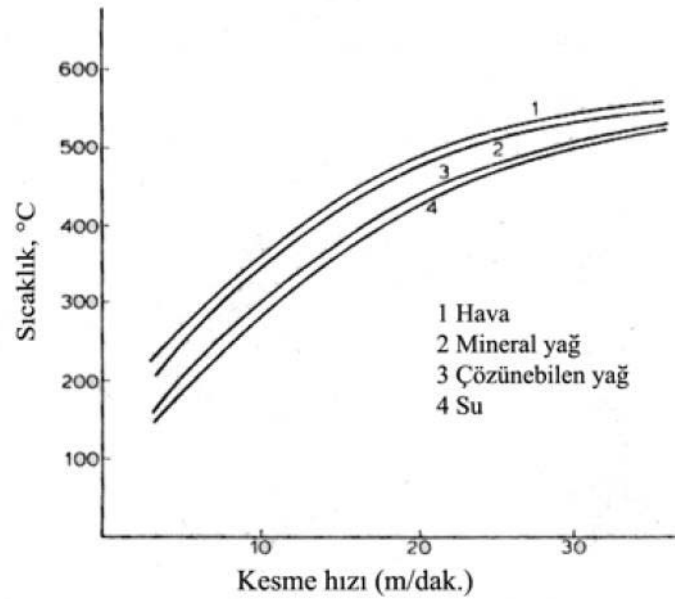
2.3.1 Soğutma

Metal kesme sıvısının soğutmayı etkili bir şekilde sağlayabilmesi için işlem yapılan bölgeye düşük basınçta ve yüksek akış hızında uygulanmalıdır. Böylece metal kesme sıvısı bu bölge üzerinde ince bir film tabakası oluşturacak ve sıçrama önemsiz boyutlarda olacaktır. Sıvının sürekli akışı bölgedeki talaşları alıp götürecektir. Metal kesme sıvısının soğutma verimi ıslanan yüzeyin alanına, sıvının viskozitesine, kimyasal özelliklerine ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Tatbik edilen

kesme sıvısının soğutma özelliği kesilen metalin kayma direncini artırır. Bu etki metal kesme için gereken kuvvetlerin artmasına sebep olur [7].

2.3.1.1 Kesme Hızı

Metal kesme sıvılarının etkili bir şekilde soğutma ve yağlama sağlayabilmesi için metal kesme işleminin orta hızda yapılması gerekir. Çünkü yüksek hızlarda yapılan kesme işlemlerinde kesme sıvısının yağlama etkisi sınırlıdır ve ayrıca talaş, ısıyı uzaklaştırabilecek yeterli zamanı bulamaz. Yüksek hızlarda yapılan kesme işleminde metal kesme sıvısının kesici takım ile iş parçası ara yüzeyine ulaşması zorlaşır. Yağlama etkisinin azalması neticesinde daha fazla ısı oluşur ki (Şekil 4), bu da soğutma fonksiyonunu daha önemli hale getirir [8]. Yüksek hızlarda yapılan kesme işlemlerinde sıcaklığın aşırı yükselmesinden dolayı kesme sıvısı içindeki yağlayıcı özellikteki maddeler bozunabilir [9].



Şekil 4. Kesme sıvısının düşük alaşımlı bir çeliğin kesilmesindeki etkilerini gösteren bir deney [10].

Kesme sıvısı parça üzerine işlenecek bölgeye düşük basınçta, fazla miktarda ve sürekli olarak tatbik edilmelidir. Böylece kesme sıvısının yağlama ve soğutma özelliği verimli olarak kullanılmış olur.

2.3.2 Yağlama

Kesme sıvılarının yağlayıcı özelliği ile ısı oluşumu engellenir ya da en aza indirgenir. Yağlama özelliği iyi derecede olan kesme sıvıları talaş ile takım arasında ince bir film tabakası oluşturarak metal-metal temasını önler, takımla talaş arasındaki sürtünme kuvvetlerini düşürerek sürtünmeden kaynaklanan ısıyı minimize eder. Sürtünme karakteristikleri, sürtünen yüzeylerin özelliklerine ve kesme sıvısının oluşturduğu ince filme bağlıdır. Yağlayıcı film kalınlığı 1 ile 10 nm arasında değişir [11]. Kesme sıvısının yağlayıcılık özelliğinin bir diğer görevi de metal yüzeyinin kalitesini iyileştirmesidir. Kesme sıvısının yağlayıcılık verimi sıcaklık, aşırı basınç, nem, hava, su, oksijen gibi parametrelerden etkilenir [8]. Metal kesme sıvısının metal yüzeyine yapışabilmesi ve yüzeyi ıslatabilmesi için dolayısıyla sürtünmenin yağlama ile önlenmesi için adhezyon kuvvetinin kohezyon kuvvetinden büyük olması gerekir.

- Kohezyon Kuvveti

Bir sıvı ya da katıyı oluşturan aynı tür molekülleri bir arada tutmaya çalışan kuvvetlerdir.

- Adhezyon Kuvveti

Sıvıların veya madenlerin birbirine yapışmasını sağlamak üzere farklı tür moleküller arasındaki çekme kuvvetine adhezyon kuvveti denir.

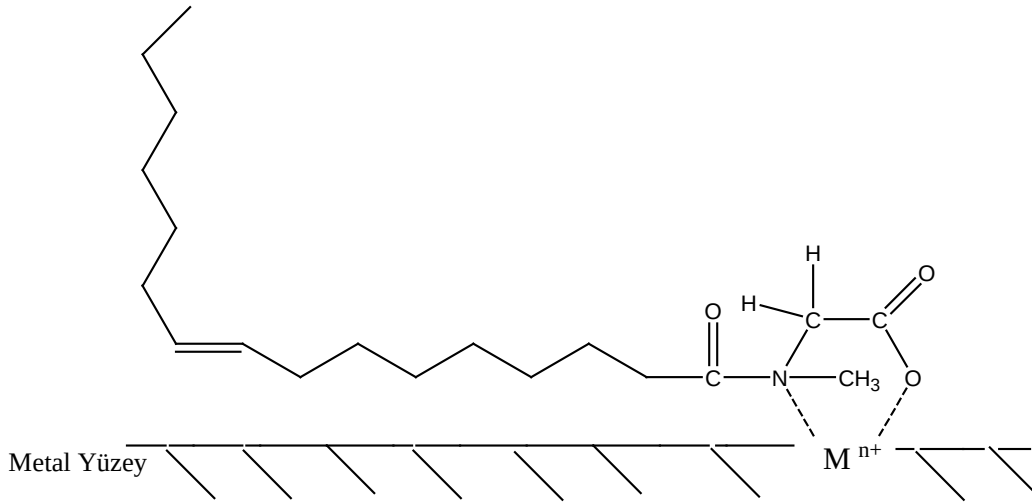
- Kohezyon kuvveti adhezyon kuvvetinden küçük ise sıvı katıya yapışır ve katıyı ıslatır.
- Kohezyon kuvveti adhezyon kuvvetinden büyük ise sıvı katıya yapışmaz ve katıyı ıslatmaz.

2.3.2.1 Polar Yağlayıcılık

Polar yağlayıcılık kesme sıvısının içine polar katkı maddeleri ilavesiyle yapılır. İlave edilen polar katkı maddelerinin polariteleri farklı olduğundan, metal yüzeyinde birbirlerini iterler ve metal yüzeylerinin temasını engelleyerek sürtünmeyi en aza indirirler, yağlayıcılık işlemini yaparlar. Polar katkı maddelerinin cinsi ve miktarı yağlamanın kalitesini etkiler. Aşırı basınç altında yapılan çalışmalarda katkı maddelerinin polariteleri bozulabileceğinden yağlayıcılık istenen kalitede olmaz. Polar katkı içeren yağların metal yüzeyindeki çizgisel dizilimleri mıknaş gibi bir etki yapar, bu da polar katkı içermeyen yağlara göre daha güçlü bir yağlayıcılık özelliği oluşturur.

2.3.2.2 Yüksek Basınç (EP) Yağlayıcılık

Yüksek basınç (EP) yağlayıcılık işlemi kesme sıvısı içine EP katkıları (kükürt, fosfor ve bileşikleri gibi) ilavesiyle elde edilir. Kesme sıvısı içindeki bu kimyasal bileşiklerle iş parçası kimyasal reaksiyona girer ve metal yüzeyi kimyasal bir değişime uğrar. Bu reaksiyon sonucu meydana gelen metal tuzları metal yüzeyinde çok dayanıklı ince bir film oluşturur (Şekil 5). Bu ince film öylesine dayanıklıdır ki 800-900 °C lere ulaşan sıcaklıklarda bile bozunmayarak yağlama işlemini sürdürür ve metal tuzlarının sahip olduğu daha düşük kayma gerilimlerinden dolayı sürtünmeyi azaltır.



Şekil 5. Metal yüzeye adsorblanan EP katkısı.

2.3.3 Kaynağı Önleme Fonksiyonu

Kesme sıvılarının yağlama ve soğutma özelliğine rağmen iş parçası, kesici takım ve talaş üzerinde az da olsa bazı bölgelerde metal ile metalin teması kaçınılmaz olur. Bu bölgelerde açığa çıkan ısı küçük metal parçalarının iş parçası veya kesici takıma kaynamasına imkan verebilecek yüksekliktedir. Bu bölgelerdeki kaynamayı önlemek için kesme sıvılarına sülfür, klorür diğer kimyasal bileşikler ilave edilerek metal yüzeylerinde sabunumsu metalik bir film tabakası oluşturulur.

2.4 Metal Kesme Sıvılarında pH' ın Önemi

Metal kesme sıvılarında pH değeri 8.5–10 arasında olmalıdır. Bu aralıktaki pH değerine sahip bir metal kesme sıvısı, korozyonu önlemede, optimum temizleme sağlamada, insan cildine zararı en aza indirmede ve bozunmayı geciktirmede daha etkindir [12]. Metal kesme sıvılarında pH değeri 8.5' in altına düşerse sıvı etkisinde verim azalır, metal yüzeylerinde paslanmalar görülebilir ve biyolojik aktiviteler başlayabilir. 10' dan yüksek pH değerlerinde ise kesme sıvıları insan cildine zarar verebilir ve ayrıca metalin korozyonu artar.

2.5 Metal Kesme Sıvılarında Kırılma İndisi

Suyla karışabilen soğutucu yağlayıcı metal kesme sıvılarının kullanımları sırasında konsantrasyonlarının sabit kalması çok önemlidir. Ancak bu şekilde üründen maksimum verim elde edilebilir. Biyolojik dayanım, korozyon dayanımı ve karışım içindeki emülsiyon kararlılığı bu şekilde stabil kalır. Bu unsurlardaki değişimler ve işleme sonrası elde edilen yüzey kalitesindeki istenen ölçü hassasiyetindeki değişimler, metal kesme sıvısı konsantrasyonunda sapmalar olduğunu gösterir.

Suyla karışabilen kesme sıvılarının kullanımları sırasında konsantrasyon değişiklik gösterir. Bunun sebebi, kullanım esnasında iş parçası ya da talaş ile ortamdan uzaklaşan yağ veya yüksek sıcaklıklara çıkıldığında buharlaşan su etkisidir. Kullanım sırasında mümkün olduğunca emülsiyon konsantrasyonu sabit tutulmaya çalışılmalıdır. Bunun en kolay yolu refraktometre kullanmaktır. Refraktometre ile ölçülen kırılma indisi yardımıyla emülsiyon konsantrasyon tayini yapılır.

Metal kesme sıvısının birkaç damlası refraktometre saydam uçları arasına konur. Işığa karşı tutularak ölçülen değer ölçekten okunur. Bu değer kesme sıvısının soğutucu yağlayıcı türüne göre refraktometre faktörü ile bir konsantrasyon türüne çevrilebilir.

$$\text{Ölçülen değer (oBrix)} \times \text{Fref} = \text{Metal Kesme Sıvısı Konsantrasyonu}$$

Emülsiyonların ağırlık olarak konsantrasyonları, hacimsel olarak birbiri ile uyuşur. Çünkü metal kesme sıvılarının yoğunlukları 1 g/cm³ civarındadır. Refraktometre sabiti Fref metal kesme sıvılarının datalarından bulunabilir. Yapılan ölçümlerin sıcaklıktan etkilenebilecekleri göz önünde bulundurulmalı ve bu nedenle ölçüm örnekleri oda sıcaklığında yapılmalıdır. Ölçümlerdeki sapmalar değişkenlik gösteren sıcaklıklara bağlanabilir.

3 YAĞLAR

Doymuş ve doymamış çift karbon sayılı yağ asitlerinin gliserin triesterlerine yağ denir. Saf yağların bileşiminde karbon, hidrojen ve oksijen elementleri vardır. Yoğunlukları sudan daha küçük olan yağlar suda çözünmemelerine karşın pek çok organik çözücünde çözünürler. Yağların yoğun bir kalori kaynağı olarak enerjimizi karşılamanın yanında yağda çözünebilen vitaminleri taşıma gibi de görevi vardır. Yağlar gliserin ve yağ asitlerine kolayca parçalanabilir özelliktedir.

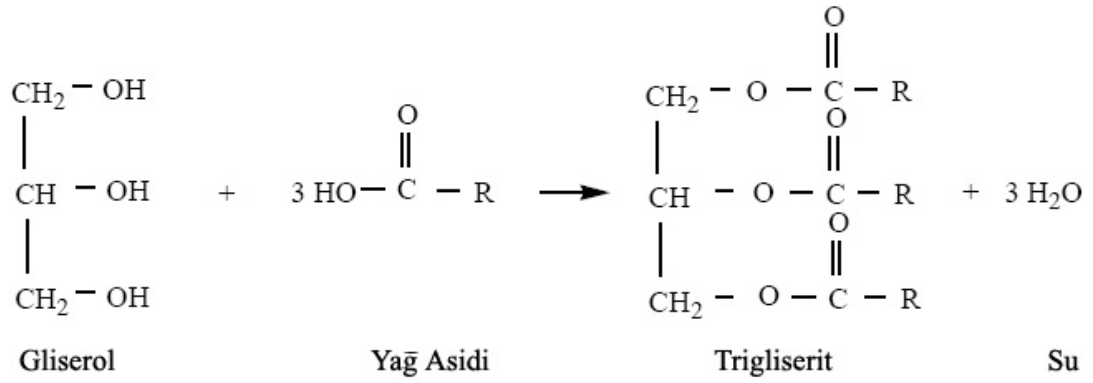
Yağlar çok geniş ve kompleks bir grup olan lipidlerin büyük bir kısmını oluştururlar. Saf bir yağın ağırlığının %95' inden fazlasını trigliseritler oluşturur. Diğer %5'lik kısmında da minör bileşikler olarak isimlendirilen mono ve digliseritler, serbest yağ asitleri, fosfatidler, steroller, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler bulunur.

3.1 Yağ Asitleri

Yağ asitleri çoğunlukla çift karbon sayılı olup $\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_n \text{COOH}$ genel formülü ile gösterilen düz zincirli monokarboksilik asitlerdir. Doğada az da olsa tek karbon sayılı (propanoik asit, pentanoik asit gibi) ve dallanmış (tüberkülostearik asit veya laktobasillik asit metil grubu ile dallanma gösteren doymuş yağ asitleridir) yağ asitleri bulunmaktadır.

Yağ asitlerinde 2–34 arasında değişen karbon elementi bulunmaktadır. Yağ asidi molekülündeki karbon sayısı 6' dan az ise kısa, 6–10 arasında ise orta, karbon sayısı 12'den fazla ise uzun zincirli yağ asidi olarak tekrar alt gruplandırma oluşturulabilir. Yağ asitleri sıvı ve katı yağlar içerisinde esterler halinde bulunur [13].

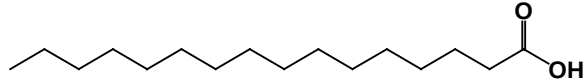
Bir yağın fiziksel ya da kimyasal özellikleri o yağın içerisinde bulunan yağ asitlerinin türüne bağlıdır (Şekil 6). Yağ asitleri hidrokarbon zincirindeki karbonların durumuna göre doymuş veya doymamış yağ asidi olmak üzere iki gruba ayrılır.



Şekil 6. Trigliserid (yağ) oluşum reaksiyonu [14].

3.1.1 Doymuş Yağ Asitleri

Yağ asidinde bulunan karbon elementlerinin tamamının tekli bağlarla birbirlerine bağlandığı yapılar olarak adlandırılır. Genel olarak R-COOH genel formülü ile gösterilirler (Şekil 7). Buradaki R alkil grubunu yani hidrokarbon zincirini ifade etmektedir. Bitkisel yağlarda doymuş olarak stearik asit ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$) ve palmitik ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$) yağ asitleri bulunmaktadır (Tablo 1). Doymuş yağ asitlerinin erime ve kaynama noktaları hidrokarbon zincirinin uzunluğuna bağlı olarak artmaktadır [15].



Şekil 7. Doymuş yağ asiti (palmitik asit).

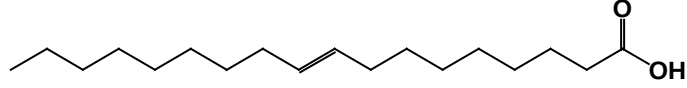
Tablo 1. Doğada bulunan önemli yağ asitleri ve bazı özellikleri.

Kapalı Formül	Sistematik Adı	Yaygın Adı	Mol Ağı., g/mol	Donma Nok., °C	Kaynama Nok., °C	Asit Sayısı	Doğada Bulunduğu Yerler
C_3H_7COOH	Bütanoik Asit	Bütirik Asit	88.10	- 8.0	163.5 (760 mm Hg)	636.8	Süt Yağında % 2.5–4.5
$C_5H_{11}COOH$	Heksanoik Asit	Kapronik Asit	116.16	- 3.4	205.8 (760 mm Hg)	483.0	Süt Yağında % 1-2
$C_7H_{15}COOH$	Oktanoik Asit	Kaprilik Asit	144.21	16.0	239.7 (760 mm Hg)	389.0	Koka Yağında % 6-8
$C_9H_{19}COOH$	Dekanoik Asit	Kaprinik Asit	172.26	31.3	270.0 (760 mm Hg)	325.7	Süt ve Palm Yağında
$C_{11}H_{23}COOH$	Dodekanoik Asit	Laurik Asit	200.31	43.5	130.5 (1 mm Hg)	280.1	Süt ve Palm Yağında
$C_{13}H_{27}COOH$	Tetradekanoik Asit	Miristik Asit	228.36	54.4	149.2 (1 mm Hg)	245.7	Pek Çok Bitkisel Yağda
$C_{15}H_{31}COOH$	Heksadekanoik Asit	Palmitik Asit	256.42	62.9	167.4 (1 mm Hg)	218.8	Bütün Yağlarda
$C_{17}H_{35}COOH$	Oktadekanoik Asit	Stearik Asit	284.47	69.6	183.6 (1 mm Hg)	197.2	Hayvan Vücut Yağı, Bitki Tohum Yağında
$C_{19}H_{39}COOH$	Eikosanoik Asit	Araşidik Asit	312.52	75.4	205.0 (1 mm Hg)	179.5	Yer Fıstığı Yağında % 3
$C_{21}H_{43}COOH$	Dokosanoik Asit	Behenik Asit	340.57	79.9	306.0 (60 mm Hg)	164.7	Kolza ve Yer Fıstığı Yağlarında
$C_{23}H_{47}COOH$	Tetrakosanoik Asit	Lignoserik Asit	368.62	84.2	-	152.2	Kolza ve Yer Fıstığı Yağlarında

3.1.2 Doymamış Yağ Asitleri

Zincir yapısında bir veya birden fazla çift bağın bulunduğu ya da üçlü bağın yer aldığı yağ asitlerine doymamış yağ asitleri denir. Zincir formunda dallanmamış monokarboksilli asitlerin içinde alken asitleri grubundadırlar. Doymamış bağların sayısı bir ya da birden fazla olabilir, doymuş hale gelebilirler. Doymamış yağ asitleri kolaylıkla okside olabilir ve özellikle çift bağ sayısının artması oksidasyonu kolaylaştırmaktadır [13].

Doymamış yağ asitleri bir çift bağ içerdiklerinde tekli doymamış ya da monoenoik olarak, birden fazla çift bağ içerdiklerinde polienoik olarak adlandırılırlar [16]. Tablo 2’ de ve Şekil 8’ de doymamış yağ asitleri gösterilmektedir.



Şekil 8. Doymamış yağ asiti (oleik asit).

Tablo 2. Doğada bulunan bazı doymamış monoen yağ asitleri.

Kapalı Formül	Sistematik Adı	Yaygın Adı	Mol Ağ.	Asit Sayısı	İyot Sayısı	Bulunduğu Yerler
$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9-Desenoik Asit	Kaproleik Asit	170.2	330	149	Süt Yağı
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	5-Dodesenoik Asit	Lauroleik Asit	198.3	283	128	Balina Yağı
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9-Heksadesenoik Asit	Palmitoik Asit	254.4	221	100	Tüm Yağlarda
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	9-Oktadesenoik Asit	Oleik Asit	282.5	199	90	Tüm Yağlarda
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	11-Oktadesenoik Asit	Vaksenik Asit	282.5	199	90	Sığır İç Yağı
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	11-Dokosenoik Asit	Setoleik Asit	338.6	166	75	Deniz Hayv. Yağı
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$	Tetrakosenik Asit	Selaholeik Asit	366.6	153	69	Balık Yağı

3.2 Yağların Sınıflandırılması

Doğal yağlar kaynaklarına göre mineral yağlar (petrol kökenli) ve bitkisel yağlar olmak üzere iki ana gruba ayrılırlar. Ayrıca laboratuvar ortamında sentetik baz yağdan kimyasal yöntemlerle de sentetik yağ elde edilir.

3.2.1 Mineral Yağlar

Ham petrolün rafinelerde işlenmesi sonucu mineral yağların hammaddesi olan baz yağlar elde edilir. Baz yağlar farklı proseslerden geçirilerek elde edilir. Bu prosesler, vakum destilasyonu, propan ile asfalttan arındırma, solvent rafinasyonu, wax' tan (mumdan) arıtma ve hidrojenasyondur [17]. Bu işlemlerle mineral yağa viskozite, renk ve koku gibi fiziksel özelliklerin yanında, doymuşluk derecesi, sülfür gibi istenmeyen elementlerin uzaklaştırılması gibi kimyasal özellikler kazandırılır.

Rafine edilmiş mineral yağların içeriğindeki bileşiklerin dağılım oranları ham yağın kökenine ve rafinasyon yöntemlerine bağlıdır. Parafin bağlı karbon atomlarının sayısı fazla ise “parafin kökenli”, naften oranı çok büyükse “naftenik – bazlı” olarak adlandırılır. Aromatik hidrokarbonları yüksek oranda içeren mineral yağlar “aromatik yağlar” olarak adlandırılır ki, insan sağlığına zararlarından dolayı kesme sıvılarında kullanılmazlar [12].

Parafinik yağların oksidatif kararlılığı daha iyidir. Metal işleme esnasında duman oluşumuna az sebep olurlar. Fakat yağlayıcı katkıların naftenik yağlar içinde daha iyi çözünmelerinden dolayı, naftenik yağlar tercih edilirler. Bütün mineral yağlar petrol kökenli oldukları için geri kazanımları oldukça zor ve maliyetlidir ve ayrıca çevreye zehirli etkileri vardır [18].

Mineral yağların içerdiği karbon sayısı molekül başına 10–70 arasında değişir. Karbon sayısı arttıkça, mineral yağın viskozitesi, parlama noktası, yanma ve kaynama noktası artar. Viskozite sıcaklıkla azalırken, basınçla artar.

Mineral yağların viskozite değerleri sıcaklıkla azalır, dolayısıyla daha az sıkıştırılabilirler. Viskoziteleri basıncın artmasıyla daha yavaş bir şekilde artar. Fakat daha düşük sıcaklıklarda katılaşır. İzoparafinler dallanmanın artmasıyla naftenler gibi davranmaya başlar [9].

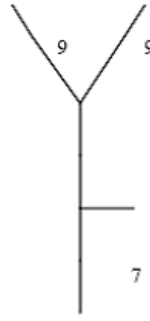
Mineral yağlar içinde bulunan aromatik bileşiklerin, hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda kanserojen etkisi olduğu saptanmıştır. Aromatik temelli mineral yağlara, aromatik grupları en aza indirmek amacıyla, çift bağ yapmış

karbon atomlarını hidrojen ile doyurmak üzere hidrojenasyon prosesi uygulanır. Hidrojene edilmiş yağlar daha az aromatik bileşik içerirler ve buharlaşma özelliğine sahip olurlar [12].

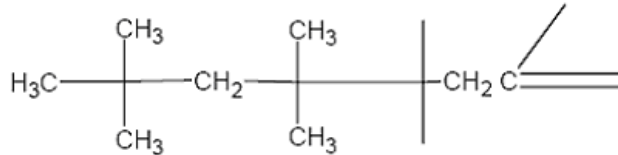
3.2.2 Sentetik Yağlar

Sentetik yağlar laboratuvar ortamında petrol esaslı olmayan sentetik baz yağdan kimyasal sentez yöntemleri ile elde edilir. Mineral yağlara alternatif olarak kesme sıvılarında kullanılırlar. Bu yağlar mineral yağlara göre düşük sıcaklıkta kolay akabilme, yüksek sıcaklıkta aşırı incelmeme, enerji tasarrufu, düşük sürtünme katsayısı, yüksek ve düşük sıcaklıklar ile yüksek basınca karşı dayanıklı olma gibi üstün özelliklere sahiptir. Sentetik yağlar bu üstün özellikleri sayesinde zor metal işleme operasyonlarında tercih edilirler.

Sentetik yağlar sentetik baz yağın türüne göre isimlendirilirler. Şekil 9’ da sentetik yağlara örnekler görülmektedir.



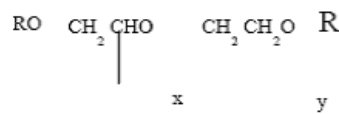
Poli-alfa-olefin



Poli(izobütülen)



Çift alkillenmiş siklo pentan



Poliglikol

Şekil 9. Sentetik yağlarda kullanılan türleri [19].

Sentetik esterler organik asitler ile alkollerin laboratuvar ortamında reaksiyona girmesi sonucu elde edilir. Ester bağı $C-O-R$ yüksek kararlılık gösterir ve bu özelliğinden dolayı yüksek sıcaklıklara dayanım sağlar [9].

Metal kesme sıvısı olarak kullanılacak sentetik esterlerin, iyi viskozite – sıcaklık özelliği, mineral ve diğer sentetik yağlarla karışım oluşturabilme, düşük aşınma özeliği, düşük buharlaşma kayıpları, yüksek sıcaklıklara dayanımı, biyolojik olarak iyi ayrışma gibi özelliklere sahip olmaları gerekir.

$R-O-C-R_1$	Mono Bazik Asit Esteri
$C_4H_9-O-CO-C_{17}H_{35}$	Butil Stearat
$R-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R_1-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R_2$	Diester
$C_8H_{17}-O-CO-C_8H_{16}-CO-O-C_8H_{16}$	Dioktil Sebakat
$RO^*\left(\overset{\overset{R_1}{ }}{CH_2-CH-O}\right)_nR_2$	Poliglikol
$HO-\left(\overset{\overset{CH_3}{ }}{CH_2-CH-O}\right)-H$	Polipropilen Glikol
	Polifenil Eter

Şekil 10. Sentetik esterlerin molekül yapıları [9].

3.2.3 Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağlar, yağlı bitki tohumlarının genel olarak presleme ve ardından hekzan ekstraksiyonu işlemleri uygulamak suretiyle elde edilen ham yağların rafinasyon işleminden geçirilmiş formlarıdır.

3.2.3.1 Bitkisel Ham yağlar

Ham yağ, tohum yağlarının üretiminde kullanılan yağlı tohum çeşitlerinin esas olarak, presleme ve ardından hekzan ekstraksiyonu işlemlerinden geçirilmesi suretiyle elde edilmektedir. Ham yağlar değişik oranlarda yabancı maddeler içerirler. Bu maddeler sırasıyla, fosfolipidler, reçineler, renk veren pigmentler, aldehit ve

ketonlar, serbest yağ asitleri, hidrokarbonlar, steroller ve tokoferollerdir. Bu maddelerin miktarı yağlı tohumun cinsine, tohumun depolanma şartlarına ve tohumun işlenmesinde uygulanan proseslere bağlı olarak çok büyük değişkenlik gösterir.

3.2.3.2 Bitkisel Ham Yağların Rafinasyonu

Ham yağların rafinasyon işleminde tüketime engel olan safsızlıklar, yağın trigliserid yapısını bozmadan ve oksidasyonu önleme ve E vitamini sentezleme görevi yapan doğal tokoferollere zarar vermeden uzaklaştırılmalıdır. Rafine edilmiş yağların çoğunda %95 oranında trigliserid bulunur. Trigliserid olarak isimlendirilen yağ molekülü, üç yağ asidi molekülünün gliserol ile esterleşmesinden oluşmaktadır. Her yağ çeşidinin kendine has trigliserid yapısı vardır. Bitkisel yağlar bunun yanında içerdikleri diğer bileşenlerin de etkisiyle karakter olarak farklılıklar gösterirler.

Bitkisel ham yağlarda rafinasyon degumming (fosfolipitlerin giderilmesi), nötralizasyon (asitlik giderme), ağartma (renk açma), vinterizasyon (mumsu maddelerin giderilmesi), ve deodorizasyon (koku giderme) gibi kademelerden geçirilerek yapılır.

3.2.3.2.1 Degumming

Rafinasyondaki ilk işlem olup ham yağın hidratlanmasını kapsar. Fosfolipitler, proteinler, gumlar anhidrat (susuz) yapıları nedeniyle ham yağda çözünebilirler fakat hidratlandıkları zaman çözünürlüklerini kaybederler. Hidratlanabilen fosfolipitler bu şekilde ham yağdan uzaklaştırılırken, uzaklaştırılamayan fosfolipitler ise asitle etkileştirilerek ham yağdan uzaklaştırılır. Türkiye’de yetiştirilen soya, ayçiçeği, keten gibi yağlı tohumlar fosfolipitlerce zengindir. Bunlarda müsilaj giderilmezse rafinasyonda kayıplar olur. Müsilaj gidermede hidroklorik asit, fosforik asit kullanılır. Türkiye’de yaygın olarak, sodyum klorür veya pirofosfatın %40-65’lik çözeltisi kullanılır. Bu çözeltiden ham yağa % 2-3 oranında katılır ve yağ karıştırılarak 40-50 °C’ye kadar ısıtılır. İşlem sonunda çöken sulu tabaka (hidrotasyon çamuru) santrifüjlenerek yağdan ayrılır. Yapışkan

maddeler bir elektrolit yardımıyla pıhtılaştırılırken fosfolipitler gibi diğer yapışkan maddeler su ve sıcaklık yardımıyla hidrotasyon sonucu çöktürülür. Bu sırada yağda bulunan mineral maddeler ve bazı yabancı maddeler de çöken bu maddelerle birlikte yağdan uzaklaştırılır. Müsilaj maddeleri lesitin eldesinde kullanılır.

3.2.3.2.2 Nötralizasyon (Asitlik Giderme)

Yağ sanayinde asitlik giderme işlemi yaygın olarak serbest asitlerin bazlarla nötralizasyonu şeklinde uygulanmaktadır. Yağda serbest halde bulunan yağ asitleri NaOH ile muamele edilerek reaksiyon sonucu oluşan sabun, yağda çözünmeyerek çöker. Asit karakterdeki bazı safsızlıklar sabun tarafından absorbe edilerek sabunla birlikte çöker. Ayrıca serbest yağ asitlerinin yüksek derecede vakumda damıtılarak yağdan ayrılması işlemi de uygulanmaktadır. Buna fiziksel nötralizasyon denir. Asit giderme kayıpları, yabancı maddelerin türüne ve miktarına ve serbest yağ asitlerinin miktarına göre değişkenlik gösterir. Fosfolipit miktarı ne kadar az olursa kayıpta o kadar az olur.

3.2.3.2.3 Ağartma (Renk Açma)

Bitkisel yağların yapısında bulunan lipokromlar yağın kendine has rengini belirler. Bitkisel yağlarda en çok bulunan renk maddeleri alfa ve beta karoten, ksantofil ve klorofildir. Ancak uygun olmayan sıcaklık, nem ve oksijen gibi şartlar altında depolanan düşük kalitedeki ham yağlardan üretilen yağlar, doğal renk maddelerinin yanında oksidatif reaksiyonlar sonucu oluşan ve yağa koyu renk veren bileşikler de içerirler. Bu bileşikler ağartma işleminden geçirilerek yağlardan uzaklaştırılır.

3.2.3.2.4 Vinterizasyon (Mumsu Maddelerin Giderilmesi)

Ham yağda bulunan safsızlıklar degumming, nötralizasyon, ağartma işlemleri ile giderildikten sonra bazı yağlar yağın görünüşünü matlaştıran ve düşük

sıcaklıklarda çökme eğilimi gösteren bileşenler içerirler. Bu bileşenler özellikle yağın cinsine bağlı olarak zeytinyağı, pamuk yağı, mısır yağı, ayçiçeği gibi yağlarda uzun zincirli yağ alkoller, stearinler ve yüksek erime noktasına sahip doymuş gliseridlerden oluşurlar. Vinterizasyon kademeli olarak ve düşük sıcaklıklarda yavaşça karıştırılarak bekletilmek suretiyle yağda oluşan kristallerin süzülerek uzaklaştırılması işlemidir. Vinterizasyonda kristallenmeyi başlatmak ve süzmeyi daha verimli hale getirmek amacıyla vinterize toprağı, “perlit” kullanılmakta ve süzme ile yağdan ayrılmaktadır.

3.2.3.2.5 Deodorizasyon (Koku Giderme)

Deodorizasyon işlemi ile yağa tat, koku, renk ve asitlik veren maddeler uzaklaştırılır. Bu işlem sırasında yağdan uzaklaştırılan maddeler, sabunlaşan maddeler (mumsu maddeler, esterler, serbest yağ asitleri, kısmi gliseridler), sabunlaşmayan maddeler (steroller, triterpenik alkoller, poliolefinik maddeler, parafinik hidrokarbonlar) ve oksidatif tepkimeler sonucu oluşan ürünler (aldehitler, ketonlar, peroksitler) olmak üzere üç gruba ayrılır.

Yağa istenmeyen tat ve koku veren maddeler trigliserid molekülündeki yağ asitlerine zayıf Van Der Waals bağlarıyla bağlıdır. Bu maddeler yüksek sıcaklıklarda düşük buhar basıncı gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklık (220–300 °C) ve düşük basınç (1-8 mmHg) altında çalışılarak bu maddelerin buhar basınçlarını destile edilebilecekleri basınca yaklaştırmak mümkün olur. Ayrıca yağa direk buhar enjekte edilerek buharın sürükleyici etkisinden faydalanarak bu maddelerin yağdan uzaklaştırılmaları mümkündür.

Buharın yüksek verimde kullanılması, yağın oksidasyondan korunması ve hidroliz sonucu oluşabilecek serbest yağ asitlerinin önüne geçilmesi için deodorizasyon işlemi vakum altında uygulanmalıdır.

Deodorizasyon işlemi genel olarak 220–300 °C sıcaklık aralığında yapılmaktadır. Ancak yüksek sıcaklık, doymamış yağ asitlerinde izomerizasyona

sebebi olmakta ve özellikle 240 °C' nin üstündeki sıcaklıklarda izomer yapı oluşumu ve doğal antioksidant olan tokoferol kayıpları hızlanmaktadır.

Deodorizasyon, buharla destilasyon işlemi ile birlikte istenmeyen koku, tat ve aromanın uzaklaştırılması yanında birtakım kimyasal tepkimeler gerçekleşir ki, bu reaksiyonlar yağın stabilitesini ve kalitesini değiştirmektedir.

3.2.3.3 Soya Yağı

Soya baklagillerden olup yazlık bitkidir ve ekimi bahar ayında yapılır. Soyanın zamanında ve iyi bir çimlenme yapabilmesi için toprak sıcaklığının 10-12 °C olması gerekir. Toprak sıcaklığı bölgelerimize göre değişkenlik göstermekte olup, soya bitkisi ana ürün olarak ekilecekse uygun düşen zaman dilimi Nisan ayının son haftası ile Mayıs ayının ikinci haftası arasındaki dönemdir. İkinci ürün olarak, Trakya bölgesinde Haziran ayının ikinci haftası hatta güney illerimizde Temmuz ayı içerisinde de ekimi yapılabilmektedir. Soyanın ikinci ekimi zamanında yapılmalıdır, aksi takdirde olgunlaşma ya da hasat dönemi yağışlı bir döneme denk düşebilir, bu da soya veriminde düşmelere neden olur. Soya bitkisinin çimlenebilmesi için, kendi ağırlığının %50' si kadar bir neme ihtiyaç duymaktadır. Ekim derinliğinin toprağın yapısına bağlı olarak 3-5 cm arasında olması uygundur. Daha derine yapılan ekimler bitkinin çıkışını yavaşlatır. Toprak sıcaklığı istenilen dereceye ulaşmamış ise ekim derinliği biraz daha sığ olmalıdır [21].

3.2.3.3.1 Soyanın Tarihçesi

Anavatanı Çin ve Japonya gibi Uzak Doğu ülkeleri olan soya yaklaşık 5000 yıllık tarımıyla o bölge insanların pirinçle beraber en temel gıdası olmuştur. Bugün dünyada tarımı yapılan 6-7 önemli üründen biri olan soya bitkisi 100 yıl öncesine kadar uzak doğu ülkeleri dışında bilinen bir bitki değildi. Soya 1690'lı yıllarda Japonya' da iki yıl yaşamış olan Alman botanikçi Kaempfer tarafından ilk kez Avrupa'ya girmiştir. 1740'da misyonerlerin gönderdiği tohumlar Paris botanik bahçesine ekilmiş, İngiltere' ye ise 1790'da girmiştir. ABD' deki soya çalışmaları ilk kez 1804'te başlamış, 1854'te Japonya'dan getirilen çeşitlerle ciddi bir atılım gerçekleşmiştir. 1919–1924 yılları arasında sekiz eyalette birden başlayan soya

ekimleri çeşitlerin ve tarımda makinelerin artmasıyla ciddi boyutlara ulaşmış kısa zamanda da soya sanayinin kurulması sağlanmıştır. Soya üretiminde ABD'nin payı %50 oranla dünya soya üretiminde ilk sırada yer almaktadır. Son çeyrek yüzyılda yaptıkları büyük ataklarla 2. ve 3. sırayı alan Brezilya ve Arjantin soya ihracatında önemli gelirler elde etmişlerdir [22].

3.2.3.3.2 Türkiye' de Soya Üretimi

Türkiye'de soya fasulyesi üretiminin başlangıcı, oldukça kısa bir geçmişe dayanır. Toplam soya üretiminin %90 gibi önemli bir kısmı, başta Adana olmak üzere Çukurova bölgesinde gerçekleştirilmektedir. Yeterli seviyede ekimi yapılamayan soya, tohum ve ham yağ olarak ithal edilmektedir. Margarin ve yemeklik yağ üretiminde yıllardır kullanılan soya yağının, yalın halde tüketiciye sunulması yaklaşık on yıllık bir geçmişe dayanmaktadır. Soya yem sanayinde ve soya küspesi olarak da tavukçuluk sektöründe yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

3.2.3.3.3 Soya Yağının Kimyası

Soya yağı, %18–20 oranında yağ içeren soya fasulyesi tohumlarından elde edilir. %4–11 linolenik, %44–62 oranında da linoleik asit içeriği ile soya yağı, linolenik yağlar arasında yer almaktadır. Soya yağının toplam doymuş yağ asidi içeriği ise %9–20 arasında değişmektedir. Diğer bitkisel kökenli yağlar gibi kolesterol ile ilgili herhangi bir madde içermeyen soya yağı, önemli miktarda protein ihtiva etmektedir. Soya yağının içeriğinde triterpenler, steroller ve tokoferoller gibi yağın sabunlaşmayan bileşenleri değişik oranlarda bulunur. Rafine soya yağının toplam tokoferol içeriği 600-1000 mg/kg yağdır. Yüksek orandaki tokoferol içeriğine karşın, yüzde 4-11 arasında değişen linolenik asit miktarı soya yağının oksidatif stabilitesini düşürmektedir. Ham soya yağının oksidatif stabilitesi rafine soya yağından daha yüksektir.

3.3 Katkılar ve Fonksiyonları

Yağda bulunmayan ya da az miktarlarda bulunan, yağlara istenen bazı özellikleri kazandırmak, mevcut özellikleri geliştirmek ve yağın istenmeyen bazı özelliklerini de gidermek veya minimize etmek amacıyla yağlara sonradan eklenen ilave maddelere katkı maddesi denilmektedir. Katkı maddelerinin faydalarının yanında zararlı etkileri de olabilmektedir. Özellikle katkı maddesinin aşırı miktarda kullanılmasıyla veya diğer katkı maddeleri ile reaksiyona girmesiyle bu tip zararlar ortaya çıkmaktadır. Yağın özelliklerini kesme sıvısı olarak kullanılmak üzere iyileştirmek amacıyla eklenen katkı maddeleri, yağın kimyasal yapısına zarar vermemeli ve diğer katkı maddeleriyle kimyasal tepkimeye girmemelidir.

Piyasada farklı marka ve türlerde satılmakta olan madeni yağların hammaddesi aynıdır. Bu yağlar arasındaki farkın nedenlerinden biri kullanılan katkıların türü ve miktarının farklı olmasıdır. En kaliteli yağlar bile ağır çalışma koşullarında tam yağlama ve koruma sağlayamaz. Bu nedenle bazı kimyasal maddeler katılarak yağlar güçlendirilmekte ve özel nitelikler kazandırılmaktadır.

Bir yağın kesme sıvısı olarak görevini tam olarak yapabilmesi için bir veya birkaç katkı maddesi ile birlikte kullanılabilir. Yağın kendi özelliklerine ilave olarak katkı maddelerle birbirlerine zarar vermemesi ve dayanıklı olması yağın kalitesini etkiler.

Katkıların, yağlayıcılara özel nitelikler kazandırmanın yanında sahip olması gereken diğer özellikleri;

- Emülsiyon
- Uçuculuk
- Bozunmaya karşı dayanıklılık
- Yağlayıcıya ilave edilen katkıların birbirine uygunluğu
- Katkı maddesinin değişik oranlarda kullanılabilmesi
- Katkı maddesi yağlanan sistemin çalışma sıcaklığı limitlerinde etkin olmasıdır.

Modern yağlayıcı katkı maddelerinin görevleri;

- Kullanılmakta olan yağlayıcının özelliklerini kimyasal olaylara ve bozunmaya karşı korumak.
- Yanma ve yağlayıcının oksidasyon ürünlerinin zararlı etkilerinden, yağlayıcının zayıflayarak ödevini tam olarak yapmaması halinden makineyi korumak, aşınma ve korozyonu önlemek, makineye daha uzun ömür sağlamak.
- Yağlayıcının fiziksel özelliklerini geliştirmek, değişik koşullarda yağlayıcının yağlama fonksiyonunu gerçekleştirebilmesi için gereken yeni fiziksel özellikleri yağlayıcıya kazandırmaktır.

3.3.1 Katkı Maddelerinin Sınıflandırılması

Kimyasal katkı maddeleri genel olarak feti asitleri, feti alkanolamidleri, feti yağlar, esterler, etoksilenmiş yüzey aktif maddeler, sülfat tuzları, sabunlar, klorlanmış parafinler, etanolaminler, polialkil glikoller, sülfürize yağlar, glikolesterler ve çeşitli bakteri-mantar önleyici kimyasallardır.

3.3.1.1 Korozyon Önleyici Katkı Maddeleri

Korozyon inhibitörleri polar bileşikler, metal passivatörleri, ve hidrolik yağda bulunan asidik artıkların nötralize etme kabiliyetine sahip maddelerdir. Korozyon inhibitörleri yatak alaşımlarını, metal yüzeylerini ve motorun demir ihtiva etmeyen parçalarını, metal yüzeylerde film oluşturarak yağlardaki asit artıklarının kimyasal etkilerinden korurlar. Bu katkı maddelerinin aşındırıcı etkileri, yağlanan parçanın malzemesine, sıcaklığa ve çalışma süresine bağlı olmaktadır. Bu uçlar, katkı maddelerinin metal yüzeylerinde adsorbe edilmesini sağlamaktadır. Adsorbe edilen katkı maddesi korozif maddelerin metalik yüzeylere temasını önleyecek film meydana getirmektedir. Bu film temizleyici ve dağıtıcı katkı maddeleriyle yüzeylere sıkıca bağlanmaktadır. Korozyon önleyici katkı madde bileşikleri, 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, hidroksil amin, hekzamin, fenilendiamin, dimetiletanolamin, trietanolamin gibi bileşiklerden meydana gelmektedir [4].

3.3.1.2 Pas Önleyici Katkı Maddeleri

Pas oluşumu özellikle sıcaklık dalgalanmaları ve normal çalışma sıcaklıklarında nemin yoğunlaşması sonucunda ortaya çıkar ve hidrolik sistemlerde potansiyel bir problem oluşturur. Yağda çözülebilen belirli karboksilik asitler demirli yüzeylerde kuvvetli adsorblanmış çoklu molekül tabakalarını düşük konsantrasyon oranlarında bile oluşturma kabiliyetine sahiptir. Bu molekül tabakaları güçlü elektrostatik kuvvetler tarafından yüzeye bağlanarak oksijen ve suya karşı etkili bir engel oluştururlar. Yani elektrokimyasal reaksiyonlarla pas oluşumu için gerekli olan oksijen ve su engellenmiş olur. Makine elemanlarının paslanmasını önlemek amacıyla yağa ilave edilen katkı maddeler polar organik bileşikler olup, metal yüzeyle kimyasal reaksiyona girmeden film oluşturarak, metal yüzeyin su ve hava ile temasını kesmektedirler. Böylece su buharı ve korozyon ortamdaki asitlerin, makine yüzeylerine zarar vermesi önlenmiş olmaktadır. Bu katkı maddeleri, hayvansal yağlar ve bazı hayvansal yağ asitleri ile sülfanot gibi bileşikler içermektedir [23].

3.3.1.3 Aşırı Basınç (EP) Katkı Maddeleri

Bu grup tribolojik katkı maddeleri, ağır çalışma şartları altında çalışan metal yüzeyler arasında kaynamayı ve tutunmayı önlemektedirler. Genellikle bunlar metalik temas sayısının arttığı ve tutunmanın olduğu zaman meydana gelen hasarları kontrol etmektedir. Genellikle EP katkı maddeleri kimyasal reaksiyonla etkin olduğu bir gerçektir. Bu nedenle bunların kullanımları korozyon problemlerini içermektedir. EP katkı maddeleri metal yüzeylerle çevre sıcaklığında reaksiyona girmezler ve dolayısıyla reaksiyon sıcaklığından önce tesirli değildirler. Bu katkı maddeleri metal yüzeylerle yüksek basınçtan dolayı 500 °C sıcaklıklarda kimyasal reaksiyona girerek kayma mukavemeti, düşük kurşun sülfür, demir klorür gibi tabakalar teşkil etmektedirler. Bu tabakanın mukavemetini artırmak için kullanılan en eski katkı maddeleri oleik asit, don yağı, domuz yağı, ispermeçet yağıdır. Son

zamanlarda daha çok fosfor ve fosforik asitlerin esterleri ve polar gruplu oksitlenmiş organik bileşikler kullanılmaktadır [24].

3.3.1.4 Oksidasyon Önleyici Katkı Maddeleri

Bir yağlayıcının kimyasal olarak yükseltgenmeye karşı direnci yağın hizmet ömrünü belirleyen en önemli kriterdir. Bu tip katkı maddeler özellikle tasarlanan ürün için maksimum sıcaklık gibi beklenen çalışma şartlarına göre seçilmektedir. 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 girmektedirler. Petrol esaslı yağlar bazı doğal inhibitörleri içerebilmektedir. Bunların yapısı ve miktarı ham yağ tipine, rafine tipine ve derecesine bağlı olmaktadır. Bununla beraber oksidasyon inhibitörleri büyük çoğunlukla sentetik malzemelerle sağlanmaktadır. Anti-oksidasyon bileşikler olarak; sülfür, fosfor ve nitrojen gibi bileşikler içeren organik aminester, sülfid, hidroksi sülfid ve fenol gibi maddelerle birlikte çinko, kalay veya baryum gibi bileşikler de kullanılmaktadır [25].

3.3.1.5 Köpük Önleyici Katkı Maddeleri

Günümüzde hidrolik yağlarda, normalde silikon yağlar 2–20 ppm konsantrasyon oranında kullanılmaktadır. Bu tür silikonlar pratikte madeni yağlarda çözünmezler ve üretim prosesleri esnasında hidrolik yağlara 1 µm’ den daha küçük çaplarda küresel partiküller olarak yayılırlar [23]. Bu katkı maddeleri yağın köpürmemesi ve havadan kolayca ayrılması için kullanılmaktadırlar. 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 gelmektedir. Köpüklenmeye dirençli yağların kabiliyeti, ham yağın tipine, rafine tipi ve derecesi ile viskozitesine bağlı olarak değişmektedir. Köpüklenme pompalara zarar vermekte, köpüğün emilmesinden dolayı basınç düşmekte ve güç kaybına neden olmaktadır.

3.3.1.6 Viskozite Geliştirici Katkı Maddeleri

Bu katkı maddeleri uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Viskozite geliştiricilerin fiziksel çalışma prensibi gerçekte tamamen bir çözünürlük olayıdır.

Bu katkı maddeleri düşük sıcaklıklarda yağın viskozitesinde minimum, yüksek sıcaklıklarda maksimum bir artış sağlamaktadır [6]. Böylece hareketli parçalar üzerinde sıcaklıktan fazla etkilenmeyen kararlı bir yağ filmi oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıklardaki yağ molekülleri düz şekil almaya ve bu uzun moleküller arasında birbirleriyle etkileşmeye eğilimlidirler. Böylece yağ daha çok koyulaştırıcı etki göstermektedir. Yağ ısındığında viskozite iyileştiricileri kabaran küçük bilyeler gibi hareket etmektedir. Viskozite iyileştiricileri, polimerize edilmiş olefinler veya izoolefinler, butil polimerler, selüloz esterleri, hidrojenli kauçuk gibi bileşiklerden meydana gelmektedir [26].

3.3.1.7 Donma Noktası Düşürücü Katkı Maddeleri

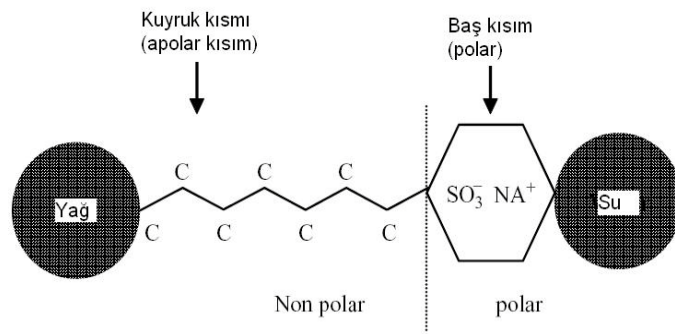
Yağların temel maddesi olan hidrokarbonlar düşük sıcaklıklarda katılaşmaktadırlar. Bu tip katkı maddeleri yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Bunlar, düşük sıcaklıklarda yağ akışını önleyecek bir wax kristal yapısının oluşumunu önlemektedir. Katkı maddeleri tümüyle wax kristallerinin büyümesini önleyememektedir. Fakat düşük sıcaklıklarda rijit bir yapı oluşturmaktadır. Yağın tipine bağlı olarak, donma noktasını yaklaşık olarak 11-17 °C düşürülebilmektedir [23].

3.3.1.8 Biositler

Metal kesme sıvıları içerdikleri organik bileşikler nedeniyle mikroorganizmaların üremesi için müsait ortam oluşturur. Önlem alınmadığında ürün mikrobiyolojik olarak bozunmaya başlar. Kötü koku, pH' da düşme, korozyon oluşumu ve yağın kremalaşması gibi sorunlar ortaya çıkar ki kesme sıvısı kullanılamaz duruma gelir. Metal kesme sıvıları içerisinde mikroorganizmaların üremelerini ve çoğalmalarını önlemek için biositler kullanılmalıdır [27].

4 YÜZEY AKTİF MADDELER

Yüzey aktif maddeler büyük moleküllü maddelerdir. Yüzey aktif maddelerin kimyasal yapısında hidrofobik kuyruk (suyu sevmeyen) ve hidrofilik (suyu seven) baş grupları bulunur (Şekil 11). Sahip oldukları bu yapıyla sıvı-hava ara yüzeyine adsorplanarak yüzey gerilimini düşürürken çözelti içerisinde değişik türde kümeleşmenin oluşmasını sağlarlar. Bu özelliklerinden dolayı geniş kullanım alanları bulunmaktadır [28].



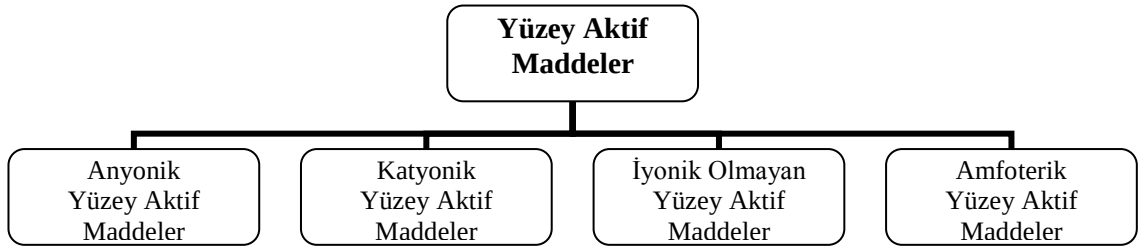
Şekil 11. Yüzey aktif madde molekülü.

Yüzey aktif maddeler belli bir yüzey aktivitesine sahip olduklarından suda çözündüklerinde küçük derişimlerde bile olsalar içerisinde çözündükleri çözücülerin yüzey enerjisini ani olarak değiştirirler. Bu değiştirme genellikle çözücü sıvının yüzey enerjisinde düşme olarak gerçekleşir. Çözücü sıvının yüzey veya ara yüzey özelliğini etkili bir şekilde değiştirirler. Yüzey aktif maddeler tekstil, kozmetik ve ilaç sanayinde ve metal, boya, deri, kâğıt ve kauçuk endüstrilerinde dağıtıcı, nemlendirici ve emülsiyeciler olarak kullanılırlar [29].

Yüzey aktif maddelerin diğer çözünmüş maddelerden farkı, yüzey aktif maddelerin farklı bir kolloidal çözelti tipi oluşturmalarıdır. Yüzey aktif maddelerin seyreltik karışımları normal bir çözelti gibi davranırken belli bir konsantrasyon değerinin üzerinde fiziksel özelliklerinde ani değişim ve sapmalar gösterirler. Bu farklı özellikler yüzey aktif madde moleküllerinin çözeltide yumaklaşma veya misel oluşturmaları ile açıklanabilir.

4.1 Yüzey Aktif Maddelerin Sınıflandırılması

Yüzey aktif maddelerin yapılarında bulunan hidrofobik kısım genel olarak hidrokarbon, florokarbon veya siloksan zincirlerinden hidrofilik baş grup ise iyonik ya da yüksek polariteye sahip maddelerden oluşmaktadır. Yüzey aktif maddeler hidrofilik baş grubun sahip olduğu yüke göre anyonik, katyonik, amfoterik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler olarak sınıflandırılır (Şekil 12), [30].



Şekil 12. Yüzey aktif maddelerin sınıflandırılması.

4.1.1 Anyonik Yüzey Aktif Maddeler

Anyonik yüzey aktif maddeler suya eklendiklerinde iyonlarına ayrışarak negatif yüklü hale geçerler ve etki gösterirler. Negatif yüklü yüzey aktif maddeler, pozitif yüklü iyonlara bağlanırlar. İyi ve kararlı köpük ajanlarıdır ancak ortamın tuz konsantrasyonundan, suyun sertliğinden ve ortamın pH değeri değişiminden etkilenirler [30]. Anyonik yüzey aktif maddelere örnek olarak sodyum oktil sülfat (SOS), sodyum dodesil sülfat (SDS), sodyum dodesil benzen sülfonat (SDBS) gibi yüzey aktif maddeleri verilebilir [31]. Bu yüzey aktif maddeler, negatif yüklü grupların içinde yüzey aktif maddelerin hidrofilik kısımlarını ve zıt yüklü iyonları barındırırlar. Bu zıt yüklü iyonlar maddenin özelliğinin değişmesinde etkisizdirler. Anyonik yüzey aktif maddelerin hücre zarı üzerine, enzimlerin aktiviteleri üzerine etkileri, çeşitli proteinlere bağlanma durumları ve insan sağlığı üzerine olan toksik etkileri vardır [32].

4.1.2 Katyonik Yüzey Aktif Maddeler

Katyonik yüzey aktif maddeler suda çözünerek iyonlara ayrıştıklarında pozitif yük ile yüklenirler. Bu tip yüzey aktif maddeler kimyasal özellikleri sebebiyle çok çeşitli amaçlarla endüstriyel uygulamalarda kimyasal şartlandırıcıların ana bileşen maddesi olarak kullanılırlar. İyonik olmayan ve amfoterik yüzey aktif maddeler ile birlikte bulunabilirler. Birçok çeşidi anyonik yüzey aktif madde ile birlikte bulunamazlar. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerin reaksiyona girmeleri sonucu nötral tuzlar ve suda az çözünen diğer ürünler oluşur. Katyonik yüzey aktif maddeler ortamın pH değişiminden etkilenirler. Anyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddelere göre daha pahalıdır. Bu tür yüzey aktif maddelere örnek olarak dodesil terimetil amonyum bromür (DTAB), hekzametil amonyum bromür (CTAB), 11-ferrosenylundesiltrimetilamonyum bromür (FTMA) yüzey aktif maddeleri verilebilir [31].

4.1.3 İyonik Olmayan Yüzey Aktif Maddeler

Baş grupları yüksüz olan yüzey aktif maddelerdir. Bütün yüzey aktif maddelerle bir arada bulunabilirler. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler suyun sertliğine karşı direnç gösterirler ayrıca çok değerlikli metal katyonlara ve yüksek tuz konsantrasyonuna karşı dayanıklıdır. Su ve hidrokarbon içeren çözücülerde çözünebilir ve iyonik yüzey aktif maddelere göre daha düşük konsantrasyonlarda misel oluşturmaları sebebiyle yaygın olarak kullanılırlar [33]. Anyonik ve katyonik yüzey aktif maddelerden farklı olarak su içerisinde iyonlaşmadıklarından dolayı bir elektrik yüküne sahip değildirler. Elektriksel etkileri olmadığı için yüklü yüzeylere adsorbe olamazlar [30]. İyonik olmayan yüzey aktif maddelere, polisorbattlar, tween 20, tween 40, tween 60, tween 80, sorbitan esterleri (span 80) ve poli gliserol esterleri (PGE) örnek olarak verilebilir.

4.1.4 Amfoterik Yüzey Aktif Maddeler

Baş gruplarında hem negatif hem de pozitif yükü bir arada bulunduran yüzey aktif maddelerdir. Bu yüzey aktif maddeler karışımın pH değerine bağlı olarak suda çözündüklerinde ya anyonik ya da katyonik özellik gösterirler. Toplam yükleri sıfır olduğundan iyonik olmayan yüzey aktif maddeleri ile benzer özellikler gösterebilirler. Molekül yapılarından dolayı negatif ve pozitif yüzeylere hidrofobik film tabakası oluşturmada adsorbe olabilirler. Diğer tüm yüzey aktif maddelerle bir arada bulunabilirler ve tuz konsantrasyonundan etkilenmezler. Birçoğu organik çözücülerde çözünmeyip pH değişimlerinden etkilenirler. Bu gruba örnek olarak N-alkil betainler, β -N-alkilaminopropionik asitler, N-alkil- β -iminodipropionik asit amfoterik yüzey aktif maddeleri verilebilir [30].

4.2 HLB Sistemi

Yüzey aktif maddeler yağ ve su fazı arasındaki yüzey gerilimini düşürmek suretiyle yağ damlacıklarının su içerisine dağılmasını sağlarlar. Yüzey aktif maddenin hidrofilik ve lipofilik kısımlarının birbirine oranı su sever ve yağ sever olmasını belirler. Emülsiyonlaştırıcı moleküldeki hidrofil grupların sayısı fazlaysa HLB yüksek, lipofil (yağ seven) grupların sayısı daha çok ise HLB değeri düşük olur [32]. HLB değeri yüksek olan yüzey aktif maddeler su/yağ su yağ emülsiyonlaştırıcı (yağın sudaki emülsiyonu), düşük olanlar ise yağ/su emülsiyonlaştırıcılardır (suyun yağdaki emülsiyonu). Hidrofilik Lipofilik Balans (HLB) sistemi, yüzey aktif maddelerin seçimi için kullanılan en yaygın yöntemdir. Hangi yüzey aktif maddenin tercih edileceği, molekülün hidrofil ve lipofil grupları arasındaki dengeyi ifade eden HLB değerlerine bakılarak düşünülse de, gerekli konsantrasyonun tayin edilmesi için mutlaka deneysel çalışma yapılmalıdır.

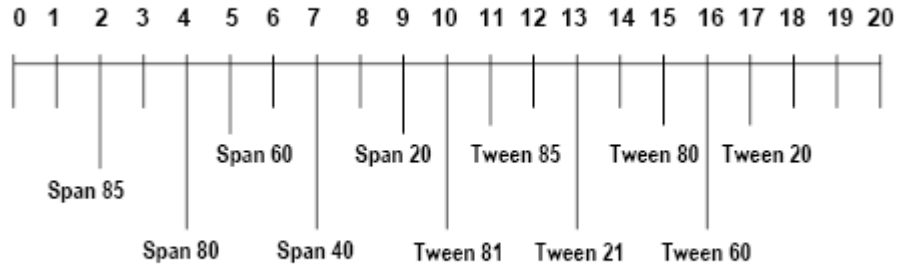
Yüzey aktif maddelerinin 1-20 arasında değişen HLB değerlerine göre, HLB değeri 11-20 arasında olanlar hidrofilik, HLB değeri 9'un altında olanlar ise lipofilik özellik göstermektedir [34]. Bazı önemli yüzey aktif maddelerin HLB değerleri ve HLB değerlerine göre sudaki davranışları Şekil 13 ve Tablo 3' te gösterilmiştir.

Ayrıca Emülsiyonlaştırıcı maddeler HLB değerlerine göre,

- 3-6 arasında olanlar su/yağ tipi emülsiyon oluşturun
- 7-9 arasında olanlar ıslatıcı
- 8-13 yağ/su tipi emülsiyon oluşturun
- 13-15 temizleyici
- 15-18 çözündürücü özellik göstermektedir.

Tablo 3. Yüzey aktif maddelerinin HLB değerlerine göre suda gösterdiği davranışlar.

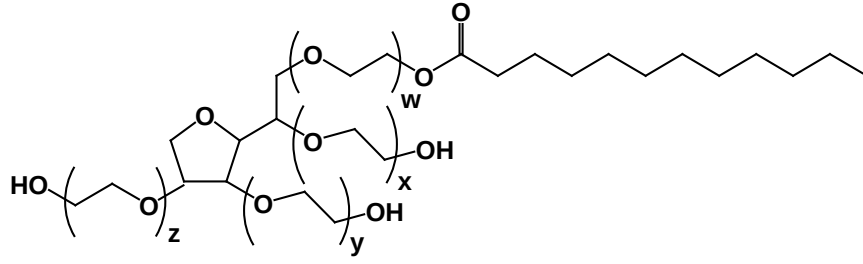
HLB değeri	Sudaki davranışı
1-4	Dağılmaz
3-6	Zayıf dağılır
6-8	Süt gibi dağılım (kararsız)
8-10	Süt gibi dağılım (kararlı)
10-13	Yarı saydam – berrak dağılım
>13	Berrak çözelti



Şekil 13. Bazı önemli yüzey aktif maddelerin HLB değerleri.

4.2.1 HLB Değerinin Hesaplanması

HLB değeri bulunacak yüzey aktif maddenin önce molekül ağırlığı bulunur. Daha sonra hidrofilik baş kısmın molekül ağırlığı tespit edilir. Hidrofilik baş kısmın molekül yüzdesi bulunarak 5'e bölünür ve teorik olarak HLB değeri hesaplanır. Örnek olarak Tween 20 (Şekil 14) yüzey aktif maddesinin HLB değerini hesaplayalım.



Şekil 14. Tween 20 molekülünün kimyasal formülü.

Tween 20 molekülüne ait değerler Tablo 4' te verilmiştir. Yüzey aktif maddelerde hidrofilik kısmın ağırlığı artıka molekül hidrofilik karakter kazanmakta ve bu da daha küçük misel oluşumunu sağlamaktadır.

Tablo 4. Tween 20 molekülüne ait değerler.

Molekül ağırlığı (mol/g)	1228
Hidrofilik kısmın ağırlığı (mol/g)	1005
Hodrofobik kısmın ağırlığı (mol/g)	223
Teorik HLB değeri	16.64
Deneyisel HLB değeri	16.70

% HLB = Hidrofilik kısmın ağırlığı / molekülün ağırlığı

% HLB = 1005 / 1128

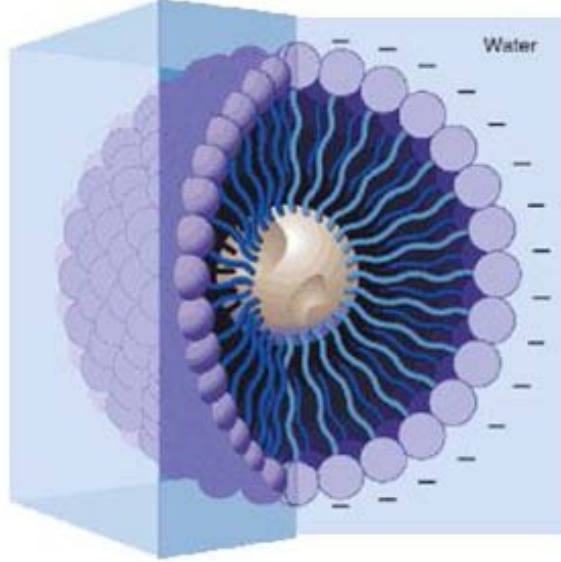
% HLB = 0.818

HLB = 100 * 0.818 / 5

HLB = 16.64

4.3 Miseller

Yüzey aktif madde moleküllerinin hidrofobik kısımları iç bölgede, hidrofilik kısımları dış bölgede olacak şekilde kümeleşmelerine misel denir.



Şekil 15. Miselin yapısı.

Ayrıca yüzey aktif maddelerin sulu çözeltilerdeki küresel yapı formlarına da misel adı verilir [35,36]. Miseller ancak bir kritik misel konsantrasyonun (CMC) ya da Kraft sıcaklığı denen bir sıcaklık değerinin üstünde meydana gelir [37].

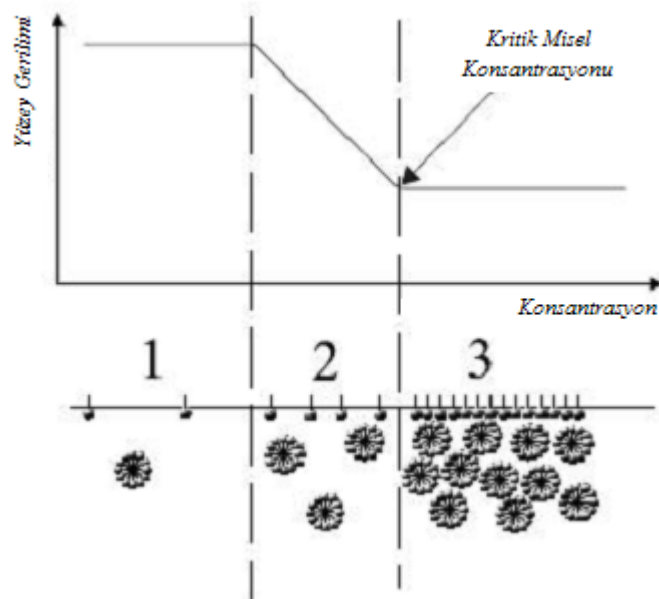
Miseller birer yüzey aktif madde deposu gibi davranırlar. Yağın ihtiyacı olan yüzey aktif madde sürekli olarak buradan temin edilir.

Miselin içindeki hidrokarbon kısmı bir yağ damlasına benzer. Hidrokarbon kuyruk kısımları (apolar kısım) hareketlidir. Misellerin küresel olma durumları yaygındır. Misellerin şekilleri derişim ile değışebilir ve kritik misel konsantrasyonu üzerine çıkıldıkça miselin şekli yassılaşıır, kritik misel konsantrasyonunun çok daha fazla üstüne çıkıldıkça miseller kalın lamelli miseller denen uzanmış paralel yapılar halini alırlar [35,36].

Sulu sistemlerde misel oluşumu genelde endotermik olup yüzey aktif maddenin molü başına $\Delta H \approx 1-2$ kjoule civarındır [38].

Yüzey aktif maddelerin yıkama kabiliyeti hidrofor karbon zincirinin uzunluğu kısıltığı ile ilgilidir. İslatma kabiliyeti ise hidrofil (polar) grupların moleküldeki yerleri ile ilişkilidir [35].

Bir yüzey aktif madde su içine ilave edildiğinde, hidrofor kısım suyun dışında olacak şekilde düzenlenir. Konsantrasyonu hafifçe arttırıldığında fazlası su fazında çözünmeye başlar. Yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça tabaka veya küresel formda miseller oluşur. Ancak bu misellerin oluşumundan sonra yani kritik misel konsantrasyonuna ulaştıktan sonra etki başlar. Miseller birer yüzey aktif madde deposu gibi görev yapar. Kritik misel konsantrasyonu, yüzey gerilimi değerin en düşük değere ulaşması için gerekli minimum yüzey aktif madde konsantrasyonu olarak tanımlanır (Şekil 16). Kritik misel konsantrasyonunda yüzey aktif madde etkisi maksimumken, yüzey gerilimi ve moleküller arası gerilim minimumdur [35,36].

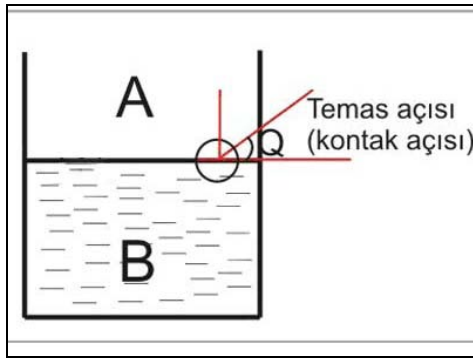


Şekil 16. Misel oluşumunda yüzey gerilimi konsantrasyon ilişkisi.

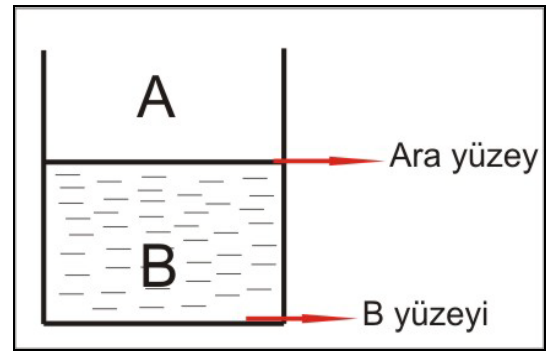
Yüzey aktif maddenin çözünmeye başladığı misel oluşturması için gerekli sıcaklık noktasına “Kraft sıcaklığı” denir. Kraft sıcaklığının altında misel oluşumu gözlenmez yani yüzey aktif madde çözünmez. Sıcaklık yükseldikçe moleküllerin hareketliliği artar ve böylece kraft sıcaklığına gelindiğinde de misel oluşumu gözlenir [36].

4.4 Yüzey Gerilimi

Sıvılar yüzey alanlarını minimum enerji prensibine göre en aza indirmeye çalışırlar. Bu özelliğe yüzey gerilimi (γ) denir. Sıvı tanecikleri yüzey alanını en aza indirme eğiliminde olduklarından yüzey/hacim oranının minimum olduğu, maksimum hacme sahip olan küre şeklini almaya çalışırlar [38]. Şekil 17’ de temas açısı ve Şekil 18’ de ara yüzey gösterilmektedir.



Şekil 17. Temas açısı.



Şekil 18. Ara yüzey.

Birim hacmi başına daha az enerji ve daha kararlı bir hale gelmek için küre oluştururlar.

$$\frac{A(\text{Alan})}{V(\text{Hacim})} \text{ oranı minimum olmalı.} \quad (1)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

Yüzey olayları Helmholtz ve Gibbs enerjileri yardımıyla açıklanabilir. Bir sıvının yüzey alanını arttırmak için gerekli iş $d\sigma$ ile orantılıdır [18].

$$\text{İş (W)} = \text{Yüzey gerilimi } (\gamma) \left(\frac{\text{dyn}}{\text{m}} \right) \times \text{Alan } (\sigma) (\text{m}^2)$$

$$w = \gamma \sigma \quad (3)$$

Yüzey alanını değiştirmek için gereken iş

$$dw = \gamma d\sigma \quad (4)$$

$\gamma(\frac{Nm}{m^2})$ oranı sabittir ve yüzey gerilimi olarak adlandırılır.

Yüzey gerilimi;

$$\gamma = \frac{\text{Enerji}}{\text{alan}} = \frac{\text{Joule}}{m^2} , \quad \gamma = \frac{Nm}{m^2(SI)} = \frac{1dyne}{cm(CGS)}$$

Sabit hacim ve sıcaklıkta yüzey oluşma işi, Helmholtz eşitliğiyle gösterilir.

$$dA = \gamma d\sigma \quad (5)$$

Yüzey alanı azaldığı zaman $dA < 0$ Helmholtz enerjide $dA < 0$ azalacağından yüzeyler doğal olarak küçülme eğiliminde olacaktırlar [38].

Yüzey gerilimini sıvı moleküllerini bir arada tutan kuvvetler olarak da adlandırabiliriz. Molekül içinde polar grupların oranı ne kadar fazlaysa bu gruplar arasındaki çekim kuvveti o kadar güçlüdür. Bu kuvvetin güçlü olması yüzey geriliminin de güçlü olmasına dolayısıyla da sıvının yüzeye yayılmak yerine damlacık halini almasına sebep olur. Suyun yüzey geriliminin yüksek olmasının sebebi, su moleküllerinin içindeki -OH gruplarının oranının fazla olmasıdır. Alkoller içindeki -OH grupları oranı daha düşük olduğu için alkollerin yüzey gerilimi suya göre düşüktür [39].

4.4.1 Yüzey Tabakalarının Termodinamiği

Yüzeyde bulunan yüzey aktif madde derişimi ile meydana getirdiği yüzey gerilimi değişikliği arasındaki ilişkiyi bulmak için α ve β olmak üzere iki faz düşünelim. Bileşenler iki faz içinde yüzey alanı s olan bir düzlemde ara yüzey

boyunca düzenli olarak dağıldığını düşünürsek toplam Gibbs serbest enerjisi bu iki fazın Gibbs enerjileri toplamı olur. Buda $G = G_{(\alpha)} + G_{(\beta)}$, ancak bu iki fazdan biri ara yüzeyde biriktiğinden dolayı yüzeyde uniform olarak dağılım göstermezler ve bu durumda Gibbs enerjisi iki fazın Gibbs enerjileri toplamından yüzey Gibbs enerjisi adımı alan $G(\sigma)$ kadar fark eder [38].

$$G(\sigma) = G - (G_{(\alpha)} + G_{(\beta)}) \quad (6)$$

Dağılımın ara yüzeye kadar uniform olduğu farz edilip hacimler göz önüne alındığında α fazında $n_{j(\alpha)}$, β fazında ise $n_{j(\beta)}$ olur. Fazlardan biri ara yüzeyde birikeceğinden, toplam miktarı bu fazlardaki toplam miktarından $n_j(\sigma)$ kadar fark eder [38] ve

$$n_j(\sigma) = n_j - (n_{j(\alpha)} + n_{j(\beta)}) \quad (7)$$

ile ifade edilir.

Bu fark ise yüzey fazlası Γ_j ile gösterilir. Yüzeyde biriken yüzey aktif madde konsantrasyonunun aşırısına Gibbs yüzey fazlası enerjisi denir.

$$\Gamma_j = \frac{n_j(\sigma)}{\sigma} \quad (8)$$

Yağ ve su fazlarından oluşan düz bir yüzey ile ayrılmış olan basit bir ara yüzey modelini göz önüne alırsak, yüzey aktif madde yüzeyde toplanır ve Γ_{su} ve $\Gamma_{yağ}$ değerleri sıfır olur. Bu durumda Gibbs denklemi;

$$d\gamma = - \Gamma_s d\mu_s \quad (9)$$

seyreltik çözeltiler için ise

$$d\mu_s = RT \ln c \quad (10)$$

şeklinde. Burada c yüzey aktif madde konsantrasyonunun molar derişimidir. Sabit sıcaklıkta ise;

$$\frac{d\gamma}{dc} = - \frac{RT}{c} \quad \text{veya}$$

$$\frac{d\gamma}{d \ln c} = -RT\Gamma \quad \rightarrow \quad \frac{\gamma}{\ln c} = -RT\Gamma \quad (11)$$

Γ : gibbs yüzey fazlası enerjisi (mol/m²)

γ : yüzey gerilimi (mN/m)

C: konsantrasyon (M)

T: sıcaklık (K°)

Eşitlik 11' deki denklem ile farklı konsantrasyonlardaki yüzey aktif maddeler için Gibbs yüzey fazlası enerjisi hesaplanabilir.

Γ yüzey fazlası Gibbs enerjisi pozitif ise ara yüzeyde madde birikmesi var demektir. Buda çözünen yüzey aktif maddenin yüzeyde birikmesi olup yüzey geriliminin azalması demektir. Eğer Γ yüzey fazlası Gibbs enerjisi negatif ise ara yüzeyde madde eksikliği görülür demektir.

4.4.2 Temas Açısı

Bir damlanın yüzeye yayılıp yayılmayacağı veya yüzeyi ıslatıp ıslatamayacağı yüzeyler arasındaki gerilimlere bağlıdır. Bununla ilgili eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\gamma_{sg} = \gamma_{s1} + \gamma_{1g} \cos \theta_c \quad (12)$$

$$\cos \theta_c = \text{Temas açısı} = \left(\frac{\gamma_{sg} - \gamma_{s1}}{\gamma_{1g}} \right)$$

Adhezyon için gereken iş Eşitlik 13'te gösterilmiştir.

$$W_{ad} = \gamma_{sg} + \gamma_{s1} - \gamma_{1g} \quad (13)$$

$$\cos \theta = \left(\frac{W_{ad}}{\gamma_{1g}} \right) - 1$$

Eşitlik 12 ve 13'te görüleceği üzere yüzeyi ıslatıp ıslatmaması değme açısı θ ile ilgilidir [38].

$$\theta = 0^\circ \rightarrow \cos 0^\circ = 1 \quad \text{olduğuna göre;}$$

$$\cos \theta_c = \frac{W_{ad}}{\gamma_{1g}} - 1 \quad \text{formülünde yerine koyarsak}$$

$$1 = \frac{W_{ad}}{\gamma_{1g}} - 1 \quad (14)$$

$$2 = \frac{W_{ad}}{\gamma_{1g}}$$

$$2\gamma_{1g} = W_{ad} \quad \text{olur.}$$

Eşitlik 14'te sıvı ve gaz arasındaki yüzey gerilimi adhezyon için gereken işten daha küçük ve dolayısıyla yüzeyi ıslatma özelliğine sahiptir.

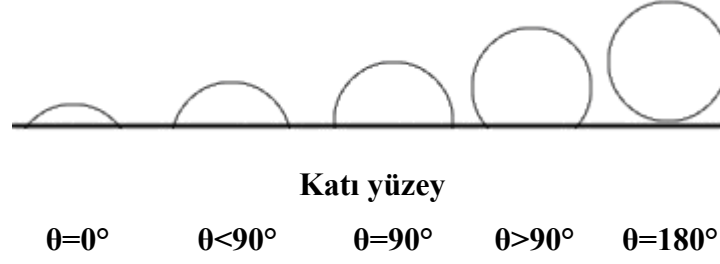
$$\theta = 90^\circ \rightarrow \cos 90^\circ = 0 \quad \text{olduğuna göre;}$$

$$\cos \theta_c = \frac{W_{ad}}{\gamma_{1g}} - 1 \quad \text{formülünde yerine koyarsak}$$

$$0 = \frac{W_{ad}}{\gamma_{1g}} - 1 \quad (15)$$

$$W_{ad} = \gamma_{1g} \quad \text{olur.}$$

Eşitlik 15' te adhezyon için gereken iş sıvı ve gaz arasındaki yüzey gerilimine eşit olduğundan ıslatma tam anlamıyla sağlanamaz. Yağ damlasının substrat yüzeyiyle farklı temas açılarındaki durumu Şekil 19'da gösterilmiştir.



Şekil 19. Yağ damlasının, yüzeyle yaptığı farklı temas açıları.

4.4.3 Yüzey ve Ara Yüzey Gerilimlerinin Ölçülmesinde Kullanılan Metotlar

Yüzey geriliminin ölçülmesinde sırasıyla statik metotlar (Wilhelmy plaka, kapiler yükselme, halka yöntemi) ve dinamik metotlar (damla yöntemi) kullanılmaktadır.

4.4.3.1 Statik metotlar

4.4.3.1.1 Wilhelmy Plaka Koparma Yöntemi

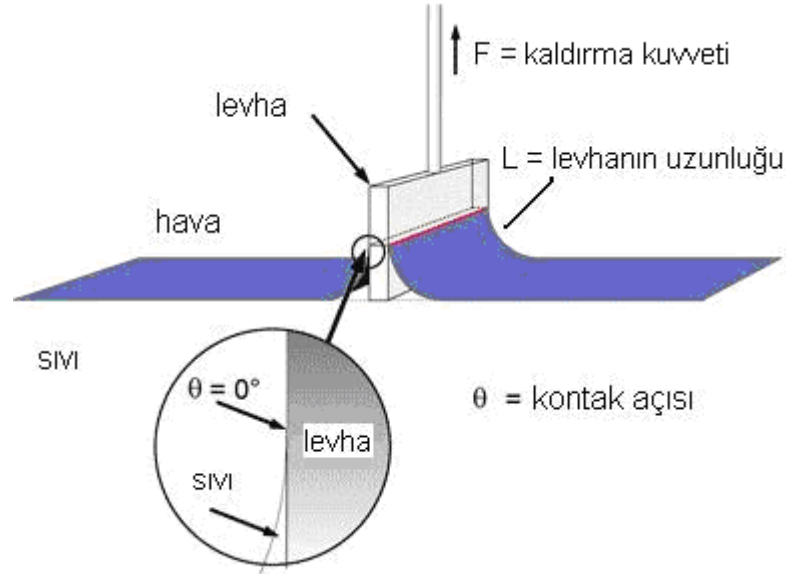
Bu yöntemde ince bir levha Şekil 20’de gösterildiği gibi, sıvının içine daldırılır. Koparma metodunda sıvıyı tutan kap derece derece düşürülür ve plakayı koparma noktasında sıvı yüzeyine değdiği noktada sabitlenir ve dengedeki çekme belirlenir. Yüzey gerilimi bu ölçülen değer ve temas açısı (kontak açısı) sıfır kabul edilerek Eşitlik 9 ile hesaplanır [38].

$$W_{koparma} - W = 2(L + d)\gamma \quad (16)$$

$$\gamma = \frac{F}{2(L + d)}$$

eşitliğini elde ederiz. Eşitlik 16’ da,

L: plaka uzunluğu, d: plaka genişliği, W= levhanın ağırlığı gösterir.



Şekil 20. Wilhelmy levha metodu.

Genelde bu yöntem, saf sıvılarının, polar ve polar olmayan sıvıların, düşük konsantrasyonda yüzey aktif madde içeren sıvıların yüzey geriliminin ölçülmesinde kullanılır.

4.4.3.1.2 Halka Yöntemi

Bu yöntemde bir tane platin-iridyum halka sıvı içine tamamen daldırılır ve yavaşça en büyük kuvvete erişinceye kadar sıvı yüzeyine doğru çekilir ve maksimum kuvvete erişince halka sıvıdan ayrılır. Bu ayrılma kopma anındaki kuvvet ölçülür ve Eşitlik 17 ile yüzey gerilimi hesaplanır [38].

$$\gamma = \frac{F_{\max}}{(4\pi R f_{\text{corr}})} \quad (17)$$

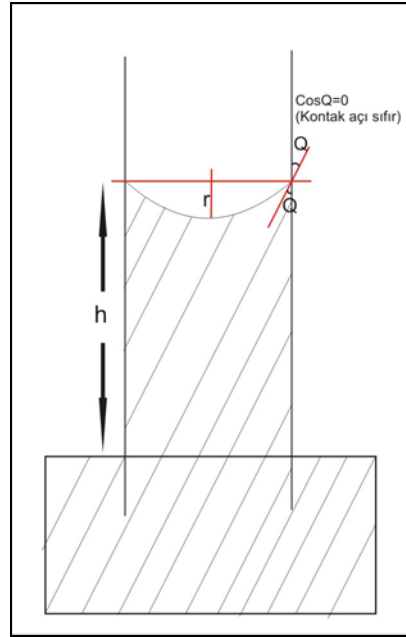
Eşitlik 17’de F: Halkayı çekme faktörü, R: Halkanın çekme kuvveti, f_{corr} : halka doğrulama faktörüdür.

Sıfır temas açısını elde etmek için, plakayı kuvvetli asitle yıkamak ya da aleve tutarak temizlemek gerekir.

4.4.3.1.3 Kapileri Yöntemi

Kapileri (kılcallık) olayı, sıvıların küçük çaplı kılcal bir borunun içinde yüzey geriliminin etkisiyle kılcal boru içinde yükselmesi ya da alçalması olayıdır.

Sıvı ve kılcal borunun yapıldığı madde arasındaki adhezyon kuvvetleri, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinden daha zayıf olduğu borudaki sıvı çeperden içeriye doğru çekilir (Şekil 21).



Şekil 21. Kapileri yöntemi.

$$F_{\text{Cam-Sıvı Adhezyon}} > F_{\text{Sıvı-Sıvı Kohezyon}}$$

Kapileri yükselmesi;

Yoğunluğu ρ ve yüksekliği h olan sıvı kolonu içinde

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r} \quad (18)$$

Eşitlik 18' de r : kapiler borunun yarıçapı, g : yer çekimi ivmesidir.

Eşitlik 18' de sıvıların yüzey gerilimini hesaplamak için kullanılan diğer bir yöntemdir. Sıcaklık arttıkça sıvının yüzey gerilimi azalır [38].

4.4.3.2 Dinamik Metotlar

4.4.3.2.1 Damla Yöntemi

Damlalar uygun bir cihaz kullanılarak oluşturulur. Kılcal bir borunun ucunda oluşan damlayı tutan kuvvetler damlanın ağırlığından büyük olduğu müddetçe damlanın hacmi büyür ve damlayı tutan kuvvetler damlanın ağırlığına eşit olduğu anda damlacık düşer. Bu düşme esnasında düşen damlanın hacmi ölçülür ve yüzey gerilimi hesaplanabilir.

$$\gamma = \frac{gpV}{\pi r f_{HB}} \quad (19)$$

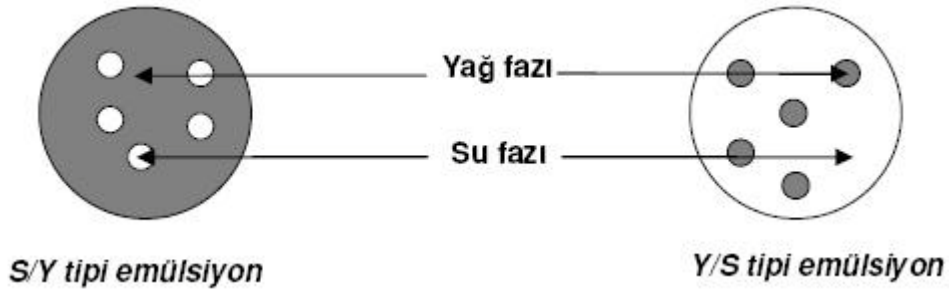
Eşitlik 19' da g: yer çekimi ivmesi, ρ : ölçülen örneğin yoğunluğu, f_{HB} : doğrulama faktörüdür.

Bu yöntem, yüzey aktif madde içeren solüsyonların yüzey geriliminin ölçülmesinde kullanılır.

4.5 Emülsiyonlar

Yağın emülsiyeye yapıcı yüzey aktif maddeler ve diğer katkılarla birlikte suda karıştırılmasıyla, yağ taneciklerinin su içerisinde askıda kaldığı karışımlara emülsiyon denir. Diğer bir ifadeyle emülsiyonlar, birbiriyle karışmayan en az iki sıvının birbiri içerisinde damlacıklar halinde dağıldığı heterojen sistemlerdir. Emülsiyonlar hidrofilik ve lipofilik olmak üzere iki fazdan oluşur. Bu iki faz emülsiyonun iç ve dış fazı olarak adlandırılır. Dış faz sürekli faz olarak da tanımlanır ve iç fazı damlacıklar halinde taşır. Bir emülsiyon formülasyonu meydana getirmek için yağlı faz, sulu faz ve yüzey aktif madde olmak üzere en az üç bileşene ihtiyaç vardır [34].

Metal kesme sıvıları birer emülsiyon sistemleridir. Hayvansal ve bitkisel kaynaklı yağların emülsiyonların yağlayıcılığını artırır. Emülsiyonlar su-yağ ve yağ-su tipi olmak üzere ikiye ayrılırlar (Şekil 22). Metal kesme sıvıları birer yağ/su emülsiyon sistemidir. Bu sistemde sürekli faz su, dahili faz ise yağdır. Emülsiyon sistemlerinin stabilitesi, emülsiyon oluşumundaki damlaların büyüklüğüne bağlıdır.



Şekil 22. Su/yağ ve yağ/su tipi emülsiyonlar.

4.5.1 Emülsiyon Tipleri

Emülsiyonlar damlacık büyüklüğüne göre makro emülsiyon (0.2–50 μm), mikro emülsiyon (0.01-0.1 μm) ve çoklu emülsiyonlar olarak üç gruba ayrılmaktadırlar [34].

4.5.1.1 Makro Emülsiyonlar

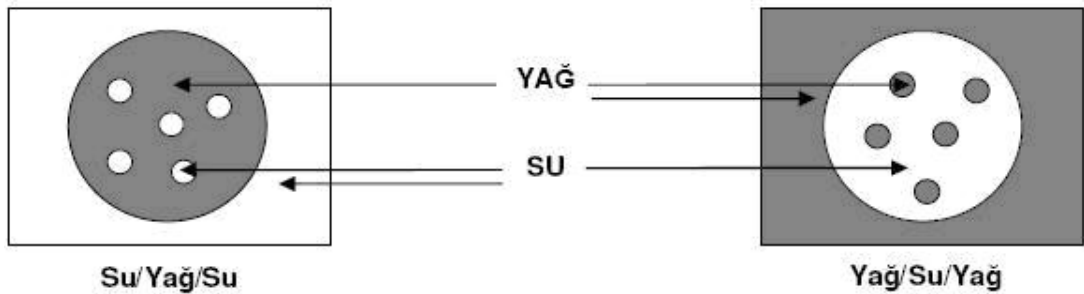
Emülsiyon iç fazını oluşturan damlacıkların boyutu ortalama 100 nm'den daha büyük olan sistemlere denir. Yağlı faz, sulu faz ve yüzey etkin maddeden oluşurlar. Y/S veya S/Y tipinde olabilirler [34].

4.5.1.2 Mikro Emülsiyonlar

Emülsiyon iç fazını oluşturan damlacıkların boyutu ortalama 10–100 nm arasındır. Su, yağ, yüzey etkin madde ve yardımcı bir yüzey etkin maddeden oluşan mikro emülsiyonlar, genellikle üçgen faz diyagramları çizilerek formüle edilmektedirler. Bu tür emülsiyonlar raf ömrü uzun, hazırlaması ve uygulaması kolay ve etkin madde çözünürlüğünü artırma gibi pozitif özelliklere sahiptir [34].

4.5.1.3 Çoklu Emülsiyonlar

Çoklu emülsiyon sistemlerinde asılı faz damlacıkları, kendi içlerinde dağılmış halde bulunan daha küçük damlacıklar içerirler. Birbiri ile karışabilen iki sıvı fazın, bunlarla karışmayan bir diğer sıvı faz tarafından ayrılması, su/yağ/su (S/Y/S) ve yağ/su/yağ (Y/S/Y) olmak üzere başlıca iki tip çoklu emülsiyon oluşumuna neden olur. S/Y/S tipi çoklu bir emülsiyonda, iç ve dış su fazları birbirinden yağ fazı ile ayrılırken, Y/S/Y tipi çoklu emülsiyonlarda, iç ve dış yağ fazlarını bir su fazı ayırmaktadır (Şekil 23).



Şekil 23. Su/yağ/su ve Yağ/su/yağ tipi çoklu emülsiyonların şematik gösterimi.

4.5.2 Emülsiyonlarda Damlacık Büyüklüğü

Bir emülsiyonun stabilitesi damla büyüklüğüne bağlıdır. Damlalar 1 μm veya daha büyükse emülsiyon beyaz renklidir. 0.05-0.1 μm arasında yarı saydam ve 0.05 μm 'den küçükse saydamdır. Dispers fazın daha küçük partikülleri daha stabil emülsiyon sağlar. Damla büyüklüğü ve dağılımı analizi bir emülsiyonun kararlılığının saptanmasında büyük önem taşır.

4.5.3 Emülsiyonlarda Konsantrasyon Kontrolünün Önemi

Emülsiyonların kullanıldığı operasyonlara göre ideal kullanım konsantrasyonları vardır ve maksimum performans bu aralıklarda elde edilir. Bu aralıkların dışına çıkıldığı zaman problemler çıkar. Bu nedenle konsantrasyonun günlük olarak kontrol edilmesi gerekir. Konsantrasyon kontrolü refraktometre ile yapılır. Konsantrasyonun yüksek olduğu durumlarda, parça yüzeyinde yapışkan depoziteler oluşur, kesme bölgesinde duman olur ve operatörün ellerinde tahrişler olabilir. Konsantrasyon düşük olduğunda ise parçada ve tezgahta paslanma problemleri görülebilir, yağlayıcılık özelliği azalacağı için iş parçası yüzey kalitesinde problemler çıkabilir ve emülsiyonun bakteri üremesine karşı direnci azalır.

Yüksek oranda su içeren kesme sıvıları daha başarılıdır. Yüzey aktif madde su damlalarının etrafını sarar ve mikro misellerdeki damlaların büyüklüğü yaklaşık 0,1 nm'ye kadar düşer. Kesme sıvısı böylelikle daha da homojenleşir [37,11].

5 MATERYAL VE METOT

Bu bölümde metal kesme sıvılarını etkileyen faktörler tanımlanmıştır. Metal kesme sıvılarını etkileyen faktörler sırasıyla pH, damla boyutu, kırılma indisi, yoğunluk, viskozite, parlama ve yanma noktası, yüzey gerilimi, emülsiyon stabilitesi ve korozyondur.

5.1 Metal Kesme Sıvılarını Etkileyen Faktörler

5.1.1 pH

pH bir çözeltinin asitlik ve baziklik derecesini belirten bir ölçü birimidir. Metal kesme sıvılarının yapısı itibarıyla pH değerleri 8.5-10.0 arasında değişir. Metal kesme sıvılarının hazırlanmasında oluşturulan emülsiyonlarda bulunan serbest hidrojen iyonunun konsantrasyonu belirli zaman aralıklarında ölçülür ve ani pH değişikliklerinden etkilenmemesi için karışıma trietanol amin, monoetanol amin ve EDTA çözeltisi ilave edildi. Metal kesme sıvılarının pH'ları Hanna Instruments HI 221 pH metre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

5.1.2 Damla Boyutu

Metal kesme sıvılarında damla boyutu 35 mW gücündeki lazer ile 0.3 nm–3.0 µm aralığında lazer dinamik ışın saçılım tekniğini kullanarak (Mastersizer 2000 Particle Size Analyzer) yapıldı.

5.1.3 Kırılma İndisi

Bir maddenin kırılma indisi, o maddede yol alan ışığın, boşlukta yol alan ışığa göre ne kadar yavaş ilerlediğini gösteren bir katsayıdır. Emülsiyonların

konsantrasyon değerini belirlemede kullanılır. Kırılma indisi suyla karışabilen soğutucu - yağlayıcı özelliğe sahip kesme sıvılarında metal ile çalışma esnasında ortamda yoğun miktarda bulunan suyun buharlaşması ve kısmen yağın talaşla ve iş parçasıyla ortamdan uzaklaşması sonucunda azalan çözelti miktarı refraktometrede daha önce okunan değere gelene kadar konsantre kesme sıvısı karışımına ilave edilir. Refraktometre ölçümlerinde Abbe Dijital Refraktometre cihazı kullanıldı. İncelenecek metal kesme sıvısı emülsiyonundan birkaç damla refraktometrenin saydam uçları arasına konur ve sonuç cihaz üzerinden otomatik olarak okunur.

5.1.4 Viskozite

Metal kesme sıvılarında viskozite önemli bir parametre olup, sıvıların akmaya karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilir. Sıvıların viskozluğu molekül yapıları ve moleküller arası çekim kuvvetleriyle yakından ilgilidir. Moleküller arası çekim kuvveti fazla olduğunda, moleküllerin birbirlerini bir arada tutma eğilimleri çoktur ve hareketleri sınırlıdır. Bu da akışkanlığın azalmasına ve viskozluğun artmasına neden olur. Viskozite sıcaklığa, maddenin cinsine, basınca ve yerçekimi kuvvetine göre değişir. Sıcaklık arttıkça, moleküller arası etkileşim azalacağından, sıvıların viskozitesi azalır, gazların viskozitesi artar. Düşük viskoziteli sıvının soğutma kapasitesi daha yüksektir. Yüksek viskoziteli kesme sıvıları düşük buharlaşma değerine sahiptirler. Konsantre kesme sıvısı ve emülsiyonlarının viskozite değerleri Brookfield LVD - E Viscometer cihazı kullanılarak ölçüldü.

5.1.5 Parlama ve Yanma Noktası

Kesme sıvısının, belli bir ısının etkisi altında meydana gelen buharının yanmaya veya parlamaya başladığı minimum ısıya parlama noktası denir. Parlama noktası, kimyasal bir sıvıyla ilgili yangın ve patlama tehlikelerini belirleyen önemli faktörlerden biridir. Genel olarak alev, yüksek sıcaklıkta ısının serbest kalmasıyla bağlantılı olan yanma biçiminde tanımlanır. Alev, molekül uyarımı yaratıp ışık ve ısı yayan tepkimeler biçiminde kimyasal süreçler içerir. Aynı zamanda hem madde, hem

enerji aktaran fiziksel süreçleri de kapsar. Metal kesme sıvılarının parlama ve yanma noktası Koehler Instrument Flash Point Tester cihazı ile yapılmıştır.

5.1.6 Yüzey Gerilimi

Bir sıvının yüzey katmanının esnek bir tabakaya benzeyen özellikler göstermesinden kaynaklanan etkiye yüzey gerilimi denir. Yüzey gerilimi yüzeye paralel olarak etkir. Bütün sıvılarda büyüklüğü sıvının cinsine göre değişen moleküller arası çekim kuvvetleri (kohezyon kuvvetleri) vardır. Sıvıların iç kısımlarındaki moleküller, komşu moleküller tarafından her yönden eşit olarak, küresel simetrik bir şekilde, çekim kuvvetlerinin etkisi altında bulunurlar. Bunun sonucu olarak sıvı içerisindeki bir moleküle etki eden kuvvetler birbirlerini dengeler. Sıvı yüzeyinde bulunan bir molekül (sıvı – buhar ara yüzeyi göz önüne alındığında) buhar fazındaki yoğunluk sıvı fazdan düşük olduğundan, sadece sıvının altındaki moleküller tarafından sıvının içerisine doğru çekilirler. Sıvı içerisindeki moleküller, yüzeydeki moleküllere göre daha fazla çekim kuvvetinin etkisi altında bulundukları için potansiyel enerjileri, yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjisinden daha düşüktür. Çünkü bir cisme etki eden çekim kuvvetleri ne kadar fazla ise potansiyel enerjisi o kadar düşüktür. Sıvı üzerindeki gaz yoğunluğu çok miktarda artırıldığında ya da bu sıvı üzerine bu sıvıda çözünmeyen başka bir sıvı ilave edildiğinde sıvının yüzey gerilimi karşı fazdaki moleküllerle gireceği moleküler etkileşimler sonucu azalacaktır. Sıvıların çoğunun yüzey gerilimi artan sıcaklıkla doğrusal bir şekilde azalır ve moleküller arası kohezyon kuvvetlerinin sıfıra yaklaştığı kritik sıcaklık civarında çok küçük bir değer olur. Saf bir madde içerisinde bir madde çözünüyorsa çözünen maddenin ve çözücünün karakterine bağlı olarak yüzey geriliminin değiştiği gözlenmiştir. Emülsiyonların yüzey gerilim değerleri KSV Sigma 700 Surface Tensiometer cihazı ile yapılmıştır.

5.1.7 Emülsiyon Stabilitesi

Metal kesme sıvılarının stabiliteleri, konsantre kesme sıvısından %95 sulu çözeltisi hazırlanan emülsiyonlar 1, 2, 6, 12 ve 24 saat süreyle bekletildikten sonra

farklı içerik yüzdesine sahip emülsiyonlarda faz ayrımı ve kremalaşma olup olmadığını gözlemlenerek yapıldı. Metal kesme sıvılarında emülsiyon stabilitesi 24 saat bekleme esnasında ilk halinden değişme göstermemesi hali olarak kabul edilir.

5.1.8 Korozyon

Metal kesme sıvılarının paslanmaya sebebiyet verip vermediği, pas testi yapılarak anlaşılır. Korozyon testi, çelik talaşlarının %5'lik emülsiyon içerisinde 25 °C de 24 saat bekletildikten sonra süzülür ve metal parçalarının süzgeç kağıdı üzerinde bırakacakları pas izine göre değerlendirilir. Eğer çelik talaşlarında paslanma var ise ortamda yeterince korozyon önleyicinin bulunmamasıdır.

5.2 Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

Metal kesme sıvı formülasyonunda kullanılan yüzey aktif maddeler, formülleri ve katkı kimyasalları Tablo 5–7’ de verilmiştir.

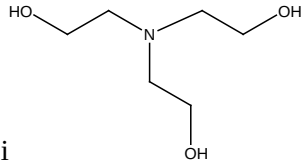
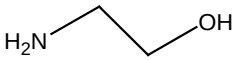
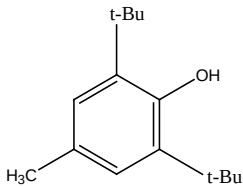
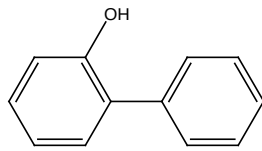
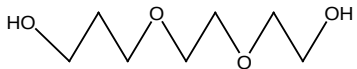
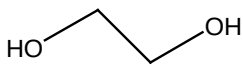
Tablo 5. Kullanılan yüzey aktif maddelerin karakteristik özellikleri.

Yüzey aktif madde Adı	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kimyasal adı	Türü	HLB değeri
Peg 400	400	Polietlen glikol	non-iyonik	9.7
Tween 20	1228	Polioksietilen (20) sorbitan monolaurate	non-iyonik	16.7
Tween 40	1277	Polioksietilen (40) sorbitan monopalmitate	non-iyonik	15.6
Tween 60	1309	Polioksietilen (60) sorbitan monostearate	non-iyonik	14.9
Tween 80	1310	Polioksietilen (80) sorbitan monooleate	non-iyonik	15
Tween 85	1312	Polioksietilen (85) sorbitan trioleat	non-iyonik	11
Span 80	429	Sorbitan monooleate	non-iyonik	4.3

Tablo 6. Metal kesme sıvılarında kullanılan yüzey aktif maddelerin moleküler yapısı.

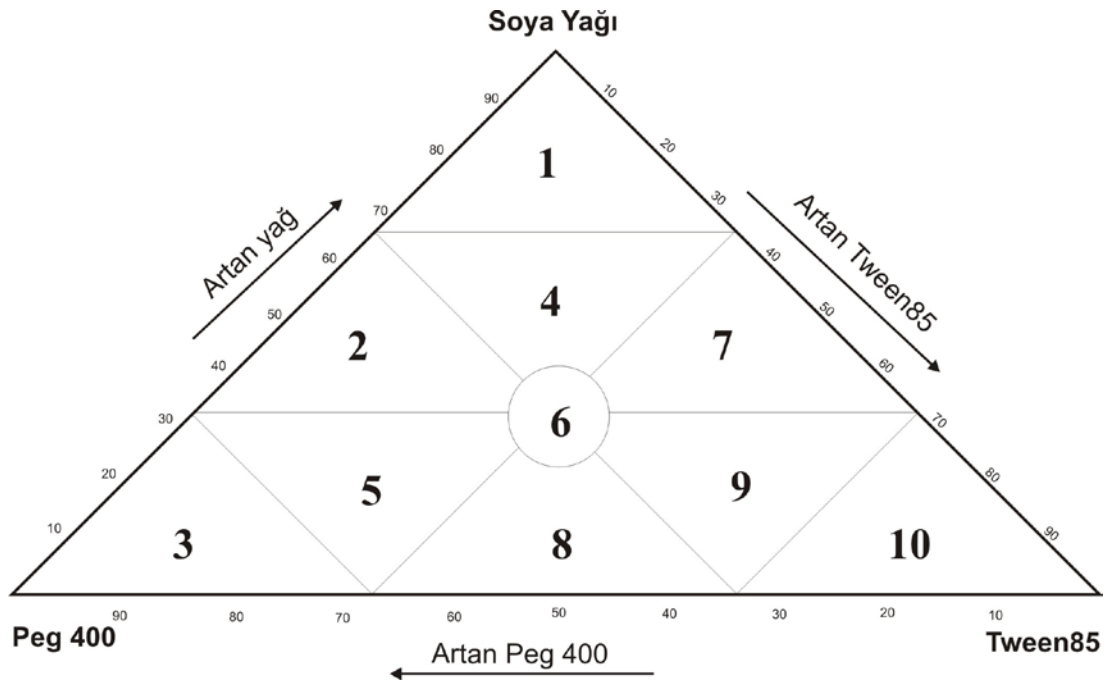
Yüzey aktif madde	Moleküler yapısı
Tween 20 (sorbitan monolaurate)	
Tween 40 (sorbitan monopalmitite)	
Tween 60 (sorbitan monostearate)	
Tween 80 (sorbitan monooleate)	
Tween 85 (sorbitan trioleate)	
Span 80	
Polyethylene Glycol Peg 400	
Soya yağı	

Tablo 7. Metal kesme sıvılarında kullanılan katkı maddeleri ve özellikleri.

Kimyasal adı	Fonksiyonu	Moleküler yapısı
Tri-etanol-amin	pH-tamponu, korozyon önleyici	
Mono-etanol amin	pH-tamponu ve korozyon önleyici	
Butil karbitol	ko-surfaktant (bağlayıcı)	
2-hidroksi-bi-fenil	bakteri önleyici	
2,6-di-ter-butıl-4-metil fenol	anti-oksidant	
Etilen glikol	donma noktası düşürücü	
SN 6010	köpük önleyici	

5.3 Deneysel

Rafine ve ham soya yağı içeren yağ/su emülsiyon sistemlerini hazırlamak için 7 farklı iyonik olmayan yüzey aktif madde (Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80, Tween 85, Peg 400 ve Span 80) kullanıldı. Tekli ve ikili yüzey aktif madde karışımları kullanılarak metal kesme sıvısı eldesi için denemeler yapıldı. Bu karışımların hazırlanmasında Şekil 24' teki üçlü faz diyagramı baz alındı. Faz diyagramı üçgeninde köşelerdeki her bir nokta o maddenin yüzde yüz olduğunu gösterir. Faz diyagram üçgeninde metal kesme sıvısının bileşim yüzdesi ve soya yağı, iki yüzey aktif madde üçlü karışımların oluşturduğu emülsiyonlar incelendi. Hazırlanan her bir emülsiyonun fiziksel karakterizasyonları (yüzey gerilimi, viskozite, parlama noktası, pH, yoğunluk, korozyon, gibi parametreler) yapıldı.



Şekil 24. Metal kesme sıvısı formülasyonunda karışım oranlarının tespit edilmesinde kullanılan üçlü faz diyagramı.

Şekil 24’ te metal kesme sıvısı formülasyonu için soya yağı - yüzey aktif madde ve soya yağı - ikili yüzey aktif madde karışımları yüzde bileşimini belirlemede faz diyagram üçgeninde gösterilen 10 farklı bölgede düzenli olarak deneysel çalışmalar yapıldı. Bu bölgelerden 2, 4 ve 6’ da belirtilen hacimce yüzde bileşim oranlarında stabil emülsiyonlar elde edildi.

5.4 Emülsiyonların Hazırlanması

Deneylerde kullandığımız metal kesme sıvı türü yağ/su emülsiyonudur. Yağ/su emülsiyon tipinde sürekli faz su, dahili faz yağdır. Emülsiyonlar, IKA Ultra-Turrax T-25 Digital homojenizer ile 20 dakika 15000 rpm de karıştırılarak hazırlandı. Sonra, karıştırılan emülsiyonlar oda sıcaklığında belli bir süre bekletildi. Emülsiyonların kararlılığı görünüş ve faz ayırımı gözlemlerine göre karar verildi. Ham soya ve rafine soya yağının fiziksel karakterizasyonu Tablo 8’ verilmiştir.

Tablo 8. Soya yağının fiziksel özellikleri.

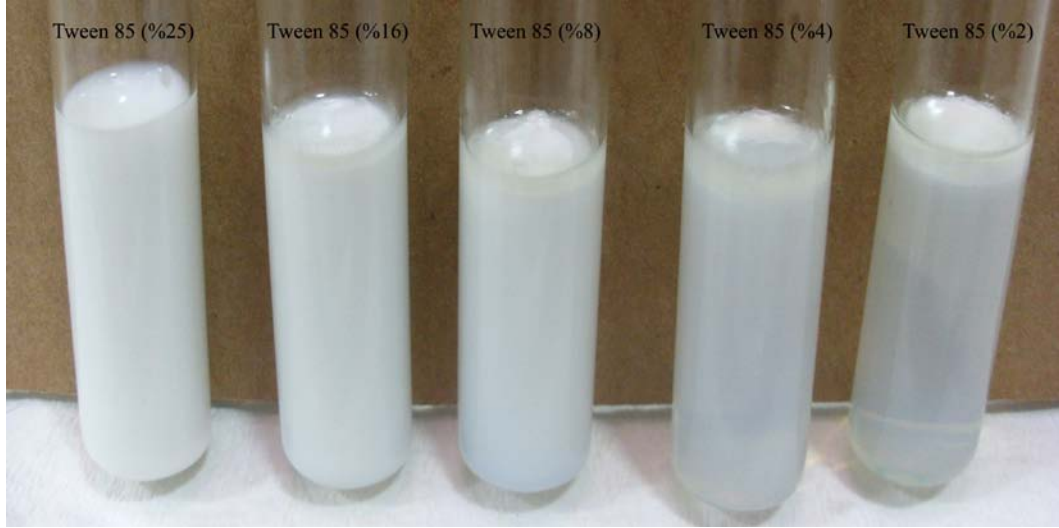
Yağ	pH	Yoğunluk g/ml	Asit sayısı mgKOH/g	Sabunlaşma sayısı ppm	Parlama noktası °C	Viskozite (cp)		
						30 °C	40 °C	50 °C
Ham soya	4.5	0.920	1.6	570	190	51.5	37.4	30.5
Rafine soya	6.3	0.911	0.2	250	235	45.6	32	26

6 TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada ham ve rafine soya yağının, 7 farklı yüzey aktif madde (Tween20, Tween40, Tween60, Tween80, Tween85, Span80 ve Peg400) ile karışımlarından bitkisel metal kesme sıvıları tek yüzey aktif madde ve ikili farklı kompozisyonlarda yüzey aktif maddeler kullanılarak hazırlanmıştır. Farklı içerik yüzdellerinde hazırlanan emülsiyonlarda, pH, yoğunluk, viskozite, yüzey gerilimi, damla çapı gibi parametre değerleri ve emülsiyonlarda stabilite testleri yapılmıştır.

Bitkisel tabanlı metal kesme sıvıları birer emülsiyon sistemlerdir. Bu emülsiyon sistemlerinin bileşiminde emülsiyon yapıcı katkı maddeleri (yüzey aktif maddeler) ile diğer katkı maddeleri (köpük, korozyon, bakteri ve küf oluşumunu engelleyici katkı maddeler) bulunmaktadır. Bu çalışmada bitkisel yağ kökenli metal kesme sıvıları CNC tezgahında istenilen performansları (yüzey kalitesi, yağlama, soğutma gibi) sağlaması amacıyla hazırlandı ve geliştirildi.

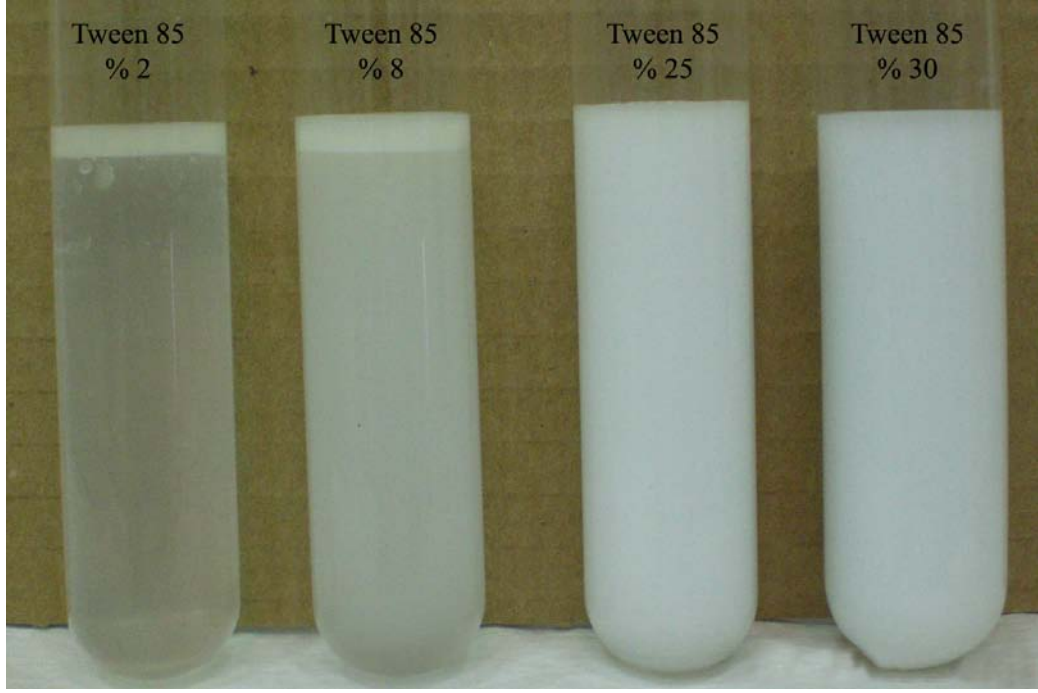
Metal kesme sıvısı formülasyonunda iyonik olmayan yüzey aktif maddelerden olan Tween 85 - soya yağı (tekli karışım) ve Tween 85 - Peg 400, Tween 80 - Tween 85, Tween 85 - Tween 20, Peg 400 - Tween 20 (ikili karışım) soya yağının farklı yüzey aktif madde miktarlarıyla meydana getirdiği kararlı emülsiyonların dışında, diğer yüzey aktif maddelerinin tekli ve ikili karışımlarında aynı stabilite özelliğine sahip emülsiyonlar elde edilmemiştir. Hazırlanan stabil ve kararlı emülsiyonlar Şekil 25 - 28' de gösterilmiştir.



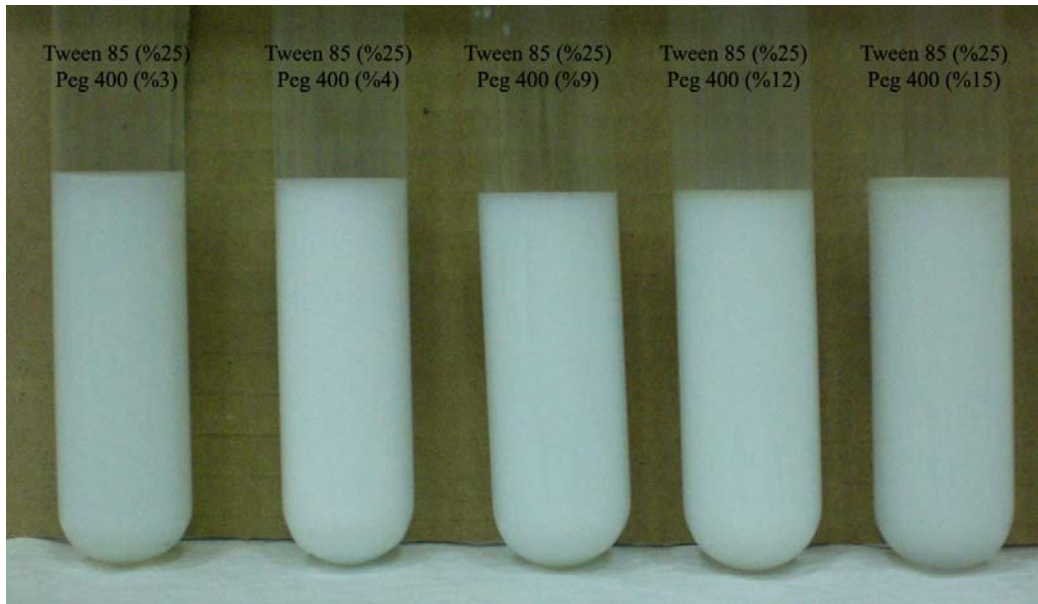
Şekil 25. Ham soya yağı ve Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvıları.



Şekil 26. Ham soya yağı ve Tween 85-Peg 400 yüzey aktif madde karışımlarından elde edilen metal kesme sıvıları.



Şekil 27. Rafine soya yağı ve Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvıları.



Şekil 28. Rafine soya yağı ve Tween 85-Peg 400 yüzey aktif madde karışımlarından elde edilen metal kesme sıvıları.

Hazırlanan soya yağı Tween 85 karışımına ait parametreler Tablo 9’da gösterilmiştir. Tablo 9’da farklı içerik yüzdelere sahip Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan ve %95 su ile seyreltilmiş metal kesme sıvılarının sudaki

stabiliteleeri incelenmiştir. Ham ve rafine soya yağı Tween 85 yüzey aktif maddesi ve ikinci yüzey aktif madde kullanılarak hazırlanan ve %95 su ile emülsiyon haline getirilen metal kesme sıvılarında yüzey geriliminin ikinci yüzey aktif madde kullanılmasıyla azaldığı gözlenmiştir.

Tablo 9. Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan emülsiyonların stabiliteleeri.

Tween 85 (%)	Zamanla emülsiyon karışımlarının değışimi					
	5 dk.	15 dk.	30 dk.	1 saat	12 saat	24 saat
1		Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde
	*	0.5ml	0.5ml	1ml	1.5ml	1.6ml
		ayrılma	ayrılma	ayrılma	kremalaşma	kremalaşma
2		Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde
	*	0.5ml	0.5ml	1ml	1.5ml	1.6ml
		ayrılma	ayrılma	ayrılma	kremalaşma	kremalaşma
4			Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde
	*	*	1ml ayrılma	1ml ayrılma	1.2ml	1.5ml
					kremalaşma	kremalaşma
8			Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde	Yüzeyde
	*	*	1ml ayrılma	1ml ayrılma	1.1ml	1.4ml
					kremalaşma	kremalaşma
16					Yüzeyde	Yüzeyde
	*	*	*	*	1.0ml	1.2ml
					kremalaşma	kremalaşma
20					Yüzeyde	Yüzeyde
	*	*	*	*	0.2ml	0.1ml
					kremalaşma	kremalaşma
25						
	*	*	*	*	*	*
30						
	*	*	*	*	*	*
40						
	*	*	*	*	*	*

* Ayrılma yok

Hazırlanan emülsiyonların küçük yüzdelerde olanları karıştırıldıktan kısa bir süre için stabil bir görünüm sağlamış fakat bir süre sonra faz ayrımı gözlenmiştir. Tween 85'in %25 oranı ve üzerinde emülsiyon karışımlarında emülsiyon ve stabilite sağlanmış ve faz ayrımının olmadığı gözlenmiştir (Şekil 25 ve Şekil 27). Ham ve rafine soya yağının tekli ve ikili yüzey aktif maddesi ile hazırlanan karışımların stabilite değerleri Tablo 10-13' te gösterilmiştir. Tablo 10' un altında stabilite değerlendirme kriterleri verilmiştir.

Tablo 10. Rafine soya yağı ve tekli yüzey aktif maddeler ile hazırlanan %95 su ile seyreltilmiş emülsiyonların stabilite değerlendirmeleri.

Yüzey aktif madde türü	Yüzey aktif madde hacimce (%)							
	1	2	4	8	16	20	25	30
Tween 20	1	1	1	2	2	3	3	3
Tween 40	1	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60	1	1	1	1	1	1	1	1
Tween 80	1	1	2	2	3	3	3	3
Tween 85	1	1	2	2	3	3	4	4
Span 80	1	1	2	1	1	1	1	1
Peg 400	1	1	2	2	2	3	3	4

- 1 Tamamen faz ayrımı var.
- 2 Kısmen faz ayrımı var, kremalaşma var.
- 3 Homojenliğe yakın.
- 4 Homojen, Kararlı bir emülsiyon.

Tablo 10–13 'te görüleceği üzere kararlı emülsiyonlar, tek yüzey aktif maddelerde %25 ve %30 Tween 85' te ve %30 Peg 400'de; ikili yüzey aktif madde karışımında ise Tween 85 ve Peg 400' ün %25 ve %30 oranlarındaki karışımlarında elde edilmiştir.

Tablo 11. Ham soya yağı ve tekli yüzey aktif maddeler ile hazırlanan %95 su ile seyreltilmiş emülsiyonların stabilite değerlendirmeleri.

Yüzey aktif madde türü	Yüzey aktif madde hacimce (%)							
	1	2	4	8	16	20	25	30
Tween 20	1	1	1	2	2	3	3	2
Tween 40	1	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60	1	1	1	1	1	1	1	1
Tween 80	1	1	2	2	2	3	3	2
Tween 85	1	1	2	2	3	3	4	4
Span 80	1	1	1	1	1	1	1	1
Peg 400	1	1	1	2	2	3	3	3

Tablo 12. Rafine soya yağı ve iki yüzey aktif madde ile hazırlanan kesme sıvılarında emülsiyon stabiliteleri.

Yüzey aktif madde türü	%95 su ile seyreltilmiş farklı içerik yüzdelilerine sahip emülsiyonlarda stabilite değerleri						
	%2.0	%3.0	%4.0	%9.0	%12.0	%15.0	%20.0
Tween 20- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Tween 20- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Tween 20- Tween 80	1	2	2	2	2	2	2
Tween 20- Tween 85	1	2	2	2	2	2	3
Tween 20- Peg 400	2	2	2	2	2	2	2
Tween 20- Span 80	2	2	3	2	2	1	1
Tween 40- Tween 20	1	1	1	1	1	1	1
Tween 40- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Tween 40- Tween 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 40- Tween 85	1	1	1	1	1	2	2
Tween 40- Peg 400	1	1	1	1	1	1	1
Tween 40- Span 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60- Tween 20	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60- Tween 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60- Tween 85	1	1	1	1	1	1	2
Tween 60- Peg 400	1	1	1	1	1	1	2
Tween 60- Span 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 80- Tween 20	1	1	1	2	2	1	1
Tween 80- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Tween 80- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Tween 80- Tween 85	1	1	1	2	2	3	4
Tween 80- Peg 400	1	1	2	2	3	3	3
Tween 80- Span 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 85- Tween 20	2	2	3	4	4	3	3
Tween 85- Tween 40	2	2	2	2	2	2	2
Tween 85- Tween 60	2	2	2	2	2	2	2
Tween 85- Tween 80	3	3	3	3	3	3	3
Tween 85- Peg 400	3	4	4	4	3	3	2
Tween 85- Span 80	3	2	2	2	2	2	2
Span80- Tween 20	1	1	1	2	2	2	3
Span80- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Span80- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Span80- Tween 80	1	1	1	1	1	1	1
Span80- Tween85	1	1	1	1	2	2	2
Span80- Peg 400	1	1	1	1	2	2	3
Peg 400- Tween 20	2	2	3	3	3	3	3
Peg 400- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Peg 400- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Peg 400- Tween 80	1	2	2	2	3	4	2
Peg 400- Tween85	2	2	3	3	4	4	4
Peg 400- Span 80	1	2	2	2	1	1	1

Tablo 13. Ham soya yağı ve iki yüzey aktif madde ile hazırlanan kesme sıvılarında emülsiyon stabilite değerleri.

Yüzey aktif madde cinsi	%95 su ile seyreltilmiş farklı içerik yüzdelere sahip emülsiyonlarda stabilite değerleri						
	%2.0	%3.0	%4.0	%9.0	%12.0	%15.0	%20.0
Tween 20- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Tween 20- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Tween 20- Tween 80	1	2	2	2	2	2	2
Tween 20- Tween 85	1	2	2	2	2	2	3
Tween 20- Peg 400	1	2	2	2	2	2	2
Tween 20- Span 80	1	2	2	2	2	1	1
Tween 40- Tween 20	1	1	1	1	1	1	1
Tween 40- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Tween 40- Tween 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 40- Tween 85	1	1	1	1	1	2	2
Tween 40- Peg 400	1	1	1	1	1	1	1
Tween 40- Span 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60- Tween 20	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60- Tween 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 60- Tween 85	1	1	1	1	1	1	2
Tween 60- Peg 400	1	1	1	1	1	1	2
Tween 60- Span 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 80- Tween 20	1	1	1	2	2	1	1
Tween 80- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Tween 80- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Tween 80- Tween 85	1	1	2	2	3	4	4
Tween 80- Peg 400	1	1	2	2	3	3	3
Tween 80- Span 80	1	1	1	1	1	1	1
Tween 85- Tween 20	2	2	3	3	3	3	3
Tween 85- Tween 40	2	2	2	2	2	2	2
Tween 85- Tween 60	2	2	2	2	2	2	2
Tween 85- Tween 80	3	3	3	3	3	3	3
Tween 85- Peg 400	3	4	4	4	4	3	2
Tween 85- Span 80	3	3	2	2	2	2	2
Span80- Tween 20	1	1	1	2	2	2	2
Span80- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Span80- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Span80- Tween 80	1	1	1	1	1	1	1
Span80- Tween85	1	1	1	1	2	2	2
Span80- Peg 400	1	1	1	1	2	2	3
Peg 400- Tween 20	2	2	2	3	3	3	3
Peg 400- Tween 40	1	1	1	1	1	1	1
Peg 400- Tween 60	1	1	1	1	1	1	1
Peg 400- Tween 80	1	2	2	2	3	3	3
Peg 400- Tween85	2	2	3	3	4	4	4
Peg 400- Span 80	1	2	2	2	1	1	1

Ham ve rafine soya yağından hazırlanan metal kesme sıvılarının fiziksel karakterizasyonu Tablo 14-17’ de gösterilmiştir. Tablolardan da görüleceği üzere viskozite değerleri sıcaklığın artırılmasıyla azalmıştır. Yüzey gerilimi değerlerinin ise yüzey aktif madde miktarının artırılmasıyla azaldığı görülmektedir.

Tablo 14. Rafine soya yağına farklı miktarlarda yüzey aktif madde ilavesiyle elde edilen kesme sıvılarında fiziksel parametrelerdeki değişimler.

Tween 20	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	8.98	9.17	9.01	8.86	8.65	8.76	8.95
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9900	0.9912	0.9916	0.9917	0.9928	0.9934	0.9942
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.2	1.4	1.7	1.8	1.9	1.9	2.0
40°C	1.1	1.2	1.3	1.4	1.6	1.7	1.8
50°C	1.0	1.1	1.1	1.3	1.4	1.5	1.6
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	25.13	25.06	24.73	24.23	24.16	24.08	24.01
Tween 40	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.15	9.13	9.18	9.01	9.12	9.08	9.16
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9910	0.9910	0.9912	0.9917	0.9921	0.9923	0.9929
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.4	1.4	1.5	1.5	1.6	1.6	1.7
40°C	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3
50°C	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.2
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	28.65	28.56	27.45	26.30	25.90	25.16	24.92
Tween 60	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.14	9.13	9.13	9.18	9.14	9.15	9.09
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9832	0.9845	0.9846	0.9849	0.9851	0.9852	0.9860
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.3	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
40°C	1.2	1.2	1.3	1.4	1.5	1.5	1.6
50°C	1.0	1.1	1.1	1.2	1.3	1.3	1.4
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	29.10	28.44	27.62	25.84	24.93	23.69	22.80
Tween 80	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.08	9.15	9.09	9.01	9.16	9.04	9.12
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9924	0.9933	0.9938	0.9940	0.9941	0.9942	0.9945
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.2	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.6
40°C	1.0	1.0	1.1	1.2	1.2	1.3	1.4
50°C	0.8	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.1
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	27.85	27.12	26.13	25.54	25.16	24.87	24.12
Tween 85	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.07	9.12	9.00	9.06	9.35	9.27	9.31
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9920	0.9920	0.9925	0.9927	0.9930	0.9936	0.9949
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.3
40°C	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.1	1.2
50°C	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.1
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	25.12	24.65	23.88	23.54	23.09	23.04	22.89
Peg 400	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.37	9.30	9.27	9.20	9.15	9.17	9.14
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9892	0.9899	0.9896	0.9903	0.9909	0.9918	0.9921
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.2	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.4
40°C	1.1	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	1.3
50°C	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0	1.1	1.1
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	32.12	32.10	31.21	30.25	29.98	27.84	26.74
Span 80	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.58	9.20	8.90	8.93	8.81	8.67	9.21
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9913	0.9917	0.9922	0.9933	0.9941	0.9940	0.9913
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.5	1.5	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7
40°C	1.3	1.3	1.3	1.4	1.4	1.5	1.5
50°C	0.9	0.9	1.0	1.0	1.1	1.2	1.2
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	24.02	23.30	23.12	23.03	22.84	22.77	22.51

Tablo 15. Ham soya yağına farklı miktarlarda yüzey aktif madde ilavesiyle elde edilen kesme sıvılarında fiziksel parametrelerdeki değişimler.

Tween 20	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.15	9.16	9.05	9.10	9.12	9.16	9.20
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9951	0.9955	0.9957	0.9954	0.9937	0.9949	0.9953
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.8	1.9	1.8	1.8	1.7	1.6	1.5
40°C	1.5	1.4	1.4	1.3	1.2	1.3	1.3
50°C	1.3	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0	0.9
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	25.23	25.01	24.56	24.52	23.96	23.65	23.54
Tween 40	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.19	9.12	9.12	9.16	9.01	9.15	9.16
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9930	0.9932	0.9938	0.9942	0.9943	0.9954	0.9966
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.7	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5	1.3
40°C	1.2	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9
50°C	0.9	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7	0.8
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	27.96	27.34	26.12	25.28	24.98	24.65	24.52
Tween 60	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.15	9.52	9.16	9.01	9.65	9.32	9.23
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9942	0.9954	0.9969	0.9957	0.9950	0.9951	0.9957
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0	0.9
40°C	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8
50°C	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7	0.6
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	28.03	27.19	26.84	25.36	25.12	24.12	23.41
Tween 80	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.55	9.41	9.22	9.19	9.16	9.14	9.06
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9950	0.9959	0.9951	0.9951	0.9956	0.9968	0.9964
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2
40°C	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9
50°C	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.7
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	26.08	25.89	25.36	24.23	24.13	24.03	24.01
Tween 85	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.15	9.15	9.16	9.01	9.25	9.23	9.13
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9930	0.9933	0.9925	0.9936	0.9945	0.9950	0.9969
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.6	1.6	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2
40°C	1.5	1.4	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0
50°C	1.2	1.2	1.1	1.0	1.0	0.9	0.8
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	29.23	25.95	25.86	25.31	24.25	24.23	24.14
Peg 400	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.18	9.15	9.15	9.18	9.19	9.16	8.63
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9914	0.9903	0.9934	0.9945	0.9956	0.9959	0.9965
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3
40°C	1.4	1.4	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0
50°C	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0	1.0	0.8
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	26.55	26.01	25.32	24.22	24.11	23.25	23.12
Span 80	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.20	9.31	9.28	9.14	9.16	9.02	9.23
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9922	0.9936	0.9920	0.9946	0.9949	0.9958	0.9962
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.9	1.8	1.8	1.8	1.7	1.7	1.6
40°C	1.7	1.6	1.6	1.5	1.5	1.4	1.3
50°C	1.6	1.5	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	25.36	25.10	24.62	24.33	24.22	23.42	23.25

Tablo 16. Rafine soya yağı Tween 85 %25 oranında sabit tutularak iki yüzey aktif madde ile hazırlanan emülsiyonlarda fiziksel parametrelerdeki değişimler.

Tween 20	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.10	9.18	9.08	9.32	8.35	9.28	9.14
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9962	0.9985	0.9990	0.9995	0.9986	0.9996	0.9991
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2
40°C	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9
50°C	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.7
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	34.53	31.23	30.16	26.25	25.31	24.67	23.41

Tween 40	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.18	9.18	9.02	9.12	9.31	9.27	9.14
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9961	0.9975	0.9980	0.9983	0.9981	0.9990	0.9996
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3
40°C	1.4	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.0
50°C	1.2	1.1	1.0	1.0	0.9	0.8	0.7
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	39.19	34.45	33.44	28.42	27.17	25.42	25.22

Tween 60	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.12	9.18	9.12	9.16	9.10	9.19	9.23
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9915	0.9930	0.9942	0.9975	0.9925	0.9984	0.9989
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.7	1.6	1.6	1.5	1.4	1.4	1.3
40°C	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3	1.2	1.1
50°C	1.2	1.2	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	35.49	33.23	31.13	29.92	28.46	27.18	26.47

Tween 80	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.15	9.24	9.12	9.16	9.30	9.14	9.26
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9925	0.9961	0.9919	0.9981	0.9989	0.9952	0.9994
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.8	1.7	1.6	1.5	1.3	1.3	1.3
40°C	1.6	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0
50°C	1.4	1.3	1.2	1.0	0.9	0.9	0.8
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	35.46	34.34	32.29	29.38	28.56	27.58	26.54

Span 80	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.18	9.16	9.18	9.14	9.24	9.16	9.60
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9925	0.9912	0.9924	0.9971	0.9976	0.9982	0.9994
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	2.0	1.9	1.8	1.7	1.7	1.6	1.6
40°C	1.8	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3
50°C	1.5	1.4	1.3	1.2	1.1	1.0	1.0
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	36.26	35.37	34.69	31.34	29.74	28.11	27.54

Peg 400	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.26	9.14	9.19	9.17	9.23	9.11	9.42
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9912	0.9925	0.9931	0.9949	0.9985	0.9949	0.9978
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.6	1.5	1.5	1.4	1.4	1.3	1.3
40°C	1.4	1.4	1.3	1.3	1.2	1.1	1.0
50°C	1.3	1.2	1.2	1.1	1.0	0.9	0.9
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	25.86	24.32	23.64	22.14	20.44	19.18	18.24

Tablo 17. Ham soya yağı ile Tween 85 %25 oranında sabit tutularak iki yüzey aktif madde ile hazırlanan emülsiyonlarda fiziksel parametrelerdeki değişimler.

Tween 20	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.25	9.18	9.19	9.16	9.12	9.18	9.17
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9920	0.9907	0.9914	0.9920	0.9926	0.9945	0.9936
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.3	1.3	1.3	1.2	1.1	1.1	1.1
40°C	1.2	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9
50°C	0.9	0.9	0.8	0.8	0.7	0.7	0.7
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	35.83	35.23	33.06	32.77	27.37	25.62	25.32

Tween 40	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.23	9.15	9.14	9.25	9.09	9.10	9.17
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9913	0.9917	0.9920	0.9922	0.9928	0.9933	0.9941
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.3	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.1
40°C	1.1	1.1	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8
50°C	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	38.20	38.09	33.74	33.54	27.12	26.01	26.00

Tween 60	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.17	9.15	9.17	9.25	9.17	9.50	9.17
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9898	0.9902	0.9936	0.9951	0.9958	0.9962	0.9980
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.4	1.4	1.3	1.2	1.1	1.1	1.1
40°C	1.1	1.1	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8
50°C	0.9	0.8	0.8	0.8	0.7	0.6	0.6
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	35.39	32.83	32.03	29.32	28.24	28.12	28.03

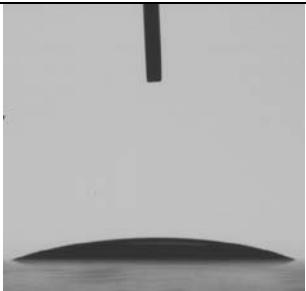
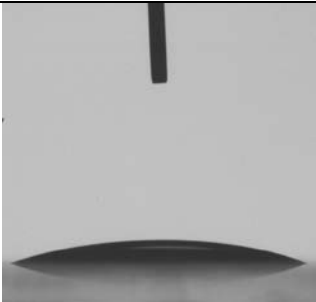
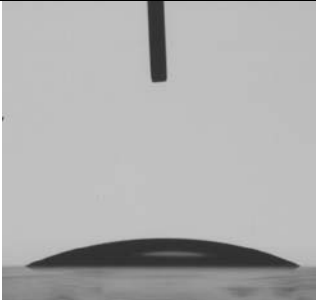
Tween 80	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.04	9.15	9.15	9.15	9.57	9.18	9.41
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9912	0.9920	0.9923	0.9930	0.9913	0.9949	0.9955
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.4	1.3	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2
40°C	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8
50°C	0.9	0.8	0.7	0.7	0.6	0.68	0.4
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	34.97	33.23	32.88	32.33	31.56	31.25	31.00

Span 80	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.11	9.15	9.18	9.36	9.21	9.47	9.41
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9943	0.9945	0.9950	0.9948	0.9951	0.9962	0.9970
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	3.0	1.9	1.6	1.6	1.6	1.5	1.5
40°C	2.0	1.7	1.4	1.4	1.3	1.2	1.1
50°C	2.0	1.2	0.9	0.8	0.8	0.7	0.6
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	35.26	32.56	31.49	28.31	27.82	26.87	25.21

Peg 400	1%	2%	4%	8%	16%	20%	25%
<i>pH</i>	9.35	9.14	9.28	9.17	9.81	9.37	9.15
<i>Yoğunluk (g/cm³)</i>	0.9955	0.9960	0.9962	0.9964	0.9972	0.9975	0.99813
<i>Viskozite (cSt)</i>							
30°C	1.3	1.3	1.2	1.2	1.1	1.1	1.0
40°C	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.8
50°C	0.9	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
<i>Yüzey gerilimi (dyn/cm)</i>	34.36	32.97	32.85	27.78	26.75	26.21	25.01

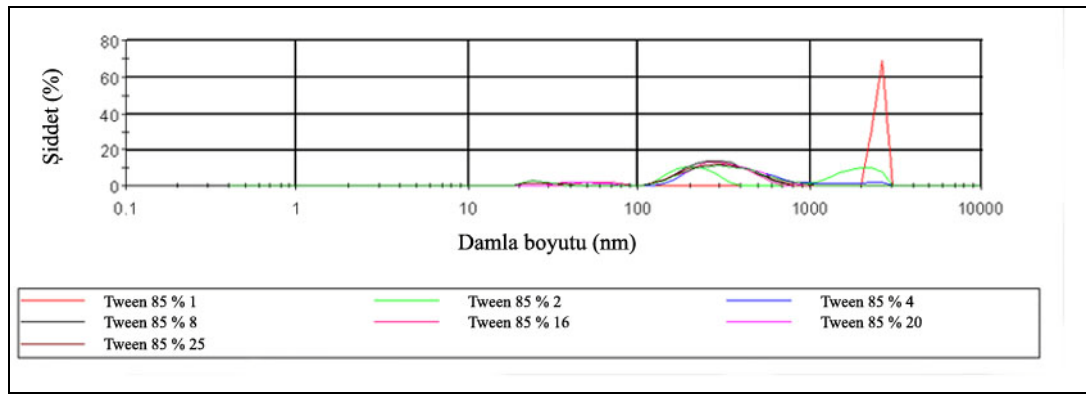
Ham ve rafine soya yağları ile hazırlanan metal kesme sıvılarında yüzey gerilimleri, temas açıları ve konsantre kesme sıvısının cam yüzeyindeki dağılımları Tablo 18’de gösterilmektedir. Ham ve rafine soya yağlarına yüzey aktif madde ilave edilmesiyle yüzey gerilimleri ve temas açılarının azaldığı ve temas açılarının da küçülmesi ile yüzey ıslatılabilirliğinin arttığı gözlenmiştir.

Tablo 18. Soya yağı ve metal kesme sıvısının yüzey özellikleri.

Soya yağı/Kesme sıvısı	Yüzey gerilimi (mN/m)	Temas Açısı (θ)	Damlanın cam yüzeyindeki görüntüsü
Rafine soya yağı	31.23	38.52	
Rafine soya yağı - Tween 85 (%25)	22.89	17.68	
Ham soya yağı	34.40	40.78	
Ham soya yağı - Tween 85 (%25)	24.14	18.25	

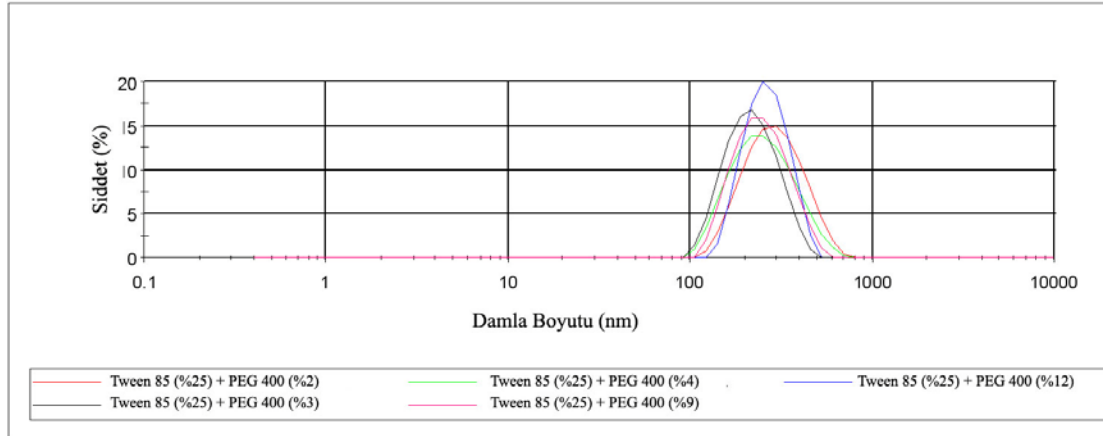
6.1 Emülsiyonlarda Damla Boyutu

Metal kesme sıvılarında hazırlanan emülsiyonların stabiliteleri emülsiyonu oluşturan damlaların boyutuna bağlıdır. Emülsiyon damla büyüklüğü, emülsiyon içerisine katılan yüzey aktif madde cinsine ve oranına bağlı olarak değişkenlik gösterir. Hazırlanan emülsiyonların homojenliği damla boyutunun nano seviyelere yakın olması ile ilgilidir. Grafik 1-4' te ham ve rafine soya yağı kullanılarak Tween 85 (%1-25), Tween 85 (%25) - Peg 400 (%1-15) ile hazırlanan metal kesme sıvılarındaki damla boyutunun dağılımlarını göstermektedir.



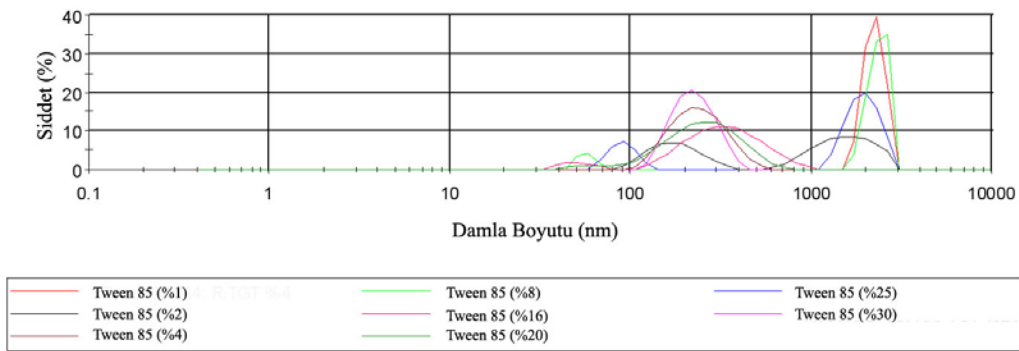
Grafik 1. Ham soya yağı ve farklı içerik konsantrasyonuna sahip Tween 85 yüzey aktif maddesiyle hazırlanan metal kesme sıvılarında damla boyutundaki değişimler.

Grafik 1' de ham soya yağı ve Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan emülsiyonda yüzey aktif madde konsantrasyonu arttıkça damla boyutunun küçüldüğü görülmektedir. Tween 85'in %25'lik konsantrasyonuna bakıldığında damla boyutunun 210 nm boyutuna kadar düştüğü görülmektedir. Fakat Grafik 1'de Tween 85'in %1, 2, 4, 8 gibi düşük konsantrasyonlarında stabil olmayan emülsiyonlarında emülsiyon içerisinde farklı iki damla boyutunun olduğu görülmektedir.



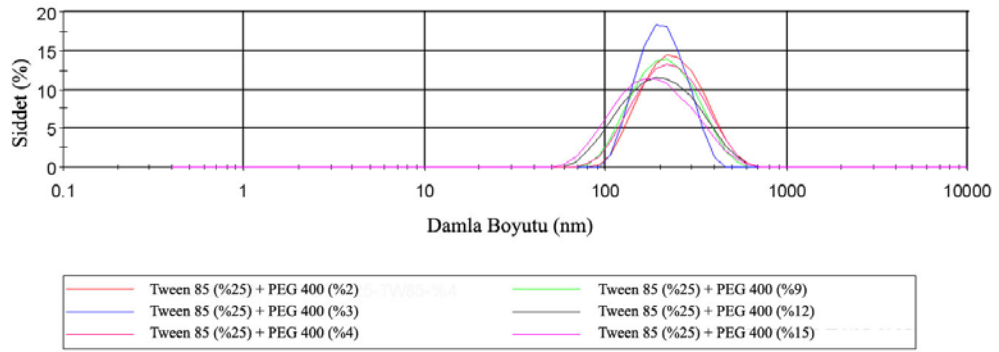
Grafik 2. Ham soya yağı, Tween 85 (%25) ve Peg 400 (% 2-12) yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvılarında damla boyutundaki değişimleri.

Ham soya yağı ile Tween 85 (%25) sabit alınarak Peg 400 (%-3-4-9-12) oranlarında hazırlanan emülsiyonların stabil olduğu ve Grafik 2’den de görüleceği üzere damla boyutlarının 245 – 251 nm’ arasında değiştiği bulunmuştur. Stabil olmayan, Tween 85 (%25) - Peg 400 (%2) ikili yüzey aktif madde ile hazırlanan emülsiyonun damla boyutunun 286 nm olduğu Grafik 2’den görülmektedir.



Grafik 3. Rafine soya yağı ve farklı içerik konsantrasyonuna sahip Tween 85 yüzey aktif maddesiyle hazırlanan metal kesme sıvılarında damla boyutundaki değişimler.

Rafine soya yağı ve farklı konsantrasyonlarda Tween 85 yüzey aktif maddesi kullanılarak hazırlanan emülsiyonlar da Tween 85 konsantrasyonu arttıkça emülsiyon stabilitesinin arttığı Grafik 3’ te gösterilen damla boyutu değişimlerinden görülmektedir. Tween 85 konsantrasyonu arttıkça damla boyutunun küçüldüğü gözlenmiştir.

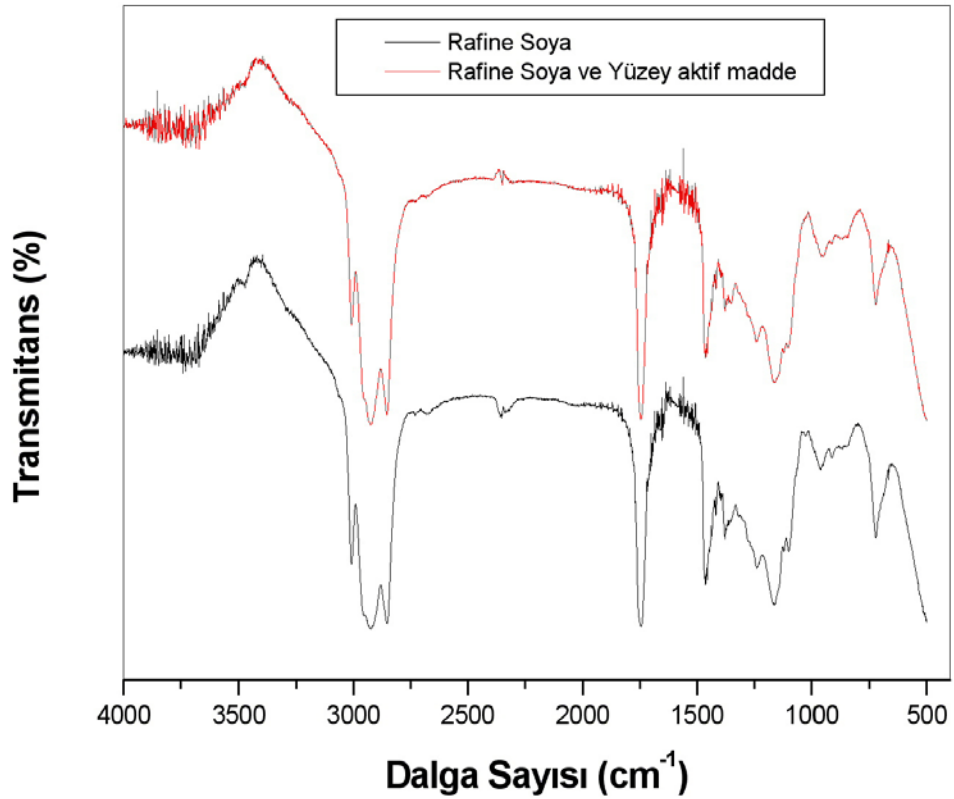


Grafik 4. Rafine soya yağı, Tween 85 (%25) ve Peg 400 (%2-15) yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvılarında damla boyutundaki değişimleri.

Grafik 4' te rafine soya yağı ile ikili yüzey aktif madde karışımı Tween 85 (%25) - Peg 400 (%3-4-9) oranlarında hazırlanan stabil emülsiyonların damla boyutlarının diğer oranlarda hazırlanan emülsiyonların damla boyutlarına göre daha küçük olduğu görülmektedir.

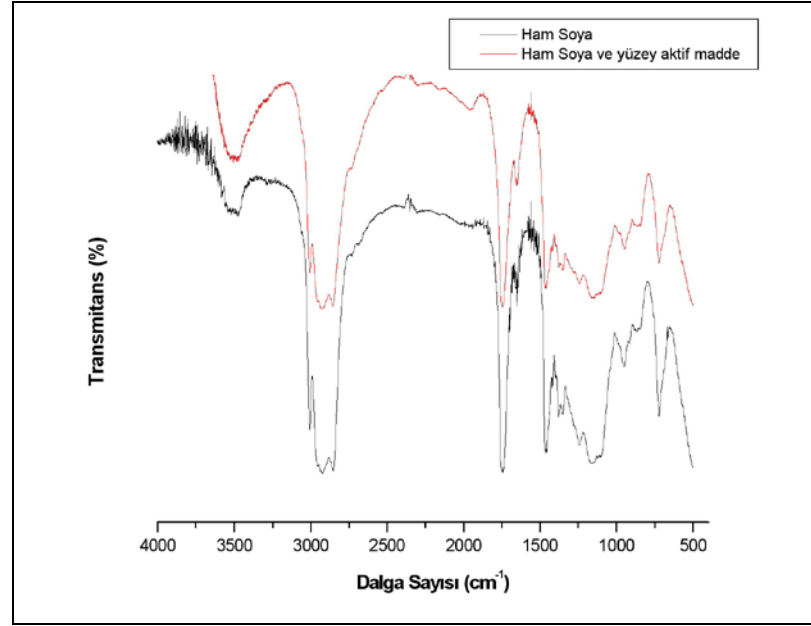
6.2 Metal Kesme Sıvılarının FTIR Spektrumu İle İncelenmesi

Ham ve rafine soya yağının Tween 85 yüzey aktif maddesi ile hazırlanan metal kesme sıvılarının FTIR spektrumları Grafik 5’ te gösterilmiştir. Spektrum açıklamaları Tablo 19’ da verilmiştir.



Grafik 5. Rafine soya yağı ve rafine soya yağı – Tween 85 yüzey aktif maddesi karışımında FTIR spektrumları.

Grafik 5’ te görüldüğü gibi siyah çizgi ile gösterilen soya yağının FTIR spektrumu ile kırmızı çizgi ile gösterilen soya yağı - yüzey aktif madde spektrumlarının dalga sayıları ve şiddetleri arasında farklılık görülmemektedir. Bu sonuç, soya yağı ile yüzey aktif madde arasında kimyasal bir etkileşimin olmadığını ve Van der Waals kuvvetleri, dipol - dipol etkileşimler ve adhezyon kuvvetleri gibi fiziksel etkileşimlerin olduğunu gösterir.



Grafik 6. Ham soya yağı ve ham soya yağı – Tween 85 yüzey aktif maddesi karışımında FTIR spektrumları.

Tablo 19. Farklı fonksiyonel gruplar ve dalga sayıları.

Fonksiyonel gruplar	Dalga sayısı (cm ⁻¹)
A- Hidrokarbonlar	
<i>C-H titreşimleri</i>	
Alkan	2942–2853
Alken	3040–3010, 3095- 3075
Alkin	3040–3010
Aromatik	3300–3030
<i>C-H Eğilme titreşimleri</i>	
Alkan (C-H)	1340
Alkan (-CH ₂ -)	1845–1445
Alkan (CH ₃ -)	1470–1430, 1380–1370
Alken (monosüstitüe)	995–985, 915–905, 1420–1410
Alken (disüstitüe)	690, 895–885, 970–960, 1420–1410
Alkin	630
Aromatik süstitüsyon	830, 750, 700
<i>C-C doymamış bağ esnemeleri</i>	
Alken (konjuge olmayan)	1680–1620
Alken	1645, 1658, 1669, 1675
Alkin (disüstitüe)	1600
Aromatik	1600, 1580, 1500 ,1450
Çeşitli Gruplar	
<i>Alkol ve fenoller</i>	
<i>O-H esneme titreşimleri</i>	
Serbest O-H, moleküller arası hidrojen bağı, molekül içi hidrojen bağı	3650–3590, 3550–3450
<i>O-H eğilme ve C-O esneme titreşimleri</i>	
Primer, sekonder ve tersiyer alkoller	3570–3450
<i>Aminler</i>	
N-H esneme titreşimleri	3500 – 3400 -3310
N-H eğilme titreşimleri	3400–3300, 3130–3030
C-N titreşimleri	1650 -1590–1550–1500

- 3550 cm^{-1} –3400 cm^{-1} aralığındaki pik -OH grubuna aittir. Metal kesme sıvısı karışımına daha ilave edilen trietanol amin ve monoetanol amin ilavesiyle -NH'nin dalga sayısı kaymıştır.
- 3050 cm^{-1} , 3030 cm^{-1} , 2950 cm^{-1} , 2800 cm^{-1} 'deki pikler alkan ve alken hidrokarbonlarındaki -CH titreşimlerinden kaynaklanmaktadır.
- 1430 cm^{-1} , 1380 cm^{-1} , 1370 cm^{-1} bölgesindeki yoğun pikler alkanlardaki -CH₃ eğilme titreşimlerinden oluştuğu,
- 1680 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} , 1550 cm^{-1} de görülen yoğun piklerin bitkisel yağların yapısındaki C-C doymamış bağlardan dolayı meydana geldiği görülmektedir.
- 830 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 720 cm^{-1} , 660 cm^{-1} 'daki piklerin aromatiklikten kaynaklandığı görülmektedir.

6.3 Metal Kesme Sıvılarında Korozyon Testleri

Şekil 29'da sağdaki resimde görüldüğü gibi rafine soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında %2.5 oranında korozyon önleyici ve pH tamponu olarak trietanol amin kullanıldığında, bu oranın yeterli olmadığı ve korozyon oluşumu gözlenmiştir. Şekil 29'da soldaki resimde görüldüğü gibi %4 oranında korozyon önleyici kullanıldığında ise korozyon oluşumu gözlenmemiştir.



Şekil 29. Rafine soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında korozyon oluşumu.

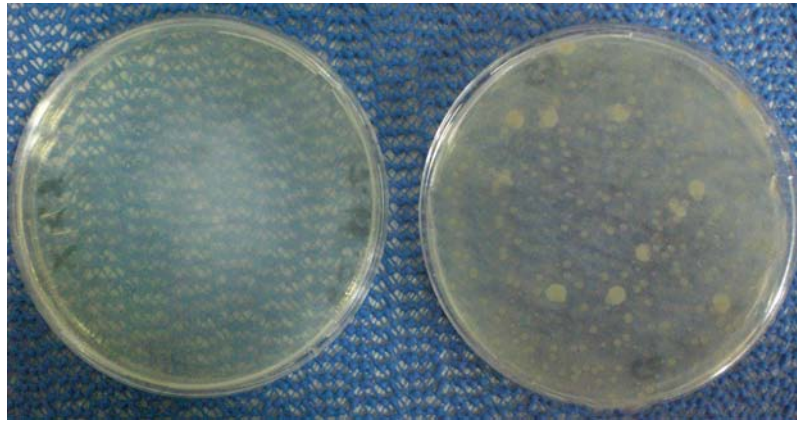
Şekil 30'da solda görüldü gibi ham soya yağı ile hazırlanan metal kesme sıvısında %4 oranında korozyon önleyici kullanıldığında korozyon oluşumu gözlenmemiştir, fakat bu oran %4'ün altına düştüğünde sağdaki gibi korozyon oluşumu başlamıştır.



Şekil 30. Ham soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında korozyon oluşumu.

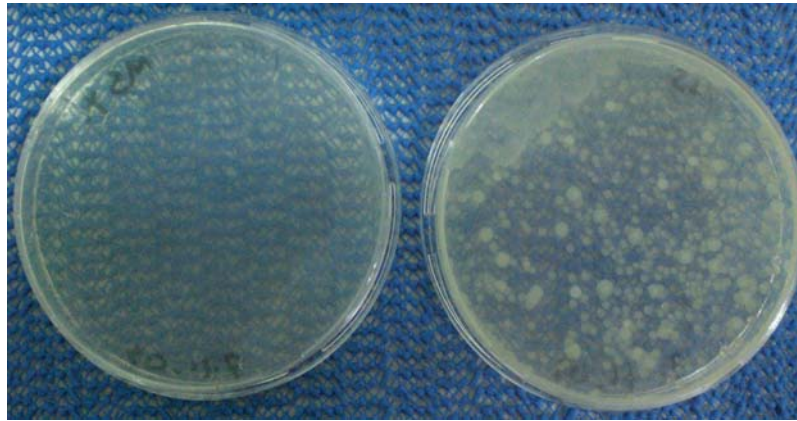
6.4 Metal Kesme Sıvılarında Bakteri Testleri

Metal kesme sıvıları mikroorganizmaların üremesi için uygun ortamlardır. Şekil 31’de soldaki petri kabında görüldüğü gibi, rafine soya yağı ile hazırlanan metal kesme sıvısında %2 oranında bakterisit ve küf oluşumunu engelleyici kullanıldığında bakteri ve küf üremesi gözlenmemiştir. Fakat, sağdaki petri kabında görüldüğü gibi bakterisit ve küf oluşumunu engelleyici kullanılmadığında ise metal kesme sıvısında üreme gerçekleşmiştir. Bu üremenin gerçekleşmesi üç hafta sonra meydana gelmiştir.



Şekil 31. Rafine soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında bakteri oluşumu.

Şekil 32’ de solda petri kabında görüldüğü gibi, ham soya yağı ile hazırlanan metal kesme sıvısında yeterli oranda bakterisit ve küf önleyici kullanıldığında kesme sıvısının bozunmadığı, bakteri ve küf önleyici kullanılmadığında ise metal kesme sıvısının bozulduğu şekil 32’de sağdaki petri kabında görülmektedir.



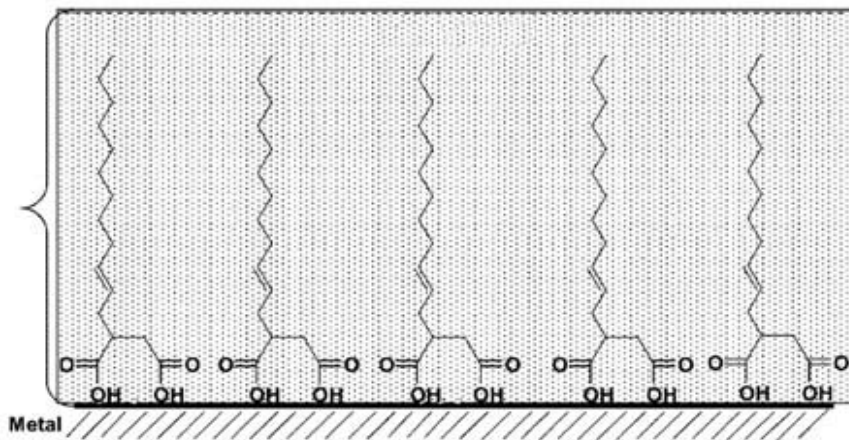
Şekil 32. Ham soya yağıyla hazırlanan metal kesme sıvılarında bakteri oluşumu.

TARTIŞMA

Su ile emülsiyon oluşturabilen metal kesme sıvıları birer yağ/su tipi emülsiyon sistemidir. Literatür incelediğinde iyonik, metal kesme sıvılarının iyonik olmayan ve katyonik yüzey aktif maddelerle hazırlandığı görülmektedir [1–4]. Fakat, daha çok, ticari olarak ekonomik ve yaygın kullanımı olan iyonik olmayan yüzey aktif maddelerin tercih edildiği görülmektedir.

Metal kesme sıvılarında, yağların suyla karışıp tek fazlı bir sistemin oluşturulması için uygun yüzey aktif madde türünün ve oranının belirlenebilmesi gerekir. Bu oranı belirlemede üçgen faz diyagramından (Şekil 26) ve kritik misel konsantrasyonundan yararlanılır.

Yağ moleküllerinin yüzey aktif madde ve katkı maddeleri ile bir kimyasal tepkime vermediği, yalnızca moleküllerin birbirleri ile kohezyon, itme ve London kuvvetleri ve Van der Walls gibi fiziksel etkileşimlerinin olduğu görülmektedir. Yağ ve yüzey aktif maddenin polar baş grupları arasında dipol dipol etkileşimlerinin, apolar kuyruk kısımları arasında da Van der Walls etkileşimlerinin olması sonucu su içinde dispers olmuş yağ yüzey aktif madde miselleri oluşur. Yüzey aktif maddenin polar baş grupları ile metal yüzey arasında adhezyon kuvvetinin etkisiyle yağlayıcı film tabakası oluşmaktadır (Şekil 33) [40,41].



Şekil 33. Metal yüzeye adsorbe olan metal kesme sıvısı.

İyonik olmayan yüzey aktif maddelerin apolar kısmının sahip olacağı hidrokarbon zincir uzunluğu soya yağının yapısındaki yağ asitlerinin uzunluklarına yaklaşık olmalıdır. Soya yağının yapısında ağırlıklı olarak linolenik asit ($C_{17}H_{29}COOH$) ve linoleik ($C_{17}H_{31}COOH$) asit yağ gruplarının bulunması iyonik olmayan yüzey aktif madeninde en az 17 karbon zinciri uzunluğunda olmasını gerektirir. Yağ asitlerinin $-COOH$ hidrofilik kısmı eğer molekülün kalan apolar kısmından çok büyük değilse molekülün çözünürlüğü artar. Formülasyonlarda kullanılan yüzey aktif madde moleküllerinin yapısındaki kuyruk zinciri de aynı büyüklüklerde olmalıdır ki daha kararlı bir emülsiyon oluşturabilsinler. Tween 85 yüzey aktif maddesinin molekül yapısı göz önüne alındığında (Tablo 6) üç tane 18 karbonlu oleik asidin yer aldığı görülmektedir ve bu sayede soya yağıyla stabil emülsiyon verebilmektedir.

Metal kesme sıvılarında korozyon önleyici olarak kullandığımız mono ve tri etanol aminler, metal yüzeye adsorbe olmak suretiyle ince koruyucu bir tabaka oluşturarak oksijenin metal yüzeyi ile temasını engellemektedir, bu sayede metalin korozyona uğramasını önlemektedir.

Metal kesme sıvılarında viskozitenin yüzey aktif madde konsantrasyonu ile arttığı ve sıcaklık ile de azaldığı, yüzey geriliminin ise yüzey aktif madde konsantrasyonunun artması ile azaldığı görülmektedir.

Stabilite çalışmalarında görüldüğü üzere ikili yüzey aktif maddeyle yapılan çalışmalar tek yüzey aktif madde ile yapılan çalışmalara oranla daha stabil ve mikro emülsiyonlar verdiği görülmüştür.

Genel olarak yüzey aktif madde oranının artmasıyla emülsiyonların stabilitesinin de arttığı gözlenmiştir. Fakat aşırı yüzey aktif madde ilavesi durumunda çözelti yüzeyinde yüzeyde krema şeklinde biriktiği görülmüştür.

Rafine soya yağıyla yapılan çalışmalarda Tween 85 in %25 - %30 arasında ve Peg 400'ünde %30 oranında stabil emülsiyonlar verdiği Tablo 10'da görülmektedir.

Ham soya yağında ise yalnız Tween 85'in %30 oranında kullanıldığında stabil emülsiyon verdiği Tablo 11'de görülmektedir.

Rafine soya yağıyla ikili yüzey aktif madde ile yapılan çalışmalarda Tween 80 (%12) - Tween 85 (%20), Tween 85 (%25) - Tween 20 (%9-12), Tween 85 (%25) - Peg 400(%3-4-9), Peg 400 (%12) - Tween 85 (% 12-15-20), Peg400 (%12) - Tween 80 (%15) karışımlarda stabil emülsiyonlar meydana gelmiştir. Ham soya yağı ile yapılan ikili çalışmalarda ise, Tween 85 (%15-20) - Tween 80 (%9), Tween 85 (%25) - Peg 400 (3-4-9-12), Peg 400 (%12) - Tween 85 (%12-15-20) oranlarında pozitif sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

Bu çalışmalar ile ilgili literatürde rafine soya ve ham soya yağı ile yapılan metal kesme sıvılarında fazla çalışma bulunmamaktadır. Zeytin yağı, ham ve rafine ayçiçeği yağı ve rafine kanola yağı ile yapılan metal kesme sıvısı çalışmasında fiziksel karakterizasyonlar Tablo 21' de gösterilmiştir [42-47].

Tablo 21. Zeytin yağı, ayçiçeği yağı ve kanola yağından elde edilen metal kesme sıvılarının fiziksel karakterizasyonu.

<i>Metal kesme sıvısı</i>	<i>Zeytin yağı konsantre</i>	<i>Zeytin yağı emülsiyon</i>	<i>Ham ayçiçeği yağı emülsiyon</i>	<i>Rafine ayçiçeği yağı emülsiyon</i>	<i>Rafine kanola yağı emülsiyon</i>
<i>Yüzey aktif madde %</i>	30	30	34	36	34
<i>pH</i>	7.20	6.71	8.70	9.00	8.53
<i>Yoğunluk (g/ml)</i>	0.939	0.997	0.940	0.997	0.940
<i>Viskozite (cp)</i>					
30 °C	87.9	0.8	1.6	0.8	2.4
40 °C	58.6	0.7	1.4	0.7	2.0
50 °C	41.7	0.2	1.2	0.5	1.7
<i>Yüzey gerilimi (mN/m)</i>	25.21	27.09	22.11	27.09	22.56
<i>Parlama noktası (°C)</i>	230-248	-	210	260	245

Hindistan cevizi yağı ile yapılan metal kesme sıvısında, farklı sıcaklıklarda hem emülsiyon hem de konsantre sıvıların viskoziteleri Tablo 20' de gösterilmektedir [48].

Tablo 20. Hindistan cevizi yağından yapılan metal kesme sıvısının viskozite değerleri.

<i>Sıcaklık (°C)</i>	<i>Emülsiyon (cP)</i>	<i>Konsantre (cP)</i>
30	1.63	26.80
40	1.04	20.30
50	0.89	15.46

Vasco 1000 ve Prolone bitkisel tabanlı metal kesme sıvılarının fiziksel karakterizasyonları laboratuvarımızda yapıldı ve bulgular Tablo 22.'de gösterilmiştir.

Tablo 22. Vasco 1000 ve Prolone bitkisel tabanlı metal kesme sıvılarına ait fiziksel parametreler.

<i>Ticari metal kesme sıvısı</i>	<i>%95 su ile seyreltilmiş</i>	<i>pH</i>	<i>Yoğunluk (g/ml)</i>	<i>Viskozite (cp)</i>		
				<i>30 °C</i>	<i>40 °C</i>	<i>50 °C</i>
<i>Vasco 1000</i>	Emülsiyon	9.32	0.960	1.4	1.2	1.1
<i>Prolone</i>	Emülsiyon	7.90	0.980	1.5	2.0	1.1

Bitkisel yağlardan soya ve ayçiçeği yağlarının metal kesme sıvısı olarak hazırlanması, ihtiva ettiği yüksek oranda oleik asitten dolayı diğer bitkisel yağlara göre daha az modifikasyon gerektirir. Bu yağların yük taşıma kapasiteleri ve ısı oksidatif kararlılıkları da diğer yağlara göre daha yüksektir [49-54].

Literatürde, petrol tabanlı naftenik ve soya tabanlı bitkisel metal kesme sıvıları iyonik ve iyonik olmayan yüzey aktif maddeler ve katkılarla formüle edilmiştir [55]. Yapılan çalışmalarda diş açma işleminde soya yağının petrol tabanlı metal kesme sıvılarına göre daha iyi yağlayıcı olduğu bulunmuştur. Soya yağının mikro emülsiyonu mineral yağın mikro emülsiyonuna göre performansı daha iyi bulunmuştur [56].

KAYNAKLAR

- [1] Çakır, O. Kılıçkap, E., 2001, “Metallerin Soğuk Talaşlı İşlenmesi”, Makine Tasarım ve İmalat Teknolojileri Kongresi, Konya, 279-283.
- [2] Çakır, O., Kıyak, M., Atlan, E., 2004, “Comprasion of Gases Applications to Wet and Dry Cuttings in Turning”, Journal of Materials Processing Technology, 153, 35-42.
- [3] Yamane, Y., Nautili, N., Hayashi, K., 1996, “Suppression of Tool Wear by Using An Inert Gas in Face Milling”, Journal of Materials Processing Technology, 62, 380-383.
- [4] Nguyen, T., Zhang, L. C., 2003, “An Assessment of the Applicability of Cold Air and Oil Mist in Surface Grinding”, Journal of Materials Processing Technology 140, 224-230.
- [5] Radow, C.K., 1990, “ Engine Oil Additives ”, Aus Praxis Und Forschung, Tribologie Schmierungstechnik. Jahrgang 250 - 258, 37.
- [6] Byers, J.P., 1994, Metalworking Fluids, Copyright by Marcel Dekker, Inc.
- [7] Nachtman, E.S., 1989, Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 16 achining, Metal Cutting and Grinding Fluids.
- [8] Gressel, M.G. 2001, Comparison of Mist Generation of Flood and Mist Application of Metalworking Fluids During Metal Cutting., a dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the College of Engineering at the University of Cincinnati.
- [9] Schey, J.A., 1983, Tribology in Metalworking, American Society for Metals.
- [10] Trent, E.M., 1991, Metal Cutting, Third Edition, Coolants and Lubricants.

- [11] Hamrock, B.J., 1994, Fundamentals of Fluid Film Lubrication.
- [12] Rhenus Lub., GmbH. and Co K.G., 1997, Cooling Lubricants Theory for the Practical Applications.
- [13] www.Veterinary.ankara.edu.tr/~fidanci/dersler/lipidler/lipid.htm, 2009.
- [14] Bockisch, M. 1998, Fats and Oils Handbook, AOCS Press, Champaign.
- [15] Yamık, H., 2002, “Dizel Motorlarında Alternatif Yakıt Olarak Yağ Esterlerinin Kullanılma İmkânlarının Araştırılması”, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [16] İleri, E., 2005, “Kanola Yağı Metil Esterinin Dizel Motor Performansı ve Emisyonlarına Etkilerinin Deneysel Olarak İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- [17] Hani, İ., 2002, Madeni Yağlar ve Petrol Ofisi Ürünleri, Petrol Ofisi A.Ş. Madeni Yağ Direktörlüğü.
- [18] Zimmerman, J.B., 2003, .Formulation Evaluation of Emulsifier Systems For Petroleum and Bio-Based Semi-Synthetic Metalworking Fluids., a dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in the College of Engineering at the University of Michigan.
- [19] Laemmler, J.T, 1991, ASM Handbook, Volume 18 Friction , Lubrication, and Wear Technology, Metalworking Lubricants.
- [20] www.fao.org, 2009.
- [21] Babaoğlu, M., 2003 “Soya Ve Tarımı”, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Edirne.

- [22] <http://www.ttae.gov.tr/>, 2009
- [23] Wills, J.G., 1980, “ Lubrication Fundamentals (Mechanical Engineering 3)”, Mobil Oil Corp. 27-34, New York.
- [24] Durak, E., 1998, " Farklı Yükleme Şekillerinde Yağ ve Yağ Katkı Maddelerinin Yatak Performansına Etkileri", Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Isparta.
- [25] Tsuji S. 1976, Technology of Emulsification and Solubilization. Tokyo, Japan, Kohgaku Tosho.
- [26] Durak, E., Kurbanoglu, C., 1999, “Günümüzde Yağlarda Kullanılan Katkı Maddeleri”, Mühendis ve Makine, Ankara.
- [27] Gemsan, 2004, Teknik Bülten, Metal İşleme Sıvıları AR&GE ve Teknik Servis Şefliği.
- [28] Zhao, G.X., Zhu, B.Y., 1995, Surfactant Adsorption and Aggregation, J. Dispersion Science and Technology, 16, 305-332.
- [29] Kye-Hong, K., ong-Un, K., Kyung-Hee, L., Noh-Hee, J., 2001, Mixed Micellization of Anionic Ammonium Dodecyl Sulfate and Cationic Octadecyl Trimethyl Ammonium Chloride, Bull. Korean Chem. Soc. 22, 1009-1014.
- [30] Rosen, M. J., 1989, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd Edition, John Walley and Sons, New York.
- [31] Tondre, C., Caillet, C., 2001, Properties of the amphiphilic films in mixed cationic/anionic vesicles: a comprehensive view from a literature analysis, Advances in Colloid and Interface Science, 93, 115-134.

- [32] Bragadin M., Perin G., Raccanelli S., Manente S., 1996, The accumulation in lysosomes of the anionic detergent linear alkylbenzene sulfonate, *Environ. Toxicol Chem*, 52, 15-1749.
- [33] Ravey, J.C., Stebe, M.J., 1994, Properties of fluorinated non-ionic surfactant-based systems and comparison with non-fluorinated systems, *Colloids and surfaces A, Phhysicochemical and Engineering Aspects*, 84, 11-31.
- [34] Emülsiyonlar, Dr. Ecz. M. Sedef Erdal, A. Ü. Eczacılık Fakültesi, Farmasötik Teknoloji Anabilim Dalı.
- [35] Lissant, K.J., 1984, *Emulsions and Emulsion Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [36] Jönsson. B., Lindman, B., Holmberg, K., Kronberg, B., 1999, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley & Sons, Chichester.
- [37] Schubert, H.,Armbruster, H., 1992, Principles of Formation and Stability of Emulsions, *Int., Chem., Eng.*, 32, 14–28.
- [38] Atkins, P.W., 1998, *Physical Chemistry*, 6th Edition, Oxford University Press, page, 154–157.
- [39] Flexo and Gravure Asia, May 2005, Volume, 4.
- [40] Chamberlin, W. B. and Saunders, J. D., 1983, “Automobile Engines,” *CRC Handbook of Lubrication*, Vol. I, Theory and Practice of Tribology, Applications and Maintenance, Richard E. Booser, Ed., CRC Press, Boca Raton, Figure courtesy of the Oldsmobile Division of the General Motors Corporation, 3–44, Figure courtesy of the Oldsmobile Division of the General Motors Corporation.
- [41] Ku, P.M., 1970, *Interdisciplinary Approach to the Lubiracation of Concentrated Contacs*, SP-237, Washington, D.C., NASA.

- [42] Dolapçı, F., 2010, “Bitkisel kesme sıvılarının bileşim – özellik bağıntılarının modellenmesi” Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Gebze.
- [43] Şık, E., 2009, “Bitkisel tabanlı yağlardan metal kesme sıvısı eldesi ve karakterizasyonu”, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [44] Peter C.R. 2005, Mist generation from metal working Fluids formulated using vegetable oils. Ann, Occup Hyg, Br OccupHyg Soc.
- [45] Ozcelik, B., Kuram, E., Demirbas, E. and SIK, E., 2010, Optimization of surface roughness in drilling using vegetable based cutting oils developed from sunflower oil, Industrial lubrication and tribology.
- [46] Geliştirilen rafine ayçiçeği yağı esaslı kesme sıvısının delmedeki performansının yüzey pürüzlülüğü yoluyla araştırılması V. Makina Tasarım ve İmalat Teknolojileri Kongresi, 17-18 Ekim 2009.
- [47] Özçelik, B., Demirbaş, E., Kuram, E., Şık, E., Tansel, İ.N., UTİS 2009, 02-03 Ekim 2009, Geliştirilen ayçiçeği ve kanola esaslı bitkisel soğutma yağlarının AISI 304 malzemenin delinmesindeki performansları, Yıldız Teknik Üniversitesi, I. Ulusal Talaşlı İmalat Sempozyumu, Beşiktaş-İstanbul.
- [48] M. Anthony Xavier, M. Adithan, 2009 , Determining the influence of fluids on tool wear and surface roughness during turning of AISI 304 austenitic stainless steel.
- [49] Julieb Z., Andres F., Kimf H., Steven J., 2003, Design of hard water stableemulsifier systems for petroleum and bio-based semi-synthetic metalworking fluids. Environ Sci Technol, 37, 5278–88.
- [50] Adhvaryu A, Erhan SZ. 2002, Epoxidized soyabean oil as a potential source of high temperature lubricants, Ind Crops Prod, 15(3), 247–54.

- [51] Jacob J. 2004, Emulsions containing vegetable oils for cutting fluid, application. Colloids Surf A., Physicochem Eng Aspects, 237, 141–50.
- [52] Singh AK, 2006, Metal working fluids from vegetable fluids. J Synth Lubr., 123, 167–76.
- [53] Jayadas NH, 2007, Prabhakaran Nair K. Elucidation of the corrosion mechanism of vegetable oil based lubricants, J., Tribol, 129, 419–23.
- [54] Shashidhara, Y.M., Jayaram, S.R., 2009, Vegetable oils as apotential cutting fluid – An evolution.
- [55] James, W., 2005, “Soy lubes: 1 with a bullet.” Lubes and Greases, 40-44.
- [56] Childers, J., 1994 “The Chemistry of Metalworking Fluids.” Metal working Fluids. New York, Marcel Dekker, 165-190.

ÖZGEÇMİŞ

25.02.1981' de Zonguldak' ın Alaplı ilçesinde doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi burada tamamladım. 2002' de Trabzon Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünden mezun oldum. 2005'te Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisansı bitirdim. Üniversite hazırlık özel bir kurumda kimya öğretmeni olarak çalışmaktayım.