

**T.C.
MILLİ SAVUNMA ÜNİVERSİTESİ
BARBAROS DENİZ BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ENSTİTÜSÜ
GEMİ MAKİNELERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GEMİ MAKİNELERİ MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS
PROGRAMI**

**MOLİBDEN DİSÜLFİT, MOLİBDEN DİSÜLFİT-ÇİNKO
SÜLFAT VE ÇİNKO DİTHİOFOSFAT AŞINMA ÖNLEYİCİ
KATKI MADDELERİNİN TRİBOLOJİK
PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAVUZ YAŞA
17200405**

TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ DOĞUŞ ÖZKAN

**İSTANBUL
OCAK 2021**

**T.C.
MILLİ SAVUNMA ÜNİVERSİTESİ
BARBAROS DENİZ BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ENSTİTÜSÜ
GEMİ MAKİNELERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GEMİ MAKİNELERİ MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS
PROGRAMI**

**MOLİBDEN DİSÜLFİT, MOLİBDEN DİSÜLFİT-ÇİNKO
SÜLFAT VE ÇİNKO DİTHİOFOSFAT AŞINMA ÖNLEYİCİ
KATKI MADDELERİNİN TRIBOLOJİK
PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAVUZ YAŞA
17200405**

TEZ DANIŞMANI: DR. ÖĞR. ÜYESİ DOĞUŞ ÖZKAN

**İSTANBUL
OCAK 2021**

**T.C.
MİLLİ SAVUNMA ÜNİVERSİTESİ
BARBAROS DENİZ BİLİMLERİ VE MÜHENDİSLİĞİ
ENSTİTÜSÜ
GEMİ MAKİNELERİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
GEMİ MAKİNELERİ MÜHENDİSLİĞİ YÜKSEK LİSANS
PROGRAMI**

**MOLİBDEN DİSÜLFİT, MOLİBDEN DİSÜLFİT-ÇİNKO
SÜLFAT VE ÇİNKO DİTHİOFOSFAT AŞINMA ÖNLEYİCİ
KATKI MADDELERİNİN TRİBOLOJİK
PERFORMANSLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YAVUZ YAŞA
17200405**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:
Tezin Savunulduğu Tarih:**

Tez Oy birliği / Oy çokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Doğuş ÖZKAN

**Jüri Üyeleri : Doç.Dr. Egemen SULUKAN
Doç.Dr. B. Onur KÜÇÜKYILDIRIM
Dr. Öğr. Üyesi Doğuş ÖZKAN**

**İSTANBUL
OCAK 2021**

ÖZGÜNLÜK RAPORU

Tez çalışmamın a) Kapak sayfası, b) Giriş, c) Ana bölümler ve ç) Sonuç kısımlarından oluşan toplam 64 sayfalık kısmına ilişkin, **13/01/2021 tarihinde** şahsım tarafından Turnitin adlı intihal tespit programlarından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan özgünlük raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 6'dır.

Uygulanan filtrelemeler:

- 1- Kaynakça hariç
- 2- Alıntılar hariç
- 3- 5 kelimedenden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

Millî Savunma Üniversitesi Barbaros Deniz Bilimleri ve Mühendisliği Enstitüsü Lisansüstü Tez Çalışması Özgünlük Raporu Alınması ve Kullanılması Uygulama Usul ve Esasları'nı inceledim ve bu Uygulama Esasları'nda belirtilen azami benzerlik oranlarına göre tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Yavuz Yaşa

Tarih:

İmza :

ETİK BEYANI

Millî Savunma Üniversitesi Enstitüleri Lisansüstü Tez Hazırlama Kılavuzu'nda yer alan kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir; aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Bu tezdeki düşünce, görüş, varsayım, sav veya tezler bana aittir; Millî Savunma Bakanlığı, Türk Silahlı Kuvvetleri, Deniz Kuvvetleri Komutanlığı, Millî Savunma Üniversitesi ve Barbaros Deniz Bilimleri ve Mühendisliği Enstitüsü sorumlu tutulamaz.

Yavuz Yaşa

Tarih:

İmza:

Sevgili Eşim ve Kıymetli Aileme

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım ve yüksek lisans eğitimim boyunca, bilgi tecrübe ve değerli zamanlarını esirgemeyen kıymetli danışman hocam Dr.Öğr. Üyesi Doğuş Özkan'a, eğitimim sırasında her türlü desteklerini esirgemeyen Doç.Dr. Egemen Sulukan hocama ve deneylerimde bana yardımcı olan Ar.Gör. Mustafa Alper Yılmaz hocama çok teşekkür ederim. Tez çalışmamda kullanmış olduğum numune tedariki hususunda vermiş oldukları destekten ötürü Gapsan Galvaniz Profil Ltd. Şti. firmasına ve müdürü Ferhat Doğan Bey'e teşekkür ederim.

Öğrenim hayatımın tüm aşamalarında beni destekleyen, sabır gösteren değerli aileme teşekkürü borç bilirim.

İstanbul, Ocak 2021

Yavuz Yaşa

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZGÜNLÜK RAPORU	
ETİK BEYANI	
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR	
İÇİNDEKİLER	i
TABLO LİSTESİ	iii
ŞEKİL LİSTESİ	iv
SEMBOL LİSTESİ	vi
KISALTMALAR	vii
TÜRKÇE ÖZ	ix
İNGİLİZCE ÖZ (ABSTRACT)	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Tez Konusu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar	2
2. TRIBOLOJİ	5
2.1 Sürtünme	7
2.2 Aşınma	10
2.2.1 Adhezyon Aşınması	12
2.2.2 Abrasyon Aşınması	14
2.2.3 Yorulma Aşınması	16
2.2.4 Korozyon Aşınması	16
2.3 Yağlama Yağları ve Katkı Maddeleri	17
2.3.1 Mineral Baz Yağlar	18
2.3.2 Sentetik Baz Yağlar	19
2.3.3 Yağlama Yağları Katkı Maddeleri	19
2.3.4 Yağlama Rejimleri	24
3. KATALİTİK KONVERTÖRLER	27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	30
4.1 Katkı Maddesi ve Yağ Karışımlarının Hazırlanması	30
4.2 Kullanılan Materyaller	33
4.3 Tribometre Testi ve Koşulları	33
4.4 Kontak Basınçları ve Yağlama Rejiminin Hesaplanması	35
4.5 Yüzeysel Analizleri	36
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	38
5.1 Sürtünme Katsayısı Sonuçları	38
5.2 Aşınma İzlerinin ve Aşınma Oranlarının Değerlendirilmesi	39
5.3 Yüzeylerin Tribokimyasal Analiz Sonuçları	44
5.4 Aşınma İz İçeriği XPS Sonuçları	50

6. SONUÇ	56
KAYNAKÇA	57
ÖZGEÇMİŞ	65



TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 4.1: Yağ Karışım Oranları.....	30
Tablo 4.2: Grup-3 Mineral Baz Yağının Özellikleri.....	32
Tablo 4.3: ZDDP' nin Kimyasal Özellikleri	32
Tablo 4.4: Test Koşulları ve Test Parametreleri	36
Tablo 5.1: MoS ₂ + ZnSO ₄ + Baz Yağı Karışım Örneklerinin XPS Analiz Sonuçları	51
Tablo 5.2: ZDDP+ Baz Yağı Karışım Örneklerinin XPS Analiz Sonuçları	51
Tablo 5.3: MoS ₂ + Baz Yağı Karışım Örneklerinin XPS Analiz Sonuçları	54

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1: Tribolojik Sistem Bileşenleri.....	6
Şekil 2.2: Aşınma Tiplerinin Şematik Gösterimi.	12
Şekil 2.3: Adhezyon Aşınma Mekanizması Oluşumu.	13
Şekil 2.4: Abrasyon Aşınma Mekanizmasının Gösterimi.	15
Şekil 2.5: İki Cisimlive Üç CisimliAbrasyon Aşınması.....	15
Şekil 2.6: Temas Eden İki Yüzeydeki Yorulma Aşınmasının Gösterimi.....	16
Şekil 2.7: Madeni Baz Yağının Elde Edilmesi Aşamaları.....	18
Şekil 2.8: Aşınma Önleyici ZDDP Katkı Maddesinin Kimyasal Yapısı.....	20
Şekil 2.9: (a)ZDDP'nin moleküler yapısı (R= alkilditiyo fosfat veya ariliditiyo fosfatlar), (b) ZDDP'nin bozunarak tribofilm oluşturması.....	22
Şekil 2.10: Stribeck Eğrisi.....	25
Şekil 3.1: Katalitik Konvertörlerin Tarihsel Gelişimi.	27
Şekil 3.2: Katalitik Konvertör Yapısı.....	28
Şekil 4.1: MoS ₂ parçacıklarının SEM analizi (a) parçacıkların SEM görüntüsü (b) parçacıkların eş değer çap dağılımları (c) çok katmanlı nanofilm MoS ₂ 'nin SEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.2: (a) AISI52100 Çelik Bilye (b) 12541 Çelik Örneği (c) Çelik Bilye ile Yüzey Sertliğinin AKM Görüntüsü (d) Çeliğin Yüzey Sertliğinin AKM Görüntüsü (e) Test Sırasındaki Termal Kamera Görüntüsü.	34
Şekil 4.3: Tribometre Test DüzeneğiGörüntüsü.....	34
Şekil 5.1: ZDDP, MoS ₂ , MOS ₂ + ZNSO ₄ ve Baz Yağı Sürtünme Katsayıları (a) 25N, (b) 50N.....	39
Şekil 5.2: 25N ve 50N'da Aşınma İzlerinin Optik Mikroskop Analizleri: (a) ve (e) Baz Yağı; (b) ve (f) MoS ₂ + ZnSO ₄ ; (c) ve (g) MoS ₂ ; (d) ve (h) ZDDP.....	40
Şekil 5.3: Bilye Yüzeylerinin Aşınma Alanı Ölçümleri.....	41
Şekil 5.4: Aşınma İzlerinin ve Aşınma Hacminin Optik Profilometre Analizleri 25N, (a) Baz yağ, (b) MoS ₂ + ZnSO ₄ , (c) MoS ₂ , (d) ZDDP.....	42
Şekil 5.5: Aşınma İzlerininveAşınmaHacmininOptikProfilometreAnalizleri 50N, (a) Baz yağ, (b) MoS ₂ + ZnSO ₄ , (c) MoS ₂ , (d) ZDDP.....	43
Şekil 5.6: 25N ve 50N' da Yağlama Yağı Karışımlarının Aşınma Oranları.....	44
Şekil 5.7: 25 N' da Aşınma İzlerinin SEM ve EDX Analizleri; (a) MoS ₂ ,+ZnSO ₄ (b) ZDDP, (c) MoS ₂	45

Şekil 5.8: 50 N' da Aşınma İzlerinin SEM ve EDX Analizleri; (a) MoS ₂ +ZnSO ₄ (b) ZDDP, (c) MoS ₂	46
Şekil 5.9: 25N' da Aşınma İzlerinin AKM Topolojik Görüntüleri: (a) Baz Yağı, (b) MoS ₂ +ZnSO ₄ , (c) MoS ₂ , (d) ZDDP.....	48
Şekil 5.10: 50N' da Aşınma İzlerinin AKM Topolojik Görüntüleri: (a) Baz Yağı, (b) MoS ₂ +ZnSO ₄ , (c) MoS ₂ , (d) ZDDP.....	49
Şekil 5.11: 25N ve 50N İçin Aşınma İzleri XPS Pikleri: (a): MoS ₂ +ZnSO ₄ (b) MoS ₂ , (c) ZDDP.....	52



SEMBOL LİSTESİ

F_{adh}	: Yapışma Kuvveti
R_1	: Ana Yüzey Pürüzlülük Değeri
R_2	: Karşıt Yüzey Pürüzlülük Değeri
w_R	: Aşınma Oranı
R_{tip}	: Uçun Yarıçapı
h_{min}	: Minimum Yağ Film Kalınlığı
$E_{adhezyon}$: Yapışma Enerjisi
F	: Sürtünme Kuvveti
N	: Normal Yük
R_q	: Karşıt Yüzeylerin ortalama karekök pürüzlülükleri
D	: Kayma Mesafesi
v	: Aşınma Hacmi
$P_{maksimum}$: Maksimum Kontak Basıncı
λ	: Lambda Oranı
μ	: Sürtünme Kat Sayısı
U	: Kayma Hızı

KISALTMALAR

AKM	: Atomik Kuvvet Mikroskopu
EDX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electron Microscope)
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (X-ray Photo electron Spectroscopy)
XRD	: Xışını Kırınımı(X-ray Diffraction)
S	: Kükürt
Fe	: Demir
ZnS	: Çinko Sülfür
FeS	: Demir-II-Sülfür
PO₄	: Fosfat
Cr	: Krom
ZnSO₄	: Çinko Sülfat
Fe₃O₄	: Demir Oksit
MoS₂	: Molibden Disülfüt
Ni	: Nikel
N	: Azot
V	: Vanadyum
Si	: Silisyum
TiO₂	: Titanyum Dioksit
WS₂	: Tungsten Disülfüt
ZDDP	: Çinko Dialkilditiyofosfat
P	: Fosfor
Mn	: Mangan
W	: Tungsten

C : Grafit
PAO : Polialfaolefinler
MoDTC : Molibden Ditiyokarbomat



TÜRKÇE ÖZ

Molibden Disülfid, Molibden Disülfid-Çinko Sülfat ve Çinko Dithiofosfat Aşınma Önleyici Katkı Maddelerinin Tribolojik Performanslarının Araştırılması

Yavuz Yaşa

Milli Savunma Üniversitesi, Barbaros Deniz Bilimleri ve Mühendisliği Enstitüsü

İstanbul, Şubat 2021

Bu tez çalışmasında, içten yanmalı motorlarda sürtünme kayıplarını ve aşınmayı en aza indirecek çinko dithiofosfat (ZDDP) alternatifi çevreci yağ katkı maddesi geliştirilmesi amaçlanmaktadır. İçten yanmalı motorlarda hareketli parçalarındaki sürtünme ve aşınmayı azaltmak amacıyla genellikle ZDDP katkı maddesi kullanılır. Ancak ZDDP, içeriğinde çevreye ve araç katalitik konvertörlerine zarar veren çinko (Zn) ve fosfor(P) elementleri barındırmaktadır. Bu sebeple çalışan hareketli parçaların yüzey aşınma dirençlerini arttırmak ve malzeme kayıplarının önlemek için alternatif katkı maddesi arayışları devam etmektedir. Katkı maddesi ilave edilmiş yağlama yağı numunelerinin aşınma ve sürtünme davranışlarını incelemek için sınır yağlama şartlarında tribometre testleri yapılmıştır. Testler neticesinde, optik profilometre ile aşınma hacimleri çıkarılmış, yüzeydeki morfolojik değişimler optik, atomik kuvvet (AKM) ve elektron mikroskopları ile incelenmiştir. Yüzeylerde oluşan tribofilm ve tribokimyasal yapılar, taramalı elektron mikroskopu/enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (SEM/EDX) ve X-ışını fotoelektron spektrometresi (XPS) ölçümleri vasıtasıyla analiz edilmiştir. Sonuçlar çinko sülfat ile kombine edilmiş molibden disülfürün, ZDDP'ye yakın aşınma ver sürtünme performansı verdiğini ortaya koymuştur.

Anahtar Sözcükler: Molibden Disülfid, Çinko Sülfat, Atomik Kuvvet Mikroskobu, Yüzey Gerilimi Haritalandırması, Tribofilm Yüzey Enerjisi, Tribokimyasal Analiz.

Bilim Kodu : 92612

Sayfa Sayısı : 64

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Doğuş ÖZKAN

İNGİLİZCE ÖZ (ABSTRACT)

Tribological Performance of Molibden Disulphate, Molibden Disulphate-Zinc Sulphate and Zinc Dithiophosphate Anti Wear Additives

Yavuz Yaşa

National Defence University, Barbaros Naval Sciences and
Engineering Institute

Istanbul, February 2021

In this thesis, it is aimed to develop an alternative environmentally friendly oil additive to zinccodeithio phosphate (ZDDP) that will minimize friction losses and wear in internal combustion engines. Usually ZDDP additive is used to reduce friction and wear in moving parts in internal combustion engines. However, ZDDP contains zinc (Zn) and phosphorus (P) elements that harm the environment and vehicle catalytic converters. For this reason, the search for alternative additives continues to increase the surface wear resistance of working parts and to prevent material losses. Tribometer tests were carried out under boundary lubrication conditions to examine the wear and friction behavior of the additive-added lubricating oil samples. As a result of the tests, the wear volumes were extracted with an optical profilometer, and the morphological changes on the surface were examined by optical, atomic force microscope(AKM) and electron microscope. Tribofilm and tribochemical structures formed on the surfaces were analyzed by scanning electron microscope / energy dispersive X-ray spectrometry (SEM / EDX) and X-ray photoelectron spectrometry (XPS) measurements. The results revealed that molybdenum disulfide combined with zinc sulphate gave wear and rubbing performance close to ZDDP.

Keywords: Molybdenum Disulfide, Zinccodeithio Phosphate, Atomic Force Microscope, Adhesion Force Mapping, Tribofilm Surface Energy, Tribochemical Analysis.

Science Code : 92612

Pages : 64

Supervisor : Dr. Öğr. Üyesi Doğuş ÖZKAN

1. GİRİŞ

Birbiri üzerinde kayan mekanik sistemlerde aşınma ve sürtünme önemli bir olgudur. Yüksek sürtünme yüksek enerji kayıplarına sebebiyet vermektedir. Buna ek olarak aşınma malzeme kaybına sebep olan ve sistemin veya bileşenlerinin efektif ömrünü etkileyen önemli bir göstergedir. Özellikle içten yanmalı motorlarda mekanik kayıpların %33'ü sürtünme kaynaklı olmaktadır ve silindir-piston segmanı tribolojik sisteminin aşınması içten yanmalı motorların efektif ömrünün göstergesidir. Bu sebeple motorların hareketli parçalarındaki sürtünme ve aşınmayı azaltmak amacıyla yağlama yağları kullanılır. Yağlama yağlarının kimyasal bileşimindeki ZDDP gibi katkı maddeleri ısı ve yük altında kimyasal ayrışmaya uğrayarak sürtünen yüzeyler arasında koruyucu tribofilm tabakasını oluşturmaktadırlar. Ancak ZDDP katkı maddesi içeriğinde çinko(Zn) ve fosfor(P) elementleri gibi çevreye ve araç katalitik konvertörlerine zarar veren elementlerden oluşmaktadır. Bu durum sürtünen yüzeyler için metal-metal temasına ve yüksek aşınma oranlarına sebebiyet vermektedir. İçten yanmalı motorların uygun olmayan yağ karışımlarıyla yağlanması nedeniyle motorların kullanım ömrünü kısaltmakta ve motor parçalarında maddi hasarlar oluşmaktadır. Bu sebeple çalışan hareketli parçaların aşınma dirençlerini arttırmak ve malzeme zararlarını önlemek için çeşitli yağ katkı maddeleri kullanılmaktadır.

İçten yanmalı motorlarda yağlama şartlarında tribo çiftleri aşınmaya karşı koruyacak ve aşınma direncini arttıracak yağ katkı maddesi geliştirilmesiyle, motor sürtünme kayıpları düşürülerek enerji kayıplarının ve motor arıza veya bakım maliyetlerinin en aza indirilmesinin mümkün olacağı değerlendirilmektedir.

Günlük hayattaki kullanımdan endüstriyel uygulamalara kadar birçok farklı alandaki enerji kayıplarının ve motor arızaların önüne geçebilmek adına sürtünme ve aşınma kaynaklı problemleri azaltmak, kontrol altına almak gereklidir. Bunun için sistemin çalışması esnasında birbirine temas etmekte olan malzemelerin bir yağlayıcı kullanılarak temas yüzeylerinin birbirinden ayrılması ve nitrasyon veya karbürleme

gibi yüzeyi sertleştirici ısı işlemler kullanılarak mekanik özelliklerinde iyileştirmelere gidilmesi veya birbirine temas etmekte olan yüzeylerinin sert malzemeler ile kaplanması gibi uygulamalar yapılmaktadır.

Bu tezde içten yanmalı motorlarda sürtünme kayıplarını ve aşınmayı en aza indirecek ZDDP'ye alternatif yağ katkı maddesi geliştirmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda ilk etapta MoS₂, H₃BO₃ ve ZDDP karışımları hazırlanıp, bileşen tayin analizleri yapılmıştır. Sonrasında normal yük altında ısı kontrolü ile sürtünme ve aşınma testleri uygulanmış ve optik mikroskop ile iz fotoğrafları çekilerek, iz kalınlıkları belirlenmiştir. Hertz kontak basıncı ve minimum yağ film kalınlıkları hesaplanarak, tribometre testleri sonrası yağ katkı maddesi ilave edilmiş madeni yağların sürtünme katsayıları ve aşınma oranları belirlenmiştir.

1.1 Tez Konusu ile İlgili Yapılmış Çalışmalar

Çevre ve katalitik konvertör dostu ZDDP içermeyen yağlama yağı ile ilgili araştırmalar, yasal düzenlemeler ve çevre bilincinin artması nedeniyle günümüzde git gide daha da önem kazanmıştır (Pawlak, 2003; Minami, 2006; Özkan, 2018). Bu nedenle, son dönemlerde yağlama yağı üreticilerinin ve araştırmacıların ZDDP'ye karşı alternatif bir aşınma önleyici katkı maddesi geliştirme çalışmalarına odaklanmasına yol açmıştır (Ito, 2008; Özkan, 2019; Yan, 2012; Stanulov, 1998; Lin, 2008; Wang, 2009; Katafuchş, 2007). Molibden disülfid (MoS₂), bor ve türevleri, iyonik sıvılar gibi aşınma önleyici katkı maddesi adayları için incelenmiş ve diğer taraftan, TiO₂, karbon nanotüpler gibi nanopartiküllerin, sürtünme ve aşınmayı iyileştirip iyileştiremeyecekleri araştırılmıştır (Yang, 2018; Etefaghi, 2013). Altıgen bir yapıya sahip MoS₂, katmanlı nanofimliler, nanopartiküller ve nanotüpler gibi birçok farklı formlarda alternatif bir aşınma önleyici katkı maddesi adayı olarak geniş çapta araştırılmıştır (Ciziare, 2002; Rashmi, 2010; Rabaso, 2014; Yadgarov, 2013). MoS₂ partiküllerin ve nanotüplerin aşınma önleyici mekanizmaları, metal yüzeye yapışarak ve nispeten birbiri üzerinde kayan yüzeylerin temasını en aza indiren kalınlıkta bir sınır tabakası oluşturmak olarak tanımlanmıştır (Xiadong, 2009). Nano boyutta MoS₂, inorganik yapısı nedeniyle yağlama yağı karışımlarında kararlı bir dağılım oluşturmaya da son yıllarda organik malzemelerle modifikasyon yoluyla tribolojik sistemlerin yağlama özelliklerini geliştirmek için kullanılmıştır (Wang, 2018). Modifikasyon için kullanılan organik malzemeler arasında gelişmiş

dispersiyon özelliklerine sahip iyi bir yağlama performansına sahip sıvı parafin, oleik asitler, setiltrimetilamonyumbromür ve dialkilditiyofosfat bulunmaktadır (Wu, 2018; Liu, 2016). Öte yandan Chen ve arkadaşları lityum iyon pil uygulamalarında Fe_3O_4 nanoparçacıkları kullanarak GO / MoS_2 nanofilmleri dağıtmışlardır (Chen, 2014). Ayrıca Song ve arkadaşları GO kullanarak MoS_2 nanofilmlerin için güneş yağında dispersiyon stabilitesinin arttığını bildirmişlerdir. Song ve arkadaşları bunu GO ile tanecikler arası iyi bir temas oluşturan ve güçlü bir çekim sağlayan yüksek MoS_2 konsantrasyonu ile açıklamışlardır (Song, 2017). Wu ve arkadaşları MoS_2 nanofilmlerin ZDDP karışımlarının kombinasyonu ile yağlama mekanizmasını araştırmışlardır. ZDDP'ye karşı çelik cam tribolojik sistemin en düşük sürtünme katsayısını (COF) 0.9 olarak raporlamışlardır (Wu, 2017). Sgroi ve arkadaşları tamamen formüle edilmiş 5W30 ve ZDDP içeren yağlama yağı içerisine MoS_2 nanoparçacıkları ilave etmişlerdir. Bu karışım için COF değerini 0.06 yani tamamen formüle edilmiş yağlama yağından iki kat daha düşük olarak rapor etmişlerdir (Sgroi, 2017). Kalın ve arkadaşları ise polialfaeolin baz yağına ağırlıkça %5 MoS_2 nanotüpekleyerek bu yağlama yağı için baz yağdan yaklaşık iki kat daha düşük COF değeri bildirmişlerdir. Ayrıca aşınma oranında önemli ölçüde azalma olduğunu rapor etmişlerdir (Kalın, 2012). Bu çalışmalara rağmen, halihazırda ticari olarak kullanılabilen ZDDP alternatifi yağlama yağı katkı maddesi geliştirilememiştir. Bu nedenle, nanopartiküller ve bor gibi diğer kimyasal bileşikler kullanılarak ZDDP içermeyen aşınma önleme geliştirme araştırmalarına halihazırda devam edilmektedir. Çinko sülfat ($ZnSO_4$), çoğunlukla ısı depolama ve kaplama uygulamaları için bir kompozit malzeme bileşeni için araştırılan çözünür, renksiz kristal bir katıdır. Bu kimyasal bileşik, literatürde tribofilm içinde ZDDP'nin ayrışması ile ortaya çıkan düşük kesme gerilimine sahip bir aşınma ve sürtünme azaltıcı kimyasal bileşik olarak rapor edilmiştir (Özkan, 2019; Sgroi, 2017).

Bu yüksek lisans çalışmasının temel amacı MoS_2 esaslı $ZnSO_4$ ilavesi ile güçlendirilmiş ZDDP içermeyen yağlama yağının tribolojik performansını araştırarak ZDDP içeren yağlama yağına alternatif yağlama yağı olup olamayacağını ortaya çıkarmaktır. Bu tez ile literatürdeki çalışmalara ek olarak, MoS_2 ' inin aşınma önleme performansı $ZnSO_4$ ilavesi ile güçlendirilerek ve MoS_2 ve ZDDP'ye karşı sürtünme ve aşınma önleme performansını araştırmak için farklı temas basınçlarında

tribometre testlerine tabi tutulmuştur. İçten yanmalı motorlarda yağlama şartlarında aşınmaya karşı koruyacak ve aşınma direncini arttıracak yağ katkı maddesinin geliştirmesiyle, motor sürtünme kayıpları düşürülerek enerji kayıplarının ve aşınma sonucu ortaya çıkan motor arıza veya bakım maliyetlerinin en aza indirilmesinin mümkün olacağı değerlendirilmektedir.



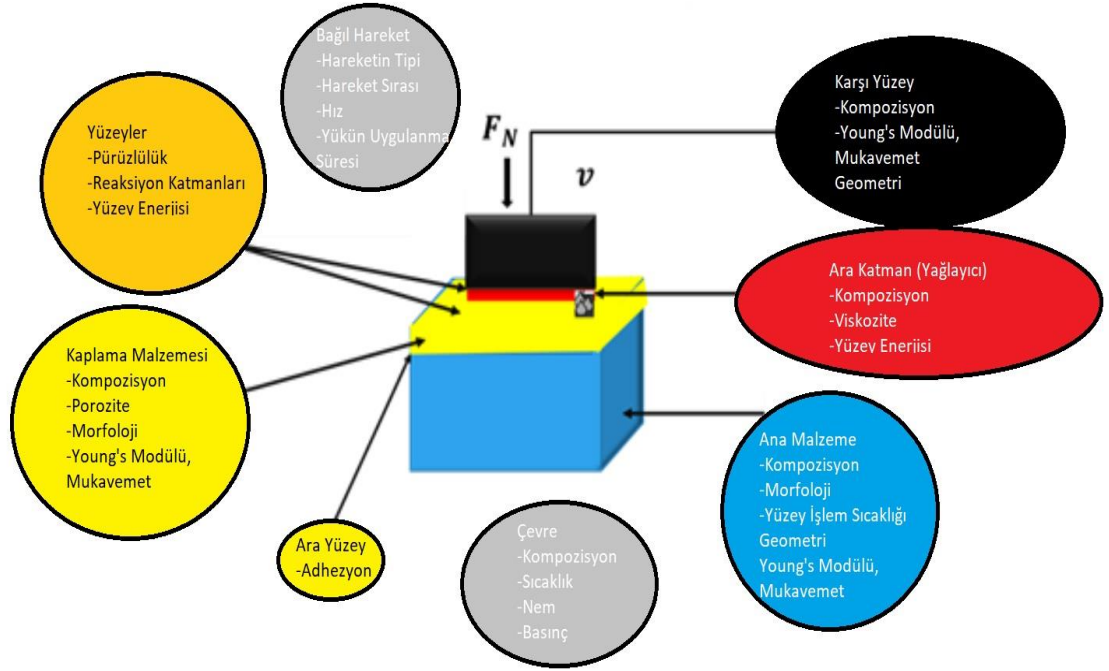
2. TRİBOLOJİ

Tanım olarak triboloji, Yunanca *tribos* ile *logia* kelimelerinin birleşimi ile meydana gelmekte olup, sürtünme bilimi olarak kullanılmaktadır. Bu terim yerini, 1965 yılında İngiliz bilim insanı Peter Jost tanımladığı şekilde birbiri üzerinde göreceli hareket yapan yüzeylerin sürtünme, aşınma ve yağlama durumlarını ve bunların birbiriyle olan etkileşimlerini inceleyen bilim dalı tanımlamasına bırakmıştır (Affatato, 2013). Triboloji kelimesi günümüzde yeni kullanılmaya başlamış olsa da aslında ilk defa Milattan önce 2400' lü yıllarda karşımıza çıkan çok eski bir bilim alanıdır. Özellikle artan endüstriyel faaliyetler ile birçok alanda uygulama bulan triboloji, son yıllarda alanındaki araştırma faaliyetleri açısından hem kapsam hem de derinlik açısından büyüyen önem kazanmıştır. Günümüzde üretim, inşaat ve günlük motor, saat gibi uygulama alanlarına sahip triboloji biliminin; kimya, yüzey bilimi, nanoteknoloji, malzeme bilimi ve mühendislik, biyomedikal mühendisliği, mekanik ve imalat mühendisliği gibi farklı disiplinleri kullanarak birçok alanda deneysel veeorik araştırma çalışmaları bulunmaktadır (Meng, 2020).

Enerji kayıplarını en aza indirmeye yönelik çalışmalar 1970 ve 1980'li yıllarda artmış ve o dönemde açığa çıkan enerji krizi ile triboloji biliminin önemini daha da ortaya çıkarmıştır. Holmberg, Anderson ve Erdemir, 2012 yılında yayınladıkları bir çalışmada binek otomobillerde sürtünme kaynaklı global enerji tüketimini detaylı bir şekilde ele almışlardır. Çalışmada binek otomobillerde sürtünmeyi düşürmeye yönelik ve yine Holmberg ve Erdemir'in 2017 yılındaki aşınma ve sürtünmenin neden olduğu kayıplar üzerine yaptıkları çalışma dünyadaki enerji tüketiminin yaklaşık %20'sinin sürtünme, %3'ünün aşınma kaynaklı ve bu aşınmaları gidermek için harcanan enerji kaynaklı olduğunu raporlamışlardır (Holmberg ve Erdemir, 2017).

Tribolojik iyileştirmeler sonucunda sağlanan kazanımları: aşınma miktarının azalması, aşınan elemanların değiştirilmesi veya onarımı için sistemin durmasından

kaynaklanacak kayıpların azalması, sistemdeki sıcaklık artışının, dolayısıyla soğutma ihtiyacının azalması, enerji ihtiyacının azalması, eleman ve sistem ömrünün uzaması, alım fiyatlarının düşmesi, işçilik maliyetlerinin azalması, parçaların yeniden yapılması veya bakım masraflarındaki azalma, uygun yatak kullanımı ile büyük ve pahalı olan makine gövdesi vb. elemanların aşınmasının engellenmesi, sistemlerdeki boşlukların azaltılarak, işleme kalitesinin artırılması, insan sağlığı ve iş güvenliğinde iyileşmeler sağlanması, gürültünün engellenmesi, ekolojik sistem üzerindeki olumsuz etkilerin azaltılması olarak sıralayabiliriz (Zhang, 2014; Bhushan, 2013).



Şekil 2.1: Tribolojik Sistem Bileşenleri.

(Mang, T., & Dresel, W. (2007). *Lubricants and Lubrication* (Second Edition). Germany: WILEY.)

Şekil 2.1’de tribolojik bir sistem ve sistemin bileşenleri gösterilmiştir. Bu tribolojik sistemi incelediğimizde temel olarak, belirlenmiş bir yük altında temas eden ve karşıt bir harekete sahip yüzeylerin bulunduğu görülmektedir. Bu yüzeyler yük altında ve belirli bir kayma hızında birbirine temas etmektedirler. İki yüzey arasında meydana gelen temas yüzey pürüzlülüklerindeki tepeliklerin birbirlerine teması ile olmakta bu yüzeyler arasında meydana gelen yapışma aşınma ve sürtünme artışını beraberinde getirmektedir. Bu nedenle bu teması en aza indirmek için yağlayıcı bir ara katman veya yüzeyler üzerine koruyucu kaplama uygulamak gerekmektedir. Birbiri üzerinde

kayan yüzeylerin pürüzlülük, mekanik özellikleri, malzeme yapısı, yüzey enerjisi, bağıl hareketin özellikleri (Yük, kayma hızı, kayma sırası, yükün uygulanma süresi vb.) önem arz etmektedir. Bu nedenle tribolojik testler öncesinde ve sonrasında ana malzeme ile karşıt yüzey ve tribosistemin özelliklerinin iyi bir şekilde tespit edilmesi gerekmektedir.

2.1 Sürtünme

Sürtünme, birbirine temas eden yüzeyler arasında meydana gelen ve birbiri üzerinde kayan iki cisim arasında ortaya çıkan hareketi engelleyici direnç kuvveti olarak tanımlanır ki literatürde buna kinematik sürtünme adı verilmektedir. Ancak sürtünme bir direnç kuvveti olduğundan ortaya çıkması için hareketin olması gerekmez buna statik sürtünme kuvveti denir. Cisme uygulanan kuvvetin statik sürtünmeden büyük olduğu durumlarda cisim hareket etmeye başlar ve sürtünme kuvveti hareket yönüne ters yönde meydana gelir.

Sürtünme, tarih boyunca, yaşam biçimimiz üzerindeki birçok etkisi nedeniyle ilgi çekici bir fenomen olmuş ve insanlığın merakını uyandırmıştır. Bu sebepten dolayı insanlık her zaman sürtünmenin düzgün ve güvenli hareketlilik için olumsuz etkilerini azaltmak için yeni yollar aramıştır. Bu yollara başlıca örnekler arasında, birçok köle tarafından yağlanmış yollardaki büyük dev ve taşların, eski Mısır'daki Nil nehri boyunca belirlenmiş yerlerine taşınması ve milattan önceki yıllarda Mısırlılar ile Mezopotamyalılar tarafından arabaların tekerlek göbeklerini yağlamak için hayvansal yağların kullanılması vardır (Dowson, 1998; Nosonovsky, 2007).

Taşımacılık araçlarındaki tekerleklerin ve diğer hareketli parçaların yağlanması o zamandan beri esasen değişmemiştir, ancak günümüzde kullanılan yağlayıcıların türü çok daha sofistike ve dolayısıyla daha etkin hale gelmiştir. Genel olarak, bu yüksek hareketlilik ve küresel endüstriyel faaliyetin modern çağında, yağlayıcılar günlük hayatımızın ayrılmaz bir parçası haline gelmiş ve onlarsız, yüksek sürtünme ve aşınma, enerji kaybına, makine ömrünü azaltmaya ve zararlı emisyonlara neden olacaktır.

Sanayi devriminin başlangıcından bu yana, birçok bilim adamı ve mühendis, sürtünme ve aşınmanın temel nedenlerini enerji, çevre ve bileşen dayanıklılığı üzerindeki olumsuz etkilerini azaltmak için kontrol edilebilecekleri yöntemleri

araştırmaktadır. Bu istikrarlı çabaların bir sonucu olarak, sürtünme ve aşınmanın arkasındaki mekanizmalar hakkında sayısız bilimsel kavrayış elde edilmiş ve her türlü hareketli mekanik sistem üzerindeki zararlı etkilerini hafifletmek için yeni katı ve sıvı yağlayıcılar geliştirilmiştir. Azaltılmış sürtünme tüm mekanik sistemlerde doğrudan daha yüksek verimliliğe dönüşürken, daha az aşınma güvenilirlik ve daha uzun ömür ile daha düşük bakım maliyetleri sağlamaktadır (Erdemir ve Holmberg, 2015).

Sürtünme katsayısı, bir malzemenin belirli koşullar altında sürtünmesi olarak tanımlanır ve μ sembolü ile gösterilir. Sürtünme ile ilgili temel kurallar, katı yüzeylerin sürtünmesi üzerine birçok deneysel çalışma yapan Amonton tarafından ortaya atılmıştır. Amonton, sürtünme kuvveti ve normal yük arasındaki doğrusal bir bağlantıyı incelemiş ve sürtünme kuvvetinin (F), normal yükün oluşturduğu tepki kuvveti (N) oranının sürtünme katsayısını(μ) verdiğini ispatlamıştır. Sürtünme ile ilgili temel kuralları aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Sürtünme kuvveti temas alanından bağımsızdır,
- Sürtünme kuvveti uygulanan normal yükü doğru orantılıdır,
- Sürtünme kayma hızından bağımsızdır,
- Statik sürtünme kinetik sürtünmeden yüksektir (ASM, 1992).

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (2.1)$$

İki yüzey arasındaki etki-tepki kuvveti olan sürtünme kuvveti, sürtünen yüzeylerin cinsinden etkilenir. Sürtünmeyi cisimler hareketsiz iken statik sürtünme, birbirleri üzerinde göreceli hareketleri olduğunda kinetik sürtünmeden bahsetmek üzere ikiye ayırabiliriz. Temas eden yüzeyler söz konusu olduğunda malzemeler ne kadar iyi temizlenmiş veya işlenmiş olsalar da yine de yüzeylerinde mikro ölçekte pürüzler kalmaktadır. Bu pürüzler görünür alanlara oranla çok düşük gerçek temas alanlarına sahiptir. Statik sürtünme kuvveti, yük altında gerçek temas alanlarında meydana gelen adhezyon sonucu oluşan yapışmaları (Şekil 2.2) yenmek için uygulanan kuvvettir (Ludema, 1998). Şekil 2.2’de görülen bu kuvvet eğik bir düzlemde bir cismin yerçekimi kuvveti ile dengede olduğu andaki kuvvettir ve bu denge

durumunda eğik düzlem ile yapılan açının tanjant değeri statik sürtünme katsayısını verir. Eğer cisimler birbirini tutan statik sürtünme kuvvetini yenerlerse, kinetik sürtünme ortaya çıkar ve bu durumda sürtünme kuvveti statik sürtünme kuvvetinden daha düşük olur (Menezes, 2013).

Bir tribolojik sistemde sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayısı aşağıda belirtilen değişkenlerden etkilenir:

- Yüzey özellikleri
- Temas halindeki yüzeylerin buldukları çevre
- Test koşulları
- Temas yüzeylerindeki adhesif kuvvetlerden
- Sürtünen yüzeylerin sertliği
- Kristal yapısı
- Tanecik boyutu
- Yüzey enerjisi.

Bu etkilenmeler malzemelerin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir (Stolarski, 1990).

Sürtünme kuvveti ve sürtünme katsayıları vakum altında uygulanan testlerde, havanın etkisi ile bir oksitlenme olmayacağından yalnızca temas yüzeylerinde oluşacaktır. Oluşan bu yüksek sürtünme kuvvetleri adhezyon kuvvetlerinden dolayı oluşacaktır. Sürtünme katsayısı ve sürtünme kuvveti önceden belirlenmiş koşullarda hesaplanarak atmosferik şartlar elimine edilmektedir.

Jeng tarafından yapılan bir çalışmada piston segman yağlama analizi için gerçekçi sınır yağlama şartları ve yağın iletim şeklini bir araya getiren iki model geliştirilmiştir. Bu çalışmada aynı zamanda, bazı motor parametrelerinin tribolojik performansları incelenmiştir. Özellikle piston strok boyu, yüzey pürüzlülüğü, segman tansiyonu, segman ve segman yuvası pozisyonu, segman sapması ve segman genişliğinin sürtünme üzerindeki etkilerini araştırmış ve oldukça nitelikli sonuçlar elde etmiştir (Jeng, 1992).

Temel olarak üç tip sürtünmeden bahsedebilir. Bu sınıflandırma sürtünen cisme, hareketin durumuna ve karakteristiğine göre yapılmıştır.

- Akışkan Sürtünmesi
- Moleküler Sürtünmesi
- Katı Cisimlerin Arasındaki Sürtünme (Stolarski, 1990).

2.2 Aşınma

Birbirine temas eden malzemelerin, sürtünmesi sonucunda meydana gelen aşınma, çeşitli makinelerin kullanımını sırasında ciddi ekonomik kayıplara sebep olmaktadır. Aşınma, bir yüzeyden diğer bir yüzeye malzeme transferi veya aşınma parçalarının oluşumu neticesinde ortaya çıkan malzeme kaybıdır (Yılmaz, 2015).

Aşınma, birbiri üzerinde bağıl olarak kayan karşıt yüzeylerin çevresel, kimyasal ve/veya mekanik etkenler yüzünden yaşadıkları malzeme kaybı olarak tanımlanır. Temas halinde bulunan katı yüzeylerde, malzeme kaybını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz:

- Bölgesel erimeler
- Kimyasal çözünme
- Yüzeyden fiziksel anlamda oluşan ayrılma (Holmerg ve Matthews, 1994).

Aşınma kapsamında, yüzeyden fiziksel anlamda ayrılan malzemenin hasara daha çok sebep olduğu bilinmektedir. Bir aşınma sistemini incelediğimizde; ana malzeme (aşınan), karşı malzeme (aşındıran), ara malzeme veya yağlayıcı tabakayı görürüz. Bu sistemde yük ve hareket aşınmanın temel prensibini oluşturmaktadır. Triboloji biliminin temelini, sürtünmenin kontrol edilmesi ve aşınmanın azaltılması oluşturmaktadır.

Aşınmayı kontrol altına alabilmek için bir tribolojik sistemde dikkate alınması gereken koşullar arasında; malzeme özellikleri, temas eden gövdelerin geometri ve yüzey yapısı dikkate alınmalıdır (Stolarski, 1990). Bir sistemdeki aşınmanın önemli etkenlerinden biri de çevre ve çalışma şartlarıdır. Korozyon etkileri ve nem ile devamlı karşı karşıya kalan sistemde aşınma hızlanır. Aşınma, çoğunlukla önceden bilinebilen bir hasar tipidir. Birbirleri ile temasta olan malzeme yüzeyler, oksit filmler veya yağlayıcılar ile korunsalar bile, mekanik yüklemeler bu tabakaların bozulmasına sebep olarak, iki yüzeyin birbiriyle doğrudan temas etmesine neden olmaktadır. Bu temas sonucu oluşan sürtünme, malzemenin ve performansını ve çalışma koşullarındaki ömrünü sınırlayan aşınmalara sebep olur. Oluşan bu hasarlar

uygun yağlama, uygun malzeme seçimi, filtreleme ve uygun malzeme tasarımı gibi faktörlerle en aza indirilebilir, fakat kesinlikle tamamen önlememektedir.

Malzeme kaybına neden olması, yüksek yük ve uzun kayma mesafelerindeki oluşturmuş olduğu deformasyon sebebiyle aşınma, birçok makine parçasının ömrünü etkin bir şekilde azaltan önemli bir parametre olmaktadır. Bunlara ek olarak yapılan talaş kaldırma, yüzey parlatma, kesme, kalemle yazma, gibi uygulamalarda da kontrollü aşınmanın olduğu durumlardan bahsedilmektedir (Stolarski, 1990).

Sürtünme ve aşınma davranışlarının incelenmesi kolay değildir. Ludema aşınmayı azaltmak için tasarım esnasında bir tribolojik sistemde dikkat edilmesi gereken belirli temel kriterleri şu şekilde sıralamıştır (Ludema, 1998):

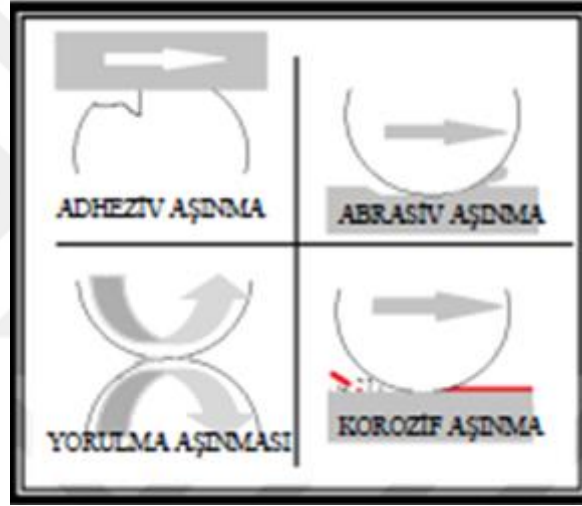
1. Düşük kayma hızları,
2. Düşük pürüzlülük,
3. Düşük temas basınçları,
4. Düşük sıcaklıklardaki çalışma koşulları,
5. Düşük sürtünme katsayısına sahip malzemelerin tercihi,
6. Sert malzeme kullanımı,
7. Yağlayıcı kullanımı

Aşınma olayının doğru analiz edilebilmesi için bu olayı oluşturan aşağıdaki temel unsurların bilinmesi gereklidir.

- Sürtünme elemanı: Fiziki, kimyasal özellikleri ve durumu yüzey yapısı, şekli tamamen belirli ve aşınma durumu bizi ilgilendiren parçadır.
- Karşı sürtünme elemanı: Katı, sıvı veya gaz olabilen aşındırıcı elemandır.
- Yağlayıcı: Ara madde olarak da ifade edilen yağlayıcı, esas sürtünme elemanı ile karşı sürtünme elemanı arasında sıvı, gaz, katı, buhar veya bunların karışımı şeklinde bir bulunur.
- Yük: Etki eden kuvvetin büyüklüğü şekli ve doğrultusu tribolojik sistemi etkiler.
- Çevresel faktörler: Çevrenin fiziksel veya kimyasal etkileri aşınma olayını etkiler.

- Hareket: Esas sürtünme elemanının karşı sürtünme elemanına göre hareketinin büyüklüğü, cinsi, doğrultusu ve süresi ile belirtilir.

Şekil 2.2’de mikroskobik mertebede iki malzeme arasında görülebilecek pürüzlülüklerinin temaslarından kaynaklanan aşınma çeşitleri gösterilmiştir. Bu temas noktalarında yük uygulandığında veya kayma hareketi olduğunda, mikro kırılmalar, kimyasal etkileşim veya sıcaklık etkisiyle erime yolu ile iki yüzey arasında kaynama meydana gelir ve sonucunda yumuşak malzemeden kopmalar ile malzeme kayıpları gözlenir. Motor parçalarında yaygın olarak görülen aşınma türleri, adhezyon, abrazyon, korozyon ve yorulma aşınması olarak tanımlanır. Bu aşınmalar sürtünme ısınması, malzeme özellikleri ve kimyasal etkileşim sonucu ile değişkenlik gösterebilir (Kato ve Adachi, 2000).



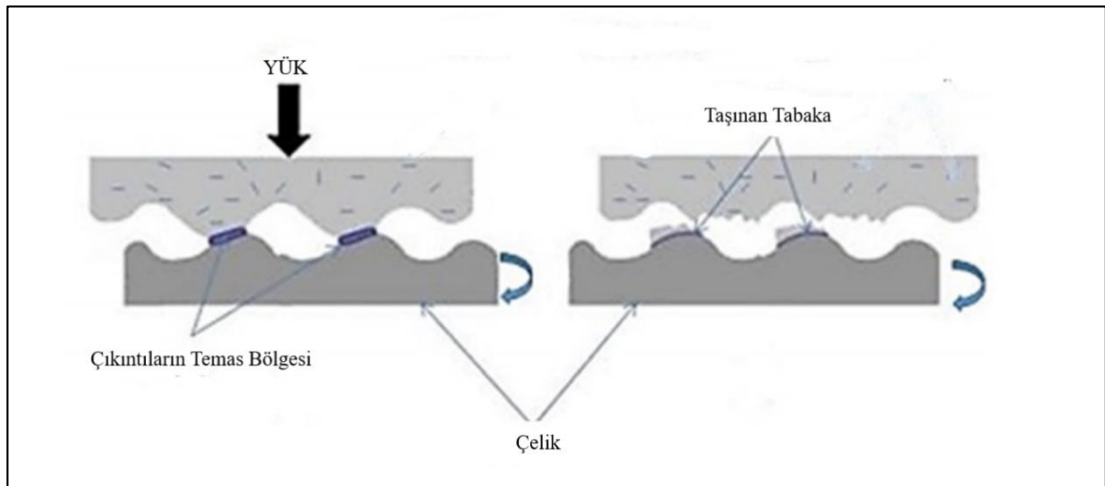
Şekil 2.2: Aşınma Tiplerinin Şematik Gösterimi.

(Özel, S. (2004). *Cu-Sn-Zn-Al Bronz Alaşımın Yüzeyine Ferromangan Kaplamasının Aşınma Direncine Etkisinin Deneysel Olarak Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü).

2.2.1 Adhezyon Aşınması

En yaygın aşınma tipi olan adhezyon aşınması, yapışma aşınması olarak da adlandırılır. Yüksek yapışma oranları sürtünme katsayısında kararsızlıklar doğurur. Birbirine temas eden yüzeylerdeki temas alanları çok küçük olduğundan bu noktalarda çok yüksek basınçlar oluşur. Temas noktalarında bu yüksek basınç nedeni ile malzemeler akma sınırına ulaşır ve böylelikle bölgesel mikro kaynaklar oluşur. Bu esnada iki cisim arasında devam eden bağıl hareket sonucu kaynak bağı kopar ve sonuçta cismin birinden malzeme eksilmesi oluşur (Buckley, 1981). Bir başka ifade ile, karşılıklı yüzey pürüzlülüklerinde temas halinde bulunan cisimler kayma hareketi

yaptıkları esnada temas noktalarında oluşan yapışma-kaynama hareketleriyle serbest parça koparılması veya yumuşak yüzeyden kopan malzemenin sert yüzeye transferi şeklinde gerçekleşen aşınma şekli olarak tanımlanabilir (Kato ve Adachi, 2000). Cisimlerin pürüzlü alanlarında meydana gelen temas noktalarına yük uygulandığında oluşan gerilmeler yüzeyde deformasyona ve kaynak oluşumuna neden olur. Bu kaynak noktaları kayma esnasında koparak aşınma parçacıklarını veya Şekil 2.3'te görüldüğü gibi malzeme transferini oluşturur. Malzeme transferi sırasında kaynak noktalarındaki metalik bağlardan kaynaklı sürtünme kuvvetinde de artış meydana gelebilmektedir. Bu noktada yüksek adhezyon aşınmaları, uzun kayma mesafeleri, malzemeler arasındaki sertlik miktarı farkları, birbiri üzerinde sürtünen yüzeylerdeki yüksek yük ve yüksek kayma hızları gibi çalışma şartları gibi etkenlerden meydana gelmektedir (Nosonovsky ve Kailas, 2013). Adhezyon aşınması üzerinde etkili olan diğer özellikler arasında cisimlerin kristal ve elektronik yapıları ve kohezyon mukavemetleri de bulunmaktadır. Örneğin bir metal hegzagonal bir yapıya sahip olduğunda, hacim ve yüzey merkezli yapıya sahip olan metallerde göre adhezyon aşınmasına daha dirençli olduğu kanıtlanmıştır (Stolarski, 1990). Yağlama filmi oluşturmak ve böylelikle pürüzlerin direkt temasını kesmek adhezyon aşınmasını önlemek için etkili bir yöntemdir. Bundan farklı olarak, yüzeyler arasında oksit tabakaları oluşması, metal-metal temasını önlemek de adhezyon aşınmasını azaltmaktadır (Mang ve Dresel, 2007).



Şekil 2.3: Adhezyon Aşınma Mekanizması Oluşumu.

(Kumar, S., &Panneerselvam, K. (2016). "Optimization of Frictionand Wear of Nylon 6 and Glass Fiber Reinforced (GFR) Nylon 6 Compositesagainst 30 wt . % GFR Nylon 6 Disc". *Akademia Baru*, 19(1), 14–32.)

2.2.2 Abrazyon Aşınması

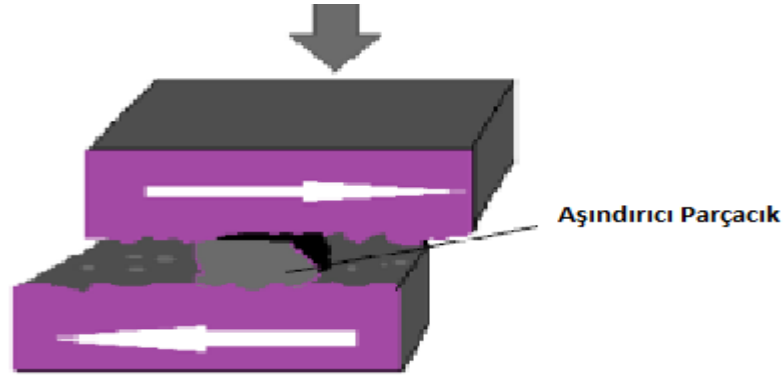
Abrazyon, kazıma, aşınması temas halindeki iki malzemeye yükün ve hareketin uygulanması sebebiyle bir malzemenin diğer malzemedan daha sert ve pürüzlü olması sebebi ile gerçekleşen aşınma tipidir (Czichos, 1978). Bu tanım katı ve mineral, katı ve katı, katı ve sıvı malzemeler arasında meydana gelen birçok aşınmayı kapsar. Abrazyon tipi aşınma sert partiküllerin karşı malzemenin yüzeyinden parça kaldırarak aşınmasına sebep olması şeklinde adlandırılır. Aşındırıcı ve aşındırılan malzeme özelliklerine bağlı olarak farklı tip aşınma mekanizmaları vardır. Khruschov ve Babichev yaptıkları incelemeler ile aşındırıcı taneler ile temas halinde olan yüzeyde iki farklı sürecin oluştuğunu raporlamışlardır (Çetin, 2005).

- i) Metal kalkmadan yüzeyin plastik şekil değişmesine uğraması,
- ii) Metal parçacıkların yüzeyden mikro talaş olarak ayrılması.

Bu durum üç farklı aşınma mekanizması oluşturur. Bunlar;

- kazıma (plowing)
- kesme (cutting)
- kama oluşumu (wedge-formation) olarak adlandırılır.

Şekil 2.4' te bu aşınma mekanizmalarına ait temel gösterim verilmiştir. Kazıma abrazyonunda, aşınma malzemenin yanlara kaydırılması şeklinde olduğundan malzeme kaybına neden olmaz. Kesme aşınmasında aşınan malzeme yüzeyden aşınma atığı olarak ayrılır. Kama oluşumu aşındırmasında ise, temas yüzeylerinin kayma dayanımının ana malzemeye göre yeterince yüksek bir seviyeye çıktığında, aşındırıcı uç önünde kama oluşumu meydana gelmesidir. Böyle bir durumda aşınma oyuğundan kaldırılan toplam malzeme miktarı, kenarlara kaldırılan malzemedan daha büyük ve fazladır (ASM, 1992).

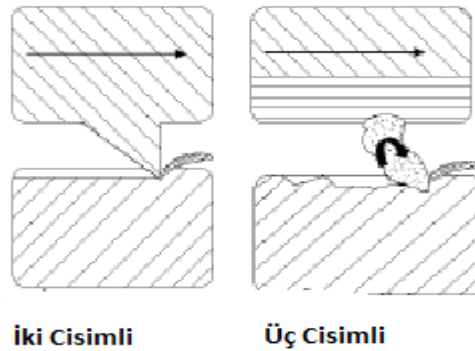


Şekil 2.4: Abrazyon Aşınma Mekanizmasının Gösterimi.

(Şafak, H. E. (2008). *Yüzeysel PVD yöntemiyle kaplanmış metallerde tribolojik özelliklerin belirlenmesi* (Yüksek lisans tezi Ege Üniversitesi).

Abrazyon aşınması yüzeylerin temas türüne göre iki ve üç gövdeli abrazyon aşınması şeklinde ikiye ayrılır. İki gövdeli aşınma karşıt yüzeyler arasındaki sertlik farkından oluşan aşınma türü olarak tanımlanırken, üç gövdeli aşınma ise karşıt yüzeyler arasında sert aşındırıcı partiküllerin yuvarlanma ve kayma hareketi yaparak aşındırma oluşturmasıdır. Şekil 2.5’ te iki ve üç gövdeli abrazyon aşınmasına ait görsel verilmiştir.

Abrazyon aşınması sonucunda önemli miktarda malzeme kaybı oluşmaktadır. Bu aşınmayı önlemek amacıyla malzemenin yüzey sertliğini arttırmak, temas yüzeylerine binen yükleri azaltmak, yüzey temasını kesecek yağlayıcılar kullanmak gibi uygulamalardan faydalanılır (Yılmaz, 2020).



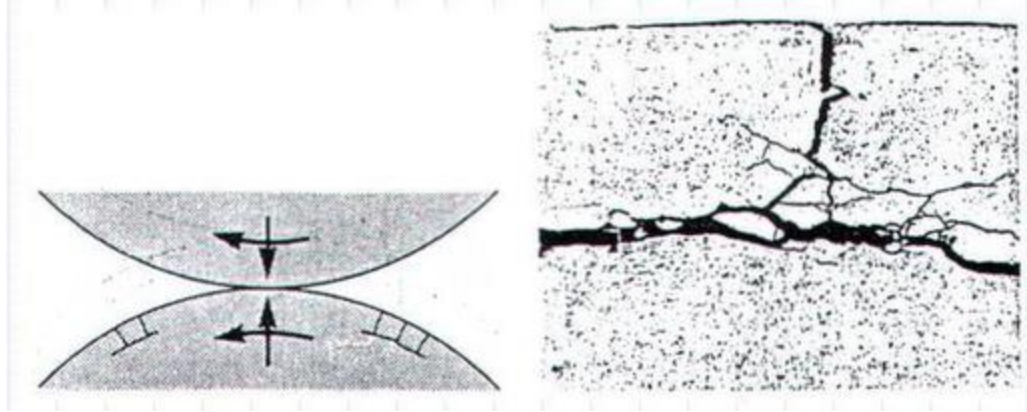
Şekil 2.5: İki Cisimli ve Üç Cisimli Abrazyon Aşınması.

(Zum Gar, K.H. (1987). *Microstructure and Wear of Materials*, Elsevier Science, Amsterdam)

2.2.3 Yorulma Aşınması

Yorulma aşınması (pitting), malzemelerin değişken ve tekrar eden yükler altında maruz kaldığı yükleme ve boşaltma durumu sonucunda, temas eden yüzeylerde ortaya çıkan hasarların zamanla büyüüp pitting adı verilen çukurcuklara neden olan aşınma çeşidi olarak tanımlanır. Temas halindeki iki yüzey sürekli yük altında kaldığında, yüzeylerde adhezyon aşınmasına ek olarak yorulma aşınması da meydana gelir (Bhushan, 2013). Malzemelerde sırasıyla tekrarlanan kayma ve yuvarlanma hareketleri sırasında yüzeylerde ve yüzeylerin alt kısımlarında yük uygulandığından çeşitli yorulmalar meydana gelir.

İki tipte yorulma aşınması tanımlanır. Bunlar basit ve tahrip edici yorulma aşınmasıdır. Basit yorulma aşınmasında oluşan mikro çukurlar büyümektedir. Basit yorulmalar büyümediklerinden dolayı yüzeye yayılmazlar. Tahrip edici yorulma aşınmasında ise meydana gelen mikro çukurlar zaman içerisinde büyürler ve yüzeye doğrudan yayılırlar. Tahrip edici yorulma aşınması malzemede büyük hasarlar meydana getirmektedir (Akkurt, 1986).



Şekil 2.6: Temas Eden İki Yüzeydeki Yorulma Aşınmasının Gösterimi.

(Akkurt, M. (1986). *Makina Elemanları ve Konstrüksiyonu Kürsüsü*, Cilt 2, Birsen Yayınevi, 418.)

2.2.4 Korozyon Aşınması

Metallerin ve alaşımlarının sulu ve gaz ortamlardan oluşan çevreleri ile girdikleri kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeler sonucu uğradıkları hasara korozyon adı verilir. Korozyon aşınması, genel anlamda metallerde hem korozyonun hem de aşınmanın beraber olduğu aşınma şeklinde tanımlanabilir. Bu aşınma tipinde malzemenin yüzeyinde tribo-kimyasal değişiklikler ve aynı zamanda malzeme kaybı

meydana gelmektedir. Bu durumun tüm bu mekanizmaların her birinin neden olduğu etkilerden çok daha fazla olduğu raporlanmıştır (ASM, 1992).

Oksijen, en baskın korozif etkidir ve malzeme yüzeyinde oksit tabakası oluşumuna neden olur. Malzemelerdeki kayma esnasında oluşan bu oksit tabakalarında kopma olduğunda korozyon oluşumu tekrarlanır ve böylece korozyon aşınması meydana gelir. Oksitlenmiş tabakanın en önemli işlevi aslında katı yağlayıcı gibi davranması ve kayan yüzeylerde metal-metal temasını önlemesidir. Böylece adhezyon aşınmalarını azaltmaya yardımcı olmaktadır (Nosonovsky, 2013).

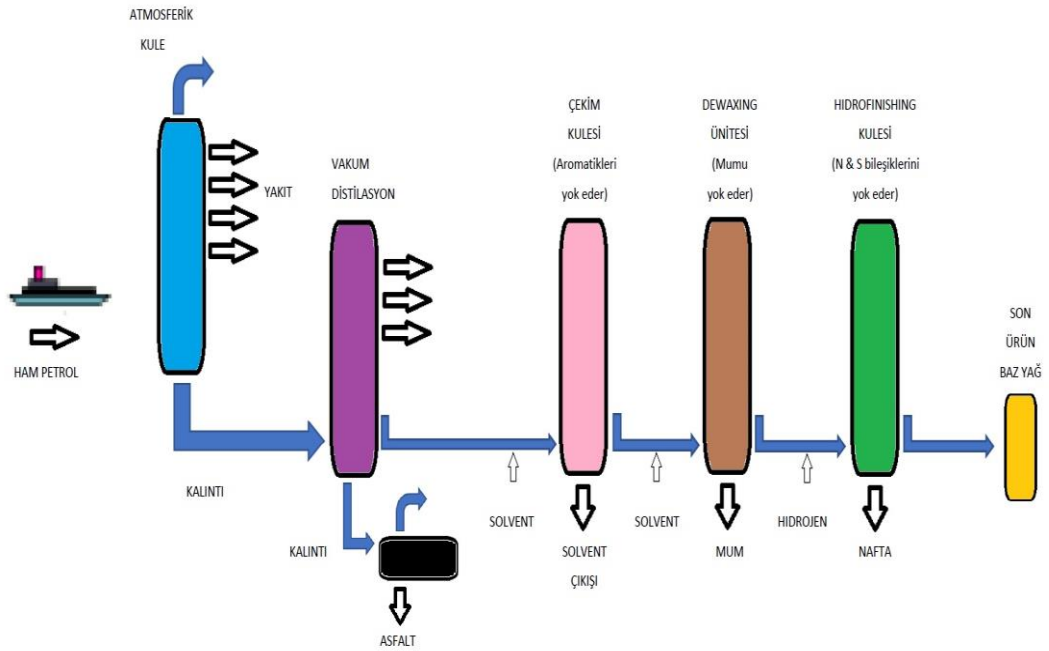
2.3 Yağlama Yağları ve Katkı Maddeleri

Yağlama, birbirine ile sürtünen yüzeylerde sürtünmeyi kolaylaştırmak için çok uzun yıllardır kullanılmaktadır. Yağlama yağları aşınmayı en aza indirmekte, motorun kullanım ömrünü ve verimi arttırmada kullanılmaktadır (Kaleli ve Berthier, 2005; Nicholls, 2005). Sürtünme ve aşınmayı azaltmak yağlama işleminin en önemli işlevlerindedir. Buna ek olarak enerji verimliliğini arttırmak, kirliliklerin çalışan yüzeylere temasını kesmek ve kayma hareketi sırasında açığa çıkan ısıyı ve aşınma partiküllerini uzaklaştırmak, iç korozyonun önlenmesi amacıyla da yağlama işlemi uygulanmaktadır (Suresh, 2017).

Fiziksel hollere göre sınıflandırıldıklarında, bir sistemde katı ve sıvı olarak iki tip yağlayıcı vardır. Katı yağlayıcılar, yüzey üzerinde toz veya ince katı bir film olarak kullanılan ve malzemenin hareketi esnasında sürtünmeyi azaltmaya ve yüzeyi aşınmaya karşı koruyan yağlayıcılardır (Bhushan, 2013). Gres veya bir sıvı içerisinde süspansiyon halinde bulunan toz halindeki katı yağlayıcılar özellikle metal işlemede kullanılmaktadırlar. Molibden disülfid (MoS_2), Grafit (C), titanyum dioksit (TiO_2), tungsten disülfid (WS_2) yaygın olarak kullanılan toz halindeki katı yağlayıcılardır (Miyoshi, 2001; Winner, 1967). 350°C 'ye kadar çıkabilen katı yağlayıcılar, sıvı yağlayıcılara göre çok daha iyi yağlama sağlamaktadırlar. Sıvı yağlayıcılar ara yüzeylerin etkileşimini bir akışkan yağlayıcı aracılığı ile engelleyen yağlardır. Bu açıdan bakıldığında sıvı yağlama yağlarının birincil görevi kullanıldığı sistemde sürtünmeyi, aşınmayı ve yüzey hasarlarını kontrol altına alarak mevcut sistemin ömrünü uzatmaktır. İkincil görevleri ise sistemden ısıyı ve aşınma partiküllerini uzaklaştırarak korozyonu önlemektir (Menezes, 2013).

Yağlama yağları temelde baz yağ ve katkı maddelerinden oluşur. Baz yağlar motor yağlarında yağın %70-95'ini oluşturmakta olup oksidasyona meyilli, ısı ile ayrışan ve polimerleşen hidrokarbonlardan oluşmaktadır (Kaleli ve Bektaş, 2011).

Birçok endüstriyel alanda kullanılan ticari yağlama yağlarının içeriğinde ana bileşen olarak üretim yöntemine göre mineral esaslı veya sentetik esaslı baz yağlar kullanılmaktadır. Baz yağlarının aşınma ve sürtünme azaltıcı özelliklerinin az olması sebebiyle içeriklerine oksidasyon dirençlerini arttırmak adına yağ katkı maddeleri eklenmektedir. Ticari yağlama yağların %80-95 oranında baz yağlardan ve %5-20 oranında yağ katkı maddelerinden oluştuğu bilinmektedir (Pawlak, 2003). İyi bir yağlayıcının moleküler arası sürtünmesinin az olması ve kimyasal kararlılığa sahip olması istenir. Ayrıca yağlayıcılar yüzeyde herhangi bir kimyasal değişikliğe sebep olmamalıdır (Babalık, 2006).



Şekil 2.7: Madeni Baz Yağının Elde Edilmesi Aşamaları.

(Pawlak, Z. (2003). "Tribochemistry of Lubricating Oils". *Journal of Chemical Information and Modeling*, (53).)

2.3.1 Mineral Baz Yağlar

Mineral baz yağlar üretim safhasında çözücü ekstraksiyonu yerine hidrojenle işleme tabi tutulurlar. Ham petrolün rafine edilmesi ile elde edilen hidrokarbon yapısındaki

yağlardır (Mang ve Dresel, 2007). Şekil 2.7 mineral baz yağın rafinasyon aşamasından başlayarak elde edilmesini göstermektedir.

Bu tip baz yağlar yapılarına göre

- naftanik
- parafenik
- aromatikler olmak üzere üç grupta toplanırlar (Gönenli, 2014).

Mineral baz yağlarının yapısında oksijenli, azotlu ve kükürtlü bileşenler bulunmaktadır. Bu bileşenler baz yağının %3' lük bir kısmını oluştururlar.

2.3.2 Sentetik Baz Yağlar

Kimyasal reaksiyonlar yardımıyla belirli özellikler kazandırmak suretiyle üretilmiş polimer yapısına sahip yağlar olarak tanımlanırlar. Kimyasal yapılarına göre 4 ana kategoriye ayrılmışlardır; poliglikoller, poliolefinler, esterler ve silikonlar (Takadoum, 2008). Sentetik baz yağlar arasında en sık kullanılanı hidrokarbon yapılı, sülfür, fosfor ve metal içermeyen polialfaolefinler (PAO)'dir. Sülfür, fosfor ve metal içermeyen alkol ve asitlerin tepkimeleri ile elde edilen dibazik esterler ve poliolesterler, olefin ve benzen gibi aromatiklerin reaksiyonuyla elde edilen alkali aromatikler, çok yüksek sıcaklık dayanımları ile viskozite indekslerine sahip polialkilen glükoller (PAG) diğer kullanılan sentetik baz yağ türleridir (Mang ve Dresel, 2007; Pawlak, 2003).

2.3.3 Yağlama Yağları Katkı Maddeleri

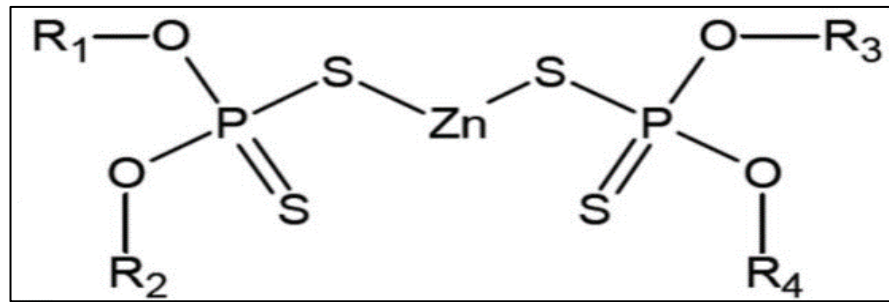
Gelişen teknolojiye rağmen kimyasal olarak formüle edilmemiş yağlama yağları (mineral veya sentetik baz yağlar) sistem ihtiyaçlarını karşılayabilmekte yeterli değildirler. Bu sebeple baz yağların mevcut olan özelliklerini iyileştirmek veya yeni özellikler kazandırabilmek adına yağların içerisine performans artırıcı bir takım katkı maddeleri ilave edilmektedir. Katkı maddelerinin aranan en özelliklerinden biri de yağlama yağlarının koruyucu film tabakası oluşturma yeteneklerini arttırmalarıdır (Gschwender, 2000). Yağ katkı maddelerinin temel özellikleri aşağıda sıralanmıştır;

- Oksidasyon direncini arttırmak ve böylelikle yağın ömrünü uzatmak,
- Aşınmayı ve sürtünmeyi azaltarak kontrol altına almak,

- Kirliliklerin çalışan yüzeylerle temasını engellemek,
- Korozyonu azaltmak,
- Basıncı iletmek,
- Yüksek sıcaklıklarda yağın viskozitesinin düşmesini engellemek,
- Akma noktasını düşürmek,
- Yüzey tortularından arındırmak,
- Köpük, hava kabarcığı oluşumunu engellemek (Bannister, 1996; Mang ve Dresel, 2006).

Katkı maddeleri kimyasal olarak sınıflandırıldıklarında inert ve reaktif olmak üzere iki ayrı sınıfa ayrılabilirler. Aşağıda yağ katkı maddeleri kısaca açıklanmıştır;

- **Aşınma Önleyiciler:** Yük ve yüksek ısı altında bu katkı maddeleri temas eden yüzeyler ile koruyucu bir katman oluşturarak aşınmayı önleyici özellik gösterirler. Bu kimyasal bileşikler metal yüzeyler ile reaksiyona girerek yüzeylerde tribofilm adı verilen koruyucu bir film oluştururlar (Quanshun, 2013). Birçok farklı türde aşınma önleyici katkı maddesi vardır. Motor yağları içerisinde ağırlıkça %10-12 arasında bulunmaktadır. Motor yağlarında sıklıkla kullanılan ve içeriğinde çinko, fosfor ve sülfür ve bulduran çinko ditiyofosfat (ZDDP)'dir. ZDDP'nin kimyasal yapısı Şekil 2.8' de verilmiştir. Molibden ditiyokarbomat (MoDTC) ise yüzeyde sürtünmeyi ve aşınmayı azaltıcı molibden disülfat (MoS₂)' tan oluşan bir film oluşturmaktadır(Menezes, 2013).



Şekil 2.8: Aşınma Önleyici ZDDP Katkı Maddesinin Kimyasal Yapısı.

(Menezes P.L., Reeves C.J., Lovell M.R. (2013) *Fundamentals of Lubrication*. Tribology for Scientists and Engineers. Springer, New York.)

- **Sürtünme azaltıcılar:** Genellikle yüzeylerde film oluşmasına sebep olarak sürtünmenin azaltılmasını ve kontrol altına alınmasını sağlamakla görevlidirler.

- **Dispersanlar ve deterjanlar:** Dispersanlar, çözünmeyen kirleticilerin yağ içerisinde çözünmelerini sağlarken; deterjanlar ise yüzeyleri tortulardan arındırırlar. Kirleticiler böylelikle yağ içinde askıda kalırlar ve filtreleme yoluyla sistemden uzaklaştırılmasını sağlarlar. Sistemde asit birikimini nötralize ederler. Dispersanlar ve deterjanlar metal yüzeyler ile etkileşime girerek koruyucu film oluştururlar.

- **Yüksek basınç katkıları:** Yükün artması yada kayma hızının azalması durumlarında hidrodinamik yağlama sağlanamadığından temas alanlarında sürtünme kaynaklı ısı oluşumu meydana gelir. Yüksek yük ve sıcaklık gibi zorlayıcı koşullarda hareketli parçaların birbirine kaynamasını ve çizilmesini önleyen katkı maddeleri olarak sıcak metal yüzey ile etkileşime geçerek tribo-kimyasal bir tepkime ile metaller arasında doğrudan teması kesen koruyucu tabakalar oluştururlar (Mang ve Dresel, 2006). Aşınma önleyici katkı maddelerine benzerdirler fakat daha yüksek sıcaklık ve yük altında metal yüzeyler ile etkileşime geçerler.

- **Oksidasyon İnhibitörleri:** Hidrokarbon moleküllerinin oksidasyonunu sınırlayarak yağın ömrünü uzatırlar.

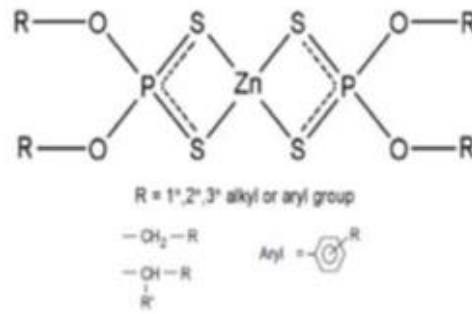
- **Köpük önleyiciler:** Yağın yüzey gerilimini değiştirerek, hava kabarcıklarının yağ fazından ayrılmasını kolaylaştırırlar. Böylelikle etkisiz yağlama ve oksidatif bozulmalarına neden olan köpük oluşumunu engellerler. Silikonlar ve poliakrilatlar yaygın şekilde köpük inhibitörü olarak kullanılırlar. Köpük önleyiciler kimyasal olarak reaktif değildirler (Syed, 2017).

- **Viskozite düzenleyiciler:** Düşük viskoziteli bir yağın yüksek sıcaklıkta yağlama özelliklerini geliştirirler. Viskozite düzenleyicilerin temel işlevleri, sıcaklık değişimlerine bağlı viskozite değişimlerini en aza indirmektir. Viskozite düzenleyici olarak organik polimerler kullanılır (Syed, 2017; Hsu ve Gates, 2000; Menezes ve diğ. 2013). Viskozite arttırıcılar kimyasal olarak reaktif değildirler (Syed, 2017).

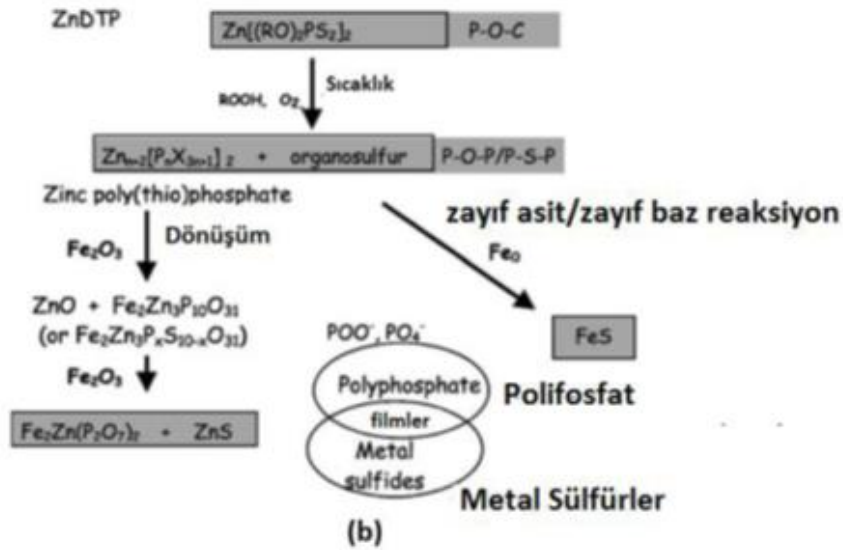
2.3.3.1 ZDDP Katkı Maddesi ve Alternatif Katkı Maddesi Araştırmaları

Günümüz modern yağlama yağlarında en önemli ve en çok kullanılan aşınma önleyici, sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi oksitlenmeyi önleyici özelliğe sahip

ZDDP'dir (Pereira, 2005; Yajun, 2005). ZDDP'nin elde ediliş mekanizması birincil ve ikincil alkollerin, alkil fenoller ile fosfor penta sülfidler üzerinden yürür. Reaksiyon sonunda dialkildithi fosforik aside çinko oksit ilavesi ile elde edilmektedirler (Mang, 2007). ZDDP yapısında çinko, sülfür ve fosfor içeren bir bileşiktir (Morina, 2006). Fosfat çinko ile uzun ve kısa zincirli çinko polifosfatlar ile metafosfatlar oluşturarak yüzeyde aşınmayı önlerken, sülfat grubu ise yüksek basınca karşı aşınmayı önleyici metal-sülfat filmler oluştururlar (Yan, 2012; Minami, 2006). Şekil 2.9 (a)'da ZDDP'nin moleküler yapısı ve Şekil 2.9 (b)'de ise yük ve ısı altındaki termal bozunması gösterilmiştir.



(a)



(b)

Şekil 2.9: (a) ZDDP'nin moleküler yapısı (R=alkilditiyo fosfat veya ariliditiyo fosfatlar), (b) ZDDP'nin bozunarak tribofilm oluşturması.

(Minami, I., Murakami, H., Nanao, H. ve Mori, S., (2006). "Additive Effect for Environmental Lubricants-Decreased Phosphorus Contents in Low Viscosity Base Oils for Antiwear Performance)

ZDDP iyi ve popüler bir aşınma ve oksidasyon önleyici bir katkı maddesi olsa da çinko, fosfor ve sülfür ve elementleri içermesi nedeni ile çevreye zarar vermektedir. Motorlardaki yanma sonucu açığa çıkan karbonmonoksit, azotoksit türevleri, hidrokarbonlar gibi doğa ve insan sağlığı için zararlı gazları zararsız hale dönüştürmek için katalitik konvertörler (katalizör) kullanılmaktadır. ZDDP' nin çinko ve fosfor olması çalışma sırasında katalitik konvertörün içerisinde ısı altında çinko fosfat bağını yapmasına ve bu kimyasalın beyaz bir tortu tabakası oluşturarak katalitik konvertörlerin gözeneklerinin tıkanmasına sebep olmakta ve bunun sonucunda emisyon oranlarının artmasına yol açmaktadır (Yan, 2012).

ZDDP' nin yukarıda bahsedilen etkilerinden dolayı, yeni alternatif katkı maddesi arayışlarını gidilmiş ve bu konuda birçok farklı araştırma yapılmıştır. Bununla alakalı literatür çalışmaları incelendiğinde, Katafuchi ark. yaptıkları fosfor içermeyen ve ZDDP katkı maddesine alternatif olabilecek çalışma dikkat çekicidir. Sülfür içeren Merkpto Karboksilat adı verilen yağlama yağı katkı maddesinin performansı tribometre cihazında test edilmiş ve testler sonucunda bu katkı maddesinin fosfor içeren ZDDP katkı maddesine alternatif olabileceği, aşınmaya karşı ve sürtünmeyi azaltmadaki performanslarının son derece tatmin edici olduğunu belirtmişlerdir (Katafuchi, 2007). Yan ve ark. alternatif katkı maddesi çalışmalarında kükürt ve fosfor içermeyen, 1 azot, 1 molibden ve 2 oksijen atomundan oluşan bir bileşik elde ederek, bu bileşiği tribometrede test etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda elde edilen bu bileşiğin aşınma ve sürtünmeyi azaltmada çok etkin olduğunu belirtmişlerdir (Yan, 2012). Shimizu ve Ark. gerçekleştirdikleri çalışmada fosfor içermeyen, sülfür bazlı yağlama yağını ZDDP içeren yağa karşı bilye disk tribometresinde ve taksi deneylerinde test etmişlerdir. Yaptıkları testler sonucunda bu yağın aşınma önleme performansının ZDDP ile aynı olduğunu ve çevreci ve katalitik konvertör dostu alternatif bir yağ olabileceğini raporlamışlardır (Shimizu, 2011). Literatür çalışmaları incelendiğinde ZDDP'ye en yakın alternatif katkı maddeleri araştırmalarında borun öne çıktığı görülmektedir. ZDDP'nin yerini alabilecek potansiyele sahip bor içeren bileşiklerinin sürtünmeyi azaltıcı, aşınma önleyici ve korozyon inhibitörü katkı maddeleri olarak yağlama yağlarında kullanılmaktadır. Literatür incelendiğinde, fosfor içermeyen yağlama yağı katkı maddesi geliştirme çalışmaları mevcut olmasına rağmen hâlihazırda fosforun

sağladığı aşınma önleme performansına karşı ticari ürüne dönüşmüş henüz bir alternatif bir aşınma önleyici katkı maddesi ortaya çıkarılamamıştır. Diğer alternatif bir katkı maddesi araştırma konusu molibden disüfittir. Hongxing ve ark. nanofilm MoS₂' in poliizobütliensüksinamid ile yağlama mekanizmasını araştırmışlar ve tribolojik davranışlarını incelemişlerdir. Çalışmanın sonucunda MoS₂ filmlerinin aşınmayı ve sürtünmeyi azaltıcı etkilerini belirtmişlerdir (Hongxing, 2017). Bir diğer çalışmada Tomala ve ark. MoS₂ nanotüplerin tribolojik davranışlarını incelemiş ve nanotüplerin üstün aşınmayı önleyici özelliklerini raporlamışlardır (Tomala, 2017). Sgroi ve ark. MoS₂ partikülleri kullanarak aşınmayı önleyici motor yağı geliştirmek üzerine çalışmışlardır. Deneysel çalışmaların sonucunda düşük maliyetli, sürtünmeyi azaltan alternatif bir malzeme elde etmişler (Sgroi, 2017).

2.3.4 Yağlama Rejimleri

İstenmeyen sürtünme, aşınma ve yüzey hasarlarını önlemek için en basit, etkili ve maliyeti düşük yöntemlerden biri yağlama yağlarının kullanımudur. Yağlama yağları oksitlenmeye neden olmamalı, sıcaktan etkilenmemeli ve kendi özelliklerini sürdürebilmelidir. Yağlanma yağlarının kullanımı ile sürtünme kuvveti azalacak, aşınmayı önlenecek ve yüzeylerin pürüzleri tamamen ayrılacaktır (Cheng, 2017).

Yağlama yağları ile yapılan çalışmalar sonucunda film kalınlığı, yüzeydeki dağılım ve geometriye bağlı farklı yağlama modelleri tespit edilmiştir. Bu konuda yapılmış en önemli tespitlerden biri 1902 yılında Stribeck tarafından bildirilen çalışmadır. Sürtünme katsayısının yağlama yağının viskozitesi ve temas yüzeyinin hız farkıyla doğru orantılı, kontak yüzeylerindeki basıncı ile ters orantılı olduğunu raporlayan Stribeck'in bu deneysel çalışmaların sonucunda oluşturduğu Stribeck eğrisi Şekil 2.10' da görülmektedir.

Buna ek olarak sürtünme testlerinin sınır yağlamada gerçekleşip gerçekleşmediğinin kontrolü boyutsuz bir katsayı Lambda (λ) oranının teorik olarak hesaplanması ile yapılabilir. Buna ilişkin denklemler (2.2) ve (2.3) 'te verilmiştir. Denklem 2.2'de Lambda oranı görülmektedir. Denklem (2.3)' te ise; (Rq) Kuadratik Ortalama Pürüzlülük değerini ifade etmektedir (Yan 2010). Denklemde h ise minimum yağ film kalınlığını ifade etmekte olup temas geometrisine göre değişmektedir. Denklem 2.4

ile 2.5 sırası ile noktasal ve hat temasın olduğu durumlardaki minimum yağ film kalınlığı hesabını göstermektedir (ASTM, 2016; Dowson, 1995).

$$\lambda = \frac{h_{min}}{R} \quad (2.2)$$

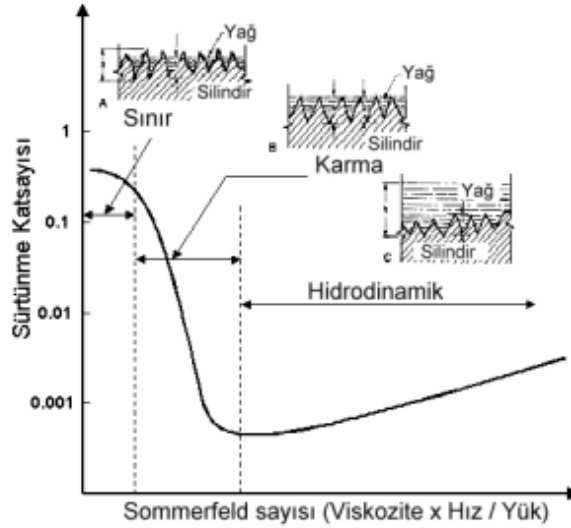
$$R = \sqrt{R_{q1}^2 + R_{q2}^2} \quad (2.3)$$

$$h_{min} = 3.63xU^{0.68}G^{0.49}W^{-0.073}(1 - e^{-0.68k}) \quad (2.4)$$

$$h_{min} = 2.65x \frac{\alpha^{0.54}(\eta_0U)^{0.7}R^{0.43}}{E'^{0.03}L^{0.13}} \quad (2.5)$$

Denklem 2.2’de hesaplanan $\lambda < 1$ olması durumunda sınır yağlama rejimi, $1 < \lambda < 3$ olması durumunda yağlama rejiminin karışık, $\lambda > 3$ olması durumunda ise hidrodinamik yağlama rejimi olduğu literatürde bildirilmiştir (ASTM, 2016; Dowson, 1995).

$\lambda < 1$ olması durumunda sınır yağlama rejimi gerçekleşerek karşıt yüzeylerin birbirine bu pürüz tepelerinde temas ettiği ve yüksek sürtünme katsayıları ile aşınma oranlarının görüldüğü tespit edilmiştir (Özkan, 2020).



Şekil 2.10: Stribeck Eğrisi.

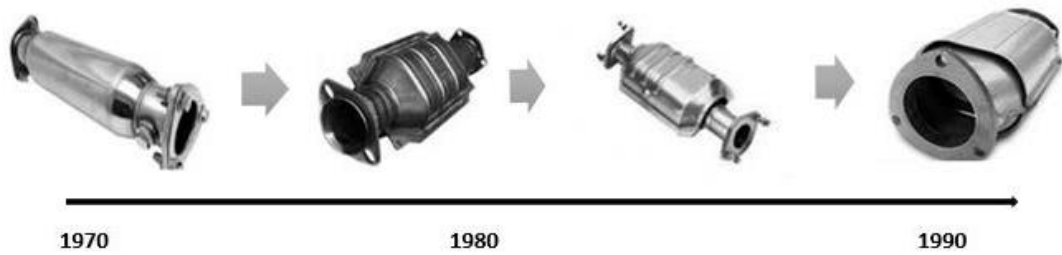
(Akalin, Ö. (2000) “Tribological Performance of Plasma Spray Coated Cylinder Bores in IC Engines”. *Journal of Turkish Chamber of Mechanical Engineering*, 486:30–33.)

Stribeck eğrisi incelendiğinde de anlaşılacağı gibi sınır, yağlama rejimleri karışık ve hidrodinamik yağlama rejimi olmak üzere 3 ana yağlama rejiminden oluşmaktadır. Hidrodinamik yağlama veya elastohidrodinamik (karışık) yağlama rejiminde yağ film kalınlığı yüzey pürüzlülüğüne oranlandığında, bu oran iki yüzeyi birbirinden ayıracak düzeydedir. Elastohidrodinamik veya karma yağlama rejiminde ise viskozitedeki veya kayma hızındaki azalma veya yükte meydana gelen artış sonucunda yağ film kalınlığı düşer. Böylelikle metal-metal teması ile artan sürtünmeye hidrodinamik sürtünme de eklenir. Sınır yağlama rejiminde ise yükün tamamı temas halindeki yüzey pürüzleri tarafından karşılanır. Düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip yüzeyler kullanılarak, hidrodinamik yağlama rejiminde çalışmalar mümkün olmaktadır. Sürtünme ve aşınma bu durum sayesinde önemli ölçüde düşürülebilmektedir (Akalin, 2000; Yan, 2010).

3. KATALİTİK KONVERTÖRLER

Motorlu taşıtların egzozlarından çıkan zararlı gazlarının doğaya salınımı önemli bir sorun arz etmektedir. Katalitik konvertörler ya da diğer adıyla katalitik dönüştürücüler, motorların egzozlarındaki çevreye zararlı maddeleri daha az zararlı maddelere dönüştüren egzoz sisteminin bir parçasıdır.

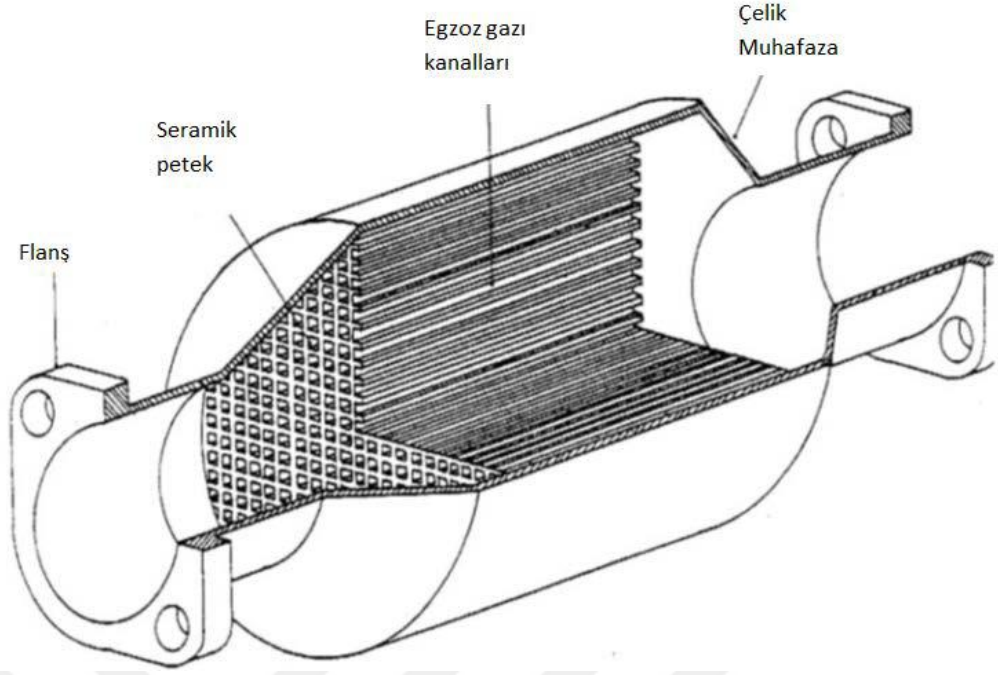
Katalitik konvertörlerin otomobillerde ilk kullanımı karbonmonoksit ve hidrokarbon emisyonlarını kontrol etmek için 1970'li yılların başında olmuştur. Katalitik konvertörlerin kullanımıyla karbonmonoksit ve hidrokarbon emisyonlarında %90 oranında azalma sağlanmıştır. Azotoksit türevlerinin emisyonlarının kontrolü ise 1980'li yıllarda tasarlanan katalitik konvertörler ile başlamıştır. Üç yollu katalitik konvertörler bu tasarım neticesinde üretilmiştir. Üç yollu katalitik konvertörler ile karbonmonoksit ve hidrokarbon emisyonları %97 oranında azalırken, azotoksit türevlerinin emisyonunda %76 oranında azalma sağlanmıştır (www.catalyticconverters.com/history/[Erişim Tarihi: 23.12.2020]). Katalitik konvertörlerin yıllara göre tarihsel gelişimi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1: Katalitik Konvertörlerin Tarihsel Gelişimi.

(www.catalyticconverters.com/history / [Erişim Tarihi: 23.12.2020]).

Zararlı gazları dönüştürme, seramik bir filtre üzerine emdirilmiş olan katalizörler sayesinde gerçekleştirilir. Katalitik konvertörler temelde filtre, çelik dış muhafaza ve bunların arasında bulunan darbe emici katmandan oluşur (Mısırlıoğlu, 2001).



Şekil 3.2: Katalitik Konvertör Yapısı.

(http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Emisyon%20Azalt%C4%B1c%C4%B1%20Sistemler.pdf[Erişim Tarihi: 23.12.2020]).

Konvertör kanallarının içindeki paladyum ve platin hidrokarbon ve karbonmonoksitlerin oksitlenmesini, rodyum ise azotoksit türevlerinin indirgenmesini sağlamaktadır. Kanallarda kaplanmış seryum ise, oksijeni depolayıp gereken miktarda oksijeni katalizörde tutmaya yarar (Wilkins, 1990; Katafuchi, 2007).

Gerçekleştirdikleri tepkimelere göre iki ve üç yollu olmak üzere iki tip katalitik konvertör mevcuttur. Üç yollu katalitik konvertörde aşağıdaki kimyasal tepkimeler eşzamanlı olarak meydana gelir:

- Karbon monoksitin yakılarak karbon dioksit'e çevrilmesi,
- Azot oksitlerin azota indirgenmesi,
- Yanmamış hidrokarbonların karbon dioksit ve suya dönüştürülmesidir

(https://tr.wikipedia.org/wiki/Katalitik_konvert%C3%B6r [Erişim Tarihi: 30.12.2020]).

Katalitik konvertörler ile alakalı literatür çalışmaları incelendiğinde katalitik konvertörün ömrü ve verimliliğini arttırmaya yönelik birçok çalışma bulunmaktadır.

Xuive ark. özellikle fosfor içeren bileşiklerin katalitik konvertörü zehirleyen maddeler arasında olmaları sebebiyle incelemiştir. Hem laboratuvar ortamında hem de taşıtlarda yapılan testler sonucu 600 °C'de katalitik konvertörü zehirleyen fosfor bileşiklerinin oluşmaya başladığı görülmüş, artan sıcaklıkla bu oluşumların arttığını raporlamışlardır. Oluşan bu fosfor bileşiklerinin karbonmonoksit ve azotoksit türevlerinin emisyonlarını arttırdığını ortaya çıkarmışlardır (Xui, 2004). Chanchikov ve ark. yeni bir Molibden diselenit bazlı bir katkı maddesi ile, temel yağlama yağını aşan tribolojik çalışmalar ile karşılaştıran bir çalışma yayınlamışlardır. Bu yeni bileşiğin silindirik piston gruplarındaki aşınmayı azaltmaya ilişkin bir katkı maddesi olması amaçlanmıştır. Tribolojik testler sonucunda, baz yağ ve aşınma önleyici katkı maddeleri ile karşılaştırıldığında temel karmaşık formülü katı bir Fe_3O_4 ve $MoSe_2$ çekirdeği olan sistemin yağın yağlama kapasitesinde bir gelişme ortaya çıkmıştır (Chanchikov, 2017). Wan ve ark. ise yaptıkları çalışmada nano MoS_2 içeren yağlama yağlarının tribolojik davranışlarını incelemiştir. Hem baz yağ hem de nano- MoS_2 yağları artan sıcaklıkla azalan viskozite ile Bingham plastik sıvı davranışını gösterdiği rapor edilmiştir. Tribolojik deneyler sonucunda MoS_2 nano partiküllerinin kullanımının baz yağlama yağına oranla tribolojik performansını önemli ölçüde artırdığı rapor edilmiştir (Wan, 2014).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

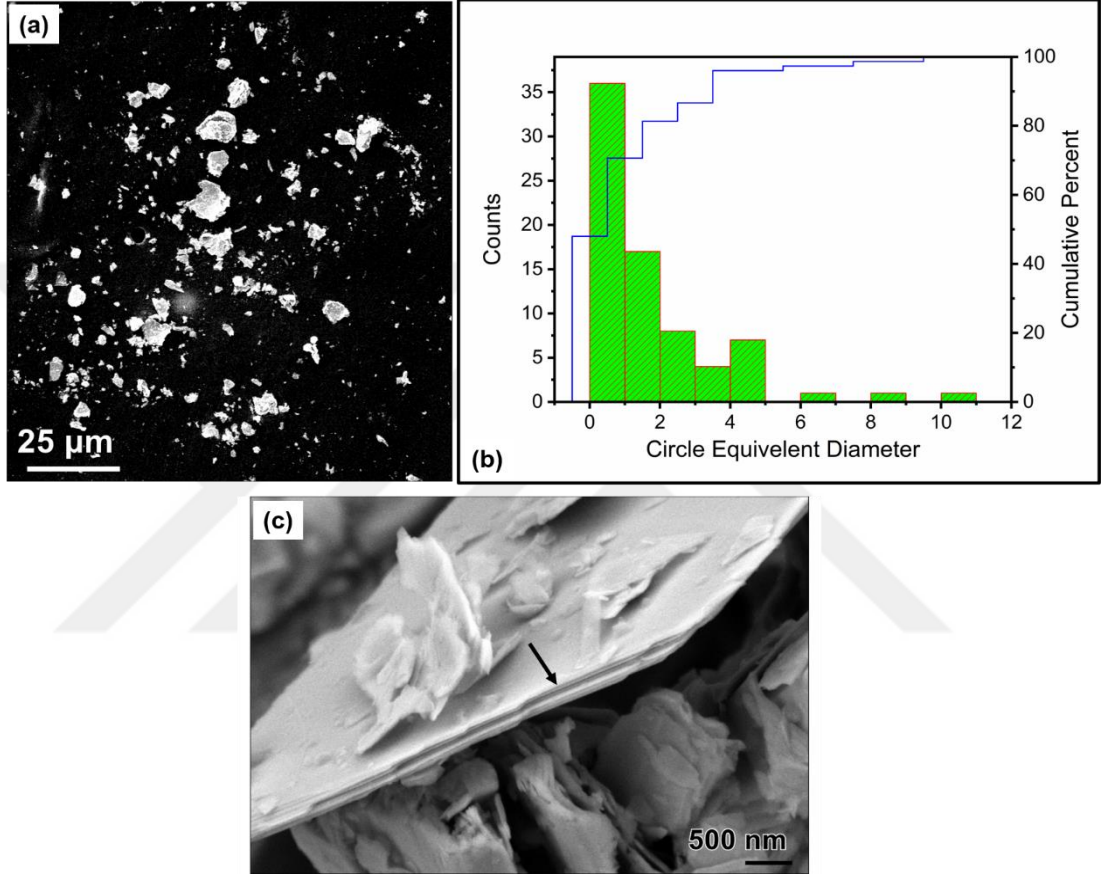
4.1 Katkı Maddesi ve Yağ Karışımlarının Hazırlanması

Test edilen yağ karışımları ve katkı maddelerine ait yüzdeler Tablo 4.1' de belirtildiği şekilde hazırlanmıştır. Baz yağına iki farklı karışım halinde karışımlarının sürtünme ve aşınma davranışlarını karşılaştırmak için ağırlıkça %5 ZDDP (Karışım-3) ve MoS₂ (Karışım-1) ilave edilerek 1 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırıldı. Karışım-2'nin hazırlanmasında MoS₂ parçacıkları, ağırlıkça %5 baz yağ içerisine ilave edildi ve 1 saat boyunca 50 ° C'de, 500 rpm / dakika manyetik bir karıştırıcı ile karıştırıldı ve daha sonra ağırlıkça %1 karışıma ZnSO₄ ince tozu ilave edildi ve aynı koşullarda karıştırıldı. Bu işlemi takiben, elde edilen süspansiyon ultrasonik banyoda 300 W, 50Hz koşullarında toplamda 30 dakika karıştırıldı. Karıştırma işlemi, partikül hasarı olması olasılığı göz önüne alınarak 30 dakikadan uzun tutulmamıştır.

Tablo 4.1: Yağ Karışım Oranları.

Karışım	Baz Yağ Yüzdesi (%)	ZDDP Yüzdesi (%)	MoS ₂ Yüzdesi (%)	ZnSO ₄ Yüzdesi (%)
Karışım-0	100	-	-	-
Karışım -1	95	-	5	-
Karışım -2	94	-	5	1
Karışım -3	95	5	-	-

Tarama elektron mikroskobu (SEM) ile MoS₂ partikül eşdeğer çapları analiz edilmiş olup MoS₂'nin partikül boyutu tespit edilmiştir (Şekil 4.1 (a)). Partikül eşdeğer çap dağılımı testi, partikül çaplarının %92'sinin 1 µm'den daha düşük olduğunu göstermiştir (Şekil 4.1 (b)). Bu teste ek olarak SEM morfolojik görüntüleri alınmıştır. Şekil 4.1 (c) 'de siyah bir okla işaret edildiği gibi MoS₂'nin yapısının çok katmanlı nanofilm şeklinde olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.1: MoS₂ parçacıklarının SEM analizi (a) parçacıkların SEM görüntüsü (b) parçacıkların eş değer çap dağılımları (c) çok katmanlı nanofilm MoS₂'nin SEM görüntüsü.

Hazırlanan karışımlar sırasıyla Baz yağı, MoS₂+baz yağı, MoS₂ + ZnSO₄+baz yağı ve son olarak ZDDP + baz yağının sürtünme azaltma ve aşınma önleme performansları tribometre testleri ile karşılaştırılmıştır. Yağlama yağı karışımları için Grup-3 mineral baz yağ kullanılmıştır. Grup-3 baz yağına ait özellikler Tablo 4.2'de verilmiştir. Lubrizol marka ZDDP' ye ait kimyasal özellikler Tablo 4.3' te verilmiştir. Bu değerler üretici firma olan Lubrizol firmasından temin edilmiştir.

Tablo 4.2: Grup-3 Mineral Baz Yağının Özellikleri.

Özellik	Değer
100/40 °C Viskozite	5.9/32 mm ² /s
Viskozite İndeksi	128
Akma Noktası	-15°C
Alevlenme Noktası	240°C
Uçuculuk	5.7 wt%
15°C'de Yoğunluk	841 kg/m ³

Tablo 4.3: ZDDP' nin Kimyasal Özellikleri.

Özellik	Değer
100/40 °C Viskozite	83 mgKOH/g
Kalsiyum	2.67 wt%
Azot	0.77 wt%
Fosfor	0.74 wt%
Kükürtlü Kül miktarı	10.3 wt%
Sülfür	2.1 wt%
Çinko	0.81 wt%

4.2 Kullanılan Materyaller

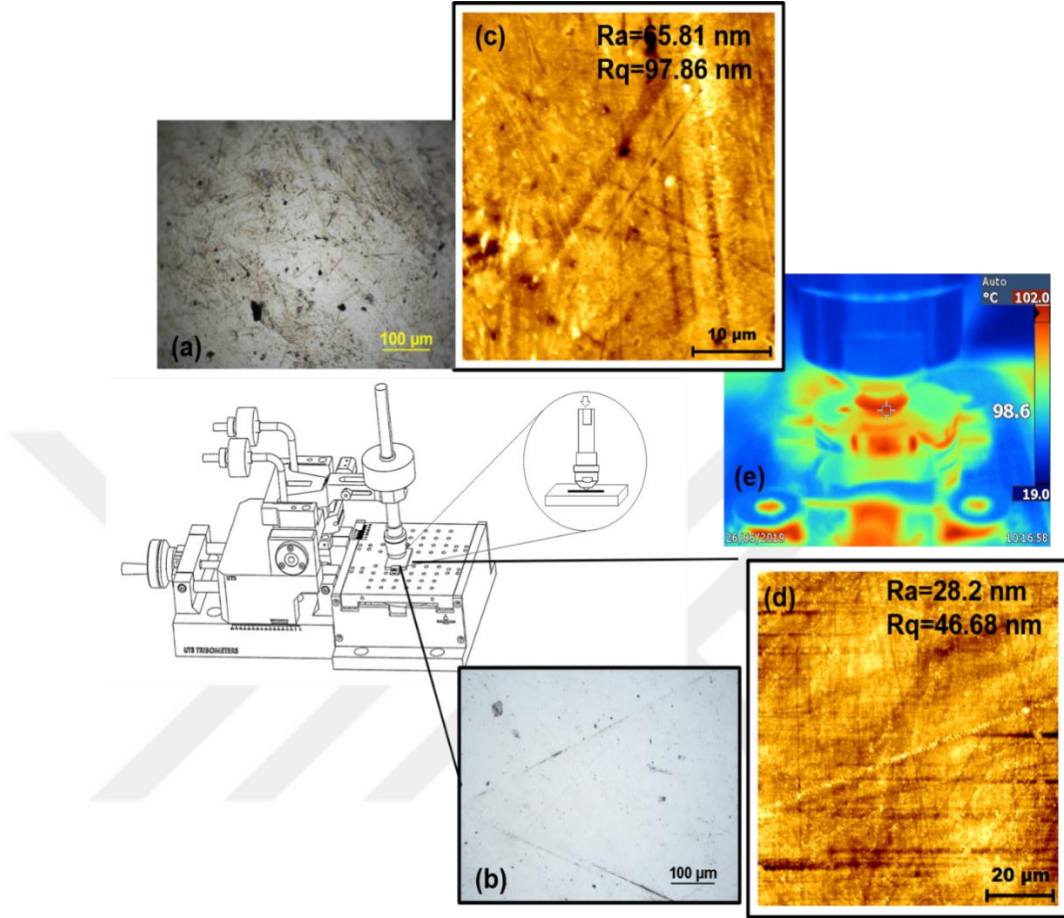
Deneyleerde taban malzeme olarak 12541 çeliği ve karşıt yüzey olarak AISI 52100 çeliği, grup-3 baz yağı, ince toz molibden disülfid, fosfat, ince toz çinko sülfat ve Lubrizol tarafından üretilmiş ticari ZDDP kullanılmıştır. Deneyleerde kullanılan AISI52100 çelik bilyenin çapı 6 mm, kuadratik yüzey pürüzlülüğü $R_q=97.86$, sertliği 62 HRC ve elastik modülü 207 GPa'dır. AISI52100 çelik bilyenin optik mikroskop ve atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri Şekil 4.2(a) ve (c)' de verilmiştir. %0.35 C, %1.03 Si, %0.5 Mn, %0.02 P, %0.15 Ni, %1.16 Cr, %1.85 W, %0.16 V, Fe (geri kalan) bileşimine sahip 12541 çelik numuneler 43 HRC sertlik ve 247.8 GPa elastik modülüne sahiptir. Taban malzemeye ait optik mikroskop ve atomik kuvvet mikroskobu görüntüleri Şekil 4.2(b) ve (d)' de verilmiştir. 12541 çelik örnekleri düşük yüzey pürüzlülüğü elde etmek için Struers Planoball-3 parlatma cihazı önce 1, 3, 6 μm kalınlıktaki zımpara kağıtları ve elmas süspansiyon kullanılarak çuha ile mekanik olarak parlatılmıştır.

4.3 Tribometre Testi ve Koşulları

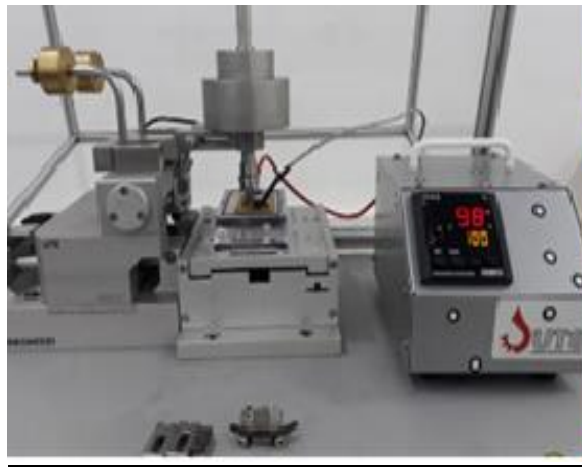
Yağlama yağı karışımlarının tribometre testlerini gerçekteştirmek için lineer gidip gelme hareketi yapan plaka üzerinde bilya modüllü ticari bir tribometre olan UTS 10/20 kullanılmıştır. Testler aşınma ve sürtünme test cihazında doğrusal gidip gelme hareketli (lineer reciprocating) modülü vasıtası ile gerçekteştirilmiştir. Karışımları farklı temas basınçlarında test etmek için 20 mm/s kayma hızı, 5 mm strok (aşınma iz uzunluğu) ve toplam 100 m kayma mesafesi ile 25 ve 50N'lik dikey yükler test parametreleri olarak kullanılmıştır. Testler iki kez tekrarlanmış ve ortalama sürtünme katsayıları ve aşınma oranları yağ karışımlarının tribolojik performanslarını karşılaştırmada dikkate alınmıştır. Test numuneleri $100\pm 2^\circ\text{C}$ 'ye kadar elektrikli ısıtıcı ile ısıtılmış ve daha sonra tribometre testlerine başlanmıştır. Bu sıcaklık aşınma önleyici katkı maddelerinin çözünmemesinin hızlı olması ve gerçekte motor çalışma durumunda sınır yağlamanın meydana geldiği silindirin üst ölü nokta civarındaki çalışma durumunu simüle etmek için seçilmiştir.

Tribometre testlerinde sıcaklık orantısal bir integral türev (PID) kontrolörü ile sabit tutulup, fişek tipi elektrikli resistants ile numune yüzeyinin ısıtılması sağlanarak kontrol edilmiştir. Termal kamera vasıtası ile test süresince aralıklarla yağ sıcaklığı

kontrol edilmiştir (Şekil 4.2 (e)). Şekil 4.3' te tribometre cihazı düzeneği gösterilmiştir. Tribometre testleri sırasında ortam sıcaklığı ve bağıl nem 23°C ve %36 olarak kaydedilmiştir.



Şekil 4.2: (a) AISI52100 Çelik Bilye (b) 12541 Çelik Örneği (c) Çelik Bilye ile Yüzey Sertliğinin AKM Görüntüsü (d) Çeliğin Yüzey Sertliğinin AKM Görüntüsü (e) Test Sırasındaki Termal Kamera Görüntüsü.



Şekil 4.3: Tribometre Test Düzeneği Görüntüsü.

4.4 Kontak Basınçları ve Yağlama Rejiminin Hesaplanması

Bilye ile numune arasında 25 ve 50 N yüke karşılık gelen temas basınçları Hertz kontak basınç formülü ile hesaplanmıştır (Denklem 4.1). Denklemde L yükü, E' efektif elastik modülü, R ise efektif yarıçapı belirtmektedir. Minimum yağ film kalınlığını (h_{min}) hesaplamak için Dowson'nın elasto-hidrokinamik yağlamadaki nokta temasları için geliştirdikleri formülden yararlanılmıştır (Dowson, 1995). Minimum yağ film kalınlığı (h_{min}), yağlama rejimini belirlemek için kullanılan Lambda (λ) oranını bulmak için denklem (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P_{maks} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{6xLxE'^2}{R^2} \right)^{1/3} \quad (4.1)$$

$$h_{min} = 2.65x \frac{\alpha^{0.54} (\eta_0 U)^{0.7} R^{0.43}}{E'^{0.03} L^{0.13}} \quad (4.2)$$

$$\lambda_{min} = \frac{h_{min}}{(R_{qb}^2 + R_{qs}^2)^{1/2}} \quad (4.3)$$

Bu denklemde U kayma hızı, α viskozite basınç katsayısını (4.23×10^{-3} Pa·s), η_0 100° C'deki 1.5710^{-8} m²/N olan dinamik vizkoziteyi ifade etmektedir.

Hesaplanan maksimum Hertz temas basınçları, kayma gerilmeleri ve Lambda oranları Tablo 4.4'te gösterilmektedir. Hesaplamalar sonucu Lambda oranı, 25 ve 50N'da 0.65 ve 0.59 olarak hesaplanmıştır. Bu elde edilen değerler test rejimlerinin, Lambda oranının $\lambda < 1$ olduğu sınır yağlama rejiminde olduğunu kanıtlamaktadır (Lubrecht ve ark., 2009).

Tablo 4.4: Test Koşulları ve Test Parametreleri.

Özellik	Değer
Yük (N)	25/50
Kayma Mesafesi (m)	100
Sıcaklık (°C)	100 ± 2
Kayma Hızı (m/s)	20
Nem (%)	36
Maksimum Temas Basıncı (GPa)	1.99/2.51
Minimum Yağ Film Kalınlığı (nm)	70.88/64.77
Lambda Oranı	0.65 / 0.59

4.5 Yüzey Analizleri

Tribometre testlerinden sonra numunelerin yüzey morfoloji değişikliklerini değerlendirmek için Nikon LV-150 optik mikroskop ve AKM (Nanosurf Flex-5) kullanılmıştır. AKM yüzey analizlerinde uzunluğu 225 µm, genişliği 42 µm ve 0,56 N/m yay sabiti ile silikon nitrür (Si₃N₄) kaplamasız Cantilever (Nanosensors LFMR) kullanılmıştır. Numune yüzeylerin testler sonrasındaki tribokimyasal analizleri, taramalı elektron mikroskobu / X-ışını enerji dağılımı (Zeiss Ultraplus FEG SEM / Bruker 123 keV çözünürlüğe sahip BrukerXflash 5010 EDX dedektörü) ve X-ışını foton spektrometresi (XPS-Termoscientific. K-Alpha) ile gerçekleştirilmiştir. Aşınma izleri profilleri ve aşınma hacmi ölçümleri tüm izin taranması ile Sensofar optik profilometre kullanılarak elde edilmiş ve alınan veriler MountainSpip8 yazılımı ile analiz edilerek aşınma hacimleri elde edilmiştir. Yağlama yağının yüzey ile

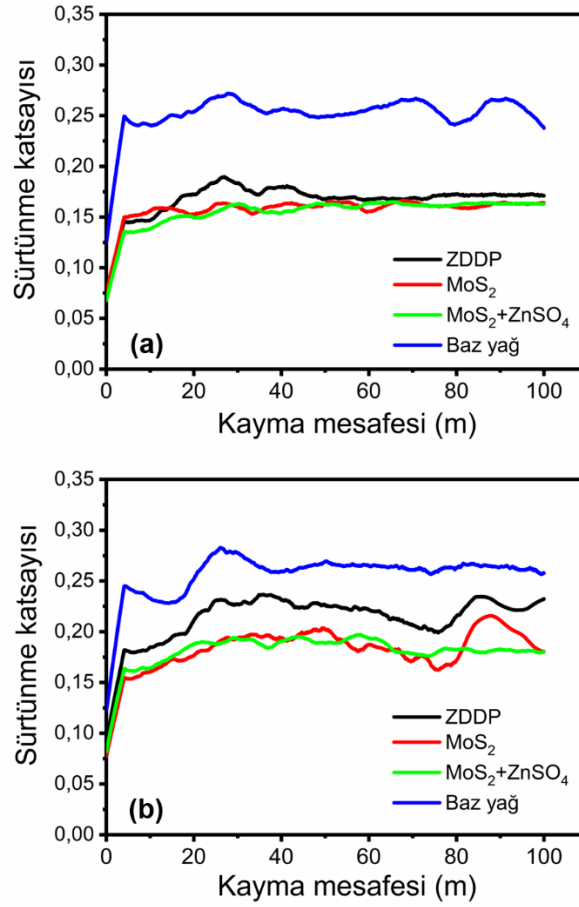
girdiği etkileşim sonucunda oluşan tribo-kimyasal bileşiklerin incelenmesi amacıyla iz içlerinden XPS analizleri yapılmıştır.



5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Sürtünme Katsayısı Sonuçları

Katkı maddesi eklenen yağlama yağlarının tribometre testleri sonrası sonrası sürtünme katsayıları (COF) değerlendirilerek baz yağ ile karşılaştırıldı. 25 ve 50N'daki COF sonuçları Şekil 5.1' de verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde baz yağın ortalama COF değeri 0.25 ve 0.27 olarak bulunmuştur. Bu değerler tribometre testlerinin en yüksek değerleri olarak kaydedilmiştir. Tüm yağlama yağı karışımları için 0.15 civarında benzer COF değerleri gösterdiler. Bununla birlikte; ZDDP' ye ait sürtünme katsayısı değeri, 50 N'da 0.20'ye yükselirken, MoS₂ ve MoS₂ +ZnSO₄ karışımlarının sürtünme katsayısı değerleri 0.17 olarak ölçülmüştür. Bu durumun nedeni olarak ZDDP'nin yüksek yük ve sıcaklık altında bozunması ile meydana gelen kükürtlü bileşiklerin, (ZnS ve FeS₂ vb.) sürtünme önleyici tribofilm tabakasını zayıflattığı literatürdeki çalışmalarda belirtilmiştir. Buna karşın MoS₂ tüm sürtünen metal yüzeyleri yüksek basınca dayanıklı bir yağ film tabakası ile kaplayarak ve sürtünmeyi düşürmektedir(Bouchet, 2005; DeBarros 2003; Nicholls, 2005). Sonuçlar incelendiğinde MoS₂ + ZnSO₄ karışımının sadece 25 N' da değil, aynı zamanda 50N 'da kararlı durum sürtünmesi görülmektedir.

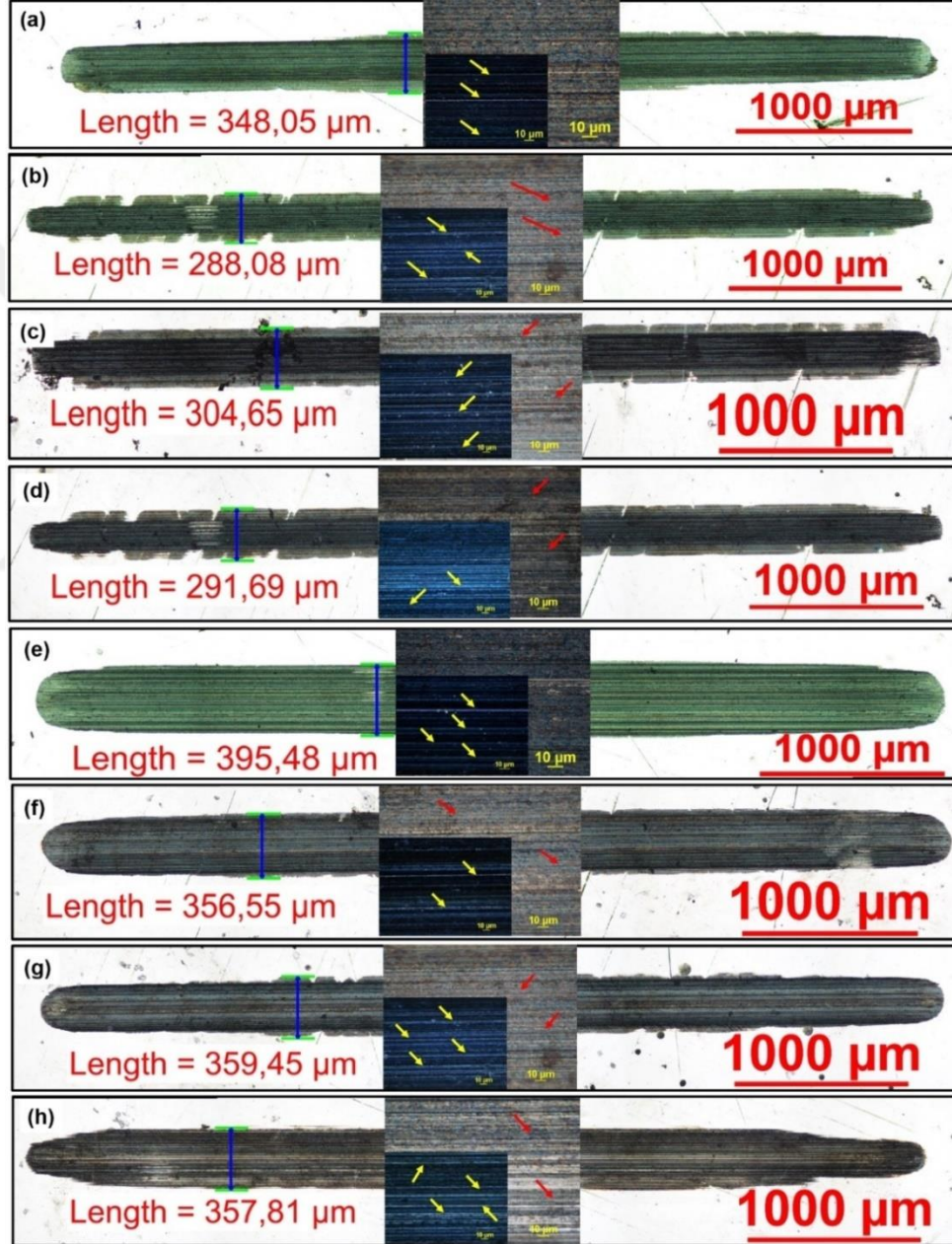


Şekil 5.1: ZDDP, MoS₂, MoS₂ + ZnSO₄ ve Baz Yağı Sürtünme Katsayıları (a) 25N, (b) 50N.

5.2 Aşınma İzlerinin ve Aşınma Oranlarının Değerlendirilmesi

Aşınma izi genişlikleri ve ile morfolojik değişiklikler optik mikroskop ile gözlemlenmiştir. Şekil 5.4, genişlik ölçümlerini ve test edilen çelik numunelerdeki aşınma izlerinin topografik görüntülerini vermektedir. 25 ve 50N yükler için bazyag, sırasıyla 348.05 ve 398.45 μm ile en geniş aşınma izlerini göstermiştir (Şekil 5.2 (a)ve (e)). 25 N'de MoS₂ + ZnSO₄ (288.08 μm) ile ZDDP'nin (291.69 μm) benzer aşınma izi genişliğine sahip olduğu görülmektedir. Tüm yağlama yağları 50 N'de benzer aşınma izi genişlikleri göstermişlerdir. MoS₂ + ZnSO₄ 356.55 μm aşınma izi genişliği gösterirken, 50N' da ZDDP 357.81 μm göstermiştir. Sonuçlar incelendiğinde aşınma izleri içerisinde sarı oklar ile gösterilen abrazif aşınma çizgileri tespit edilmiştir. 50 N'daki sonuçlar incelendiğinde MoS₂ kaynaklı tribofilm üzerinde daha fazla abrazif aşınma çizgisi gözlemlenirken (Şekil 5.2 (c) ve (g)) en

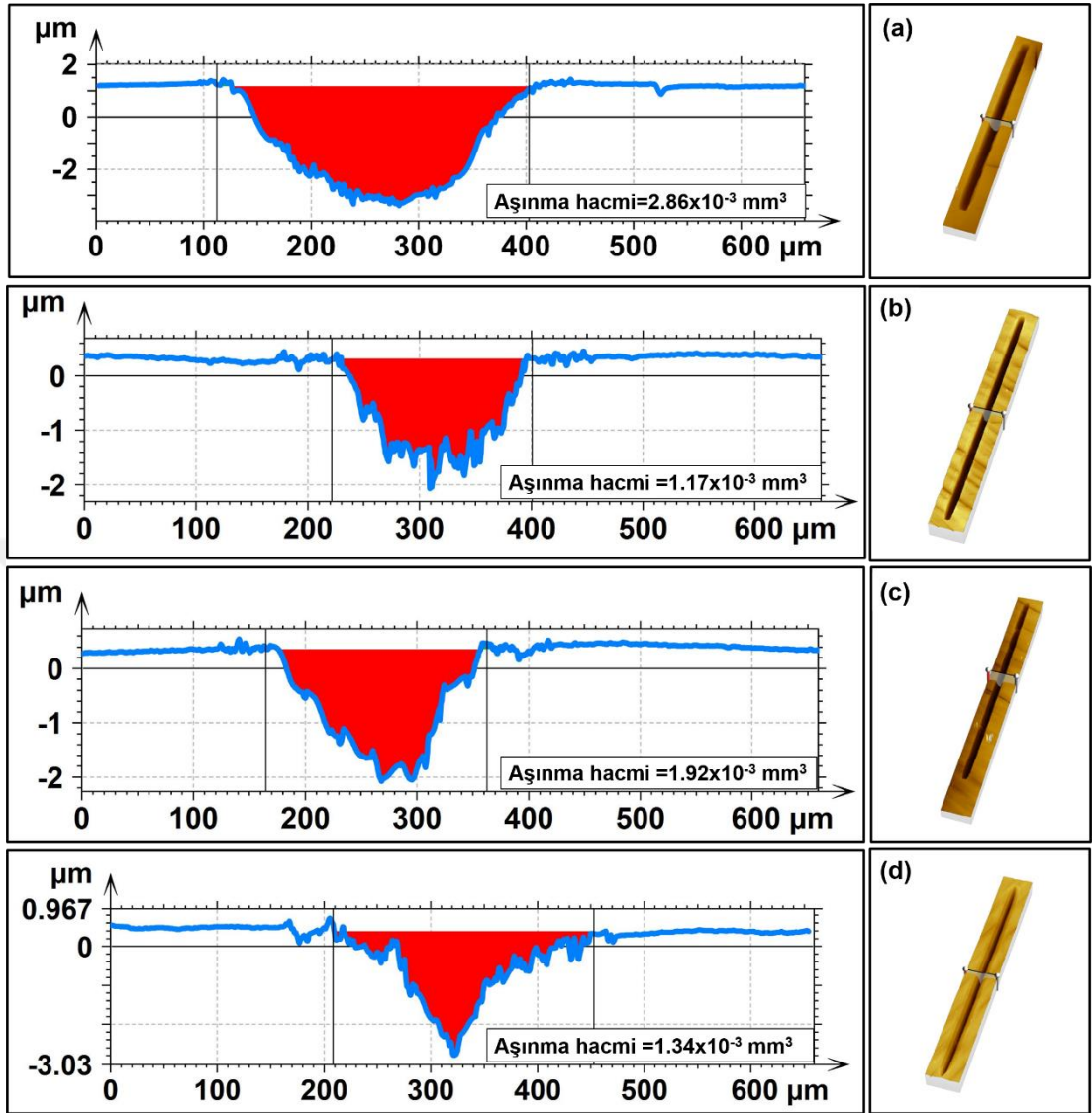
düşük aşınma çizgileri ise $\text{MoS}_2 + \text{ZnSO}_4$ ile çalışmış özellikle numune yüzeyinde tespit edilmiştir (Şekil 5.2 (f)). Karşıt bilye yüzeylerinin aşınma alan ölçümleri Şekil 5.3' te verilmiştir. Karşıt yüzeyler incelendiğinde ise, bilyelerin aşınma alan yarıçapları $\text{MoS}_2 + \text{ZnSO}_4$ ve ZDDP için 25N'da benzerlik göstermiştir. Bununla birlikte, bilyelerin 50N yük uygulandığındaki aşınma çapları Baz yağ> MoS_2 > ZDDP> $\text{MoS}_2 + \text{ZnSO}_4$ olarak sıralanmaktadır. Bu sonuçların ileriki bölümde verilen aşınma oranları ile tutarlı olduğu görülmüştür.



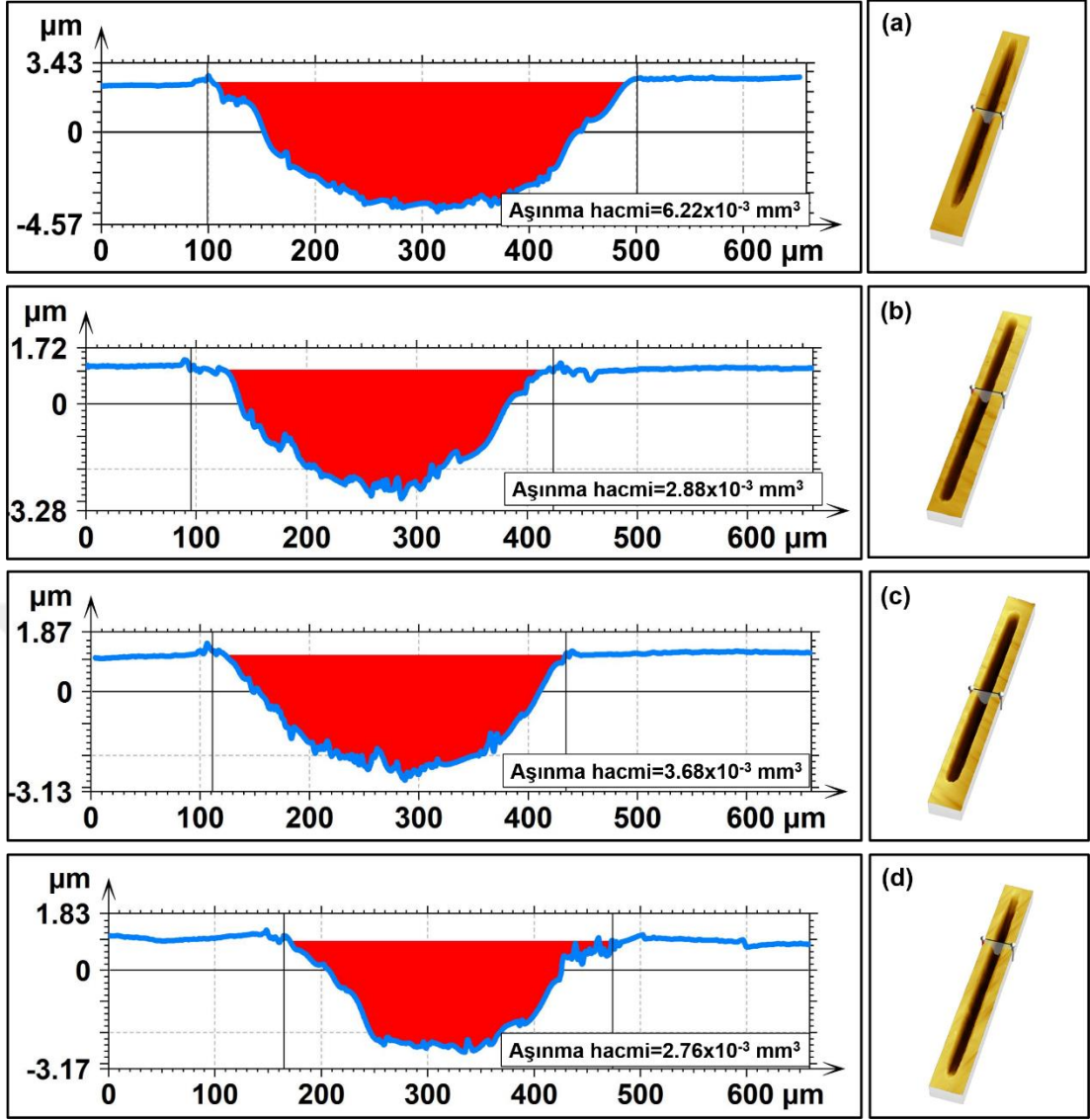
Şekil 5.2: 25N ve 50N'da Aşınma İzlerinin Optik Mikroskop Analizleri: (a) ve (e) Baz Yağı; (b) ve (f) $\text{MoS}_2 + \text{ZnSO}_4$; (c) ve (g) MoS_2 ; (d) ve (h) ZDDP.

	25 N	50 N
Baz yağ	<p>Radius = 239,59 µm</p> <p>100 µm</p>	<p>Radius = 367,01 µm</p> <p>100 µm</p>
MoS ₂ +ZnSO ₄	<p>Radius = 151,27 µm</p> <p>100 µm</p>	<p>Radius = 174,43 µm</p> <p>100 µm</p>
MoS ₂	<p>Radius = 175,56 µm</p> <p>100 µm</p>	<p>Radius = 211,19 µm</p> <p>100 µm</p>
ZDDP	<p>Radius = 164,78 µm</p> <p>100 µm</p>	<p>Radius = 192,91 µm</p> <p>100 µm</p>

Şekil 5.3: Bilye Yüzeylerinin Aşınma Alanı Ölçümleri.



Şekil 5.4: Aşınma İzlerinin ve Aşınma Hacminin Optik Profilometre Analizleri
25N, (a) Baz yağ, (b) MoS₂ + ZnSO₄, (c) MoS₂, (d) ZDDP.

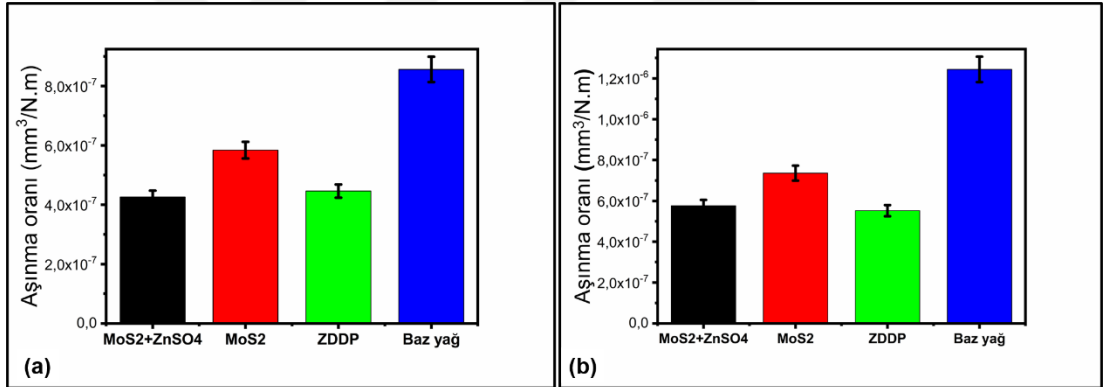


Şekil 5.5: Aşınma İzlerinin ve Aşınma Hacminin Optik Profilometre Analizleri 50N, (a) Baz yağ, (b) MoS₂ + ZnSO₄, (c) MoS₂, (d) ZDDP.

Aşınma izlerinin aşınma hacimleri, optik profilometre ile yüzey taraması yapılarak ve MountainsSpip8 yazılım programı kullanılarak taranmış verilerdeki malzeme hacim kaybını belirlemek için analiz edilmiştir. Denklem 5.1’de verilen Archard’ın aşınma oranı formülü ile aşınma oranları hesaplanmıştır. Denklemden V aşınma hacmini, N uygulanan yükü ve D de kayma mesafesini belirtmektedir.

$$W_R = \frac{V}{N.D} \quad (5.1)$$

Şekil 5.4'te 25 N' daki aşınma izi kesit analizini göstermektedir ve aşınma hacmi, en düşük MoS₂ + ZnSO₄ için 1.17x10⁻³ mm³ olarak ölçülmüş ve en yüksek sonuç ise baz yağ için 2.86x10⁻³ mm³ olarak ölçülmüştür. 50 N yük uygulandığında ise, 25N ile benzer olarak MoS₂' in aşınma hacmi 3.68x10⁻³ mm³ olarak ölçülmüştür. MoS₂ + ZnSO₄'ün aşınma hacmi ise 2.88x10⁻³ mm³ bulunmuştur. Bu aşınma hacmi en düşük aşınma hacmine sahip ZDDP' nin (2.76x10⁻³ mm³) yakını bulunmuştur. 50N' daki aşınma hacimleri Şekil 5.5'de gösterilmiştir. Optik profilometre kesit analizlerine bakıldığında baskın aşınma mekanizmasının abrazyon aşınması olduğu görülmektedir. Şekil 5.6'daki aşınma oranlarına bakıldığında, 25 N yük uygulandığındaki performansı ile MoS₂ + ZnSO₄ yağlama karışımının en iyi aşınma önleme kabiliyetine sahip olduğu görülmektedir. ZDDP ise 50 N'da en iyi aşınma önleme verimi göstermiştir. 25 N'da MoS₂ + ZnSO₄ numunenin aşınmasını baz yağla oranla yaklaşık 2.5 kat azaltmıştır. Buna ek olarak, 50 N'da karışımın aşınma oranı ZDDP ile karşılaştırıldığında ZDDP'ye yakın olarak bulunmuştur.

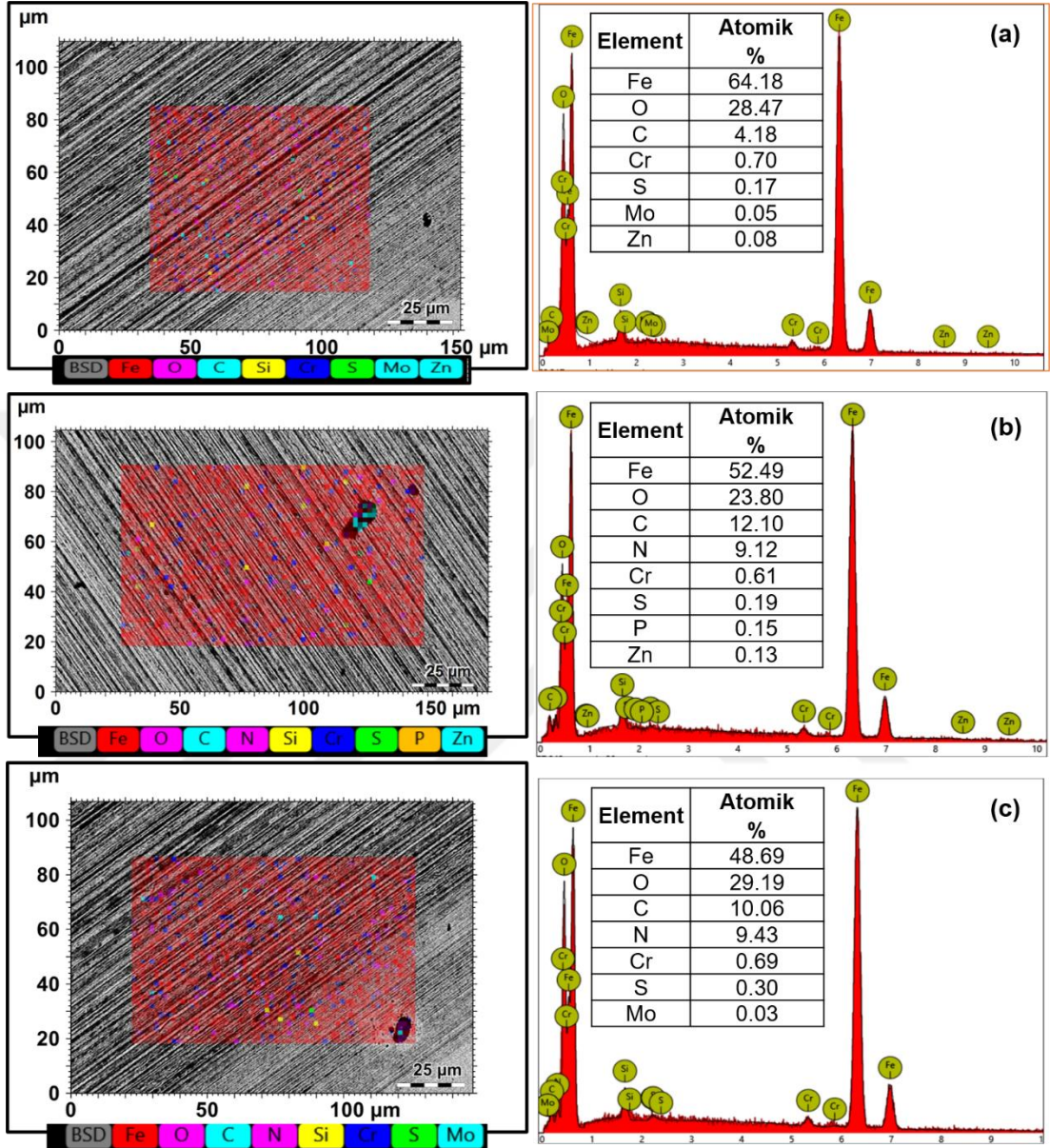


Şekil 5.6: 25N ve 50N' da Yağlama Yağı Karışımlarının Aşınma Oranları.

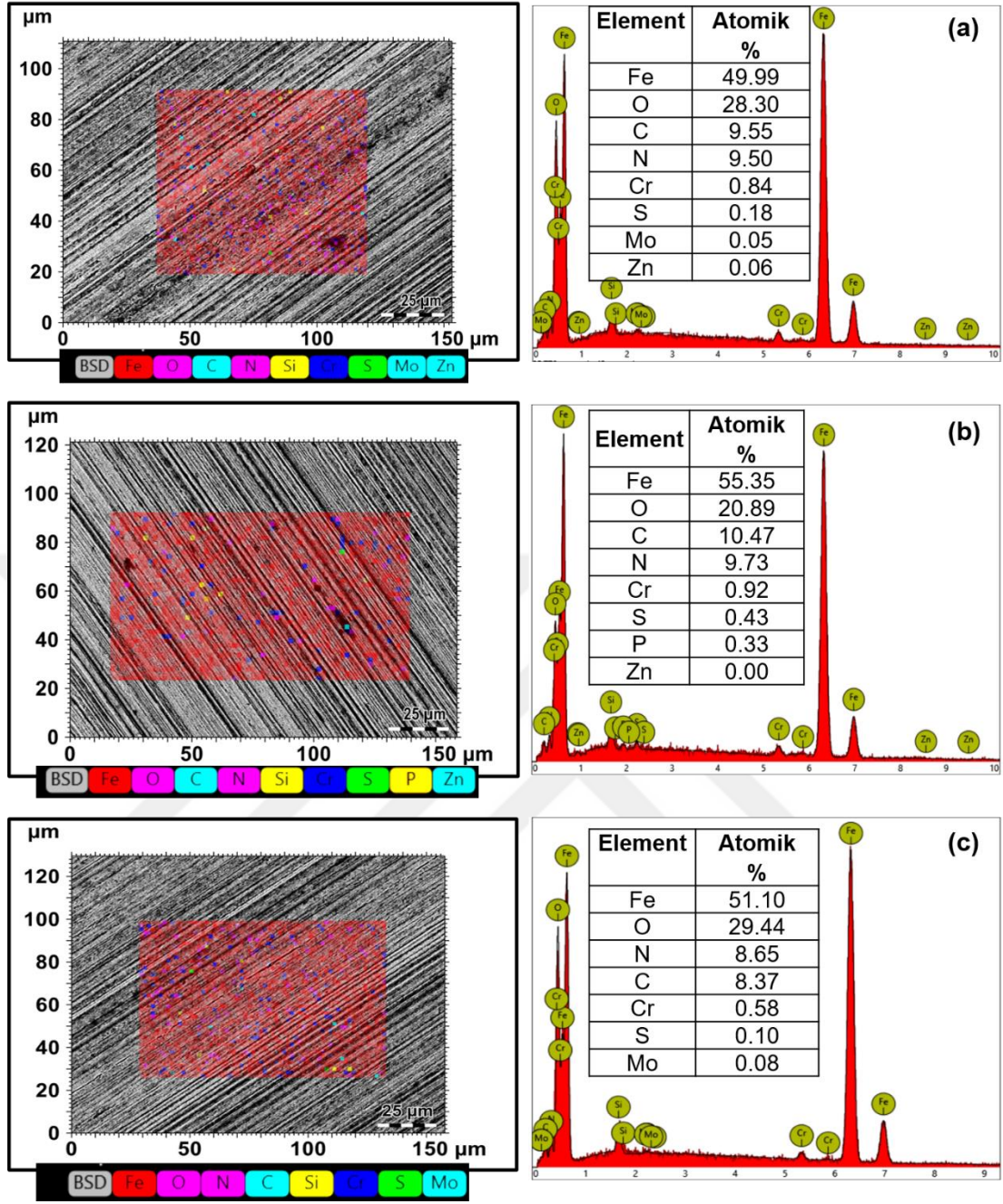
5.3 Yüzeylerin Tribokimyasal Analiz Sonuçları

Hazırlanan yağ karışımlarının ve aşınma önleyici ZDDP katkı maddesinin ısı ve yüksek temas basınçları ile yüzeylerde meydana getirdiği tribofilm oluşumlarını incelemek için SEM / EDX elemental haritalama tekniği kullanılmıştır. Şekil 5.7 ve Şekil 5.8' da sırasıyla 25N ve 50N yük için SEM/EDX haritalandırmaları görülmektedir. MoS₂ + ZnSO₄'ün yük ve ısı altında bozunması nedeniyle tribofilm içerisinde Mo, S, Zn tespit edilmiştir. Mo ve S ise her iki yükte MoS₂ kaynaklı tribofilm için gözlenmiştir. ZDDP kaynaklı tribofilmin bileşenleri olan Zn, P ve S;

ZDDP' nin yük ve ısı altında bozunması ve yüzey ile reaksiyona girmesi nedeniyle yüzeylerde gözlenmiştir. EDX sonuçlarında görülen oksijen, tribofilm içerisindeki bağlayıcı ve yüzeydeki metal-oksit bileşiklerinin varlığını göstermektedir.



Şekil 5.7: 25 N' da Aşınma İz Çölemlerinin SEM ve EDX Analizleri; (a) MoS₂+ZnSo₄ (b) ZDDP, (c) MoS₂.



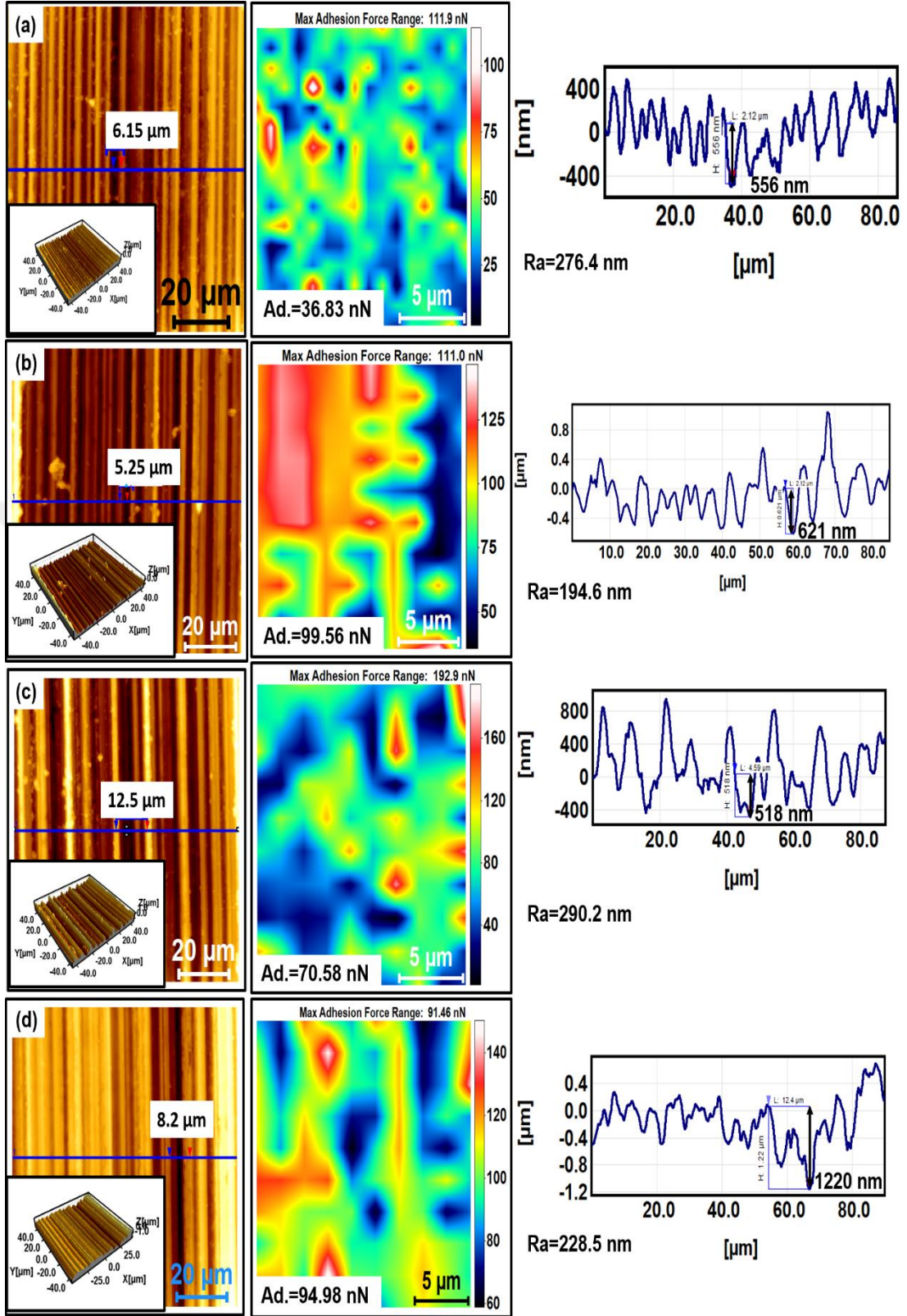
Şekil 5.8: 50 N' da Aşınma İz İçlerinin SEM ve EDX Analizleri; (a) MoS₂+ZnSO₄ (b) ZDDP, (c) MoS₂.

Yüzeylerin tribometre sonrası pürüzlülük değişimleri ile tribofilmlerin yüzey enerjisinin incelenmesi ve tribofilmlerin değerlendirilmesi için ayrıntılı topografik AKM verileri kullanılmıştır. Tribofilmlerin maksimum yapışma kuvveti, tekrarlanan beş ölçümle 16x16 adet kuvvet-mesafe eğrilerinin haritalaması ile ortaya çıkarılmıştır. PPP-LFMR nanosensör genişliği 45 µm, uzunluğu 225 µm, kalınlığı 1.5 µm, yay sabiti 0.54 N / m olan silisyum nitrür Cantilever, kuvvet-mesafe eğrisi

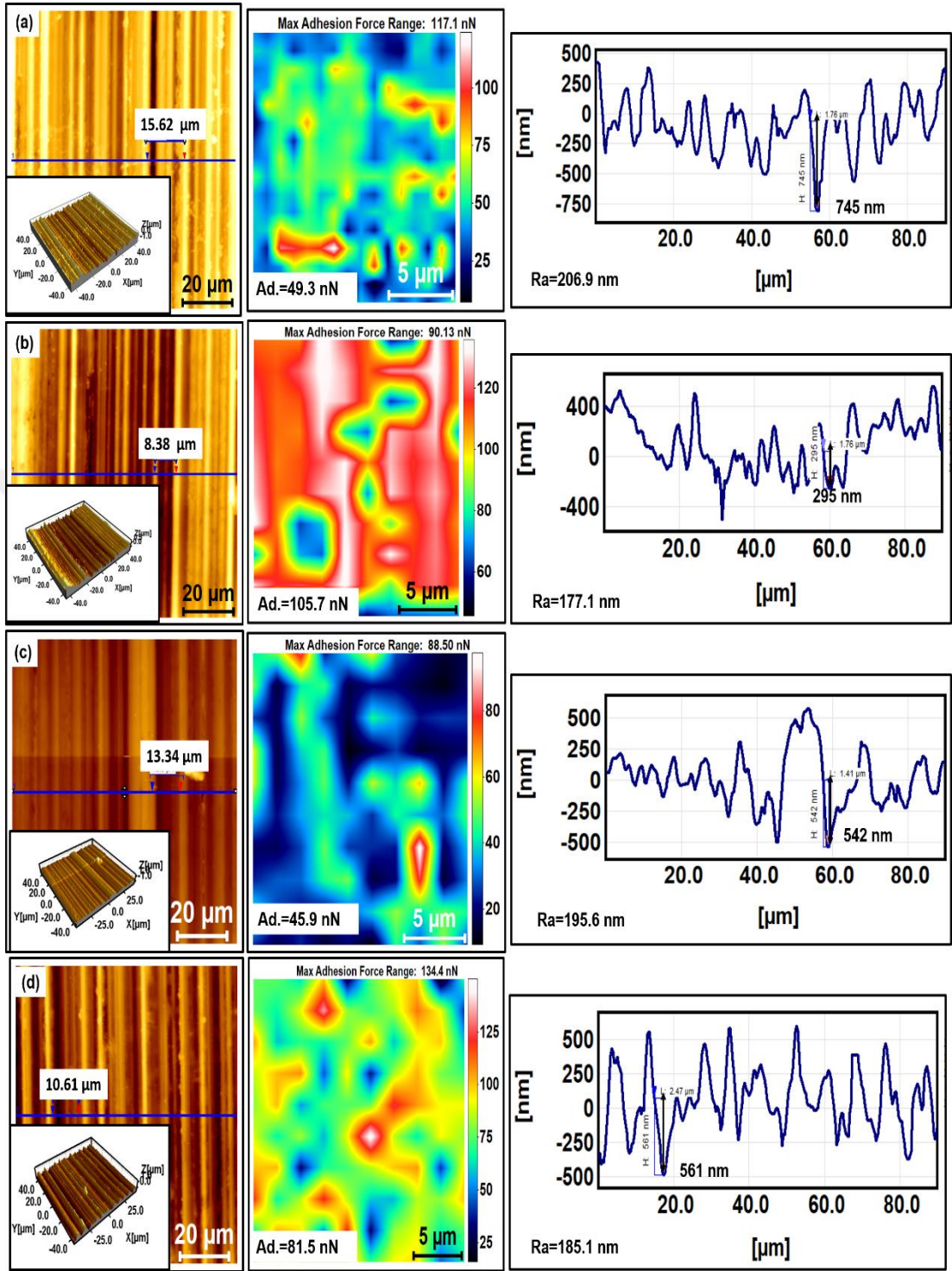
kaydı için kullanılmıştır. 25 N yükte en geniş (12.5 µm) abrazif aşınma çizgileri ile ortalama yüzey pürüzlülüğü (Ra=290 nm) değişikliği MoS₂ için tespit edilmiştir (Şekil 5.9 (c)). Buna ek olarak, 25 N'da MoS₂+ZnSO₄'ün abrazif aşınma çizgi genişlikleri ve Ra değişiminin azaldığı görülmüştür (Şekil 5.9 (b)). En düşük ortalama yüzey pürüzlülüğü değişimi (Ra=194.6 nm) MoS₂ + ZnSO₄ için gözlenirken, en yüksek değişiklik MoS₂ için tespit edilmiştir. Tribofilmin en yüksek ortalama yapışma kuvveti (F_{adh}) MoS₂ + ZnSO₄ için 99.56 nN olarak kaydedilmiştir. Buna karşın en düşük yapışma kuvveti ise 36.83 nN ile baz yağ için gözlemlenmiştir (Şekil 5.9 (a) ve (b)). Baz yağın ile MoS₂'nin benzer düşük abrazif aşınma çizgi derinliklerinin aksine, MoS₂ + en derin aşınma çizgisi ZDDP için 1.22 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 5.9 (d)). Benzer bulgular 50N'da abrazif aşınma iz genişlikleri, yapışma kuvveti ve R_a değişiklikleri açısından elde edilmiştir. En dar abrazif aşınma izi (8.38 µm) ve en düşük derinlik(295 nm) ile en düşük Ra=177.1 nm değerine sahip numunenin MoS₂ + ZnSO₄ ile çalışmış numunede olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.10). Yaklaşık olarak benzer ortalama yapışma kuvvetlerine sahip MoS₂ + ZnSO₄ ve ZDDP için, yapışma kuvveti haritalandırması yapılmış ve en düşük ortalama yapışma kuvveti ise baz yağın oluşturduğu filmde olduğu görülmüştür (Şekil 5.10).

Denklem (5.2); yüzey enerjisi ($E_{yüzey}$) yapışma enerjisi birim alanı başına yapışması iken $F_{adhezyon}$ AKM ucu ile tribofilm yüzeyi arasındaki maksimum yapışma kuvvetidir ve R_{tip} , ucun yarıçapını ifade etmektedir.

$$E_{yüzey} = \frac{2F_{adhezyon}}{3\pi R_{tip}} \quad (5.2)$$



Şekil 5.9: 25N’ da Aşınma İzlerinin AFM Topolojik Görüntüleri: (a) Baz Yağı, (b) MoS₂+ZnSO₄, (c) MoS₂, (d) ZDDP.



Şekil 5.10: 50N' da Aşınma İzlerinin AKM Topolojik Görüntüleri: (a) Baz Yağı, (b) MoS₂+ZnSO₄, (c) MoS₂,(d) ZDDP.

5.4 Aşınma İz İçi XPS Sonuçları

Yağlama yağının yüzey ile girdiği etkileşim sonucunda oluşan tribokimyasal bileşiklerin incelenmesi amacıyla iz içlerinden XPS analizi yapılmıştır ve sonuçlar Tablo 6.1’de verilmiştir.

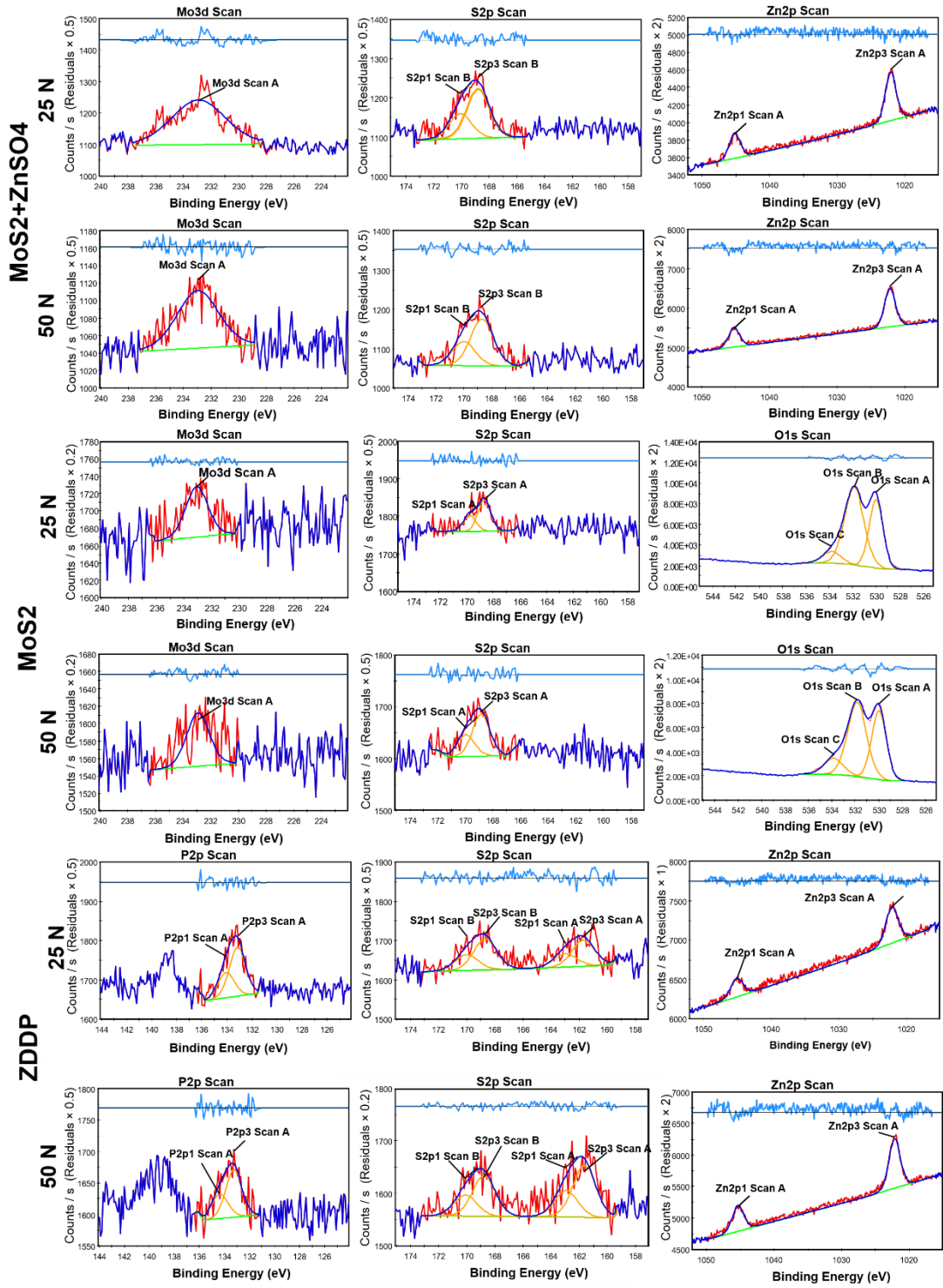
Şekil 5.11, numunelerin XPS spektrumlarını ve Tablo 5.1, 5.2 ve 5.3, MoS₂ + ZnSO₄, MoS₂ ve ZDDP’nin oluşturduğu tribofilmlerin tespit edilen pikleri, bağlanma enerjileri ve kimyasal bileşik oluşumlarını içeren XPS analiz sonuçlarını göstermektedir. MoS₂ + ZnSO₄’nun 25 ve 50N’da test edilen numuneleri için 232.4 ±0.1 eV’ luk bağlanma enerjisindeki Mo3d pikleri tribofilm içerisinde %0.57 ve %0.19 atomik oranlarında MoS₂ bulunduğunu gösterirken MoS₂ kaynaklı tribofilm için tespit edilememiştir (Barros, 2003; Dowson,2003).Mo3d pikine ait 233.1 ve 232.9eV’ deki bağlanma enerjileri MoS₂’nin oluşturduğu tribofilimde molibdenin oksidasyonunu göstermektedir (Lopez, 2018). Ayrıca,168.8± 0.1 eV’lik bağlanma enerjisinde bulunan S2p piki hem 25N hem de 50 N’ da Fe ve Zn ile reaksiyona giren sülfatların varlığını göstermektedir (Brown, 1998; Manuja, 2018). 1022.1 eV’deki Zn2p piki, tribofilmlerin yük taşıma kapasitesini arttıran ZnS’e karşılık gelmektedir. Bu durum Tablo 5.1 incelendiğinde de görülebilir (Zhao, 2016; BinSabt, 2016). 710.3±0.1, 706.6±0.1 eV bağlanma enerjilerindeki Fe2p_{3/2} pikleri sırasıyla Fe₃O₄ ve elementel Fe’ye atfedilebilir (Al Mahmud, 2014). 529.9, 531.7 ve 533.7 eV bağlanma enerjilerindeki O1s’lerin pikleri, tribofilm deki bağlayıcı oksijen olmayan yüzeydeki oksitleri (NBO) gösterirken, 532.3’teki O1’in piki, tribofilm deki ZnO ile ilişkilendirilmektedir (Özkan, 2018). Tablo 5.2, ZDDP kaynaklı tribofilmin XPS analizini göstermektedir.

Tablo 5.1: MoS₂+ ZnSO₄+ Baz Yağı Karışım Örneklerinin XPS Analiz Sonuçları.

MoS ₂ + ZnSO ₄ + Baz Yağ						
25 N				50 N		
Pik	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik
Mo3d	232.4	MoS ₂	0.57	232.5	MoS ₂	0.19
Zn2p	1022.1	ZnS	0.98	1022.1	ZnS	1.59
S2p	168.8	SO ₄	1.82	168.8	SO ₄	1.56
O1s	529.9	Fe-O	28.97	529.9	Fe-O	30.74
O1s	531.7	FeO ₂	43.04	531.7	FeO ₂	39.81
O1s	532.3	ZnO	62087	533.7	NBO	5.05
Fe2p3/2	711.3	Fe ₂ O ₃	16.73	711.3	Fe ₂ O ₃	20.31
Fe2p	706.7	Fe	0.16	706.8	Fe	0.16

Tablo 5.2: ZDDP+ Baz Yağı Karışım Örneklerinin XPS Analiz Sonuçları.

ZDDP + Baz Yağ						
25 N				50 N		
Pik	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik
P2p	133.1	PO ₄	0.83	133.2	PO ₄	1.4
Zn2p	1022.1	ZnS	1.05	1022.2	ZnS	0.67
S2p	161.7	FeS	0.69	161.6	FeS	1.02
S2p3/2	168.7	SO ₄	0.81	168.8	SO ₄	0.81
O1s	529.9	Fe-O	37.04	529.9	Fe-O	33.47
O1s	531.3	BO	29.79	531.7	FeO ₂	34.86
O1s	533.8	NBO	6.93	533.4	P ₂ O ₆	4.76
Fe2p3/2	710.3	Fe ₂ O ₃	19.62	710.3	Fe ₂ O ₃	20.44
Fe2p	706.7	Fe	0.18	706.8	Fe	0.31



Şekil 5.11: 25N ve 50N İçin Aşınma İz İçi XPS Pikleri: (a): MoS₂+ZnSO₄ (b) MoS₂, (c) ZDDP.

133.2±0.1 eV bağlanma enerjisindeki P2p piki, %1.4 atomik ve %0.83 atomik' de 25N ve 50 N için aşınma önleyici polifosfat tabakasına (PO₄) karşılık gelmektedir (Feng,2016). MoS₂ + ZnSO₄'e benzer şekilde, 1022.2±0.1 eV bağlanma enerjisindeki Zn2p piki ZDDP için tribofilmde daha yüksek konsantrasyondaki ZnS'yi göstermektedir.161.7±0.1 eV bağlanma enerjisindeki S2p piki, FeS bileşiklerini gösterirken 168.8 eV' deki pik sülfatlara karşılık gelmektedir (Heuberger, 2007). 531.2 eV bağlanma enerjisindeki O1s piki tribofilm elementleri arasındaki bağlayıcı oksijeni (BO) göstermektedir. Bu oksijen, tribofilmdeki P – O – P camsı tabakanın bir göstergesi olarak kabul edilmektedir (Felhosi, 1999).Buna ek olarak 531.7 eV bağlanma enerjisindeki O1 piki tribofilmde NBO olan ve Fe – O bağlarını göstermektedir (Morina, 2006). 533.4±1 eV bağlanma enerjisindeki O1s piki ZDDP + baz yağında metafosfatlar (P₂O₆) gibi fosfat grupları oluşturmak için birbirine bağlanan ve malzemeye aşınma önleyici tribofilm özelliği kazandıran BO'nun varlığını göstermektedir (Soltanahmadi, 2019). 710.4 eV'daki Fe2p3/2 piki ile kombine O1s piki 529.9 eV'da çelik numunlerin yüzey oksidasyonunu göstermektedir (Leostean, 2011; Greco, 2011).O1s piki 531.3 eV bağlanma enerjisinde tribofilmdeki bağ oksijenine (BO) karşılık gelirken (Nehme, 2010), 533.8±0,1 eV'daki O1s pikitribo filmdeki köprü bağı yapmayan yüzeydeki oksijene (NBO) karşılık gelmektedir (Fuji, 1999). 533.4 eV'da tespit edilen O1s piki tribofilmdeki aşınma önleyici tabakayı oluşturan metafosfatların (P₂O₆) P-O bağlarına atfedilebilir (Zhang, 2016). Ayrıca, ZDDP + baz yağına ait 133.1 eV'daki P2p piki, tribofilm içindeki çinko polifosfatların P–O bağlarını göstermektedir (Bouchet, 2005).

Tablo 5.3: MoS₂+ Baz Yağı Karışım Örneklerinin XPS Analiz Sonuçları.

MoS ₂ + Baz Yağ						
Pik	25 N			50 N		
	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik
Mo3d	233.1	MoO ₃	0.08	232.9	MoO ₃	0.09
S2p	168.6	SO ₄	0.81	168.8	SO ₄	0.82
O1s	529.9	Fe-O	28.8	529.9	Fe-O	30.72
O1s	531.8	BO	46.37	531.8	BO	43.65
O1s	533.7	NBO	6.71	533.6	NBO	9.87
Fe2p3/2	710.4	Fe ₂ O ₃	16.56	710.3	Fe ₂ O ₃	13.97
Fe2p	706.6	Fe	0.14	706.7	Fe	0.08

Çevre bilincinin artması ve yenilenen çevre düzenlemeleri ile ZDDP içermeyen ve çevre dostu bir yağlama yağı kullanmak, yağlama yağı üreticileri için gerekli olmuştur. Bu nedenle, bu konu halen triboloji için önemli bir araştırma alanıdır. Bu tez çalışmasında daha önce literatürde bildirilmeyen, iyi bir sürtünme düzenleyici olarak bilinen MoS₂' in aşınma önleyici özelliği ZnSO₄ ile geliştirilerek güçlendirilmiştir. Sürtünme katsayılarının sonuçları incelendiğinde; MoS₂ + ZnSO₄, baz yağın sürtünme katsayısı değerini 2 GPa temas basıncında 0.25 değerinden 0.1'e ve 2.5 GPa temas basıncında ise 0.28 değerinden 0.17' a indirmiştir. Bu sonuçlar ZDDP' nin sürtünme katsayısı değerleri ile benzerlik göstermektedir. Öte yandan, ZDDP'nin sürtünme katsayısı değeri 2.5 GPa temas basıncında MoS₂ + ZnSO₄ ile kıyaslandığında artış ile 0.21'e yükselmiştir. Ayrıca yük 50N' a çıkarıldığında baz yağ ve ZDDP'nin sürtünme katsayısı değerleri artarken, sadece MoS₂ + ZnSO₄ sabit sürtünme katsayısı rejimini korumuştur. Aşınma önleyici performansa bakıldığında, temas basıncında 2 GPa değerinden 2.5 GPa' a artış, MoS₂ ve MoS₂ + ZnSO₄ aşınma oranlarında %2.5 ve %18 artışla sonuçlanmıştır. MoS₂ ve ZDDP için aşınma oranı artışı %4.8 ve %8 olarak belirlenmiştir. En yüksek aşınma oranı artışının MoS₂+ZnSO₄ için gözlemlenmiş olmasına rağmen bu oran, ZDDP'ye yakın olduğundan, aşınma direnci olarak en iyi katkı maddesi olduğu görülmüştür. 25 N'da MoS₂ + ZnSO₄ tribofilmi MoS₂ ve ZnS tabakaları içeren en iyi aşınma önleyici tribofilm olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, 50 N'da ZDDP ile karşılaştırıldığında aşınma önleyici performansı bir miktar azalmıştır. Bu performans kaybı, MoS₂' in

tribofilm içerisindeki yoğunluğunun azalmasıyla açıklanabilir. 25N' da atomik olarak %0.59 ölçülen yoğunluk; 50N' da %0.19 olarak ölçülmüştür. Bunun sonucu olarak MoS₂/ZnS oranının tribofilmin aşınma direncinin bir göstergesi olabileceği görülmüştür. 25N'da MoS₂/ZnS₄ oranı 0.58 ile en iyi aşınma önleme performansını gösterirken, bu oran 50N'da 0.12'ye düştüğünden aşınma önleyici performans da azalmıştır. Bu sonuçlar ışığında görülmüştür ki; MoS₂/ZnS'li steokiyometrik oranının varlığı ZDDP'ye göre daha iyi bir aşınma önleme davranışı sergilemiştir. Sitekiyometrik oranın etkilerine rağmen MoS₂/ZnS varlığının tribofilmdeki aşınmaya etkisi henüz literatürde rapor edilmemiştir, ancak Zhang ve ark. yapmış olduğu çalışmada, tribofilmdeki sülfür oranının MoS₂ ile ZnS hakimiyetinde olduğunu raporlamışlardır (Zhang, 2016). Bu sonuçlara ek olarak, MoS₂/ZnS' ün stokiometrik oranındaki düşüş sadece aşınma oranını artırmakla kalmamış, aynı zamanda tribofilmin yüzey enerjisini de azaltmıştır. Bu durum Nicholls ve ark. tarafından raporlandığı gibi yüksek negatif serbest yüzey enerjisi nedeniyle ZnS'in tribofilmin yüzey enerjisini azaltması şeklinde termodinamik olarak açıklanabilir (Liu, 2014). ZDDP + baz yağ kaynaklı tribofilmlerin 25N ve 50N'daki aşınma oranları karşılaştırıldığında, XPS sonuçlarından 25N ve 50N'daki PO₄/ZnS oranları ile tutarlı olduğu görülmüş ve bileşik oranları 0.79 ve 2.09 olarak hesaplanmıştır. Tribofilmdeki artan ZnS miktarı, aşınma oranını, çinko polifosfat tabakasını ve yüzey enerjisini azaltarak arttırmıştır. Bu durum, çinko polifosfatları oluşturmak için düşük çinko kullanımının yüksek yüzey enerjisi ile çinkonun daha kullanılabilir hale gelmesi ve çinkonun, çinko sülfür oluşturmak için daha yüksek yüzey enerjili hale gelmesine bağlanmaktadır. MoS₂ katmanları olmadan molibden oksitlerin (MoO₃) tespiti MoS₂ tribofilminin aşınmaya karşı zayıflığının nedeni olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, ZDDP ve MoS₂ + ZnSO₄'e karşı en yüksek aşınma oranına sahip iken MoS₂ zayıf bir aşınma önleme performansına göstermiştir. Ek olarak, Tomala ve ark. MoS₂ nanopartiküllerinin kimyasal olarak temas halinde buldukları için oksitlenebilir olduklarını ve daha az kararlı özellikte bir tribofilm oluşumunu ve dolayısıyla ve aşınmayı artırdığını raporlamışlardır. Bu çalışmada ZnSO₄, MoS₂ parçacıklarını kimyasal olarak daha kararlı hale getirmiş ve MoS₂'nin oksidasyon seviyesini düşürerek tribofilmde MoS₂ ve ZnS aşınma önleyici katmanların oluşmasını sağlamıştır. Bu katmanlar XPS analizi ile Tablo 5.1' de görülebilmektedir.

6. SONUÇ

Bu tez ile $\text{MoS}_2+\text{ZnSO}_4$ karışımının, MoS_2 ' nin ve ZDDP' nin tribometre testleri kullanılarak aşınma ve sürtünme davranışı ve bu karışımın ZDDP' ye karşı alternatif bir aşınma önleyici katkı maddesi olup olamayacağı araştırılmıştır.

Tribometre testleri, yüzey ve tribokimyasal analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde, aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

MoS_2 parçacıklarına ağırlıkça %1 ZnSO_4 ilave edilmesi, tribofilmde MoS_2 ve ZnS bileşiklerinden oluşan güçlendirilmiş aşınma önleyici katmanlar oluşturarak sinerjik bir etki sağlamaktadır. Bu tribobileşikler kimyasal dayanımı arttırarak ve ZDDP'nin gösterdiği benzer aşınma oranlarının görülmesini sağlamıştır. Bu nedenle, MoS_2 'nin tribolojik performansı ZnSO_4 ilavesi ile arttırılabildiği görülmektedir.

$\text{MoS}_2 / \text{ZnS}$ oranı aşınma azaltımı oluşumu için önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Bu çalışma ile $\text{MoS}_2 / \text{ZnS}$ oranının, ZDDP türevi tribofilmde çinko polifosfat oluşumu üzerine olan etkisinin PO_4 / ZnS oranı ile benzer bir aşınma azaltan etkisi olduğunu göstermektedir.

Sürtünme katsayısı sonuçları $\text{MoS}_2+ \text{ZnSO}_4$ yağ karışımının yüksek oranda sürtünme azaltıcı etkisini ve tribolojik sistemlerde sürtünme kayıplarının azaltılmasında önemli bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

Sürtünme katsayısı ve aşınma oranları sonuçları $\text{MoS}_2+ \text{ZnSO}_4$ yağ karışımının ZDDP'ye alternatif iyi bir aşınma önleyici katkı maddesi adayı olabileceğini göstermektedir.

KAYNAKÇA

- Affatato, S., & Grillini, L. (2013). Topography in bio-tribocorrosion. *Bio-Tribocorrosion in Biomaterials and Medical Implants*, Woodhead Publishing Limited.
- Aihua, L., Jianxin, D., Haibing, C., Yangyang, C., & Jun, Z., "Friction and wear properties of TiN, TiAlN, AlTiN and CrAlN PVD nitride coatings". *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Metals*, 31, (2012), 82-88
- Akalın Ö. (2000) "Tribological Performance of Plasma Spray Coated Cylinder Bores in IC Engines". *Journal of Turkish Chamber of Mechanical Engineering*, 486:30-33.
- Akkurt, M. (1986). *Makina Elemanları ve Konstrüksiyonu Kürsüsü*, Cilt 2, Birsen Yayınevi, 418.
- Al Mahmud KAH, Varman M., & Kalam M.A. "Tribological characteristics of amorphous hydrogenated (a-C:H) and tetrahedral (ta-C) diamond-like carbon coating at different test temperatures in the presence of commercial lubricating oil". *Surf Case Coating Technology*, 2014; 245: 133-137.
- ASTM International (2016). "Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding". *Wear*, G133-05, pp 1-9.
- Babalık, F.C., *Makine Elemanları ve Konstrüksiyon Örnekleri*. Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 409-424 (2006).
- Bannister, K.E., (1996) *Lubrication for Industry*. Industrial Press, New York.
- Bhushan, B. (2013). *Introduction to Tribology*. John Wiley & Sons.
- BinSabt M., Nazeer A.A., & Madkoura M., "Hydrothermally modified PVA/ZnS-NCQD nanocoating for stainless steel corrosion protection in saline water". *RSC Adv*, 2016; 6: 6888.
- Bouchet MIB, Martin J.M., & Mogne T. "Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives". *Tribol Int*, 2005; 38: 257-264.

- Brown N.M.D., Cui N., & McKinley A., (1998) “An XPS study of the surface modification of natural MoS₂ following treatment in an RF-oxygen plasma”. *Appl Surf Sci*, 134: 11–21.
- Buckley, D.H., (1981)“Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication”. *Elsevier*, Netherlands, 114-116.
- Cizaire L., Vacher B., & Le Mogne T., (2002) “Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles”. *SurfCoatTechnol*, 160:282–287.
- Chanchikov, R.A. Guzhvenko, I.N. & Svekol’nikov S.A. (2017) “Development and use of antiwear additions to lubricating oil in order to increase wear resistance of internal combustion engine moving contacts”. *Chemical and Petroleum Engineering*, Vol. 53, Nos. 7–8.
- Cheng, H.S. (2017). “Lubrication Regime”. *Friction, Lubrication, and Wear Technology* (Vol. 18).
- Czichos, H., Tribology. (1978) “A Systems approach to the science and technology of friction, lubrication and wear”. *Tribologyseries*.
- Çetin, M. & Gül, F. (2007). “Kuru kayma şartlarında matris yapısının küresel grafitli dökme demirin sürtünme katsayısına ve pim sıcaklığına etkisi”. *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 22 (3), 273-280.
- DeBarros Bouchet, M. I., Martin, J. M., Le Mogne, Th., Bilas, P., Vacher, B., Yamada, Y., (2005), “Mechanisms of MoS₂ Formation by MoDTC in Presence of ZnDTP: Effect of Oxidative Degradation”, *Wear* 258 (2005) 1643–1650, Elsevier.
- DeBarros, M.I., Bouchet J., & Raoult I., “Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses”. *Wear* 2003; 254: 863–870.
- Dowson, D. (1995). “Elasto hydrodynamic and micro-elasto hydrodynamic lubrication”. *Wear* 190, 125–138.
- Dowson D.(1998). *History of Tribology*, 2nd ed. New York: Wiley
- Dowson D, Priest M., & Dalmaz G., (2003) “Tribological research and design for engineering systems”. *Tribology Series*. Amsterdam.
- Ettefaghi E., Ahmadi H., Rashidi A., et al. (2013)“Preparation and thermal properties of oil-based nanofluid from multi-walled carbonnanotubes and engine oil as nano-lubricant”. *Int Commun Heat Mass Transfer*, 46: 142–147.

- Felhosi, I., KeresztesZs, Karman F.H., et al. (1999) “Effects of bivalentcations on corrosion in hibition of steel by 1- hydroxyethane-1, 1-diphosphonic acid”. *J ElectrochemSoc*, 146: 961–969.
- Feng, Q.J., Shen D.Z., Zhang JY, et al. (2016) “Influence of Fe content on the structural and optical properties of ZnFeSthinfilms”. *Mater ChemPhys*, 2016; 96: 158–162.
- Fuji, T., de Groot FMF and Sawatzky G.A., (1999) “Insitu XPS analysis of various ironoxide films grown by NO₂- assisted molecular-beam epitaxy”. *Phys Rev B*, 59: 3195–3202.
- Gönenli, M.Y. (2014). *Madeni Yağlar Hakkında Bilgi Notları*. TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara.
- Greco, A., Mistry, K., Sista, V., et al. (2011) “Friction and wear behavior of bor onbased surface treatment and nanoparticle lubricant additives for wind türbine gearbox applications”. *Wear*, 271: 1754–1760.
- Gschwender, L.J., Kramer D.C., Lok B.K, Sharma S.K., Snyder C.E, & Sztenderowicz M.L. (2000). “Liquid Lubricant and Lubrication” *ModernTribolyHandbook*.
- Heuberger, R., Rossi, A., & Spencer, N. D. (2007). “XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition” *TribologyLetters*, 25(3), 185–196.
- Holmberg, K., Andersson, P., & Erdemir, A. (2012). “Global energy consumption dueto friction in passenger cars”. *Tribology International*, 47, 221–234.
- Holmberg, K., & Erdemir, A. (2017). “Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions”. *Friction*, 5(3), 263–284.
- Holmberg, K., Matthews, A. (1994). “Coating Tribology Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering”, *Elsevier*, Helsinki, 33-124.
- Hsu, S.M., & Gates, R.S. (2005). “Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism”. *Tribology International*, 38, 305–312.
- Jeng, Y. (1992). “Friction and Lubrication Analysis of a Piston Ring Pack”. *SAE Paper*, 920492.
- Kaleli, H. & Bektaş, D. (2011). “Effect of additive level on the surface of diesel engine cylinderliner”, *Journal of the Balkan Tribological Association*, Vol.17, 1, 139-150.

- Kaleli, H., & Berthier, Y. (2005). "Tribochemical-chemical effects and visualisation of additive layer formation in engine crank case oil between sliding pairs", *Proceedings of World Tribology Congress III*.
- Katafuchi, T. & Shimizu, N. (2007). "Evaluation of the antiwear and friction reduction characteristics of mercapto carboxylic acid derivatives as novel phosphorus-free additives". *Tribology International*, 40, 1017-1024.
- Kato, K., & Adachi, K. (2000). *Wear mechanisms*. Modern Tribology Handbook: Volume One: Principles of Tribology, 273–300.
- Kumar, S., & Panneerselvam, K. (2016). "Optimization of Friction and Wear of Nylon 6 and Glass Fiber Reinforced (GFR) Nylon 6 Composites against 30wt. % GFR Nylon 6 Disc". *Akademia Baru*, 19(1), 14–32.
- Leostean, C., Pana O., Turcu R., et al. (2011). "Comparative study of core-shell iron/iron oxide gold covered magnetic nanoparticle obtained in different conditions". *J Nanopart Res*, 13: 6181–6192.
- Liu, E., & Kouame S.D. (2014). "An XPS study on the composition of zinc dialkyl dithiophosphate tribofilms and their effect on camshaft lobe wear." *Tribol Trans*, 57: 18–27.
- Lopez DE, Niu Y., Park S.J., et al. (2018). "Hydrogen evolution enhancement of ultra-low loading, size-selected molybdenum sulfide nanoclusters by sulfur enrichment." *Appl Catal B*, 235: 84–91.
- Ludema, K. (1998). *Friction, Wear and Lubrication: A Textbook in Tribology*. Industrial Lubrication and Tribology (Vol. 50).
- Ludema, K.C. (1996). "Friction Wear Lubrication A Textbook In Tribology", *Crc Press*, Florida, 10-185.
- Mang, T., & Dresel, W. (2006). *Lubricants and Lubrication*. Wiley-VCH; John Wiley, Weinheim; Chichester.
- Menezes, P.L., Reeves C.J., & Lovell, M.R. (2013). *Fundamentals of Lubrication*. Tribology for Scientists and Engineers. Springer, New York.
- Menezes, P.L., et al. (2013.), *Tribology for Scientists and Engineers: From Basics to Advanced Concepts*, *Springer Science & Business Media* New York.
- Mısıroğlu, İ.B. (2001). *Katalitik Konvertörün Deaktivasyon Mekanizmalarının Mikroyapısal ve Kimyasal İncelemesi*. (Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).

- MEGEP, Motorlu Araçlar Teknolojisi Emisyon Azaltıcı Sistemler, http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Emisyon%20Azalt%C4%B1c%C4%B1%20Sistemler.pdf, [Erişim Tarihi: 23.12.2020].
- Miyoshi, K. (2001). *Solid lubrication Fundamentals and applications*. Marcel Dekker, New York.
- Morina, A., Neville, A., Priest, M., et al. (2006). “ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance – tribofilm characteristics and its evolution”. *TribolLett*, 24: 3.
- Nehme, G., Mourhatch, R., & Aswath, P. B. (2010). “Effect of contact load and lubricant volume on the properties of tribofilms for medunder boundary lubrication in a fully formulated oil underextreme load conditions”. *Wear*, 268(9–10), 1129–1147.
- Nicholls, M.A., Do, T., Norton P.R., Kasrai, M. & Bancroft, M.G., (2005). “Review of the lubrication of metallic surfaces by zincdialkyl-dithiophosphates”. *Tribology International*, 38, 15-39.
- Nosonovsky, M., Kailas, S. V., & Editors, M. R. L. (2013). “Tribology for Scientists and Engineers.” *Tribology for Scientists and Engineers*.
- Nosonovsky, M. (2007). “Oil as a lubricant in the ancient Middle East”. *Tribology Online*, 2, 44–49.
- Özel, S. (2004). *Cu-Sn-Zn-Al Bronz Alaşımılı Yüzeyine Ferromangan Kaplamasının Aşınma Direncine Etkisinin Deneysel Olarak Araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü).
- Özkan, D. & Sulukan, E. (2018). “The anti-wear efficiency of boronsuccinimide on engine cylinderliner and piston ring surfaces”. *J Brazil Soc Mech SciEng*, 40: 32.
- Özkan D. & Yaşa Y. (2020). “Enhanced MoS₂ antiwear performance by the presence of ZnSO₄ against ZDDP”. *J Mechanical Engineering Science*, 1-17.
- Pawlak, Z. (2003). “Tribiochemistry of Lubricating Oils”. *Journal of Chemical Information and Modeling*, (53).
- Pereira, G., Lachenwitzer, A., Nicholls, M.A., Kasrai, M., Norton, P.R. & Stasio, G.D. (2005). “Chemical characterization and nanomechanical properties of antiwear films fabricated from ZDDP on a near hypereutectic Al-Si alloy”. *Tribology Letters*, Vol.18, 4, 411-426.

- Pettersson, U., Jacobson, S. (2004). "Friction and wear properties of microtextured DLC coated surfaces in boundary lubricated sliding". *Tribol. Lett*, 17(3), 553–559 (2004).
- Podgornik, B., Jacobson, S., & Hogmark, S. (2003). "Coating of boundary lubricated components—advantages of coating one of the contact surfaces rather than both or none". *Tribol. Int*, 36, 843–849.
- Quanshun, L. (2013). *Tribofilms in solid lubricants*, Encyclopedia of Tribology, Springer, United Kingdom.
- Qingming, W., Yi, J., Pengcheng S., & Yulong, D. (2014). "Rheological and tribological behaviour of lubricating oils containing platelet MoS₂ nanoparticles". *J NanopartRes*, 16: 2386.
- Rabaso, P., Ville, F., Dassenoy, F., et al. (2014). "Boundary lubrication: influence of the size and structure of inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles on friction and wear reduction". *Wear*, 320: 161–178.
- Rashmi, R., Sanjay, S., & Biswas, K. (2010). "Deformation and friction of MoS₂ particles in liquid suspensions used to lubricates liding contact". *Thin Solid Films*, 518:5995–6005.
- Shimizu, Y., Fujita, H., & Kasai, M. (2011). "Study of Non-PhosphorusandNon-Ash Engine oil". *SAE International*, 01-2127.
- Soltanahmadi, S., Esfahani, E.A, Nedelcu I, et al. (2019). "Surface reaction films from amine-based organic friction modifiers and their influence on surface fatigue and friction". *TribolLett*, 67: 80.
- Sumer, F., Grün, F., Schiffer, J., Godor, I., & Papadimitriou, I. (2015). "Tribological study of crankshaft bearing systems: Comparison of forged steel and cast iron counter partsunder start-stop operation". *Wear*, 338, (2015), 232-241.
- Suresh, C., Kuiry, (2017). "Fundamentals of Lubrication", *Friction, Lubrication, and Wear Technology*.
- Şafak, H.E. (2008). *Yüzeyi PVD yöntemiyle kaplanmış metallerde tribolojik özelliklerin belirlenmesi* (Yüksek lisans tezi Ege Üniversitesi).
- Takadoum, J. (2008). *Material Science and Surface Engineering in Tribology*. WILEY (Vol. 1). NJ.
- Tomalaa, M., RodríguezRipolla, C., Gablera, M., Remškarb, M., & Kalinc (2017). "Interactions between MoS₂ nanotubes and conventional additives in model Oils". *Tribology International*, 110, 140–150.

- Wang, B., Yu, L., Zhang, J., Pu, Y., Zhang, H., & Li, W. (2014). "Phosphorus-doped carbon supports enhance gold-based catalysts for acetylene hydrochlorination". *RSC Advances*, 4(31), 15877–15885.
- Wang, X., Kwon, P. Y., Schrock, D., & (Dae-Wook) Kim, D. (2013). "Friction coefficient and sliding wear of AlTiN coating under various lubrication conditions". *Wear*, 304(1–2), 67–76.
- Wikipedia, https://tr.wikipedia.org/wiki/Katalitik_konvert%C3%B6r, [Erişim Tarihi: 30.12.2020].
- Wilkins, A.J.J. & Hannington, N.A. (1990). "The effect of fuel and oil additives on auto mobile catalyst performance". *Platinum Metals*, 34, 16-24.
- Winner, W. (1967). "Molybdenum disulfide as a lubricant: a review of the fundamental knowledge". *Wear*, 10(6):422–452.
- Xui, L., Guo, G., Uy, D., O'Neill, A.E., Weber, W.H., Rokosz, M.J., & McCabe, R.W. (2004). "Cerium Phosphate in Automotive Exhaust". *Catalyst Poisoning Applied Catalysis B: Environmental*, 50, 113-125.
- Yadgarov, L., Petrone, V., Rosentsveig, R., et al. (2013). "Tribological studies of rhenium doped fullerene-like MoS₂ nanoparticles in boundary, mixed and elasto hydrodynamic lubrication conditions". *Wear*, 297:1103–1110.
- Yajun, M., Wancheng, Z., Shenghua, L., Yuansheng, J., Yucong, W., & Simon, C.T., (2005). "Tribological performance of three advanced piston rings in the presence of MoDTC-modified GF-3 oils". *Tribology Letters*, 18(1), 75-83.
- Yan, L., Yue, W., Wang, C., Wei, D. & Xu, B. (2012). "Comparing tribological behaviors of sulfur- and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC". *Tribology International*, 53, 150-158.
- Yan, Y. (2010). "Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials". *Metals for Biomedical Devices*, 178–201.
- Yılmaz, Y. (2015). "Hızlı Katılaştırılmış Al-Sc Alaşımlarının Mekanik ve Triboloji Özelliklerinin İncelenmesi". (Gaziosmanpaşa Üniversitesi).
- Zhang, J., & Spikes, H. (2016). "On the mechanism of ZDDP antiwear film formation". *TribolLett*, 63: 1–15.
- Zhao, J., He, Y., Wang, Y., et al. (2016). "An investigation on the tribological properties of multilayer graphene and MoS₂ nanosheets as additives used in hydraulic applications". *TribolInt*, 97: 14–20.

Zum Gar, K.H. (1987). *Micro structure and Wear of Materials*, Elsevier Science, Amsterdam.



ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : Yaşa, Yavuz
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 01.10.1991, Erzurum
Telefon : 05453274529
e- mail : yasavuzytu@gmail.com

Eğitim

Derece	Üniversite ve Bölüm	Mezuniyet tarihi
Lisans	YTÜ Gemi İnş. Ve Gemi Mak. Müh.	15.06.2016

Meslekî Deneyim

Yıl	Yer	Görev
2015-2017	Sefine Tershanesi	Proje Mühendisi
2018-	Yaşa Gemi	Genel Koordinatör

Yabancı Dil

İngilizce

Yayımları

Özkan, D., Yaşa, Y. (2020). Enhanced MoS₂ Antiwear Performance by the Presence of ZnSO₄ Against ZDDP. Journal of Mechanical Engineering Science, 234(15), 3047–3063.DOI: 10.1177/0954406220921198