T.C. YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOTOR YAĞLARI KATKI MADDELERİNİN SEGMAN-SİLİNDİR YÜZEYLERİNİN AŞINMALARINA ETKİLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

DOĞUŞ ÖZKAN

DOKTORA TEZİ MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ ENERJİ PROGRAMI

DANIŞMAN PROF. DR. HAKAN KALELİ DOÇ.DR. OĞUZHAN GÜRLÜ

İSTANBUL, 2016

T.C. YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOTOR YAĞLARI KATKI MADDELERİNİN SEGMAN-SİLİNDİR YÜZEYLERİNİN AŞINMALARINA ETKİLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Doğuş ÖZKAN tarafından hazırlanan tez çalışması tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Hakan KALELİ Yıldız Teknik Üniversitesi

Eş Danışman

Doç. Dr. Oğuzhan GÜRLÜ İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Ayşegül AKDOĞANEKER Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ertuğrul ARSLAN İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof.Dr. Mustafa ÜRGEN İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hakan KALELİ Yıldız Teknik Üniversitesi Doç.Dr. Oğuzhan GÜRLÜ İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç.Dr. Özgen AKALIN İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Yaman ERASLAN Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2013-06-01-DOP01 numaralı projesi ve TÜBİTAK'ın 114M833 ile 114F036 numaralı projeleri ile desteklenmiştir.

Bu doktora çalışması Prof.Dr. Hakan KALELİ ve Doç.Dr. Oğuzhan GÜRLÜ danışmanlığında Yıldız Teknik Üniversitesi ile İstanbul Teknik Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir. Çalışma süresince özellikle yüzey analizleri ve yüzey kaplama süreçlerinde laboratuvarını kullanımıma açan, engin bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Doç.Dr. Oğuzhan GÜRLÜ'ye müteşekkirim.

Çalışmada yağlama yağı desteğini sağlayan IDEMITSU Cosan firmasından Dr. Hiroşi FUJITA'ya, yağ analizlerinde tarafıma verdikleri desteklerden dolayı Shell&Turcas Petrol A.Ş.'ye, Segman tedarikinde verdikleri destekten dolayı Federal Mogul A.Ş. ve Samsun Segman A.Ş.'ye, yüzey kimyasal analizleri konusunda verdikleri desteklerden dolayı Koç Üniversitesi KUYTAM'da görevli Yrd.Doç.Dr. Özgür BİRER, Dr. Cansu YILDIRIM ve Dr.Barış YAĞCI'ya teşekkür ederim. Korozyon testlerinde verdiği destekten dolayı ve bu konudaki bilgileri ile çalışmalara katkılarından dolayı Doç.Dr. Yaman ERASLAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Deney motorlarının sökülüp, toplanmasında ve testler öncesi ile sonrasında segmansilindir numunelerinin hassas bir şekilde kesilerek mikroskopta incelenecek hale getirilmesinde özverili katkılarından dolayı İstanbul Bakım Onarım ve İstihkam Komutanlığı personeli İşçi Sadık DİLEK, Nuri DEMİREL, Lütfü İNCESU ve Faik AYDIN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak, doktora tezi çalışması boyunca benden sabırla desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Nisan, 2016

Doğuş ÖZKAN

İÇİNDEKİLER

Say	fa
SİMGE LİSTESİv	iii
KISALTMA LİSTESİ	ix
ŞEKİL LİSTESİ	. x
ÇİZELGE LİSTESİxv	iii
ÖZET	xx
ABSTRACTxx	iii
BÖLÜM 1	
GiRiŞ	.1
 1.1 Literatür Özeti 1.1.1 Segman-Silindir İkili Tribolojik Sistemi	1.1 .7 12 15 18 23 25 26
TRİBOMETRE DENEYLERİ2	27
 2.1 Testlerde Kullanılan Yağlama Yağları 2.2 Tribometre 2.3 Test Şartları 2.4 Test Numunelerinin Hazırlanması ve Numunelerin Karakterizasyonu 2.5 Tribometre Deneyleri ve Sonuçları 2.5.1 Sürtünme Katsayısılarının Belirlenmesi 	27 29 31 31 37 38

2.5.2 Yüzey Tribokimyası ve Tribofilmlerin Analizleri	40
2.5.2.1 EDX Analizleri	41
2.5.2.2 Raman Analizleri	46
2.5.2.3 XPS Analizleri	48
2.6 Tribometre Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	69
BÖLÜM 3	
MOTOR DENEYLERİ	72
3.1 Deney Motorları ve Motor Test Düzeneğinin Kurulması	72
3.2 Motorların Deneyler İçin Hazırlanması	75
3.3 Performans Testleri	78
3.4 Ömür Testleri	82
3.5 Motoring Testleri	
3.6 Motorların Testler Sonrası Yüzey Analizleri	
3.7 Segman ve Silindir Yüzeylerinin Mikroskopik Analizleri	97
3.7.1 Optik Mikroskop Analizleri	
3.7.1.1 Silindir Yüzeylerinin Analizleri	97
3.7.1.2 Segman Yüzeylerinin Analizleri	108
3.7.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (TEM) Analizleri	115
3.7.3 Atomik Kuvvet Mikroskopu (AKM) Analizleri	131
3.7.3.1 Silindir Yüzeylerinin Analizleri	131
3.7.3.2 Segman Yüzeylerinin Analizleri	146
3.8 Segman ve Silindir Yüzeylerinin Spektroskopik Analizleri	154
3.8.1 EDX Analizleri	154
3.8.1.1 Silindir Yüzeylerinin EDX Analizleri	154
3.8.1.2 Segman Yüzeylerinin EDX Analizleri	161
3.8.2 Raman Analizleri	168
3.8.3 XPS Analizleri	176
3.8.3.1 Silindirlerin XPS Analizleri	177
3.8.3.2 Segmanların XPS Analizleri	186
3.9 Motor Deneyleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi	193
BÖLÜM 4	
SEGMANLARIN GRAFEN İLE KAPLANMASI	196
4.1 Kaplama Prosesi Öncesi Segmanların Mekanik ve Mikrovapısal	
Karakterizasyonu	
4.2 Kaplama Prosesi ve Kaplamanın Grafen Analizi	
4.3 Korozvon Testleri	211
4.4 Makro ve Nanoboyutta Sürtünme Testleri	223
4.5 Segman Numunlerinin Yüzev Analizleri	
4.5.2 Atomik Kuvvet Mikroskobu Analizleri	
4.5.3 TEM/EDX Analizleri	258
4.6 Sonuçların Değerlendirilmesi	

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER	265
KAYNAKLAR	267
EK-A	
LAMBDA ORANININ HESAPLANMASI	284
EK-B	
OPTİK MİKROSKOP ANALİZLERİ	285
EK-C	
AKM ANALİZLERİ	
EK-Ç	
NANOİNDENTER ANALİZLERİ	295
EK-D	
SİLİNDİR YÜZEYLERİNİN ANALİZİ	299
ÖZGEÇMİŞ	

SIMGE LISTESI

μm Mikron metre v(t) Zamana bağlı hız w Açısal hız Strok А t Zaman j Faz osilasyonu Ηz Hertz Ν Newton D Segman çapı ppm Dakikadaki parçacık sayısı V_{A} Armatür gerilimi ΙA Armatür akımı V_{F} Saha sargısı gerilimi IF Saha sargısı akımı Jeneratörün iç sürtünmesinden kaynaklanan güç P_{jen} Nanometre nm Kuadratik Ortalama Pürüzlülük Rq Lambda oranı λ Ρ Temas basıncı Minimum yağ film kalınlığı h_{min} Wr Aşınma oranı M_{motor} Motor momenti CR korozyon oranı βa Anodik Tafel sabiti Katodik Tafel sabiti βc Cantilever dikey yay sabiti kn Cantilever yatay yay sabiti k_l F_{s}, F_{l} Sürtünme kuvveti nΝ Nano Newton S Fotodiyotun yatay yansıma hassasiyeti

KISALTMA LİSTESİ

- A.Ö.N. Alt Ölü Nokta
- ACEA Avrupa Otomobil Üreticileri Birliği
- AKM Atomik Kuvvet Mikroskobu
- API Amerikan Petrol Enstitüsü
- BN Bor Nitrür
- CVD Kimyasal Buharlaştırma ile Biriktirme
- EDX Enerji Dağılımlı X-ışını analizi
- EPD Endüksiyonla Yığma Yöntemi
- FTIR Fourier Transform Infarred spektrometre
- ICP İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektroskopisi
- MoDTC Molibden ditiyokarbomat
- NP-3 Fosfor içermeyen sülfür bazlı ve bor süksiminid içeren yağlama yağı
- O.N. Orta Nokta
- PAG Polialkilen Glikoller
- PAO Poly alfolein
- PVD Fiziksel Buharlaştırma Yöntemi ile Biriktirme (Physical Vapor Deposition)
- R-1 Çinkodiofosfat İçeren Yağlama Yağı
- TEM Taramalı Elektron Mikroskobu
- Si₃N₄ Silisyum Nitrür
- Ü.Ö.N. Üst Ölü Nokta
- XPS X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
- ZDDPs Çinko dialkyldithiofosfat

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1. 1	Araç enerji kayıpları2
Şekil 1. 2	İçten yanmalı motorlarda sürtünme kayıpları dağılımı
Şekil 1.3	Stribeck diyagramı ve modifiye edilmiş Stribeck diyagramı4
Şekil 1. 4	İçten yanmalı motorlarda tipik piston-silindir sistemi5
Şekil 1. 5	Segmanlara etki eden kuvvetler5
Şekil 1. 6	Temel aşınma çeşitleri8
Şekil 1. 7	Temel aşınma çeşitlerinin gösterimi9
Şekil 1. 8	Abrazyon aşınma çeşitleri10
Şekil 1.9	Silindirlerde meydana gelen başlıca aşınma çeşitlerinin TEM görüntüleri11
Şekil 1. 10	Madeni baz yağın elde edilmesi16
Şekil 1. 11	ZDDPs'nin moleküler yapısı, ZDDPs'in bozunarak tribofilm
	oluşturması ve Suksiminidlerin kimyasal ya19
Şekil 1. 12	Katalitik konvertör20
Şekil 2. 1	Impact-II tribometre, segman tutucu ve segman numunesi, silindir tutucu ve silindir numunesi
Şekil 2. 2	Segman tutucusunun teknik resmi ve silindir tutucunun teknik resmi
Şekil 2. 3	Silindir bloğun kesilmesi ve sıcaklık ölçümü31
Şekil 2. 4	Silindir bloktan numune çıkarılması32
Şekil 2. 5	Segman numunelerinin hazırlanması32
Şekil 2.6	Fe-TEM ile segman kalınlık ölçümü, EDX ile segmanın elementel haritalaması
Şekil 2. 7	Krom kaplı segmanların, TEM görüntüsü ve EDX analiz sonucu

Şekil 2. 8	Gri dökme demir silindir yüzeylerinin mikroskobik analizleri, optik mikroskop analizi ve TEM/EDX analiz sonuçları	.36
Şekil 2. 9	Tribometre testleri sonucunda segman ve silindirlerin temas alanları	38
Şekil 2. 10	NP-3 ve R-1 yağlama yağlarının tribometrede elde edilmiş sürtünme katsayıları	.39
Şekil 2. 11	R-1 ve NP-3 yağları ile çalışmış segmanların TEM/EDX analizleri	43
Şekil 2. 12	R-1 ve NP-3 yağları ile çalışmış silindirlerin TEM/EDX analizleri	44
Şekil 2.13	Segman ve silindir numunleri üzerinde oluşan tribofilmlerin TEM/EDX ile elementel analizi	e 45
Şekil 2. 14	R-1 ve NP-3 yağları ile çalışmış segman yüzeylerinin Raman analizleri	46
Şekil 2. 15	R-1 ile çalışmış silindir numunesinin Raman analizleri	.47
Şekil 2. 16	NP-3 yağı çalışmış silindirin tribofilmin Raman analizi	.48
Şekil 2. 17	NP-3 yağı ile çalışmış segman ve silindir numunelerinin XPS analiz	
	spektrumları	.50
Şekil 2. 18	NP-3 yağı ile çalışmış silindir - segman yüzeylerinin temas alanlarının elementsel haritalaması	.51
Şekil 2. 19	R-1 yağı ile çalışmış silindir-segmanın temas alanlarının elementsel haritalaması	.53
Şekil 2. 20	NP-3 yağı ile çalışmış silindir-segmanın temas alanlarının elementsel haritalaması	.56
Şekil 2. 21	R-1 ile çalışmış silindir yüzeyinde optik mikroskop ile tespit edilen ve en/ ölçümleri yapılan abrazyon aşınma çizgileri	boy .58
Şekil 2. 22	Optik mikroskop analizlerinde tespit edilen 2 numaralı aşınma çizgisinin Şekil 2.21 (b)'deki görüntüsü	.59
Şekil 2. 23	R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin AKM analizleri	.60
Şekil 2. 24	NP-3 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinin optik mikroskop analizi	.61
Şekil 2. 25	NP-3 ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen 1 numaralı aşınma çizgisinin AKM analizi	.62
Şekil 2. 26	R-1 ve NP-3 yağları ile çalışmış segman yüzeylerinde optik mikroskop ile tespit edilen abrazyon aşınma çizgileri ölçümleri	.63
Şekil 2. 27	NP-3 ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin AKN analizleri	1 64
Şekil 2. 28	R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin AKM analizleri	.65
Şekil 2. 29	Silindir ve segmanların aşınma oranları	.67

Şekil 2. 30	R-1 ve NP-3 yağları ile çalışmış numunlerin yüzeylerinde oluşmuş tribofilmin AKM ile yapılmış aşınma partikülü analizleri	68
Şekil 3. 1	Honda GX-270 motoru ve motorun teknik özellikleri	73
Şekil 3. 2	Kontrol paneli ve elemanları	74
Şekil 3. 3	Direnç panosu, dirençleri aşırı ısıdan korumak için panoya bağlanan otomobil fanı	75
Şekil 3. 4	Motor deney düzeneğinin genel görünümü	75
Şekil 3.5	Deneylerden önce motorların sökülmesi	76
Şekil 3. 6	Segmanların deney öncesi tartılması	76
Şekil 3. 7	Çinko fosfat kaplamalı segman ve aynı segmanın kaplaması kaldırılmış hali	77
Şekil 3. 8	Jeneratörün yüksüz olarak çıkarılmış güç-devir eğrisi	78
Şekil 3. 9	Performans testlerinde 5 dakikalık yakıt sarfiyatı ölçümü	79
Şekil 3. 10	Motorların performans deneyleri sonrasında hesaplanmış güç-devir	
	eğrileri	80
Şekil 3. 11	Motorların performans deneyleri sonrasında hesaplanmış moment-dev eğrileri	ir 80
Şekil 3. 12	Motorların performans deneyleri sonrasında elde edilmiş yakıt tüketim eğrileri	e 81
Şekil 3. 13	Performans testleri sırasındaki her iki yağın sıcaklık değerleri	81
Şekil 3. 14	Yeni ve 100 saat çalışmış NP-3 yağının FT-IR spektrumları	84
Şekil 3. 15	Yeni ve 100 saat çalışmış R-1 yağının FT-IR spektrumları	85
Şekil 3. 16 Şekil 3. 17	Yağlama yağlarının ömür testlerinde fiziksel değişim analizleri Her iki motorun ömür testlerinde yağlama yağlarına yapılan ICP	88
Sekil 3 18	analızleri Motoring test düzeneği	90 91
Şekil 3. 19	1000 devir/dakikadaki R-1 ve NP-3 yağı ile test edilmiş motorların güç	
	tüketimleri	92
Şekii 3. 20	tüketimleri	92
Şekil 3. 21	3000 devir/dakikadaki R-1 ve NP-3 yağı ile test edilmiş motorların güç tüketimleri	93
Şekil 3. 22	(a) R-1 yağının motoring testleri süresince ortalama yağ sıcaklıkları,	
Şekil 3. 23	(b) NP-3 yagının motoring testleri süresince ortalama yag sıcaklıkları Segmanların testler öncesi ve sonrasındaki tartımlar sonucundaki ağırlık farkları	94 : 95
Şekil 3. 24	Motor testleri sonunda motorların sökülmesi ve piston kafalarının kuru kontrolü	m 95
Şekil 3. 25	R-1 yağı ile çalışmış piston kafası ve NP-3 yağı ile çalışmış piston kafası	96

Şekil 3. 26	Silindirin motor silindirinin kesilmesi ve analiz için numune çıkarılması97
Şekil 3. 27	NP-3 yağı ile çalışmış motorun 1. noktasına ait Ü.Ö.N.'nın optik
	mikroskop analizi98
Şekil 3. 28	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N. yüzeyinde optik mikroskop analizleri sonrasında tespit edilmiş aşınma çizgileri100
Şekil 3. 29	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin bölgesinin O.N.'sına ait optik mikroskop analizleri101
Şekil 3. 30	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizleri
Şekil 3. 31	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizleri
Şekil 3. 32	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait optik mikroskop analizleri
Şekil 3. 33	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizleri
Şekil 3. 34	Her iki yağ ile çalışmış motor silindirleri yüzeylerinde optik mikroskop analizleri sonucunda tespit edilen aşınma çizgi genişliklerinin karsılastırılması
Şekil 3. 35	NP-3 yağı ile çalışmış motora ait krom kaplı segmanın optik mikroskop analizleri
Şekil 3. 36	NP-3 yağı ile çalışmış motorun ikinci segmanı olan kaplamasız segmanın optik mikroskop analizleri111
Şekil 3. 37	R-1 yağı ile çalışmış motora ait krom kaplamalı segmanın optik mikroskop analizleri113
Şekil 3. 39	Her iki yağ ile çalışmış motor segman yüzeylerinde optik mikroskop analizleri sonucunda tespit edilen aşınma çizgi genişliklerinin karşılaştırılması
Şekil 3. 40	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge Ü.Ö.N.sının TEM analizleri116
Şekil 3. 41	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge Ü.Ö.N.sının TEM analizleri117
Şekil 3. 42	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge O.N.sının TEM analizleri118
Şekil 3. 43	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge O.N.sının TEM analizleri119
Şekil 3. 44	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge A.Ö.N.sının TEM analizleri120
Şekil 3. 45	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge A.Ö.N.sının TEM analizleri121
Şekil 3. 46	NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının TEM analizi
Şekil 3. 47	NP-3 yağı ile çalışmış motora ait krom kaplamalı birinci segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgileri ve genişlikleri
Şekil 3. 48	R-1 yağı ile çalışmış motora ait krom kaplamalı birinci segman yüzeyinin TEM analizi125

analizi	Şekil 3. 49	NP-3 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanın TEM	
 Şekil 3. 50 R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız ikinci segmanın TEM analizleri		analizi	.127
Şekil 3. 50 R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız ikinci segmanın TEM analizleri. 129 Şekil 3. 51 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sındaki tribofilm 0luşumları ve AKM analiz paterni. 132 Şekil 3. 52 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında tribofilmin yoğun 0larak oluştuğu 2. bölgede yapılan AKM analizi. 133 Şekil 3. 53 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM analizleri. 134 Şekil 3. 54 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ö.Ö.N.'sına ait AKM analizleri. 136 Şekil 3. 55 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM analizleri. 137 Şekil 3. 56 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM analizleri. 140 Şekil 3. 57 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ö.Ö.N.'sına ait AKM analizleri. 140 Şekil 3. 58 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM analizleri. 142 Şekil 3. 60 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM analizleri. 142 Şekil 3. 61 AKM analizlerinde yapılan aşınma çizgisi derinlik ve genişlik ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması. 142 Şekil 3. 62 NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının AKM analizleri. 145 Şekil 3. 63 AP-3 yağı ile ça	Şekil 3. 50	R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız ikinci segmanın TEM analizleri	.128
Şekil 3. 51 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sındaki tribofilm 132 Şekil 3. 52 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında tribofilmi yoğun 133 Şekil 3. 53 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM 133 Şekil 3. 53 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM 134 Şekil 3. 54 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM 134 Şekil 3. 55 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM 137 Şekil 3. 56 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM 138 Şekil 3. 57 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ö.N.'sına ait AKM 138 şekil 3. 58 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM 140 Şekil 3. 51 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM 141 Şekil 3. 60 AKM analizlerinde tyapılan aşınma çizgisi derinlik ve genişlik ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması. 145 Şekil 3. 61 AKM analizlerinde tespit edilmiş tribofilmlerin kalınlık 146 Şekil 3. 62 NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının AKM 148 Şekil 3. 64 R-1 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamasız ikinci segmanının AKM 148 <td>Şekil 3. 50</td> <td>R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız ikinci segmanın TEM analizleri</td> <td>.129</td>	Şekil 3. 50	R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız ikinci segmanın TEM analizleri	.129
oluşumları ve AKM analiz paterni.	Şekil 3. 51	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sındaki tribofilm	
 Şekil 3. 52 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında tribofilmin yoğun olarak oluştuğu 2. bölgede yapılan AKM analizl		oluşumları ve AKM analiz paterni	.132
olarak oluştuğu 2. bölgede yapılan AKM analizi	Şekil 3. 52	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında tribofilmin yoğun	
 Şekil 3. 53 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM analizleri		olarak oluştuğu 2. bölgede yapılan AKM analizi	.133
analizleri	Şekil 3. 53	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM	
 Şekil 3. 54 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM analizleri		analizleri	.134
 Şekil 3. 55 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM analizleri	Şekil 3. 54	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM analizleri	.136
analizleri	Şekil 3. 55	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM	
 Şekil 3. 56 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında yapılan AKM analizleri		analizleri	.137
analizleri	Şekil 3. 56	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında yapılan AKM	
 Şekil 3. 57 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM analizleri		analizleri	.138
analizleri	Şekil 3. 57	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM	
 Şekil 3. 58 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM analizleri		analizleri	.140
analizleri	Şekil 3. 58	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM	
 Şekil 3. 59 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM analizleri		analizleri	.141
analizleri	Şekil 3. 59	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM	
 Şekil 3. 60 AKM analizlerinde yapılan aşınma çizgisi derinlik ve genişlik ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması		analizleri	.142
sonuçlarının karşılaştırılması	Şekil 3. 60	AKM analizlerinde yapılan aşınma çizgisi derinlik ve genişlik ölçüm	
 Şekil 3. 61 AKM analizlerinde tespit edilmiş tribofilmlerin kalınlık ölçümleri		sonuçlarının karşılaştırılması	.145
ölçümleri	Şekil 3. 61	AKM analizlerinde tespit edilmiş tribofilmlerin kalınlık	
Şekil 3. 62NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının AKM analizleri		ölçümleri	.146
analizleri	Şekil 3. 62	NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının AKM	
 Şekil 3. 63 NP-3 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının AKM analizleri	-	analizleri	.148
analizleri	Şekil 3. 63	NP-3 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının AKM	
 Şekil 3. 64 R-1 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının AKM analizleri	-	analizleri	149
analizleri	Şekil 3. 64	R-1 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının AKM	
 Şekil 3. 65 R-1 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının AKM analizleri	-	analizleri	151
analizleri	Şekil 3. 65	R-1 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının AKM	
 Şekil 3. 66 NP-3 ve R-1 yağları ile çalışmış motorlara ait segman yüzeylerinde AKM ile tespit edilmiş aşınma çizgilerinin derinlik analizleri		analizleri	.152
AKM ile tespit edilmiş aşınma çizgilerinin derinlik analizleri	Şekil 3. 66	NP-3 ve R-1 yağları ile çalışmış motorlara ait segman yüzeylerinde	
 Şekil 3. 67 NP-3 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	-	AKM ile tespit edilmiş aşınma çizgilerinin derinlik analizleri	.153
 Şekil 3.68 NP-3 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	Şekil 3. 67	NP-3 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	155
 Şekil 3.69 NP-3 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	Şekil 3.68	NP-3 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	.157
 Şekil 3.70 R-1 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	Şekil 3.69	NP-3 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	157
 Şekil 3. 71 R-1 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	Şekil 3.70	R-1 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	.158
 Şekil 3. 72 R-1 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	Şekil 3. 71	R-1 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	.159
 Şekil 3. 73 NP-3 yağı ile çalışmış segmanların TEM/EDX analizleri	- Şekil 3. 72	R-1 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri	160
 Şekil 3. 74 R-1 yağı ile çalışmış segmanların TEM/EDX analizleri	- Şekil 3. 73	NP-3 yağı ile çalışmış segmanların TEM/EDX analizleri	.162
Şekil 3. 75 NP-3 yağı çalışmış segman ve silindir yüzeylerinde tespit edilen aşınma partiküllerinin TEM/EDX analizleri	Sekil 3. 74	R-1 yağı ile çalışmış segmanların TEM/EDX analizleri	164
partiküllerinin TEM/EDX analizleri	Sekil 3.75	NP-3 vağı calısmıs segman ve silindir vüzevlerinde tespit edilen asınma	
	-	partiküllerinin TEM/EDX analizleri	166

Şekil 3. 76	R-1 yağı çalışmış segman ve silindir yüzeylerinde tespit edilen aşınma
	partiküllerinin TEM/EDX analizleri167
Şekil 3. 77	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait Raman analizi169
Şekil 3. 78	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait Raman analizi169
Şekil 3. 79	NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait Raman analizi170
Şekil 3. 80	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait Raman analizi171
Şekil 3. 81	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait Raman analizi171
Şekil 3. 82	R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait Raman analizi172
Şekil 3. 83	Krom kaplamalı üst segmanların Raman analizleri173
Şekil 3. 84	Kaplamasız ikinci (kompresyon) segmanlarının Raman analizleri175
Şekil 3. 85	Silindir ve segman numunelerinin XPS analizlerine hazırlanışı
Şekil 3. 86	NP-3 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N'sına ait XPS analiz sonuçları178
Şekil 3. 87	NP-3 yağı ile çalışmış silindirin O.N.'sına ait XPS analiz sonuçları
Şekil 3. 88	NP-3 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sına ait XPS analiz sonuçları181
Şekil 3. 89	R-1 yağı ile çalışmış silindirin Ü.O.N.'sına ait XPS analiz sonuçları
Şekil 3. 90	R-1 yağı ile çalışmış silindirin O.N.'sına ait XPS analiz sonuçları
Şekil 3. 91	R-1 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sına ait XPS analiz sonuçları
Şekil 3. 92	NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segmana ait XPS analiz
5	sonuçları
Şekil 3. 93	R-1 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segmana ait XPS analiz
•	sonuçları
Şekil 3. 94	NP-3 yağı ile çalışmış kaplamasız segmana ait XPS analiz sonuçları
Şekil 3. 95	R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız segmana ait XPS analiz sonuçları
Şekil 4. 1	Küresel grafitli dökme demir segmanın optik mikroskop ve TEM/EDX
•	analizleri
Şekil 4. 2	Çinko fosfat kaplamalı segmanın optik mikroskop görüntüsü, TEM/EDX
•	analizi ve AKM analizi
Şekil 4. 3	Krom kaplamalı segmanın optik mikroskop görüntüsü, TEM görüntüsü
-	ve EDX analiz sonucu
Şekil 4. 4	Segmanların kaplama kalınlıkları ölçümü201
Şekil 4. 5	Kaplama sistemi
Şekil 4. 6	Küresel grafitli segmanın optik mikroskop analizleri
Şekil 4. 7	Grafen kaplama prosesi sonrasında küresel grafitli segman yüzeyinde
-	yapılan TEM/EDX analizleri204
Şekil 4. 8	Kaplama prosesi sonrasında küresel grafitli segmanların Raman
	analizleri
Şekil 4. 9	Kaplamasız ve proses sonrası küresel grafitli segmanların AKM
-	analizleri
Şekil 4. 10	Grafen ve Grafitin Raman analizleri207
Şekil 4. 11	Metan verilmeden prosese tabi tutulmuş kaplamasız küresel grafitli
-	segmanın Raman analizi
Şekil 4. 12	Krom kaplamalı segmanların optik mikroskop ve AKM analizleri
Şekil 4. 13	Grafen kaplama işlemine tabi tutulmuş krom segmanın Raman
-	analizleri
Şekil 4. 14	SP-150 Potentiostat/Galvanostat katodik korozyon test
-	cihazı

Şekil 4. 15	Tafel eğrisi ekstrapolasyon yöntemi213	3
Şekil 4. 16	Çinko fosfat kaplamalı segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri	
	test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri	4
Şekil 4. 17	Krom kaplamalı segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri test	
	edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri21	5
Şekil 4. 18	Kaplamasız Samsun segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri	
	test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri	7
Şekil 4. 19	Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit	
	çözeltileri ile test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri	8
Şekil 4. 20	Grafen ile kaplanmış küresel grafitli segmanın 0.5 M ve 1 M'lık	
	sülfürik asit çözeltileri ile test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri22	0
Şekil 4. 21	Segmanların 0.5 ve 1 Molarlık H ₂ SO ₄ çözeltilerindeki korozyon testleri	
	sonuçları	21
Şekil 4. 22	Örnek segman ve silindir numunneleri ve tribometre	3
Şekil 4. 23	60 N dikey yük ile yapılan tribometre testlerinden elde edilen sürtünme	
-	katsayıları22	5
Şekil 4. 24	Si (100) yüzeyinde kalibrasyon için yapılan tarama ve kuvvet-mesafe	
-	eğrisi ölçümü	6
Şekil 4. 25	AKM yazılımında uç kalibrasyon değerlerinin girilmesi	27
Şekil 4. 26	Kaplamasız küresel grafitli segmanın AKM ile sürtünme kuvveti	
-	ölçümü	29
Şekil 4. 27	Grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın AKM ile sürtünme kuvveti	
-	ölçümü	30
Şekil 4. 28	Grafen kaplamalı dökme demir segman yüzeyinde oluşmuş grafen	
-	adacıklarının sürtünme kuvveti analizi	1
Şekil 4. 29	Çinko fosfat kaplamalı segmanın AKM ile sürtünme kuvveti ölçümü23	2
Şekil 4. 30	Krom segmanın AKM ile sürtünme kuvveti ölçümü	3
Şekil 4. 31	Grafen kaplamalı krom segmanın AKM ile sürtünme kuvveti ölçümü23	3
Şekil 4. 32	Segman yüzeylerin AKM ile yapılan sürtünme katsayılarının	
	karşılaştırılması23	34
Şekil 4. 33	Segman yüzeylerin AKM ile yapılan sürtünme katsayılarının üç boyutlu	
	karşılaştırılması23	34
Şekil 4. 34	Kaplamasız küresel grafitli segman ve silindirin 60 N, 100 °C testleri	
	sonrası optik mikroskop analizleri23	6
Şekil 4. 35	Kaplamasız küresel grafitli segmana karşı sürtünen silindirin optik	
	mikroskop analizleri	7
Şekil 4. 37	Krom kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C tribometre testleri	
	sonrasındaki optik mikroskop analizleri242	1
Şekil 4. 38	Krom kaplamalı segmana karşı sürtünen silindirin 60 N ve 100 °C'de	
	testlerinden sonraki optik mikroskop analizleri	2
Şekil 4. 39	Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C'deki tribometre	
	testleri sonrasında optik mikroskop analizleri244	4
Şekil 4. 40	Grafen kaplamalı krom segmana karşı tribometrede test edilmiş	
	silindirin optik mikroskop analizleri24	5
Şekil 4. 41	Tribometrede 60 N ve 100 °C'de test edilmiş çinkofosfat kaplamalı	
	segmanın optik mikroskop analizleri24	6

Şekil 4. 42	Kaplamasız küresel grafitli segmanın 60 N, 100 °C tribometre testi	
	sonrasındaki AKM analizi	.248
Şekil 4. 43	Grafen kaplamalı küresel grafitli dökme demir yüzeyinin 60 N ve	
	100 °C tribometre testlerinden sonra yapılan AKM analizi	.249
Şekil 4. 45	Grafen kaplamalı küresel grafitli dökme demir segman yüzeyinde	
	tespit edilen ikinci aşınma çizgisinin AKM analizi	251
Şekil 4. 46	Grafen kaplamalı küresel grafitli dökme demir segman yüzeyinde	
	tespit edilen üçüncü aşınma çizgisinin AKM analizi	252
Şekil 4. 47	Krom kaplamalı segman yüzeyinin 60 N 100 °C tribometre testlerinden	l
	sonraki AKM analizi	253
Şekil 4. 48	Krom kaplamalı segman yüzeyinin 60 N 100 °C tribometre	
	testlerinden sonraki AKM analizi	.254
Şekil 4. 49	Grafen kaplamalı krom segmanın 60 N ve 100 °C testleri sonrası AKM	
	analizi	255
Şekil 4. 50	Grafen kaplamalı krom segmanın 60 N ve 100 °C testleri sonrası AKM	
	analizi	256
Şekil 4. 51	Çinko fosfat kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C tribometre testleri	
	sonrasında yapılan AKM analizi	257
Şekil 4. 52	AKM cantileverinin 90 μm x 90 μm'lik alanı tarama anı	.258
Şekil 4. 53	Kaplamasız küresel grafitli segmana ait TEM/EDX analizleri	259
Şekil 4. 54	Grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın TEM/EDX analizi	260
Şekil 4. 55	Krom kaplamalı küresel grafitli segmanın TEM/EDX analizi	261
Şekil 4. 56	Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın TEM/EDX analizi	261
Şekil 4. 57	Çinko fosfat kaplamalı segmanın TEM/EDX analizi	262
Şekil 1	Kaplamasız küresel grafitli segmana karşı test edilen gri dökme demir	
	silindirin mikroskopik analizleri	300
Şekil 2	Grafen kaplamalı küresel grafitli segmana karşı test edilmiş gri dökme	
	demir silindirin yüzey analizleri	302
Şekil 3	Krom kaplamalı segmana karşı test edilen silindirin yüzey analizleri	.303
Şekil 4	Krom üzeri grafen kaplamalı segmana karşı test edilmiş gri dökme	
	demir silindirin yüzey analizleri	305
Şekil 5	Çinkofosfat kaplamalı segmana karşı test edilmiş gri dökme demir	
	silindirin yüzey analizleri	.306

ÇİZELGE LİSTESİ

		Sayfa
Çizelge 1. 1	Yağlama yağları katkı maddeleri	16
Çizelge 2.1	Yağlama yağlarının kimyasal ve fiziksel özellikleri	26
Çizelge 2. 2	Segman ve silindir numune yüzeylerinin EDX analiz sonuçları	41
Çizelge 2. 3	R-1 ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin boyutları ve aşınma hacimleri	51
Çizelge 2. 4	R-1 ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin ölçümleri	55
Çizelge 2. 5	R-1 ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin ölçümleri	62
Çizelge 2. 6	NP-3 ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin ölçümleri	62
Çizelge 3. 1	Motorların rodaj sonrası yağ analizleri	74
Çizelge 3. 2	NP-3 ve R-1 Yağı ile çalışmış motorların ömür testlerindeki FTIR analizleri sonuçları	82
Çizelge 3. 3	NP-3 ve R-1 yağlarının fiziksel analizleri	83
Çizelge 3. 4	Yağlama yağlarının ICP analiz sonuçları	89
Çizelge 4. 1	Küresel grafitli dökme demir segmanın malzeme kompozisyonu	197
Çizelge 4. 2	Çinko fosfat kaplamalı segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerdeki Ta ekstrapolasyon parametreleri	fel 215
Çizelge 4. 3	Krom kaplamalı segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerdeki Tafel ekstrapolasyon parametreleri	216
Çizelge 4. 4	Krom ve çinkofosfat kaplamalı segmanların korozyon segmanların korozyon test sonuçlarının karşılaştırılması	216
Çizelge 4. 5	Kaplamasız Samsun segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerdeki Tafel ekstrapolasyon parametreleri	217

Çizelge 4. 6	Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerde Tafel ekstrapolasyon parametreleri	ki 219
Çizelge 4. 7	Krom kaplamalı segman ile krom üzerine grafen kaplamalı segmanların korozyon test sonuçlarının karşılaştırılması2	219
Çizelge 4. 8	Grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerdeki Tafel ekstrapolasyon parametreleri2	20
Çizelge 4. 9	Kaplamasız ve grafen kaplamalı küresel grafitli segmanların korozyor test sonuçlarının karşılaştırılması2	n 221
Çizelge 4. 10	Segmanların tribometre testlerinde kullanılan ticari yağın tipik özellikleri2	24

MOTOR YAĞLARI KATKI MADDELERİNİN SEGMAN-SİLİNDİR YÜZEYLERİNİN AŞINMALARINA ETKİLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Doğuş ÖZKAN

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hakan KALELİ Eş Danışman: Doç. Dr. Oğuzhan GÜRLÜ

İçten yanmalı motorlarda silindir segman tribolojik sisteminin performansı mekanik kayıplara ve yakıt tüketimine doğrudan etki ettiğinden dolayı çok önemlidir. Ayrıca motorlarda efektif ömrün silindir gömlekleri ile piston segmanlarının sürtünmesinden kaynaklanan aşınma ile belirlenmesi bu sistemin önemini daha da arttırmaktadır. Bu sistemin performansını belirleyen başlıca faktörler yağlama, yük, sıcaklık, hız ve sistemi oluşturan elemanların malzeme yapısı olarak sayılabilir. Segman silindir tribolojik sisteminde segmanlar motor yakıt ve yağ tüketim parametrelerine etki eden önemli parametrelerin içerisinde yer aldığından araştırma geliştirme faaliyetlerinin yoğun olarak yapıldığı önemli bir endüstri kolunu oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra içten yanmalı motorlarda; enerji kayıplarını azaltmada, motor parçalarındaki aşınmanın önlenmesinde veya aşınma değerlerinin minimum seviyede tutulmasında ve sürtünme karakteristiklerinin iyileştirilmesinde yağlama yağları çok önemli bir role sahiptir.

Günümüzde çoğunlukla, yağlama yağlarında aşınma önleyici katkı maddesi olarak çinkodialkilditiofosfat (ZDDP) kullanılmaktadır ve bu katkı maddesi içerisinde çevreye zararlı fosfor elementi yer almaktadır. Fosfor, yağ katkı maddelerinde aşınmayı önlemede çok büyük bir paya sahip olmasına rağmen egzoz emisyonlarının azaltıldığı katalitik konverterlerde çinko ile kimyasal bir bağ yaparak kısırlaşmaya ve konvertörün gözeneklerini tıkamak sureti ile zehirlemeye neden olarak, konvertörü zamanla işlevsiz hale getirmektedir. Günümüzde özellikle İçten Yanmalı Motorların neden olduğu çevre kirliliği gelişmiş ülkelerde çok önem kazanmış özellikle otomotiv endüstrisinde doğa dostu düşük emisyon değerlerine sahip taşıtların üretimi son derece önemli bir üretim ve satış parametresi olmuştur. Bu nedenle bu gelişmeye paralel olarak yağ üreticileri doğa dostu fosforsuz yağlama yağı üretimine önem vererek bu konuda çeşitli araştırma ve geliştirme faaliyetlerine başlamışlardır.

Bu doktora çalışmasının temel amacı fosfor içeremeyen sülfür bazlı ve bor süksiminid içeren yağ içeren yağlama yağını (NP-3) segman silindir tribolojik sistemindeki performansını araştırarak ZDDPs içeren yağlama yağına (R-1) alternatif yağlama yağı olup olamayacağını ortaya çıkarmaktır. Tezin diğer bir amacı da segman kaplamalarının tribolojik performansını inceleyerek günümüz popüler konularından grafenin alternatif segman kaplaması olup olamayacağını ortaya çıkarmaktadır. Bu kapsamda yağlama yağları ile segmanlar segman-silindir tribometresinde ve içten yanmalı motor testleri ile test edilmiştir. Testler sonrasında segman ve silindir yüzeyleri optik mikroskop, elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu (AKM), Raman mikroskobu ve X ışını foto elektron spektroskopisi (XPS)'te analiz edilmiştir. Motor deneyleri sonrasında yağlama yağlarının kimyasal ve fiziksel değişimleri Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi ve İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) kütle spektroskopisi analizleri ile takip edilmiştir.

Yapılan test ve analizler sonucunda, fosfor içermeyen sülfür bazlı ve bor süksiminid içeren yağlama yağı katkı maddesinin oksidasyon direncinin arttırılması şartı ile ZDDP'ye alternatif aşınma önleyici katkı maddesi olabileceği ve grafenin korozyon direncini

xxi

arttırma, sürtünme katsayısını azaltma bakımlarından küresel grafitli dökme demir ve krom segmanlar için alternatif kaplama yöntemi olabileceği ortaya çıkarılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Segman-silindir tribolojisi, çinkodialkilditiofosfat, bor süksiminid, atomik kuvvet mikroskopu, grafen, segman.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE WEAR EFFECTS OF THE ENGINE LUBRICATION ADDITIVES ON CYLINDER LINER - PISTON RING SURFACES

Doğuş ÖZKAN

Department of Mechanical Engineering PhD. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Hakan KALELİ Co-Adviser: Assc. Prof.Dr. Oğuzhan GÜRLÜ

Performance of the cylinder liner - piston ring tribological system is very important in internal combustion engines due to directly effects on mechanical losses and fuel consumption. In addition to this, wear on cylinder liner and piston rings due to the friction of this pairs, is one of the main factor to determine the effective engine life and durability which increases the importance of cylinder liner - piston ring tribological system. Main factors, which determine the performance of this system, can be identify by lubrication and material structure of this system components. Rings are one of the important parameter in liner-ring tribological system, which effect lubrication oil and fuel consumption of the engine. Therefore, rings constitute an important industry where intensively research facilities have been performed. In addition to this, lubrication oil has an important role on reducing the energy losses, preventing engine parts from the wear or minimize this values and improve the friction characteristics.

Today, zinc dialkyl dithiophosphate (ZDDP) is the commonly used anti-wear additive in lubrication oils and this anti wear additive contains potentially harmful phosphorus element for environment. In spite of being contributor for the improvement of wear reduction in lubricant additives, phosphorus is a strong poison element for catalysts which are used to reduction of exhaust emissions and longtime exposure of phosphorus element makes it useless by making chemical bonds with zinc and this chemical structure blocks the poros of the catalysis that poisons the catalysis. Pollution induced by internal combustion engine became more important and producing of environmentally friendly vehicles is considered as an important production and marketing parameter in automotive industry novadays. Therefore, lubricant developers placed an emphasis on the production of phosphorus-free, environmentally friendly lubricants and facilitated several investigations parallel to these developments.

The main goal of this PhD thesis is to investigate the tribological performance of the non phosphorus, sulfur based and boron succinimide containing lubrication oil (NP-3) in liner-ring tribological system and find out weather NP-3 can be alternative lubrication oil for ZDDP containing lubrication oil (R-1) or not. The sub goal of this thesis is to investigate the tribological performance of the ring coatings and evaluate whether graphene can be alternative coating for piston rings or not due to its superior properties. With in this scope, R-1 and NP-3 lubrication oils were tested with ring-liner tribometer and engine bench tests. After the tests, ring and liner substrates surfaces were examined by optical microscopy, scanning electron microscope (TEM), atomic force microscopy (AFM), Raman microscopy and X-ray photon spectrometer (XPS). During the engine bench tests, physical and chemical changes of the lubrication oils were evaluated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (ICP) analysis. Corrosion tests and nanoscale friction measurements by AFM lateral force microscopy were performed to graphene coated rings and uncoated ones. The test results presented that no phosphorus contanining and sulfur based boron succiminide containing lubricating oil can be an anlternative antiwear additive against ZDDP's. However, its oxidation resistance must be increased. In addition to this, graphene coating increase corrosion resistance and provide friction force reduction for chromium and spherediol cast iron piston rings.

Keywords: Ring-liner tribology, ZDDP's, boron succinimide, atomic force microscopy, graphene, piston ring.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

İçten yanmalı motorlar üzerindeki araştırma geliştirme (Ar-Ge) faaliyetleri günümüz gereksinimlerine uyarlanmak sureti ile tüm hızıyla devam etmektedir. Fosil yakıtların sınırlı ve tükenmekte olması, artan enerji ihtiyacı, egzoz emisyonları ile ilgili yapılan yasal düzenlemeler otomotiv üreticilerini içten yanmalı motorlar konusunda daha verimli ve çevreci motorlar üzerinde çalışmaya zorlamaktadır [1]. Segman-silindir sistemindeki mekanik kaybı, sürtünmeyi ve egzoz emisyonlarını düşürmek, aynı zamanda iyi bir yağlama kontrolünü sağlamak için otomobil üreticileri dikkatlerini segman-silindir ikili tribolojik sistemi üzerine yoğunlaştırmışlardır [2]. Verimli motorları elde etme konusunda araştırma dallarından biri mekanik kayıpları en aza indirmedir ki bu tribolojinin temel konularından sürtünme ve yağlamayı ilgilendirmektedir, ayrıca çevreci motorlar konusundaki araştırmalar yağlama yağları ve yakıtların geliştirilmesi ile paralel olarak ilerlemektedir [4].

1.1.1 Segman-Silindir İkili Tribolojik Sistemi

İçten Yanmalı Motorlarda sürtünme kayıpları ısıl kayıpların toplamından düşüktür. Dr. Chu ve Holmberg tarafından yapılan enerji dağılımına göre (Şekil 1. 1) yakıttan alınan mevcut olan enerjinin % 33'u egzoz gazlarına, diğer % 29'u silindirin soğutulmasına, geri kalan % 38'i ise motor indike işi olarak verilmektedir. İçten yanmalı motorlarda mekanik kayıplar yaklaşık olarak silindirdeki indike işin % 33'ini kapsamakta olup, toplam enerjinin % 11'ini teşkil etmektedir. İçten yanmalı motorlarda yakılan yakıtın ancak % 21.5'luk kısmı aracı hareket ettirmek için kullanılmaktadır [5, 6]. Holmberg'e göre sürtünme kayıpları toplam mekanik kayıpların % 72.5'ini içermekte olup, geri kalan kısımlar yağ ve su pompaları, soğutma fanı, jeneratör, kompresör ve hidrolik pompalar vs. gibi yardımcı organlar tarafından harcanmaktadır [6].



Şekil 1. 1 Araç enerji kayıpları [5, 6]

İçten yanmalı motorlardaki sürtünme kayıpları Şekil 1. 2'de gösterilmiş olup kısaca şu şekilde ifade edilebilir:

- Biyel yatakları % 10,
- Ana yataklar (krank) % 12.5,
- Piston % 25,
- Segmanlar % 19,
- Subap mekanizması % 6 dır.

% 72.5 < 100

+-----

Bu değerler ortalama değerler olup, silindir sayıları farklı olan çeşitli hız ve yüklerde çalışan motorlardan elde edilmiştir; dolayısı ile motor işletim şartlarına ve motor tipine göre değişebilmektedir. Ancak motorlarda meydana gelen sürtünme kayıpları için önemli bir gösterge oluşturmaktadır. En fazla Sürtünme kayıpları, piston ve segman tribolojik sisteminde meydana gelmektedir. İçten Yanmalı Motorlarda enerji tasarrufu açısından sürtünme kayıplarında % 10'luk bir azalma % 1 ila 3 arasında yakıt ekonomisi sağladığı tahmin edilmektedir. Sürtünme kayıplarının azaltılması ise motor dizaynındaki değişiklik (ağırlığın azaltılması), aerodinamik yapı, uygun yağlama, tekerleğin yola olan yuvarlanma direncinin azaltılması gibi unsurlara dayanmaktadır [7, 8].



Şekil 1. 2 İçten yanmalı motorlarda sürtünme kayıpları dağılımı [218]

Silindir ve segman yüzeylerindeki sürtünmenin kontrol edilmesi iki yüzey arasındaki yağlama ve segmanların malzeme yapısı ile mümkündür [7, 8, 9]. Priest et al. yaptıkları çalışmada Şekil 1.3 (a)'daki Stribeck diyagramını sürtünme katsayısı ve yağ film kalınlığına göre Şekil 1.3 (b)'de görüldüğü gibi içten yanmalı motor elemanlarına uyarlamışlardır. Bu çalışmada segmanların, içten yanmalı motorlarda bir strokta sınır yağlama, karışık yağlama ve tam film yağlama rejimlerine maruz kalabildiğini belirtmişlerdir [10].



Şekil 1.3 (a) Stribeck diyagramı, (b) Modifiye edilmiş Stribeck diyagramı [10]

Segmanların motordaki yük değişimlerine göre üç değişik yağlama rejiminde çalışması ve motor ömrünü belirleyen önemli parametrelerden birini oluşturması son dönemlerde segman yağlaması ve segman üretiminin önemli araştırma konularından biri olmasına neden olmuştur. Şekil 1. 4 İçten yanmalı motorlardaki tipik güç üretim kaynağı olan piston-silindir tribolojik sistemi görülmektedir. Pistonda genel olarak üç adet segman kullanılmaktadır. Birinci ve ikinci segmanlar sıkıştırma strokunda gaz sızdırmazlığını sağlayan sıkıştırma segmanlarıdır. Birinci segman yanma odasına yakın olduğundan ikinci segmana göre daha yüksek ısıl ve basınç yüklere maruz kalmaktadır. Bu nedenle birinci segmanlar genellikler aşınmaya karşı dayanıklı sertlikleri yüksek çalışma yüzeylerine sahiptirler. Birinci segmana göre daha düşük ısıl ve basınç yüklerine maruz kalan ikinci sıkıştırma segmanlarının sertlikleri birinci segmana göre daha düşüktür [11].



Şekil 1. 4 İçten yanmalı motorlarda tipik piston-silindir sistemi [12]



Şekil 1. 5 Segmanlara etki eden kuvvetler [13]

Şekil 1. 5 segmanlara etki eden basınçları göstermektedir. Dowson yaptığı çalışmada segmanın elastik yay basıncı ile gaz basınçlarının segmanın arka yüzeyine uyguladığı toplam basıncın (T ve P_R), 10⁴-10⁵ Pa civarında olduğunu belirtmiştir [14]. İçtan yanmalı motorlarda ise yanma gazları (P₁ ve P₂) basınçları 26 MPa' a kadar çıkabilmektedir [15]. Bu basınçlar segman üzerine etki eden dikey P_A ve buna karşı oluşan dikey reaksiyon kuvvetini R_P kuvvetini oluşturmaktadır. Barrell ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada benzinli bir motorda orta devir ve yükte bu basınçların pik değerlerinin 4 MPa'a kadar çıktığını, ancak çalışma çevriminde genellikle 0.1 MPa civarında kaldıklarını belirtmişlerdir [13]. Segmanın temas yüzeyine etki eden kuvvetler ise (Şekil 1. 5'te (F_P) ile gösterilmektedir ve tribometrede dikey kuvvete denk gelmektedir.) segmanın tipine ve temas basıncına bağlıdır. Dowson yaptığı çalışmada dikdörgensel çelik segmanlar için bu kuvveti teorik olarak 0.19 N/mm² (19 MPa, düşük yük ve düşük devirde) olarak hesaplamıştır [14]. Tomanik yaptığı çalışmada 2500 devir/dk. ve tam yükte Ü.Ö.N.'daki yanma pik basıncının 16 MPa olduğu ve bu basıncın segman temas yüzeyinde 45 MPa'lık bir hidrodinamik basınç oluşturduğunu belirtmiştir [16]. Yamagata yaptığı çalışmada motorlarda birinci ve ikinci segmanlardaki temas basınçlarının 0.2 MPa civarında olduğunu belirtmiştir [223]. Literatürde segman ve silindir arasındaki sürtünmeyi ölçmede iki yöntem kullanılmaktadır. Birinci yöntem içten yanmalı motor test setleri kullanılarak yapılmakta olup bu yöntem genellikle pahalı ve tekrarlı test gerekliliği için maliyeti etkin değildir. İkinci yöntem ise daha ucuz ve tekrarlanabilir testleri yapma imkânı sağlayan simülatörler kullanmaktır. Literatürde birinci yöntemi kullanan ve segman ile silindir arasındaki sürtünme kuvvetini ölçen çeşitli çalışmalar mevcuttur. Örneğin Wakuri ve çalışma arkadaşları 70 °C'lik SAE 30 yağı ile pik sürtünme kuvvetlerini (Şekil 1. 5'te F ile gösterilmiştir.) 500, 700 ve 1000 motor devirleri için sırasıyla 580 N (yaklaşık 7 MPa'lık bir gaz basıncına karşılık gelmiştir), 420 N ve 380 N olarak ölçmüşlerdir. Ölçülen sürtünme kuvvetlerinin motor orta devirleri için μ=0.08 sürtünme katsayısını verdiğini bildirmişlerdir [17]. Hamatake ve çalışma arkadaşları ise dizel motorda yanma sonucunda oluşan pik gaz basıncının (6 MPa) 1000 devir/dk. ve 70 °C'lik yağ sıcaklığında 400 N'luk bir pik sürtünme kuvveti ortaya çıkardığını belirtmişlerdir [18]. Urabe ve çalışma arkadaşları benzer şekilde dizel motorda 1200 devir/dk.'lık motor devrinde 60 bar'lık maksimum silindir içi basıncının maksimum 320 N'luk sürtünme kuvveti verdiğini belirtmişlerdir [19]. İkinci yöntemde ise motor çalışma değerlerinin simüle edilmeye çalışıldığı tribometreler kullanılmaktadır. Tribometrelerde birinci yöntemde belirtilen normal koşulları elde etmek mümkün olmasa da sıcaklık ve devamlı yük koşulları altında yağlama rejimlerini oluşturmak mümkündür. Ancak birinci yöntemde belirtilen değişken ve yüksek gaz basınçlarına karşılık gelen anlık pik sürtünme kuvvetlerini tribometrelerde simüle etmek oldukça zordur ki literatür taramasında da 400 N'luk pik sürtünme kuvvetini elde eden çalışmaya rastlanmamıştır. Bu çalışmada tribometre deneylerinde sabit 100 N'luk dikey yük altında sınır yağlama rejimi elde edilmeye çalışılmış olup testler sırasında sürtünme kuvvetleri 10 N sürtünme katsayısı ise μ =0.10 ile μ =0.13 aralığında değişmesi ile sınır yağlama rejimi simüle edilmeye ve bu rejimde meydana gelen aşınmalar elde edilmeye çalışılmıştır.

Silindirler ise otomotiv sektöründe genellikle gri dökme demirden imal edilmektedir [20]. Ancak otomobil endüstrisinde yakıt ekonomisi sağlamak maksadıyla motor içerisinde kullanılan gri dökme demir silindirleri alüminyum ile değiştirerek motoru hafifletme çalışmaları ve uygulamaları da mevcuttur. Alüminyum-silisyum alaşımlı (silisyum alüminyumun sertliğini ve dayanıklılığını arttırmada kullanılmaktadır) silindirler Daim Chrysler firması tarafından kullanılmaktadır [21]. Ancak bu tür silindirlerdeki sert silisyum parçacıklarının abrazyon aşınmalarını arttırdığı tespit edilince motoru hafifletme konusunda alüminyum blok içerisine gri dökme demir imali benimsenmiştir [22]. Silindir aşınması üretici ve kullanıcılar için segmanlardan daha önemlidir çünkü aşınan silindirleri değiştirmek aşınan segmanları değiştirmekten daha maliyetli bir işlemdir [23]. Srivastava ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada, silindir aşınmasının temel nedenini segmanlar olarak göstererek, segman-silindir ikili tribolojik sistemindeki aşınmaların içten yanmalı motorların ömrüne, performansına, emisyonlarına, yakıt ekonomisine ve yağ tüketimine önemli bir etkisinin olduğunu belirtmişlerdir [24].

1.1.2 Segman-Silindir İkili Tribolojik Sisteminde Aşınma Mekanizmaları

Adhezyon, abrazyon, plastik deformasyon (yorulma aşınması) ve korozyon aşınmaları segman-silindir sisteminde iç-dış etkenlerden kaynaklanan baskın olan aşınma mekanizmalarıdır ve bu dört temel aşınma çeşidi Şekil 1.6 'da gösterilmiştir [23].



Şekil 1. 6 Temel aşınma çeşitleri [25]

Adhezyon aşınması genellikle silindirin üst ölü noktasında ve sınır yağlama rejiminde ilk çalışma evrelerinde plastik temas durumu altında metal-metal temasın olduğu durumlarda meydana gelmektedir. Malzemelerin yüzeylerinde plastik temasın olduğu durumlarda yüzeyler arasında güçlü bir adhezyon kuvveti oluşur ve bu adhezyon kuvveti yüzeylerden kopmalara neden olan adhezyon asınmasını oluşturur [25]. Segmanlarda ise sürtünme ve basıncın ürettiği yüksek sıcaklık, plastik deformasyon ve temas sonucu ortaya çıkan parçacıklar da mikro erimelere neden olarak adhezyon aşınması oluşturmaktadır ve adhezyon aşınmaşında abrazyon aşınma parçacıkları yoktur [26]. Tung et al. yaptıkları çalışmada yağ filmi adhezyon aşınması arasındaki ilişkiyi inceleyerek, silindir ve segman yüzeyleri arasındaki yağ filminin çok incelmesi veya ortadan kalkması sonucu metal-metal temasından kaynaklandığını belirtmişlerdir [27]. Segman ve silindir yüzeylerinde yüzey pürüzlülüğü, yüzey alışması periyodunu tamamladıktan sonra kritik çalışma periyotlarında, abrazyon ve korozyon aşınmaları baskın aşınma mekanizmaları olmaktadır. Abrazyon aşınmaları karışık ve sınır yağlama rejimlerinde üst ve alt ölü noktalarda, daha fazla yüzey sertliğine sahip segman yüzeylerinin sürtünmesinden veya yağlama yağının içerisindeki sert parçacıklardan kaynaklanmaktadır ve segman ile silindir yüzeylerinde en fazla görülen aşınma mekanizmasıdır [28]. Bu sert parçacıklar döküm kumları, aşınma parçacıkları veya metal talaşı şeklinde olmaktadır. Genel olarak abrazyon aşınmalar sert parçacıkların yüzeyi kazıması veya kesmesi şeklinde ve pistonun kayma yönüne paralel şekilde oluşmaktadır.

Abrazyon aşınma mekanizmasında etkili olan temel faktörler, sertlik, aşındırıcı, tane veya pürüzün boyutu ve şekli, uygulanan normal yük ve kayma hızı olarak sayılabilir. Abrazyon aşınmaları oluşum şekline göre iki gövdeli veya 3 gövdeli olarak iki kategoriye ayrılmaktadır. Şekil 1. 7. (a)'da adhezyon aşınmasının oluşumu, Şekil 1.6.(b)'de iki temel abrazyon aşınma oluşumu ve Şekil 1. 7 (c)'de yorulma aşınması oluşumları gösterilmiştir. Şekil 1. 8'de ise abrazyon aşınmasının çeşitleri gösterilmiştir. [3, 4, 29].



Şekil 1. 7 Temel aşınma çeşitlerinin gösterimi, (a) Adhezyon aşınması, (b) Abrazyon aşınma oluşum çeşitleri, (c) Yorulma aşınması (plastik deformasyon)[3]



Şekil 1. 8 Abrazyon aşınma çeşitleri[4]

Segman silindir sisteminde genellikle üç gövdeli abrazyon aşınmalarının oluşturduğu koparma (kesme) ve kazıma aşınmalarına rastlanmaktadır [28]. Plastik deformasyon bir diğer adıyla yorulma aşınması sürtünme sırasında tekrarlı yükleme sonucunda meydana gelmektedir. Bu tür aşınmada eğer yüzeye plastik deformasyon dayanımından daha fazla yük uygulanırsa yüzeyde yorulmaya bağlı olarak mikro çatlaklar oluşmaya başlar ve bu çatlaklar yüzey bölgelerine yayılmaya başlar. Bu tip aşınma sonucunda yüzeyde çatlayan kısımlardan parçacık kopmaları ortaya çıkmaktadır [3, 25].

Korozyon aşınması ise motorun soğuk çalıştırılması durumlarında meydana gelen baskın aşınma mekanizmasıdır. Korozyon aşınması sürtünen yüzeylerin korozif bir çevreye veya yüksek oksidasyona maruz kalmalarından meydana gelmektedir. Yüzey korozyonu sığ çukurcuk (pitting) ve katı fazlı çıkıntılar içeren düzensiz bir yüzey topoğrafyasının oluşmasına neden olmaktadır. Motorlardaki korozyon aşınmasını biraz daha detaylı olarak ele alacak olursak, yakıtların bileşiminde % 3-4 oranında sülfür ve yüksek miktarda kül bulunmaktadır. Yakıtın yanması sırasında kimyasal yapısı içerisinde SO₃, HCl ve HBr bulunan asit buharları oluşmakta, miktarları, sıcaklık ve nem parametreleri, motor çalışma çevrimi, motor dizaynı, kimyasal yapıdaki değişiklik nedeniyle kesin olarak bilinmemektedir. Motorlarda dökme demir korozyon aşınması ve korozyonun başlıca nedeni sülfürik asit ve türevleridir [8, 29]. Helden et al. yaptıkları çalışmada korozyon aşınma mekanizmasını tanımlamışlardır. Bu belirlenmiş mekanizmaya göre, yanma
ürünleri içerisinde sülfür trioksit (SO₃) oluşmakta ve SO₃ su buharı ile sülfürik asite dönüşerek silindir cidarı ve pistona zarar vermektedir. Aynı zamanda bu çalışmada, sülfürik asit yoğuşmasının metal yüzeylere etki eden faktörler üzerine odaklanılmıştır. Sülfürik asitin çiğ notası sıcaklığının altına düştüğü zaman yoğuşmanın oluştuğu ve yoğuşma miktarının ise sülfürik asitin kısmi basıncına bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Bu çalışma ile silindir cidar sıcaklığının korozyon aşınmasına etkileri daha iyi anlaşılmakta ve ağır dizel yakıtıyla çalışan motorlarda yaygın olarak görülen korozyon aşınmasının tanımlanması konusundaki yaklaşım daha iyi anlaşılmaktadır. Üstelik asit türevleri ile metal yüzeyler arasında koruyucu bir duvar oluşturan yağlama yağının görevi bu çalışmada çok iyi açıklanmıştır [31]. Şekil 1. 9'de segman ve silindir tribolojik sisteminde karşılaşılan (a) korozyon, (b) adhezyon ve (c) abrazyon aşınmalarının elektron mikroskobu görüntüleri gösterilmiştir.



Şekil 1.9 Silindirlerde meydana gelen başlıca aşınma çeşitlerinin TEM görüntüleri, (a) korozyon aşınması, (b) adhezyon aşınması (kırmızı oklar ile gösterilen), (c) abrazyon aşınması (kırmızı oklar ile gösterilen), (d) kazıma (parlatma) aşınması (sarı ok ile gösterilen), (e) yorulma aşınması (yeşil ok yorulma aşınması ile oluşmuş çukurcuğu göstermektedir.)[26, 30, 32]

1.1.3 Segman-Silindir Tribolojik Sisteminde Segmanlar

İçten yanmalı motorlarda segmanların görevleri sıkıştırma ve genişleme stroklarında karter ile yanma odası arasındaki gaz sızdırmazlığını sağlamak, yağlama yağını dağıtmak ve kontrol etmek, ısı transferini sağlamak (soğutma) ve pistonun kararlı bir şekilde çalışmasını sağlamaktır. Truhan et al. ve Zhang et al. yaptıkları tribometre testlerinde ısı transferinin segman ve silindir sistemindeki sürtünme katsayısı üzerinde ve segman kaplama materyalinin ömrü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu belirtmişlerdir [33, 34]. Modern içten yanmalı motorlar için segmanlar, değişken ısıl ve kimyasal koşullarda pistonun doğrusal (lineer) hareketi için gerekli dinamik gaz sızdırmazlığını sağlamakla görevlidirler [24, 34, 35].

Günümüzde taşıtlarda kullanılan segmanlar genellikle küresel dökme demirden imal edilmekte ve imalat sonrasında ise yüzeyleri işlenmekte ve kaplama işlemine tabi tutulmaktadır [10]. Genel olarak, segmanların kaplama uygulamasında taşıtlarda krom, fosfat, nitrür veya seramik malzemeleri kullanılmaktadır. Bu temel kaplama çeşitleri her geçen gün üretici firmalar tarafından geliştirilerek segman aşınma ve sürtünme değerlerinin minimum seviyeye düşürülmesine çalışılmaktadır. Aşınmaya dirençli kaplamalar pratikte, abrazyon, adhezyon, kavitasyon ve korozyon aşınmalarının oluşturduğu hasara karşı ve sürtünmenin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır [36]. Krom kaplama, fosfatlama, seramik kaplama ve nitrürleme otomotiv endüstrisinde en çok bilinen ve segman yüzeylerine yaygın olarak uygulanan kaplama çeşitleridir. Krom kaplama segmanların aşınma ve korozyon dirençlerini arttırmak ile sürtünme katsayısını düşürmek maksadıyla kullanılmaktadır [37]. Çinko fosfat kaplama çalışma koşullarında segmanı korozyondan korumak ve yedek parça olarak korozyona karşı segmanın raf ömrünü uzatmak maksadıyla kullanılmaktadır [38]. Seramik kaplama ise aşınma direncinin arttırılması maksadıyla kullanılmaktadır. Nitrürleme, dökme demir yüzeye sahip segmanın aşınma direncinin arttırılması ve sürtünme katsayının düşürülmesi maksadıyla kullanılmaktadır [39]. Gelişmiş ülkelerde segmanlara nitrürleme yapılmasına karsın ülkemizde bu üretim metodu yerli segman üretici firmalar tarafından uygulanmamaktadır. Segman kaplamalarının geliştirilmesi ve segmanların tribolojik performanslarının iyileştirilmesi makşadıyla literatürde birçok çalışma yapılmıştır. Literatürdeki bu çalışmalardan bazıları aşağıda belirtilmiştir.

12

Louda, otomotiv sektöründe kullanılan kaplama tekniklerini incelemiş, yaptığı çalışmada segmanlarda çinko fosfat kaplamanın korozyona karşı çok iyi direnç göstererek malzemenin ömrünü uzattığını, sertliği yüksek krom kaplamanın ise iyi bir aşınma direnci ve düşük bir sürtünme katsayısı sağladığını belirtmiştir [37]. Papadopoulos, Priest ve Rainforth, çalışmalarında küresel dökme demir segmanları molibden ve sertleştirilmiş krom seramik ile kaplayarak dökme demir silindir numunelerine karşı tribo test cihazında sürtünme deneyleri ile test etmişlerdir. Çalışma sonucunda sertleştirilmiş krom seramik kaplamalı segmanların yüksek sertlik, düşük yüzey pürüzlülük değerleri ile molibden kaplı segmanlara göre daha iyi aşınma direncine sahip olduklarını bildirmişlerdir ve yüzeylerdeki aşınma çizgilerini elektron mikroskobu ve optik mikroskopta analiz ederek, sonuçlarını çalışmalarında göstermişlerdir [40]. Yajun et al. Yaptıkları çalışmada krom nitrür (CrN), Nitrür (N) ve Bor Nitrür (B4N) kaplanmış segmanların dökme demir silindir numunelerine karşı tribolojik performanslarını tribometre ile karşılaştırmış ve CrN kaplı segmanın en düşük sürtünme katsayısını verdiğini, yapılan yüzey analizlerinde ise CrN kaplı segmanın en düşük aşınma derinlik ve uzunluk değerlerini verdiğini belirtmişlerdir. Çalışmalarında yüzey analizlerinde TEM/EDX kullanmışlardır [41]. Dederichs ve Münchow yaptıkları çalışmada krom seramik kaplı segman (CKS-36) ile metal seramik kaplı segmanları 170 °C sıcaklıkta kesintisiz bir yağlama ile 17 saat motor deneylerinde silindire karşı aşınma testine tabi tutmuşlardır. Çalışma sonucunda krom seramik kaplı segmanların diğer segman çeşidine göre daha iyi bir aşınma direncine sahip olduğunu belirtmişlerdir [42].

Martin et al. yaptıkları çalışmada CrN kaplamanın mikro yapısının ve kaplama kalınlığının sürtünme ve aşınmaya etkilerini bilye-disk tribometrede yaptıkları deneyler ile araştırmışlardır. Deneylerinde kaplama kalınlıkları CrN₁=1 mikron, CrN₂=5 mikron, CrN₃=10 mikron olan deney numuneleri ile kaplamasız çelik deney numunelerini 5, 10 ve 20 Newton'luk yükler altında test etmişlerdir. Araştırma sonucunda 5 mikron kalınlıktaki kaplamanın daha yüksek yükte (20 N) daha iyi sürtünme katsayısı ve aşınma değerleri verdiğini belirtmişlerdir. Ancak bu çalışmada, kaplama kalınlıklarının tribolojik davranışları, yük ve sıcaklıkların değişken olduğu içten yanmalı motorda incelenmemiş, maksimum yük olarak 20 Newton kullanılmıştır ayrıca kaplamaların sıcaklık değişimi ile ilgili ilişkisine, yüksek sıcaklıktaki davranışlarına ve yağlama yağına olan etkilerine

değinilmemiştir [43]. Friedrich et al. yaptıkları calışmada fiziksel buharlaştırma yöntemi ile biriktirme (PVD=Physical Vapor Deposition) kaplama yöntemi ile kaplanmış CrN ve Cr₂N segmanları normal krom kaplamalı segmanlar ile silindire karşı segman-disk tribometrede 50 Newton yük altında 20 saat süre ile test etmişlerdir. Test sonucunda nitrürlenmiş krom kaplı segmanların sürtünme katsayılarının normal krom kaplamalı segmanlara yakın bir değer verdiği ancak aşınmalarda % 94'lük bir azalma elde ettiklerini belirtmişlerdir. Ancak bu çalışma motor testleri ile desteklenmemiştir [44]. Matsushita et al. otomotiv uygulamalarında yeni çinko fosfat kaplama teknolojilerini araştırmışlardır [45]. Narayanan fosfat kaplama çeşitlerini, kimyasını ve kaplama tekniklerini araştırmıştır [46]. Tanaka et al. yaptıkları çalışmada molibden ile güçlendirilmiş Cr₂O₃ seramik kaplamayı gri dökme demir üzerine ve segman üzerine plazma püskürtme yöntemi ile uygulayarak deney numunelerini pim-disk tribometre ve içten yanmalı motorda test etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda seramik kaplamalı segman ve silindirin aşınmaya karşı direnç karakteristiklerinin kaplamasız segman-silindir ikilisine göre daha iyi olduğunu vurgulamışlardır [47]. Ancak bu deneyler devirlerin ve sıkıştırma oranlarının daha düşük olduğu düşük devirli gemi makinelerinde yapılmış basınç ve ısıl etkilerin daha yüksek olduğu yüksek devirli motorlarda uygulanmamış olması sebebiyle deney sonuçları kısıtlı kalmıştır. Polcar et al. yaptıkları çalışmada tek katmanlı CrN ve çok katmanlı Cr₂N kaplamalı deney numunelerinin 600-800 °C arasında yüksek sıcaklıkta tribolojik performanslarını pim-disk tribometrede test etmişlerdir. Yüzeylerdeki aşınma çizgilerini optik ve elektron mikroskopları ile yüzey kimyasını X-ray spektrometresi ile aşınma derinliklerini ise mekanik profilometre ile incelemişlerdir. Test sonucunda krom nitrür kaplamanın 700 °C'de bozulduğunu, 800 °C'de ise okside olduğunu bildirmişlerdir. Çok katmanlı CrN kaplamanın aşınma direnci konusunda tribolojik performansının tek katmanlı CrN kaplamaya göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Ancak bu çalışmada tribolojik performansın belirlenmesinde yük olarak 5 N gibi düşük bir yük kullanılmıştır [48]. Jien-sheng et al. yaptıkları çalışmada seramik kaplamalı segmanları içten yanmalı motorda denemişler ve çalışma sonucunda seramik kaplamalı segmanın, motorun mekanik verimini % 4 oranında, motor gücünü % 2.6 oranında arttırdığını, yakıt tüketiminde ise seramik kaplamalı segmanın, kaplamasız segmana göre % 2.9'luk bir azalma sağladığını belirtmişlerdir. Ancak bu çalışmada deneylerin hangi şartlarda

yapıldığı kaç kez tekrar edildiği, seramik kaplamanın kimyasal yapısı veya segmanın üretim malzemesi hakkında herhangi bir bilgi verilmemiştir [49].

1.1.4 Yağlama Yağları ve Katkı Maddeleri

Yağlama birbirine karşı sürtünen yüzeylerde sürtünmeyi kolaylaştırmak için gereklidir ve yüzyıla yakın bir süredir yağlama yağları aşınmayı minimize etmede, motor ömrünü ve verimi arttırmada kullanılmaktadır [50, 51]. Motor yağlama yağının sekiz ana görevi vardır ve bunlar aşağıda belirtilmiştir;

- Sürtünmeyi azaltma,
- Aşınmayı önleme,
- Hareketli elemanları soğutma,
- Piston-segman bölgesinde sızdırmazlığın en iyi şekilde sağlanması,
- Piston-segman bölgesindeki katı parçacıkların uzaklaştırılması,
- Motor içyapısının temiz kalmasının sağlanması,
- Yağ bozulmasını önleme,
- İç korozyonun önlenmesi [52].

Yağlama yağları baz yağ ve katkı maddelerinden oluşmaktadır. Baz yağlar motor yağlarında yağın % 70-95'ini oluşturmakta olup oksidasyona meyilli, ısı ile ayrışan ve polimerleşen hidrokarbonlardan oluşmaktadır [53]. Baz yağlar madeni ve sentetik olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Madeni baz yağlar Şekil 1. 10'da gösterildiği şekilde ham petrolün damıtılması ile elde edilmektedirler. Büyük bir çoğunluğu parafinik, yüksek viskozite indeksli ve mum içermektedirler. Hidrojenle işlenmiş mineral baz yağlar üretim safhasında diğer baz yağlardan farklı olarak solvent ekstraksiyonu yerine hidrojenle işleme tabi tutulmaktadır. Sentetik baz yağlar ise kimyasal tepkimeler yolu ile elde edilmektedirler. En büyük dezavantajları üretim maliyetlerinin fazla olmasıdır. En çok kullanılanları hidrokarbon yapılı, sülfür, fosfor ve metal içermeyen, minimum 6 maksimum 12 karbon atomuna sahip polialfaolefinler (PAO)'dir. Alkol ve asitlerin tepkimeleri ile elde edilen sülfür, fosfor ve metal içermeyen dibazik esterler ve poliol

esterler, olefin ve benzen gibi aromatiklerin reaksiyonuyla elde edilen alkali aromatikler, alkilen oksitlerin polimerleri olan ve çok yüksek sıcaklık dayanımları ile viskozite indeksleri polialkilen glikoller (PAG) diğer kullanılan sentetik baz yağ türleridir [54, 55].



Şekil 1. 10 Madeni baz yağın elde edilmesi¹

Modern yağlama yağlarında baz yağların yağlama özelliklerini, performansını arttırmak, rafine işlemi sırasında kaybolan bileşikleri tekrar kazandırmak ve yağın çalışma sırasında ömrünü uzatmak amacıyla baz yağlara katkı maddeleri ilavesi yapılmaktadır [56]. Günümüzde kullanılan yağlama yağlarında katkı maddeleri yağlama yağlarına % 20-25 civarına kadar ilave edilmektedir. Katkı maddeleri kimyasal olarak inert ve kimyasal olarak aktif/reaktif olmak üzere iki gruba ayrılmaktadırlar. Bu katkı maddeleri Tablo 1.1'de gösterilmiştir [52, 57]. Bu katkı maddelerine aşağıda kısaca değinilmiştir.

• Oksidasyon inhibitörleri: Hidrokarbon moleküllerinin oksidasyonunu limitleyerek yağın ömrünü uzatmakla görevlidirler.

- Dispersanlar: Çözünmeyen kirleticilerin yağın içerisinde çözünmelerini sağlarlar.
- Deterjanlar: Yüzeyleri tortulardan arındırmak ile görevlidirler.

¹ Şekil 1.4 Exxon Mobil'in eğitim notlarından alınmıştır.

• Sürtünme düzenleyiciler: Yüzeylerde film oluşmasını sağlayarak sürtünmenin azaltılmasını ve kontrol edilmesini sağlamakla görevlidirler.

 Aşınma önleyici ve aşırı yüksek basınç katıklar: Genel olarak sülfür, fosfor ve çinko bileşikleri içerirler ve yüzeylerde aşınma ve sürtünmeyi limitleyici koruyucu film oluştururlar.

• Vizkosite düzenleyiciler: Uzun kimyasal zincire sahip polimerlerdir. Görevleri sıcaklığın vizkositeye olan etkileri düşürmektir.

• Köpük önleyiciler: Genellikle silisyum polimerleridirler ve yağın içerisindeki hava kabarcıklarını önleme ile görevlidirler.

 Akma noktası düzenleyiciler: Yağın düşük sıcaklıklarda akışkanlığını sağlamak ile görevlidirler. Genellikle bileşik olarak alkinlenmiş naftalin ve fenolik polimerler kullanılmaktadır.

• Sızdırmazlık sağlayıcı ajanlar: Elastomer contaları şişirmek için elastomerle kimyasal reaksiyona girerler. Genellikle organik fosfatlar ve aromatik hidrokarbonlar kullanılır.

• Koku önleyiciler: Yağda oluşabilecek kötü kokuları önlemek için kullanılırlar [58].

Kimyasal olarak aktif/reaktif	Kimyasal olarak inert
Oksidasyon inhibitörleri	Vizkosite düzenleyiciler
Dispersanlar	Köpük önleyiciler
Deterjanlar	Akma noktası düzenleyiciler
Sürtünme düzenleyiciler	Sızdırmazlık sağlayıcı ajanlar
Aşınma önleyici ve yüksek basınç ajanları	Koku önleyiciler
Korozyon inhibitörleri	

Çizelge 1.1 Yağlama yağları katkı maddeleri[57]

17

Bu tezde yukarıda belirtilen katkı maddelerinden aşınma önleyici katkı maddeleri üzerine çalışma yapılmıştır.

1.1.5 Aşınma Önleyici Katkı Maddeleri

Birbirine karşı sürtünen yüzeylerde sürtünmeyi ve aşınmaları azaltmak maksadıyla aşınma önleyici katkı maddeleri kullanılmaktadır. Bu kimyasal bileşikler metal yüzeyler ile reaksiyona girerek yüzeylerde tribofilm adı verilen koruyucu bir film oluştururlar [59]. Metal yüzeylerde koruyucu tribofilmi oluşturan bileşikler aşağıda belirtilmiştir.

• ZDDPs: Yüzeylerde FeSO₄, FeS ve fosfor, çinko, oksijen içeren polimerik filmler oluştururlar.

• Molibden ditiyokarbomat (MoDTC): Yüzeylerde sürtünmeyi ve aşınmayı azaltıcı molibden disülfat (MoS₂)' tan oluşan film oluşturmaktadırlar.

 Organik bor içeren bileşikler: Yüzeylerde sürtünmeyi azaltan bileşikler oluştururlar.

 Organik sülfür içeren bileşikler: Yüzeylerde sürtünmeyi azaltan düşük adhezyona sahip, FeS ve FeSO₄ filmler oluşturmaktadırlar.

Organik fosfor içeren bileşikler: Organik fosfor içeren içeren bileşikler yüzeylerde
 FePO₄.2H₂O ve FePO₄ filmler oluşturmaktadırlar [60].

1.1.6 ZDDPs Katkı Maddesi ve Alternatif Katkı Maddesi Araştırmaları

Günümüz modern yağlama yağlarında en önemli ve en çok kullanılan aşınma önleyici, sürtünmeyi azaltıcı katkı maddesi ZDDPs'dir. ZDDPs aynı zamanda çok iyi bir oksidasyon önleyici katkı maddesidir [21, 41]. Birincil ve ikincil alkollerin, alkil fenoller ile fosfor penta sülfitlerin reaksiyonları sonucu ortaya çıkan dialkildithi fosforik asitin çinko oksit ile nötralize edilmesi ile elde edilmektedirler [54]. ZDDPs ayrık atomlu (Organik bileşikte karbon ya da hidrojen dışındaki bir elementin atomu) çinko, sülfür ve fosfor içeren bileşiklerdir ve yüzeylerde aşınmayı önleyici fosfat ile yüksek basınca karşı aşınmayı önleyici sülfat içeren filmler oluştururlar [61, 62]. Şekil 1. 11 (a)'da ZDDPs'nin moleküler yapısı ve Şekil 11 (b)'de ise yük altındaki termal bozunması gösterilmiştir.



Şekil 1. 11 (a) ZDDPs'nin moleküler yapısı (R yapısı alkildithiofosfatları veya arlylidithiofosfatları (ısıl direnci arttırmada kullanılır) ifade etmektedir.), (b) ZDDPs'in bozunarak tribofilm oluşturması, (c) Süksiminidlerin kimyasal yapısı [51, 116].

ZDDPs iyi ve popüler bir aşınma önleyici ve oksidasyon önleyici katkı maddesi olsa da, sülfür, fosfor ve çinko elementleri içermesi nedeni ile çevreye karşı zararlıdır [62]. Bu

katkı maddesinin sülfür, çinko ve fosfor içermesi katalitik konvertörlerin arızalanmasına ve bunun sonucunda emisyon oranlarının artmasına sebebiyet vermektedir [61]. Motorlarda yanma sonucu açığa çıkan CO, NO_x, HC gibi doğa ve insan sağlığı için zararlı gazları zararsız hale dönüştürmek için Şekil 1. 12'de gösterilen katalitik konvertörler (katalizör) kullanılır. Bir katalizör sistemi üç tabakadan oluşmaktadır. En altta katalizörün şeklini veren taşıyıcı matris (support), bunun üzerinde gözenekliliği sağlayan ve özgül dış yüzeyi çok büyük olan (25 m²/g) ara tabakası (Wash coat), en üstte ise mikron mertebesinde cok ince soy metal tabakası (platin, paladyum, rhodium vb.) bulunur (aktive catalytic layer). Katalitik Konvertör kanalları Platin, Paladyum, Rodyum ve Seryum ile kaplanmıştır. Konvertör içindeki Paladyum ve Platin HC ve CO'lerin oksitlenmesini, Rodyum ise NOx 'lerin indirgenmesini sağlar. Seryum ise zengin ve fakir çalışma esnasında değişiklik gösteren oksijen miktarını, oksijeni depolayarak gerekli miktarda katalizörde tutmaya yarar. Gerçekleştirdikleri tepkimelere göre iki ve üç yollu olmak üzere iki tip katalitik konvertör mevcuttur. Üç yollu katalitik konvertörde karbon monoksitin karbon dioksite oksidasyonu, yanmamış hidrokarbonların karbon dioksit ve suya oksidasyonu, NO_{x} 'lerin nitrojen ve oksijene indirgenmesi yapılmaktadır [63, 64].



Şekil 1. 12 Katalitik konvertör [63]

Özellikle çinko ve fosfor elementleri katalitik konvertörlerin gözeneklerinde gözenekleri tıkayan beyaz bir tortu (kışır) tabakası oluşturarak konvertörün zehirlenmesine neden olmaktadır ayrıca bu elementler düşük sıcaklıklarda dizel parçacık filtreleri için zararlıdır [64, 65]. Degobert'in bildirdiği araştırmada 80.000 km'deki bir araç üç yollu katalitik konvertörünün 13 gram fosfora maruz kaldığını ve bununda % 93 oranında yağlama yağından kaynaklandığı belirtilmiştir [66]. Xui et al. yaptıkları çalışmada katalitik konvertörü zehirleyen maddeler arasından özellikle fosforun oluşturduğu bileşikleri incelemişler ve gerek laboratuvarda gerekse taşıtlarda belirli süre katalitik konvertörleri test etmişler, neticede 600 C'de katalitik konvertörü zehirleyen fosfor bileşiklerinin oluşmaya başladığını ve sıcaklıkla bu oluşumların arttığını ifade etmişlerdir. Bu oluşumların sonunda katalitik konvertörlerin performanslarında azalma olduğunu ve buna karşılık CO ve NOx emisyonlarının arttığını ortaya çıkarmışlardır [67]. Shelef et al. monolitik yassı tip otomotiv katalitik konvertörlerini zehirleyen etkenler üzerinde detaylı bir çalışma yaparak, fosforun konvertörü zehirleyen maddelerden biri olduğunu belirtmişlerdir [68]. Bu nedenle katalitik konvertör zehirlenmesinin önüne geçmek ve çevre dostu yağlama yağları üretmek için çinko ve fosfor elementlerini içeren bileşikleri yağlama yağı içerisindeki kullanımını kaldırmak veya azaltmak gereklilik haline gelmiştir [69]. Krogera ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada fosforun dizel katalitik konvertöründe çinko ve kalsiyum ile yaptığı fosfatlar, alüminyum-fosforun oluşturduğu AlPO₄ kimyasal bileşikleri ile zehirlediğini belirtmişlerdir [70]. Bu duruma paralel olarak yağlama yağı üreticileri yeni enerji verimliliği ve çevre düzenlemelerine ayak uydurabilmek maksadıyla çalışmalarına tüm hızıyla devam etmektedirler [71]. Bu düzenlemeler kapsamında Amerikan Petrol Enstitüsü (API) 2010 yılında yağlama yağları içerisindeki maksimum fosfor oranının ağırlıkça % 0.08'den fazla sülfür oranının ise ağırlıkça % 0.6'dan fazla olamayacağı düzenlemesini yürürlüğe koymuştur [72]. Benzer şekilde Avrupa Otomobil Üreticileri Birliği (ACEA), 2012 yılında yağlama yağlarında kullanılacak maksimum sülfür oranını ağırlıkça % 0.3, fosfor oranını ise ağırlıkça % 0.09 olarak belirlemişlerdir [73]. Bu kısıtlamaların sonucunda yağlama yağı üreticileri ve araştırmacılar, yağlama yağındaki fosfor ve sülfür oranlarını azaltmak veya tamamen kaldırmak konularında çalışmalara başlamışlardır. İto yaptığı çalışmada fosfor içermeyen yağlama yağını valf sistemi için bilye disk sisteminde test etmiştir. Çalışma sonucunda fosforsuz yağın valf sisteminde sürtünme ve aşınmaları azaltarak çok iyi bir performans sergilediğini belirtmiştir [74]. Ancak bu çalışmanın tribometrede yapılması, laboratuvar analizlerine dayanması, yüzey analizleri ile desteklenmemesi nedeniyle geliştirilmeye ve doğruluğunun kanıtlanmasına muhtaçtır. Hu et al. yaptıkları çalışmada fosfor, sülfür içermeyen ve içeren yağlama yağı katkı maddelerini tribotest cihazında test etmişler, testlerin bitiminde numunelere elektron mikroskobu ile yüzey analizleri ve X-ray spektroskopisi ile spektroskobik analizler yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda sülfür ve fosfor içermeyen yağ katkı maddesinin sürtünme ve aşınmayı azaltmada efektif olmadığını belirtmişlerdir [75]. Katafuchi et al. yaptıkları çalışmada fosfor içermeyen ve ZDDPs katkı maddesine alternatif olabilecek sülfür bazlı Mercaptocarboxylate adlı yağlama yağı katkı maddesinin performansını tribotest cihazında test etmişler ve testler sonucunda bu katkı maddesinin fosfor içeren ZDDPs katkı maddesine alternatif olabileceği, aşınmaya karşı ve sürtünmeyi azaltmadaki performanslarının son derece tatmin edici olduğunu belirtmişlerdir [65]. Ancak bu katkı maddesi, ısıl ve basınç yüklerinin yüksek-değişken olduğu içten yanmalı motorlarda test edilmemiş, bahsedilen fosfor içermeyen katkı maddesinin segman ve silindir yüzeylerindeki aşınma değerleri yüzey analizleri ile kontrol edilmemiştir. Yan et al. yaptıkları alternatif katkı maddesi çalışmalarında sülfür ve fosfor içermeyen, 1 molibden, 2 oksijen ve 1 azot atomundan oluşan bileşik elde ederek tribometrede test etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda elde edilen bileşiğin aşınma ve sürtünmeyi azaltmada çok efektif olduğunu belirtmişlerdir [61]. Shimizu et al. yaptıkları çalışmada fosfor ve kül içermeyen, sülfür bazlı yağlama yağını ZDDPs içeren yağa karşı bilye disk tribometresinde ve taksi deneylerinde test etmişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda fosfor ve kül içermeyen yağlama yağının aşınma önleme performansının ZDDPs ile aynı olduğunu, bu yağın çevreci ve katalitik konvertör dostu alternatif bir yağ olabileceğini belirtmişlerdir [76]. Literatürde ZDDPs'e alternatif katkı maddeleri araştırmalarında borun öne çıktığı görülmektedir. Borlu bileşiklerin ZDDPs'nin yerini alabilecek potansiyele sahip olduğu birçok araştırmada belirtilmiştir ve günümüzde Borlu bileşikler sürtünmeyi azaltıcı, aşınma önleyici, antioksidasyon ve korozyon inhibitörü katkı maddeleri olarak yağlama yağlarında kullanılmaktadır. Bor, yüzeyler ile iki modta etkileşime girmektedir. Birincisinde yağlayıcı ve sürtünmeyi azaltıcı özelliği olan borik asit (B₂O₃) ve bor nitrür (BN) oluşturmaktadır, ikincisinde ise metaller ile reaksiyona girerek aşınma önleyici metal borenler (FeB, Fe₂B) oluşturmaktadırlar [77]. Kimura et al. yaptıkları çalışmada mineral baz yağın içerisine ağırlıkça % 2 oranında BN ilave ederek segman-silindir tribometresinde baz yağa karşı test etmiştir. Çalışmanın sonucunda aşınma ve sürtünmenin azaltılmasında çok iyi sonuçlar vermesinden dolayı BN' nin yağlama yağı katkı maddesi olma açısından potansiyel bir aday olduğunu belirtmişlerdir [78]. Junbin yaptığı çalışmada parafin baz yağa laboratuvar ortamında sentezledikleri azot içeren borat katkı maddesini ilave ederek bilye disk tribometresinde 392 Newton yük altında test etmişlerdir. Yaptıkları XPS analizleri sonucunda yüzeylerde oluşan BN'nin borun (1s², 2s², 2p¹), p orbitalindeki eksik elektron ile azot (1s², 2s², 2p³)'taki p orbitalindeki fazla elektron alışverişi sonucu oluştuğunu, azot içeren bor katkı maddesinin iyi bir aşınma önleyici olduğunu belirtmişlerdir [79]. Diğer alternatif bir katkı maddesi araştırma konusu süksiminidlerdir. Sükiminidler uzun zincirli karbon ve hidrojen atomlarından oluşan kimyasal bileşiklerdir. Süksiminidin içerisine sülfür ve bor ilave edilerek süksiminide aşınma önleyici özelliklik kazandırılmaktadır. İçerikteki azot ise süksiminidin oksidasyona karşı direncini arttırmak amacıyla kullanılmaktadır ve süksiminidin kimyasal yapısı Şekil 1. 11 (c)'de gösterilmiştir [51, 116, 231]. Literatürde fosforsuz yağlama yağı katkı maddesi geliştirme çalışmaları yer almasına rağmen hâlihazırda fosforun sağladığı aşınma önleme performansına karşı fosforun yokluğuna alternatif ve yaygın olarak kullanılan bir aşınma önleyici katkı maddesi ve endüstriyel bir ürün olarak ortaya çıkarılamamıştır.

1.1.7 Grafenin Korozyon Direnci ve Segman Yüzeyine Kaplama Olarak Uygulanması

Segmanların korozyona karşı yedek parça olarak raf ömrünü arttırmak ve motor içerisinde korozyondan korunması amacıyla fosfatlama işlemine tabii tutulması maliyeti düşük yaygın bir uygulamadır [50]. Yapılan deneylerde segmanlarda korozyona karşı kullanılan çinko fosfat kaplamanın sürtünme sırasında aşınmaya maruz kalarak, yüzeyden kalktığı tespit edilmiştir [80]. Çinko ve fosfor içeren kaplamanın kalkması ile ortaya çıkan parçacıkların yağa karışması, yüzey aşınması ve katalitik konvertörler için risk oluşturmaktadır. Bu nedenle alternatif, çevreci kaplama türüne ihtiyaç duyulmaktadır. Geim ve çalışma arkadaşları, kendilerine 2010 yılında Nobel fizik ödülünü kazandıran grafeni, grafiti tek katman olarak bal peteği şeklinde sentezleyerek elde etmişlerdir [81]. İki boyutlu, bir atom kalınlığında sp2 hibritleşmesi ile oluşan karbon yapısına sahip grafen, kimyasal olarak inert, termal olarak kararlı yapıya sahip olması, mekanik olarak dayanıklı ve ion difüzyonunu engelleyen yapısı ile metaller için korozyon direncini ve korozyondan korunma konusunda cok güçlü bir aday olması gibi benzersiz özelliklere sahiptir [82, 83]. Grafen üzerinde çalışmalar 2010 yılında başlamış ve günümüzde araştırmacılar tarafından yoğunlukla devam ettirilmektedir. Ancak hali hazırda yapılan çalışmalar grafenin önemli bir ürüne dönüşme sürecini henüz ortaya koyamamıştır. Triboloji alanında grafen konusunda yapılan uygulamalar, birbiri üzerinde kayan malzemeler için grafen tabakaları oluşturarak veya yağlayıcı karışımları için grafen karbon nano tüpler üreterek sürtünme katsayısını azaltma üzerine odaklanmıştır. Ancak bu konuda da henüz sanayiye yönelik tatmin edici sonuçlar ortaya çıkmamıştır. Bu çalışmalar kapsamında; Filleter et al. yaptıkları araştırmada grafen tabakalarının düşük sürtünme katsayısı verdiğini ve aşınma önleyici kaplama çeşidi olarak kullanıldığını, silisyum karpit yüzeylerinde sürtünme katsayısını azalttığını belirtmişlerdir [84]. Won et al. yaptıkları çalışmada bakır yüzeyi kimyasal buharlaştırma (CVD) tekniği ile grafenle kaplamışlar, kaplamanın birkaç katmandan oluştuğunu ve grafen kaplamanın kuru sürtünme şartında bakır yüzeyin ömrünü uzattığı sonucuna varmışlardır [85]. Kim et al. yaptıkları çalışmada grafen tabakalarının etkin bir şekilde sürtünme ve adhezyon kuvvetlerini düşürdüğünü göstermişlerdir [86]. Schlüter et al. yaptıkları çalışmada grafitten, grafen oksit sentezlemişler, grafen oksit ile baz yağ ve grafen oksit ile tam olarak formüle edilmiş yağ ihtiva eden karışımlar yapmışlardır. Bu karışımları bilye-plaka tribometresinde test etmişlerdir ve test sonucunda grafen oksitin, baz yağ ile pozitif olarak etkileştiğini, yüzeyde sürtünme katsayısını ve aşınmayı düşürdüğü sonucuna varmışlardır [87]. Bimal et al. yaptıkları çalışmada grafen oksit polimer kompozitlerin oksidasyon ve korozyon dirençlerini incelemişler ve çalışmanın sonucunda bakır gibi metallerin deniz şartları ortamında ya da denizcilik sektöründe oksidasyondan korunması konusunda başarılı sonuçlar elde ettiklerini bildirmişlerdir [88]. Parasai et al. yaptıkları çalışmada bakır üzerinde grafeni üretmişler ve grafen katmanlarını iki ve dört katman olarak nikel örnekleri üzerine transfer etmişlerdir. Daha sonra, numunelerin korozyon oranlarını incelemişler ve dört katman olarak nikel üzerine transfer edilen grafenin korozyon oranının grafensiz ve iki katman olarak transfer edilen grafenli nikel numunelerinden daha düşük olduğunu tespit etmişlerdir. Çalışmalarının sonucunda grafenin metal oksidasyonunu etkin bir şekilde düşürdüğünü ve en ince korozyon önleyici kaplama olduğunu bildirmişlerdir [89]. Lih et al. yaptıkları çalışmada bakır yüzeylerinde Endüksiyonla Yığma yöntemi (electrophoretic deposition (EPD)) ile grafeni üretmişler ve bu bakır numuneleri ile korozyon testi yapmışlardır. Test sonuçlarında grafen katmanlarının mükemmel bir korozyon önleme yeteneğine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır [90]. Li et al. bakır yüzeyine, sürekli hidrojen akısı altında ve sınırlı sürede metan gazı ile 1035 °C sıcaklıkta CVD yöntemi uygulayarak geniş 400 μm genişliğinde grafen tabakaları elde etmişlerdir. CVD yönteminde, metan akısı süresinin uzatılması grafenin boyutunu doğrudan etkilediğini belirtmişlerdir [91]. Literatürde grafenin korozyon direnci açısından direkt olarak metal veya dökme demir yüzeylere uygulanması ile ilgili henüz bir çalışma yapılmamıştır.

1.2 Tezin Amacı

Bu doktora çalışmasının birinci amacı katalitik konvertörlerin zehirlenmesine neden olan fosfor ve çinko içeren ZDDPs katkı maddesine alternatif çevre ve katalitik konvertör dostu alternatif katkı maddesinin test edilerek, içten yanmalı motorlarda tribolojik olarak kullanılabilirliğini ortaya çıkarmaktır. Bu kapsamda çalışmada fosfor, kalsiyum ve çinko içeren, sülfür bazlı bor süksiminid (Süksiminidin kimyasal yapısı Şekil 1. 11 (b)'de gösterilmiştir.) içeren katkı maddesinin tribometre ve motor deneyleri ile test edilerek tribolojik olarak ZDDPs' e alternatif katkı maddesi olup olamayacağının ortaya çıkarılması hedeflenmektedir. Çalışmanın ikinci amacı ise daha önce literatürde yapılmamış bir çalışma olarak, grafenin dökme demir ile krom segmanların yüzeylerine alternatif korozyon önleyici ve tribolojik olarak kaplama olarak uygulanıp uygulanamayacağının araştırılarak, ortaya çıkarılmasıdır. Bu kapsamda; çalışma deneysel üç temel bölümden oluşmaktadır. Bu bölümler ve alt bölümleri aşağıda belirtilmiştir.

1. Tribometre deneyleri

a. ZDDPs ve bor aşınma önleyici katkı maddesi içeren sentetik bazlı yağların segmansilindir yüzeylerinde tribometrede test edilmesini,

b. Tribometrede test edilen segman ve silindir yüzeylerinin mikroskobik ve spektroskobik analizlerinin yapılmasını,

2. Motor deneyleri

25

a. ZDDPs ve bor aşınma önleyici katkı maddesi içeren sentetik bazlı yağların motor performanslarına etkilerinin ortaya çıkarılmasını,

b. Yağlama yağlarının kimyasal ve fiziksel değişim trendlerinin ömür testleri ile ortaya çıkarılmasını,

c. Yağlama yağlarının segman ve silindir yüzeylerinde oluşturduğu tribofilmlerin kimyasal olarak ve yüzeylerdeki morfolojik değişimlerin mikroskobik olarak incelenmesini,

3. Segmanların grafen ile kaplanması

a. Küresel grafitli kaplamasız ve krom kaplamalı segmanların grafen ile kaplanmasını,

b. Segmanların korozyon testlerinin yapılmasını,

c. Segmanların AKM ile nano boyutta sürtünme kuvvetlerinin ortaya çıkarılmasını kapsamaktadır.

1.3 Hipotez

Sülfür bazlı bor süksiminid içeren katkı maddesinin ZDDPs'e alternatif katkı maddesi olabileceği, grafenin dökme demir ile krom segman yüzeylerine kaplanabileceği ve bu yüzeylerin korozyon dirençlerini arttırarak tribolojik olarak segman kaplaması olarak uygulanabileceği değerlendirilmektedir.

BÖLÜM 2

TRIBOMETRE DENEYLERI

Birbirine karşı sürtünen malzemelerin, yağlama yağlarının ve katkı maddelerinin tribolojik verimlerini motorlarda test etmek, maliyetli ve uzun süre gerektiren süreçlerdir. Bu nedenle bu tür testler genellikle tribometreler ile yapılarak sonuçlar ortaya çıkarılmaktadır. Günümüzde çok çeşitli tribometreler kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları pim-disk, bilye-disk ve pim-plaka türü tribometrelerdir [92]. Bu çalışmada ZDDPs içeren R-1 ve sülfür bazlı bor süksiminid içeren NP-3 yağlama yağları pim-plaka tribometresinde sınır yağlama şartları altında test edilmiştir. İki yağın tribolojik performansı, tribometre testleri sırasında sürtünme katsayılarının belirlenmesi, tribometre testleri sonrası yüzeylerin mikroskobik ve spektroskobik analizler ile aşınma oranlarının hesaplanması ve sürtünme yüzeylerinde meydana gelen tribofilm koruma tabakalarının tespiti ile ortaya çıkarılmıştır.

2.1 Testlerde Kullanılan Yağlama Yağları

Testlerde kullanılan yağlama yağları Japon IDEMITSU KOSAN Co. Ltd. firmasından temin edilmiştir ve sentetik polialfeolelin baz yağdan oluşmaktadırlar. R-1 yağı klasik ZDDPs içeren yağlama yağıdır ve kimyasal yapısında aşınma önleyici elementler olarak Zn, P ve S içermektedir. Ayrıca deterjan olarak Ca bileşikleri içermektedir ve ağırlıkça diğer yağa göre çok daha fazla (% 0.83) olan sülfatlanmış kurum içermektedir. NP-3 yağı ise Zn, P ve Ca elementleri içermemekte olup sülfatlanmış kurum miktarı R-1 yağına göre ağırlıkça çok daha azdır (% 0.02). NP-3 yağının 40 °C ve 100 °C'deki kinematik viskozitesi R-1 yağına göre daha yüksektir. Çizelge 2. 1'de yağlama yağlarının kimyasal ve fiziksel özellikleri gösterilmiştir.

		R-1 YAĞI	NP-3 YAĞI	
Yoğunluk @15 °C (g/cm³)		0.856	0.866	
Kinematik vizkosite	@40 °C (mm²/s)	88.2	98.2	
	@100 °C (mm²/s)	14.6	15.2	
Vizkosite indeksi		172	163	
TAN (mgKOH/g)		1.60	0.22	
TBN (mgKOH/g)		8.0	12.6	
Parlama noktası (°C)		246	248	
Sülfatlanmış kurum (% ağırlık)		0.83 0.02		
Elementler (% Ağırlık)	Са	0.20	-	
	Р	0.08	-	
	Zn	0.09	-	
	S	0.26	0.22	
	В	-	0.16	
	N	-	0.41	

Çizelge 2. 1 Yağlama yağlarının kimyasal ve fiziksel özellikleri

2.2 Tribometre

Testlerde Fransa'nın Lyon şehrinde Lamcos-INSA (Laboratoire de Mécaniques des Contacts et des Solides (Lamcos), Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA)-France) laboratuvarunda bulunan ve Şekil 2'de gösterilen, Impact-II adlı pimplaka tribometresi kullanılmıştır. Tribometrede yük havalı silindir tarafından uygulanmakta ve testler yüksek sıcaklıklarda yapabilmektedir. Üç adet Kistler (9251 A) transdüser çarpma ve teğetsel kuvvetleri (sürtünme kuvveti) ölçmektedir. Isıtma Şekil 2. 1 (a)'da görülen infrared lamba ile konvekiyon yolu ile yapılmakta olup 500 °C'ye kadar bir sıcaklıklık elde edilebilmektedir. Dikey hareket ve sıcaklık ölçümleri piezo aktüvatör tarafından yapılmaktadır. Mesafe ise indüktif mesafe transdüseri vasıtasıyla ölçülmektedir.



Şekil 2. 1 (a) Impact-II tribometre, (b) segman tutucu ve segman numunesi, (c) silindir tutucu ve silindir numunesi, (d) testlerde kullanılan segman ve silindir numunleri, (e) segman-silindir numunelerinin boyutları ve tribometrede sürtünme konumları

Pim-plaka tribometre için Şekil 2. 1 ve Şekil 2. 2'de gösterilen segman ve silindir tutucular tasarlanarak, paslanmaz çelikten imal edilmiştir. Bu sayede segmanın silindir üzerinde sürtünmesini sağlayacak şekilde kullanılabilme imkanı kazandırılmıştır. Şekil 2. 1 (d)'de testlerde kullanılan gri dökme demir silindir numunesi ve krom kaplamalı segman görülmektedir. Şekil 2. 1 (e)'de ise segman ve silindir numunelerinin boyutları ve tribometrede kayma konumları Solidworks çizimi ile gösterilmiştir. Tribometre çalışma sırasında zamana bağlı, sabit olmayan bir hız ile sinüzodial hareket yapmaktadır. Tribometre hareket sırasında stroğun orta konumunda maksimum kayma hızına ulaşmaktadır. Aşağıdaki denklem zamana bağlı olarak tribometre hızını ifade etmektedir. Denklemde v hızı, A stroğu, t zamanı, w açısal hızı ve j ise faz osilasyonunu belirtmektedir. Tribometre numuneleri 500 °C sıcaklığa kadar çıkarma imkanına sahiptir.

 $v(t) = A w \cos(w t + j)$

(1)



Şekil 2. 2 (a) Segman tutucusunun teknik resmi, (b) silindir tutucunun teknik resmi

2.3 Test Şartları

Tribometre testleri, oda koşullarında numuneler 95°C sabit sıcaklık altında ve 100 N yük ile sınır yağlama koşullarında yapılmıştır. Testlerde strok 1.25 mm, hız ise 2 Hz'dir ve test süresi 21 dakika olarak belirlenmiştir. Test süresinde alınan toplam yol ise 3.15 m'dir. Numunelerin çalışma sıcaklıklarının 95 °C olarak seçilmesinin nedeni yağlama koşullarında birbirine karşı sürtünen yüzeylerde tribofilmin genellikle bu sıcaklıklarda oluşmasıdır. Örneğin aşınma önleyici katkı maddeleri içerisinde bulunan sülfür 100 °C sıcaklıkta yüzeyler ile reaksiyona girmeye başlamaktadır [21, 93].

2.4 Test Numunelerinin Hazırlanması ve Numunelerin Karakterizasyonu

Testlerde silindir numunesi olarak Honda GX-390 motoruna ait gri dökme demir silindir bloğundan yatay şerit testere kullanılarak, kuru kesim yöntemi ile kesilen numuneler kullanılmıştır. Gri dökme demir silindirin üretici firma tarafından verilen malzeme kompozisyonu; % 93.95 Fe, % 3 C, % 0.3 P, % 0.15 V, % 0.6 Mn, % 2 Si şeklindedir. Şerit testere ile kesim sırasında silindir parçalarının yüzey sıcaklık değişimi lazerli sıcaklık ölçer cihazı ile takip edilmiş kesim sırasında numune yüzey sıcaklıklarının 49 °C'yi geçmediği görülmüştür. Şekil 2. 3 kesim sırasındaki sıcaklık ölçümünü göstermektedir.



Şekil 2. 3 Silindir bloğun kesilmesi ve sıcaklık ölçümü

Kesim sırasında yedek parça olarak satın alınan 88 mm çapa, 64 mm strok boyuna sahip silindir bloktan 9.5 mm genişliğinde ve silindirin strok boyunca şeritler çıkarılmıştır. Daha sonra bu şeritlerden 9.5 mm x 12 mm x 8 mm (en x boy x yükseklik)'lik numuneler çıkarılmıştır. Şekil 2. 4 motor silindir bloğundan numune çıkarılmasını göstermektedir.



Şekil 2. 4 Silindir bloktan numune çıkarılması

Testlerde kullanılan segmanlar Honda GX-160 motoruna ait yedek parça segmanlar olup küresel grafitli dökme demirden imal edilerek, fiziksel buharlaştırma (PVD) yöntemi ile krom kaplanmışlardır. Segmanların çapları 68 mm, kalınlığı 1.2 mm ve genişliği 3 mm'dir. Uygun temas alanının elde edilmesi maksadıyla silindir çapı büyük (D=88 mm) segman çapı ise küçük (D=68 mm) olarak seçilmiştir. Segman numuneleri frezede kuru kesim yöntemi ile hassas olarak 15 mm boyunda kesilmişlerdir. Şekil 2.5 segman numunelerinin hazırlanmasını göstermektedir.



Şekil 2. 5 Segman numunelerinin hazırlanması

Kuru kesim yöntemi ile kesilerek hazırlanan numuneler, yüzey karakterizasyonundan önce yüzeylerdeki kontaminantlara karşı ultrasonik yıkama cihazında n-hegzan ile 10 dakika süre ile yıkanmıştır. Segman ve silindir numunelerinin mekanik karakterizasyonu kapsamında numenelerin kaplama kalınlıkları ile sertlikleri ölçülmüştür. Yüzeylerin kimyasal karakterizasyonu TEM/EDX analizleri ile yapılmıştır. Yapılan mekanik karakterizayon sonucunda segmanların yüzey sertliğinin 872 Hv, silindirlerin ise 270 Hv olduğu tespit edilmiştir. Sertlik ölçümleri, HV-1000 sertlik ölçüm cihazında, 200 gram yük ve 15 sn yükleme zamanı ile yapılmıştır. Kaplama kalınlıkları, elektron mikroskobunda EDX analizlerinin desteğinde (Elementel analiz ve elementel haritalama uygulanmıştır.) tespit edilerek kaplama kalınlıklarının yaklaşık 100 µm olduğu görülmüştür. Şekil 2. 6 segman kaplama kalınlıklarının TEM/EDX analizleri ile tespit edilmesini göstermektedir.

Tribometre testlerinden önce segman ve silindir numunelerinin yüzey topoğrafyası optik mikroskop (Olympus BX-51), TEM (JEOL JSM 6300 F ve Zeiss Professional Plus Fe-TEM) ve AKM (Nanomagnetics Instrument ve Nanosurf Flex AFM) ile analiz edilmiştir. Yüzeylerin kimyasal anlizleri TEM/EDX, Raman (Renishaw inVia, 532 nm dalga boyu ile yeşil lazer) ve XPS (Termoscienctific K-Alpha) analizleri ile yapılmıştır. Şekil 2. 7 kullanılmamış segmanların optik mikroskop, TEM ve EDX analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 2.6 (a) Fe-TEM ile segman kalınlık ölçümü, (b) EDX ile segmanın elementel haritalaması

Yapılan EDX analizi sonucunda test edilmemiş krom kaplı segmanın yüzeyinde % atomik oranlarda % 18.26 C, % 6.96 O, % 0.82 Al, % 73.95 Cr elementleri tespit edilmiştir. Silindir yüzeyinde yapılan analizlerde silindirlerin 60 derecelik honlama açısı ile honlandığı tespit edilmiştir. Şekil 2. 8 testlerden önce kullanılmamış silindir numunesine yapılan optik mikroskop, TEM/EDX analizlerini göstermektedir. EDX analizleri sonucunda % atomik oranlarda % 75.70 Fe, % 0.71 Mn, % 4.12 Si, % 19.46 C elementleri tespit edilmiştir.



Şekil 2. 7 Krom kaplı segmanların (a)-(d) Optik mikroskop görüntüsü, (d)-(e) TEM görüntüsü ve EDX analiz sonucu



Şekil 2. 8 Gri dökme demir silindir yüzeylerinin mikroskobik analizleri, (a)-(d) optik mikroskop analizi, (b)-(c) TEM/EDX analiz sonuçları

2.5 Tribometre Deneyleri ve Sonuçları

NP-3 ve R-1 yağlarının tribolojik performansları üç başlık altında ortaya çıkarılmıştır. Bunlar; sürtünme katsayılarının belirlenmesi, yüzey tribokimyası analizleri ve tribofilmlerin analizleri, asınma oranlarının belirlenmesi seklindedir. Deneyler sonunda segman-silindir numuneleri mikroskobik analizler için n-hegzan ile 5 dakika süre ile ultrasonik yıkamaya tabii tutulmuştur. Segman ve silindir numunelerinin temas alanları ve tribofilmin oluştuğu alanlar optik mikroskop analizleri ile belirlenerek, Şekil 2.9'da gösterilmistir. Optik mikroskop analizlerine göre R-1 ve NP-3 vağı vağı ile calısmıs silindir numunelerinin temas alanları sırasıyla 1,41mm² ve 1,28 mm²'dir. Şekil 2. 9 (c) ve (d)'den görülebileceği üzere segman yüzeylerinde eliptik temas meydana gelmiştir. Optik mikroskop ölçümlerinde temas alanı elipsin x-düzlemindeki yarıçapı R-1 ve NP-3 yağları ile çalışmış segmanlar için sırasıyla a=0.58 mm ve a=0.73 mm, y-düzlemindeki yarıçapı b=0,12 mm ve 0.109 mm olarak tespit edilmiştir. Segmanların R-1 ve NP-3 yağları için temas alanları ise sırasıyla 0,17 ve 0,25 mm² olarak ölçülmüştür. Tribometre deneylerinde Hertz eliptik temas basınçları hesabı, denklem 2 ile hesaplanmıştır. Denklemde P basıncı, F uygulanan kuvveti, a elipsin x- eksenindeki yarıçapı, b ise elipsin y- eksenindeki yarıçapını ifade etmektedir. Temas basınçlarının, R-1 ile çalışan silindir yüzeyinde yaklaşık olarak 0.458 GPa, NP-3 ile çalışan alanda ise 0.400 GPa olduğu görülmüştür. Bu sonuçlara istinaden testlerde yaklaşık olarak benzer temas basınçları ve temas alanlarının elde edildiği görülmüştür.

$$P = F/\pi ab$$

(2)



Şekil 2. 9 Tribometre testleri sonucunda segman ve silindirlerin temas alanları; (a) R-1 ile çalışmış silindir yüzeyi, (b) NP-3 yağı ile çalışmış silindir numunesi, (c) R-1 yağı ile çalışmış segman numunesi, (d) NP-3 yağı ile çalışmış segman numunesi

2.5.1 Sürtünme Katsayısılarının Belirlenmesi

Tribometre sürtünme katsayılarını strokun ileri ve geri hareketi olmak üzere iki yönde ölçmekte olup tribometre testleri iki tekrarlı olacak şekilde yapılmıştır. Şekil 2. 10 (a) birinci testin ve Şekil 2. 10 (b) ise ikinci testin sürtünme katsayısı sonuçlarını göstermektedir. Şekil 2. 10 (c) ise sürtünme testinin 90 dakikalık uygulamasını göstermektedir. Şekil 2. 10 (d) ise sürtünme dalgalarını göstermektedir. Şekillerden görüleceği üzere sürtünme katsayıları sınır yağlama rejimi değerine (0.11) yakın değerler vermiştir ve yine şekillerden görülebileceği üzere her iki yağın sürtünme katsayısı sonuçlarının birbirine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Sürtünme katsayısının 0.11 değerine yakın olması testler sırasında sınır yağlama rejiminin oluştuğunun göstergesidir [94]. Bu veriler ışığında NP-3 yağı ile R-1 yağlarının birbirine yakın sürtünme katsayısı değerleri verdiği görülmüştür.



Şekil 2. 10 (a) Birinci test için NP-3 ve R-1 yağlama yağlarının tribometrede elde edilmiş sürtünme katsayıları, (b) ikinci test için NP-3 ve R-1 yağlama yağlarının tribometrede elde edilmiş sürtünme katsayıları

Sürtünme testlerinin sınır yağlamada yapılıp yapılmadığının diğer kontrolü ise boyutsuz bir katsayı lambda (λ) oranının teorik olarak hesaplanması ile yapılır. Lambda oranı minimum yağ film kalınlığının testler öncesinde ölçülmüş yüzeylerin Kuadratik Ortalama Pürüzlülük (Rq) değerine bölünmesi ile denklem (3)'de gösterildiği şekilde hesaplanmaktadır.

$$\lambda = h_{min} / \left(Rq_c^2 + Rq_r^2 \right)^{1/2}$$
(3)

Burada minimum yağ film kalınlığı Hamrock and Downson'nun eliptik temas formülü ile denklem (4)'te gösterildiği şekilde hesaplanmıştır [95] ve segman-silindir tribolojik sisteminde minimum yağ film kalınlığının 200 nm'den az olduğu bilinmektedir [10].

$$h_{min} = (3.63 \mathrm{U}^{*0.68} G^{*0.49} W^{*-0.073})(1 - e^{-0.68k})$$
(4)

Burada U^{*} boyutsuz kayma hızı parametresidir ve $(U^* = U\eta_0/E' R_x)$ şeklinde hesaplanmaktadır. Bu formülde U yüzeylerin kayma hızını, η_0 atmosferik basınçta yağın viskozitesini, E' efektif Young modulus katsayısını, R_x x yönündeki efektif yarıçapı ifade etmektedir. *G** boyutsuz malzeme parametresidir ve $G^*=\alpha E'$ ifadesi ile hesaplanmaktadır (α viskozite basınç katsayıdır). Formüldeki k eliptik katsayıdır, temas bölgesinde elipsin x ve y düzlemindeki yarıçaplarının oranıdır (a/b). Minimum film kalınlığı denklem (3) ile 54.95 nm olarak hesaplanmıştır ve bu değer sınır yağlama şartındaki tribofilm kalınlığının 50-100 nm aralığında olduğunu belirten literatür sonucuna uygundur [96]. Kuadratik ortalama pürüzlülük değerleri segman ve silindir numunelerinin temas etmemiş ve aşınmamış alanlarında Nanosurf Flex AKM ile yapılan ölçümler sonucunda belirlenmiştir. Buna göre silindirin kuadratik ortalama pürüzlülük değeri R_{qc}= 353 nm, segmanınki ise R_{qr}=63.75 nm oalrak ölçülmüştür. Bu değerler denklem (3)'de yerine konulduğunda lambda oranı λ =0.153 olarak hesaplanmıştır. Lambda oranının $\lambda < 1$ olması bize testlerde sınır yağlama koşulunun oluştuğunu göstermektedir [97]. Minimum yağ film kalınlığı ve lambda oranının detaylı hesabı EK-A'da verilmiştir.

2.5.2 Yüzey Tribokimyası ve Tribofilmlerin Analizleri

Yağlama yağının birbirine karşı sürtünen yüzeyler ile etkileşimi sonucunda yüzeylerde kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip tribofilmler oluşmaktadır [98]. Yağlama yağı içerisindeki aşınma önleyici katkı maddelerinin etkinliği sürtünen yüzeylerde oluşturdukları tribofilm oranı ve bu yüzeylerden kalkan tribofilm oranları ile belirlenmektedir [99]. Aşınma önleyici katkı maddeleri ısı ve yük altında kimyasal bozunmaya uğrayarak yüzeylerde aşınmaya karşı koruyucu filmler oluştururlar. Literatüde yapılan çalışmalar aşınmaya karşı koruyucu tribofilmlerin oluşmasında iki parametre olarak sıcaklık ve yükün önemli olduğunu ortaya koymuştur. Heuberger ve calışma arkadaşları yağlama yağındaki aşınma önleyici katkı maddelerinin 100 ile 230 °C sıcaklık aralığında bozunmaya uğrayarak yüzeylerde koruyucu filmler oluşturduğunu belirtmişlerdir [100]. Njiwa ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada günümüzde en çok kullanılan ve en popüler olan bu tezde de kullanılan ZDDPs aşınma önleyici katkı maddesinin termal, hidroliktik ve oksidatif olarak bozunduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca ZDDPs'in metal yüzeyler tarafından kimyasal ve fiziksel olarak absorbe edilen sınır yağlamada kalınlığının 50-100 nm arasında değiştiği yüzeyleri koruyucu tribofilmler oluşturduğunu belirtmişlerdir [96]. ZDDPs içeren tribofilmler yüzeylerde çinko, fosfat, sülfür ve oksijenden oluşan bileşikler oluşturmaktadırlar [51]. Haque ve çalışma arkadaşları yaptıkları çalışmada ZDDPs'nin bozunması ile metal yüzeylerde katmanlar halinde tribofilm oluştuğu ve bu tribofilmlerin uzun, kısa zincirli çinko polifosfatlar $(2Zn(PO_3)_2 + 3H_2O \longrightarrow Zn_2P_2O_7 + 2H_3PO_4)$ ile organik sülfür türevleri oluşturduğunu, yüzeydeki demirin ise demir çinko fosfat filmler ve demir sülfitler oluşturduğunu belirtmişlerdir [101]. Yüzeydeki tribofilmin kalkması veya yüzeyler arasında metal-metal teması sağlayacak kadar incelmesi sonucunda yüzeyde abrazyon ve adhezyon aşınma mekanizmaları görülmektedir.

Bu çalışmada tribometre testleri sonrasında segman ve silindir yüzeylerindeki temas alanlarının tribokimyasal yapısı ve tribofilm analizleri kapsamında; temas alanlarındaki elementel analizler EDX ve XPS analizleri ile yüzeylerdeki kimyasal bağlar ise Raman ve XPS analizleri ile belirlenmiştir.

2.5.2.1 EDX Analizleri

Şekil 2. 11 her iki yağ için segman yüzeylerinde temas alanı içerisindeki ve dışarısındaki EDX elementel analizleri göstermektedir. Şekil 2. 11 (a)'dan görüleceği üzere kırmızı daire ile işaretli 1 numaralı nokta temas alanı ve tribofilmin oluştuğu alanın dışarısında bir bölge olarak seçilerek analiz edilmiştir. Kırmızı çerçeve içerisine alınmış spektrumda Cr, O, ve C elementleri tespit edilmiştir. Temas alanı dışarısında katkı maddelerine rastlanılmadığından dolayı bu alanda tribofilm oluşmadığı görülmektedir. Sarı daire içerisine alınmış 2 numaralı nokta TEM resminden de görülebileceği üzere daha koyu renkli temas ve tribofilm oluşmuş alanın içerisinde kalmaktadır. 2 numaralı noktanın yanındaki sarı çerçeveli spektrumuna bakıldığında ZDDPs'nin bozunmasından kaynaklı ve P, S ve Zn elementlerinden oluşan aşınma önleyici tribofilmin varlığı görülmektedir. Ayrıca tribofilmin içerisinde demir aşınma partiküllerinin ve deterjan olarak ilave edilen Ca elementinin olduğu görülmektedir. Buradan ZDDPs'nin 95 °C sıcaklık ve 100 N yük altında sürtünmeye tabii tutulduğunda krom kaplamalı segman yüzeyinde Zn, P ve S elementlerinin yüzey ile reaksiyona girerek aşınma önleyici tribofilmi oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca temas alanı içerisinde silindirden sürtünme sırasında transfer olan demir (Fe) aşınma elementi tespit edilmiştir. Şekil 2. 11 (b) NP-3 yağı çalışmış segmanın temas alanı içerisinde ve dışarısında yapılan EDX analizini göstermektedir. Temas alanı dışarısında bulunan 1 numaralı ve kırmızı daire içerisinde alınmış noktanın spektrumuna bakıldığında herhangi bir katkı maddesine rastlanmadığı görülmektedir. Sarı daire içerisine alınmış 2 numaralı noktanın spektrumunda ise yüzey ile reaksiyona giren S elementi ve aşınma transfer elementi Fe tespit edilmiştir. Şekil 2. 12 silindirlerin TEM/EDX analizlerini göstermektedir. Şekil 2. 12 (a) R-1 yağı ile çalışan silindir yüzeyinin temas alanında yapılan analizi göstermekte olup bu yüzeyde ZDDP'nin bozunması ile aşınma önleyici tribofilmin oluştuğu yüzeydeki Zn, P ve S elementlerinin varlığından anlaşılmaktadır. Ayrıca silindir yüzeyinde aşınma transfer elementi krom tespit edilmiştir.



Şekil 2. 11 (a) R-1 yağı ile çalışmış segmanın TEM/EDX analizi, (b) NP-3 yağı ile çalışmış segmanın TEM/EDX analizi

NP-3 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinde yapılan TEM/EDX analizinde (Şekil 2. 12 (b)) katkı maddesi olarak sadece R-1 yağı ile çalışan silindire göre daha fazla oranda S elementine (Spektrumlar ve Çizelge 2. 2'den görülebilmektedir.) rastlanmıştır. Bu silindir yüzeyinde aşınma transfer elementi kroma rastlanmamıştır. Çizelge 2. 2 EDX analizinde elde edilen elementsel analiz sonuçlarını detaylı olarak göstermektedir.



Şekil 2. 12 (a) R-1 yağı ile çalışmış silindirin TEM/EDX analizi, (b) NP-3 yağı ile çalışmış silindirin TEM/EDX analizi

NP-3 yağlama yağı ile çalışmış segman ve silindir yüzeylerinde borun hafif element olması sebebi yapılan TEM/EDX analizlerinde tespiti yapılamamıştır. Borun analizi ileriki kısımda XPS analizleri ile yapılmıştır. Tribofilmlerin TEM/EDX analiz sonuçlarının karşılaştırılması Şekil 2. 13'te gösterilmiştir. R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinde % 1.35 atomik oranında Cr tespit edilmesi ve NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde silindirin tipik malzeme kompozisyonunda yer alan manganın tespit edilmemesi, tespit edilen demir oranının R-1 yağı ile çalışmış silindire göre daha az oranda olması, R-1 yağı ile çalışmış segman ve slindir numunelerinde aşınma mekanizmalarının NP-3 yağı ile çalışmış numunelere göre fazlalığını göstermektedir.

Els	Silindir/R1	Silindir/NP3	Segman/R1	Segman/NP3
Element	(% Atomik)	(% Atomik)	(% Atomik)	(% Atomik)
Са	0.15	0	0.29	0
Zn	0.25	0	0.06	0
Р	0.36	0	0.30	0
S	0.28	1.21	0.16	0
Cr	1.35	0	80.41	81.70
Fe	59.95	67.04	1.31	1.07
Si	2.75	3.03	0	0
Mn	0.47	0.52	0.32	0
С	18.72	11.34	8.39	7.80
0	9.50	16.87	9.68	9.43

Çizelge 2. 2 Segman ve silindir numune yüzeylerinin EDX analiz sonuçları



Şekil 2.13 Segman ve silindir numunleri üzerinde oluşan tribofilmlerin TEM/EDX ile elementel analizi

TEM/EDX analizleri sonucunda Şekil 2. 13'ten de görülebileceği üzere NP-3 yağı ile oluşmuş tribofilmlerin içerisinde katalitik konvertöre zararlı çinko ve fosfor elementleri tespit edilmemiştir. ZDDPs nin bozunması ile oluşan tribofilmde ise literatür bilgisinde belirtilen S, P, Zn ve O elementlerinin bulunduğu görülmüştür. Bu sonuçlardan tribofilm içerisinde S, P ve Zn elementlerinin oluşturduğu kimyasal bağların bulunduğu anlaşılmaktadır. Bu bağların tanımlanması sonraki kısımda Raman mikroskobu ve XPS analizleri ile yapılmıştır.

2.5.2.2 Raman Analizleri

Test edilen numune yüzeylerinde oluşan tribofilmlerin kimyasal bağ analizleri Raman spektroskopisi ile yapılmıştır. Şekil 2.14 (a) R-1 yağı ile test edilmiş segmanın tribofilminin Raman sepktrumunu göstermektedir. Spektruma bakıldığında yüzeyde 305 ve 826 cm⁻¹ dalga boylarında krom oksit (Cr₂O₃), 643 cm⁻¹ 'de demir sülfür (FeS), 966 cm⁻¹ kalsiyum fosfat (CaP) ve 1006 cm⁻¹ dalga boyunda çinko demir fosfat (ZnFeP) kimyasal bağları tespit edilmiştir [102, 103, 104, 105, 106]. Tribofilmde oluşan, sürtünme ve aşınmayı azaltıcı özelliği bulunan FeS ve ZnFeP kimyasal oluşumları ZDDPs'in kimyasal olarak bozunması ile ortaya çıkmıştır. NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyine transfer olmuş demir oksit (FeO ve Fe₃O₄) aşınma partikülleri ile aşınma ve sürtünme azaltıcı krom sülfür (Cr₂S) bağı tespit edilmiştir. Segman yüzeyleri için Raman ve EDX analizlerinin benzer sonuçlar vererek birbirini desteklediği görülmektedir. NP-3 yağı için Raman ve EDX analizlerinde segman yüzeyinde Bor veya Azot oluşumuna rastlanmamıştır.



Şekil 2. 14 (a) R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyinin Raman analizi, (b) NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyinin Raman analizi

Şekil 2.15 R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinin Raman analizini göstermektedir. Şekil 2. 15 (a) Raman spektrumu 996 cm⁻¹ dalga boyunda CaP, aşınma önleyici demir fosfat
(Fe₂P) katmanları, demir oksitler (123 cm⁻¹'de FeO, 310 ve 840 cm⁻¹'de Fe₂O₃) ile 1398 ve 1529 cm⁻¹ dalga boylarında karbon-karbon bağları (C-C titeşimleri) tespit edilmiştir. Şekil 2. 15 (b) abrazyon aşınma çizgisinin içerisi analiz edilmiş olup Raman spektrumunda demir oksitler (123 cm⁻¹'de FeO ve 840 cm⁻¹'de Fe₂O₃) tespit edilmiştir. Spektrumdaki siyah okla işaret edilen noktalarda zayıf C-C tireşimleri tespit edilmiştir. Yapılan Raman analizlerinde silindir yüzeyindeki aşınma çizgilerinin içerisinde katkı maddelerinin yüzey ile reaksiyona girmediği görülmüştür.



Şekil 2. 15 R-1 ile çalışmış silindir numunesinin Raman analizleri, (a) tribofilm içerisinde oluşmuş turkuaz renkli noktanın analizi, (b) aşınma çizgisinin Raman analizi, (c) koyu kahverengi noktanın Raman analizi

Şekil 2. 15 (c)'de koyu kahverengi noktanın analizi yapılmış olup 380 cm⁻¹ dalga boyunda FeS₂ ve 580 cm⁻¹ dalga boyunda PO₄, 480 cm⁻¹'de S-S kimyasal bağı, 120, 212 ve 275 cm⁻ ¹'de FeO tespit edilmiştir.

1370 ve 1570 cm⁻¹ dalga boylarında baz yağın bozunmasından kaynaklanan amorf karbon tespit edilmiştir.

Şekil 2. 16 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin Raman analizini göstermektedir. Şekil 2. 16 (a)'da gösterilen NP-3 ile çalışmış silindir yüzeyindeki tribofilmin spektrumunda 122, 218 ve 274 cm⁻¹ dalga boylarında FeO, 668 cm⁻¹'de Fe₃O₄, 388 cm⁻¹'de FeS₂, 480 cm⁻¹'de S-S, 580 cm⁻¹'de C-S, 1260 cm⁻¹'de C-H ve 1550 cm⁻¹'de C-C kimyasal bağları tespit edilmiştir. Şekilde tribofilmin içerisinde kırmızı okların gösterdiği beyaz alanların oluştuğu görülmüştür. Bu beyaz alanlardan biri Şekil 2. 16 (b)'den görüleceği üzere analiz edilmiş olup Raman spektrumunda 928 cm⁻¹ dalga boyunda bor oksit (B₂O₃) ve 1360 cm⁻¹ dalga boyunda bor nitrür (BN) kimyasal bileşiklerinin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu bağlar azot ve bor saksiminit içeren sürtünme ve aşınma azaltıcı katkı maddesinin gri dökme demir yüzeyi ile reaksiyona girerek borlu bileşikler içeren beyaz alanları oluşturduğunu göstermektedir [78, 103, 105, 107, 108, 109, 110, 111, 112].



Şekil 2. 16 (a) NP-3 yağı çalışmış silindirin tribofilmin Raman analizi, (b) tribofilm içerisindeki beyaz noktaların Raman analizi

2.5.2.3 XPS Analizleri

XPS analizlerinde segman ve silindir temas alanlarının yüksek çözünürlüklü ve detaylı spektrumları alınmıştır. XPS pikleri "Avantage" yazılımında Gaussian-Lorentzian ve toplamları denklemi ile tanımlanarak düzeltme işlemine tabii tutulmuştur. Ayrıca temas alanlarının element haritalaması yapılmıştır. NP-3 yağı ile çalışmış silindir yüzeyindeki temas alanında oluşmuş tribofilmde yapılan analizde (Şekil 2. 17 ve Çizelge 2. 3) 189.4

eV enerji bandındaki B1s piki FeB veya Fe₂B oluşumlarını, 161.7 eV enerji bandındaki S2p piki FeS₂ kimyasal bağının varlığını göstermektedir. 530.5 eV enerji bandındaki O1s piki ile 709.1 eV enerji bandındaki Fe2p3 piki tribofilmdeki Fe₂O₃ ve FeO oksidasyon oluşumunu göstermektedir [108, 109, 110, 111, 112]. 397.9 eV enerji bandındaki N1s piki tribofilm içerisinde bor nitrür (BN)'ün varlığını göstermektedir. C1s piki 284.2 eV enerji bandında tribofilmdeki amorf karbon yapının varlığını ifade etmektedir [113, 114, 115]. NP-3 yağlama yağı ile çalışmış segman yüzeyindeki tribofilmde de benzer sonuçlar elde edilmiştir. 190.1 eV enerji bandındaki B1s piki ile 398.8 eV enerji bandındaki N1s piki segman yüzeyindeki tribofilmde de bor suksiminidin sürtünme prosesinde bozunması ve azot ile reaksiyona girmesi ile BN'nin oluştuğunu göstermektedir. 168.8 eV enerji bandındaki S2p piki sülfat oluşumunu ve 284.8 eV enerji bandındaki C1s piki ise C-C bağlarını göstermektedir [77, 111]. 710.6 eV enerji bandındaki Fe2p3 piki ile 531.8 eV enerji bandındaki O1s pikleri NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplı segman yüzeyindeki tribofilmde aşınma ürünleri olan ve silindir yüzeyinden transfer olmuş demir oksitin varlığını göstermektedir [113].



Şekil 2. 17 NP-3 yağı ile çalışmış segman ve silindir numunelerinin XPS analiz spektrumları



Şekil 2. 18 NP-3 yağı ile çalışmış silindir - segman yüzeylerinin temas alanlarının elementsel haritalaması

R-1 ile çalışmış silindir yüzeyinin analiz sonuçlarına bakıldığında (Şekil 2. 18 ve Çizelge 2. 3), 162.7 eV enerji bandında tespit edilen S2p piki sülfürün tribofilmde demir sülfür bağı yaptığını göstermektedir. 132.2 eV enerji bandındaki P2p piki ile 530.5 eV enerji bandındaki O1s piki ile aşınmaya karşı koruyucu FeP ve PO katmanlarının oluştuğu görülmektedir [116]. 1020.5 eV enerji bandında tespit edilen Zn2p piki tribofilmde ZnO kimyasal bağının, 708.9 eV enerji bandındaki Fe2p piki ise Fe₂O₃ yapısının varlığını göstermektedir [117, 118]. Gri dökme demir silindir yüzeyinde farklı olarak 283.7 eV enerji bandında tespit edilen C1s piki yüzeyde segman yüzeyinden transfer aşınma elemanı krom karbür bulunduğunu göstermektedir [119]. R-1 yağlama yağı ile çalışmış segmanın C1s pikinin 284.4 eV enerji bandında C-C bağlarını ifade ettiği görülmektedir. 133.03 eV enerji bandındaki P2p piki ile 531.3 eV enerji bandındaki O1s pikleri tribofilmdeki çinkoortofosfat oluşumunu göstermektedir [113, 120]. 168.5 eV enerji bandındaki S2p piki sülfürün oksidasyonunu gösteren demir sülfat (FeSO₄) kimyasal bağını göstermektedir [116]. 710.4 eV enerji bandındaki Fe2p piki Fe₃O₄ ve 1021.7 enerji bandındaki Zn2p piki tribofilmde ZnS katkı maddesi kimyasal bağını göstermektedir [121]. Bunlara ilaveten 346.4 eV enerji bandındaki Ca2p piki ile 132.2 eV enerji bandındaki P2p pikinin R-1 yağının içerisinde deterjan olarak bulunan kalsiyumun silindir yüzeyinde fosfor ile bağ yaparak CaP katmanları oluşturduğu tespit edilmiştir [122]. NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde 574.9 eV enerji bandında tespit edilen Cr2p piki sülfürün krom yüzey ile reaksiyona girerek Cr₂S kimyasal bağını oluşturduğunu göstermektedir [123].

Atomic % Profile 4.46 Atomic % Profile 0.77 Ρ Zn (P2p) Atomic % (%)) s, 200µm, CAE 151.2, CAE 151.2 (Zn2p) Atomic % (%)) s, 200µm, CAE 151.2, CAE 151.2 5 Frames, 5.0 s, 5 Frames, 5.0 s. 0.0 0.0 0.5 0.5 1.0 1.0 Y (mm) Y (mm) 1.5 1.5 2.0 2.0 2.5 2.5 Silindir-R1 3 0 2 0 2 3 1 X (mm) X (mm) Atomic % Profile 1.45 Atomic % Profile 0.600 S Cr (S2p) Atomic % (%) s, 200µm, CAE 151.2, Cr (Cr2p) Atomic % (%) 5 Frames, 5.0 s, 200µm, CAE 151.2, CAE 151.2 5 Frames, 5.0 s, CAE 151.2 0.0 0.0 0.5 0.5 1.0 1.0 (mm) (mm) 1.5 1.5 > 2.0 2.0 2.5 2.5 3 Ó 2 1 2 0 1 3 X (mm) X (mm)
 Atomic % Profile

 (P2p)
 Atomic % (%)

 5 Frames, 5.0 s, 200μm, CAE 151.2, CAE 151.2
 Zn Atomic % Profile (Zn2p) Atomic % (%) 5 Frames, 5.0 s, 200µm, CAE 151.2, CAE 151.2 Ρ 5.75 1 44 Zn 0 0 (mm mm 1 Segman-R1 2 1 3 3 Ó 2 X (mm) X (mm) 0 Atomic % Profile 2.05 Atomic % Profile 2.63 S Fe S (S2p) Atomic % (%) 5 Frames, 5.0 s, 200μm, CAE 151.2, CAE 151.2 Fe (Fe2p) Atomic % (%) 5 Frames, 5.0 s, 200µm, CAE 151.2, CAE 151.2 0 0 (mm) mm 1 1 ó 1 2 3 ó 2 3 1 X (mm) X (mm)

Şekil 2. 19 R-1 yağı ile çalışmış silindir-segmanın temas alanlarının elementsel haritalaması

R-1 ile çalışmış numuneler için Şekil 2. 19'daki temas alanlarının elementsel haritalarına bakıldığında fosfor ve çinkonun FeP ile ZnP bağları yaparak aşınma önleyici film oluşturmak süretiyle tüm temas alanlarını kapladığı görülmektedir. Ancak sülfürün temas alanlarında adacıklar şeklinde kimyasal bileşikler oluşturduğu görülmektedir. Silindir yüzeyinin haritalamasında tribofilm içerisinde noktasal şekilde krom elementinin bulunması parçacıklar şeklinde krom segman yüzeyinden kaynaklanan aşınma transfer elementinin bulunduğunu göstermektedir. Benzer şekilde R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde demirin haritalanmasına bakıldığında gri dökme demir silindirden kaynaklı tribofilm içerisinde demirin yüzeye tribofilm içerisinde yayılmış şekilde bulunduğu görülmektedir. Bu sonuçlar bize segman ve silindir yüzeyleri arasında sürtünme sırasında abrazyon ve adhezyon aşınma mekanizmalarının olduğunu göstermektedir.

NP-3 için Şekil 2. 20'ye bakıldığında borun silindir yüzeyinde oluşturduğu kimyasal bileşiklerin film şeklinde tüm temas alanını yoğun olarak kapladığı, sülfür ve azotun ise temas alanında adacıklar şeklinde kimyasal bileşikler oluştudurduğu görülmektedir. Krom kaplamalı segman yüzeyinde ise bor ve azotun temas alanlarında birer adacık oluşturduğu görülmektedir. Bu yüzeyde tespit edilen sülfür miktarı çok az olduğundan haritalaması yapılamamıştır. Silindir yüzeyinde TEM/EDX analiz sonuçlarına benzer şekilde krom segmandan kaynaklı aşınma transfer elementi tespit edilmemiştir. Ancak yine TEM/EDX analizinde olduğu gibi krom segman yüzeyindeki tribofilm içerisinde silindirden kaynaklı ve abrazyon/kazıma aşınmalarının göstergesi olan demir aşınma elementi tespit edilmiştir. Çizelge 2. 3 bu kısımda yapılan tribofilmlerin XPS analizlerinde tespit edilen bileşikleri toplu olarak göstermektedir.

XPS elementel haritalama sonuçları sonucunda tribofilmlerin içerisinde TEM/EDX analizleri ile benzer sonuçlar elde edilmiştir ve tribofilm içerisinde tespit edilen katkı maddelerinin yağların içerikleri ile uyuştuğu görülmüştür.

	Silindir		Segman		Silindir		Segman	
	NP-3		NP-3		R-1		R-1	
	Enerji (eV)	Bileşik	Enerji (eV)	Bileşik	Eerji (eV)	Bileşik	Enerji (eV)	Bileşik
B1s	189.4	FeB/Fe ₂ B	190.1	BN	-	-	-	-
S2p	161.7	FeS₂	168.8	sulfat	162.7	FeS	168.5	FeSO ₄
Fe2P3	709.1	FeO	710.6	FeO ₂	708.9	Fe_2O_3	710.4	Fe ₃ O ₄
01s	530.56	FeO	531.8	FeO ₂	530.5	РО	531.3	çinko orthofosfat
N1s	397.9	BN	398.8	BN	-	-	-	-
P2p	-	-	-	-	132.2	FeP	133.03	çinko orthofosfat
Zn2p	-	-	-	-	1020.5	ZnO	1021.7	ZnS

Çizelge 2. 3 Tribofilmlerin XPS analiz sonuçları



Şekil 2. 20 NP-3 yağı ile çalışmış silindir-segmanın temas alanlarının elementsel haritalaması

2.5.3 Aşınma Analizleri ve Aşınma Oranlarının Belirlenmesi

Tribometre testleri sonunda asınma analizleri ile asınma oranlarının belirlenmesi optik mikroskop ve AKM ile vapılmıştır. Asınma cizgilerinin en ve boyları optik mikroskop ile derinlik ve en ölçümleri ise AKM ile yapılmıştır. AKM ölçümlerinde Point Probe Plus Contact (Nano Sensors, PPP-CONT) kaplamasız, silisyum nitrür (Si₃N₄) uç (uç genişliği=46 μm, uzunluğu=452 μm, nominal yay sabiti=0.071 N/m) kullanılmıştır. Gerçek silindir yüzeyinde yüzey yapısının kavisli olması ve yüzeydeki honlama çizgilerinin derinliklerinin 400 nanometreden 1 mikrona kadar değişmesi nedeniyle ölcüm almak zordur. Bu nedenle gerçek motor silindir yüzeylerinde AKM ile aşınma çizgisi ölçümü yapan çalışma sayısı literatürde çok azdır. Literatür araştırmasında sadece Rosen ve ekibinin gri dökme demir silindir yüzeyinde AKM ile analizler yaptığı ve bu analizler sonucunda abrazyon aşınma çizgileri genişliklerinin 4 µm'dan az olduğunu belirtmişlerdir [9]. Bu açıdan tez çalışması gri dökme demir silindir ve segman sistemi üzerinde orjinal abrazyon aşınma oranları hesaplama yöntemi ortaya koymaktadır. Silindir yüzeylerindeki aşınma çizgilerini tespit etmek amacıyla numuneler AKM'nin tarama yönüne paralel şeklinde 60 derecelik tarama açısı ile taranmıştır. Herbir numune için 20-30 tarama yapılmıştır. AKM analizleri sonucunda tespit edilen aşınma çizgileri optik mikroskop ölçüm sonuçları ile karşılaştırılarak aşınma çizgilerinin en, boy ve derinliklerinin ölçüleri çıkarılmıştır. Şekil 2. 21 R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinde optik mikroskop analizleri sonucunda tespit edilmiş 4 adet abrazyon aşınma çizgisinin en ve boy ölçümlerini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere aşınma çizgilerinin genişlikleri 3.20 µm ile 4.5 µm arasında değişmektedir. Aşınma çizgilerinin uzunlukları ise 45 µm ile 95 µm arasında değişmektedir.

57



Şekil 2. 21 R-1 ile çalışmış silindir yüzeyinde optik mikroskop ile tespit edilen ve en/boy ölçümleri yapılan abrazyon aşınma çizgileri

Şekil 2. 22 ise Şekil 2. 21 (b)'de gösterilen 2 numaralı aşınma çizgisinin AKM analizi ile optik mikroskop analiz sonucunun eşleştirilmesi örneğini göstermektedir. Analiz sonucunda bu aşınma çizgisinin eninin optik mikroskop ile uyuştuğu ve aşınma çizgisinin derinliğinin 561.13 nm olduğu görülmektedir. Şekil 2. 22 (b)'deki beyaz oklar yüzeyde katmanlar halinde oluşmuş tribofilmi göstermektedir. Tespit edilen aşınma çizgisinin aşınma hacmini, abrazyon aşınma çizgisini dikdörtgenler prizması şeklinde kabul ederek (94.06 μ m=0.09406 mm)x(3.23 μ m=0.00323 mm)x(561.13 nm=0.00056113 mm)=1.69x10⁻⁷ mm³ şeklinde hesaplamak mümkündür.



Şekil 2. 22 Optik mikroskop analizlerinde tespit edilen 2 numaralı aşınma çizgisinin (a) Şekil 2.21 (b)'deki görüntüsü, (b) AKM'deki topağrafya görüntüsü, (c) Aşınma çizgisinin en ve derinlik ölçümü, (d) aşınma çizgisinin üç boyutlu topağrafya görüntüsü

Çizelge 2. 4, R-1 ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin boyutlarını ve aşınma hacimlerinin hesaplanmasını göstermektedir. Şekil 2. 21 ise Çizelge 2. 4'te belirtilen aşınma çizgilerinin AKM analizlerini göstermektedir.

Aşınma Çizgisi	1	2	3	4
Uzunluk (µm)	72.27	94.06	45.19	95.87
Genişlik (µm)	3.32	3.21	3.89	4.21
Derinlik (nm)	411.49	561.13	287.99	765.98
Aşınma hacmi (mm³)	0.987x10 ⁻⁷	1.69x10 ⁻⁷	0.506x10 ⁻⁷	3.1x10 ⁻⁷

Çizelge 2. 4 R-1 ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin boyutları ve aşınma hacimleri

R-1 ile çalışmış silindirin toplam aşınma hacmi Vt= 6.28x10⁻⁷ mm³ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. 23 R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin AKM analizleri

Şekil 2. 24 ise NP-3 ile çalışmış silindir numunesinin optik mikroskop analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 2. 24 (a) ve (b) yüzeyde tespit edilmiş 1 numaralı abrazyon aşınma çizgisini göstermektedir. Tespit edilen aşınma çizgisinin boyu 102.87 µm genişiliği ise yaklaşık olarak 3.02 µm olarak ölçülmüştür. NP-3 ile çalışmış silindir yüzeyinde ayrıca Şekil 2. 24 (c)'de gösterilen 405.71 ve 277.90 µm² lik kazıma aşınması (scuffing wear) ile Şekil 2. 24 (d)'de gösterilen 984.89 ve 414.85 µm²'lik parlatma aşınmaları (polishing wear) tespit edilmiştir.



Şekil 2. 24 NP-3 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinin optik mikroskop analizi

Şekil 2. 25 (a) 1 numaralı aşınma çizgisinin AKM analizini göstermektedir. Topoğrafya görüntüsündeki beyaz ok aşınma çizgisini, yeşil oklar tribofilmi, kırmızı oklar ise tarama esnasında AKM ucunun tribofilm üzerinde oluşturduğu çizikleri göstermektedir. Şekil 2. 25 (b)'de aşınma çizgisinin eni 3.07 µm derinliği ise 391.90 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 2. 25 (c) üç boyutlu topoğrafyayı göstermektedir. Bu aşınma çizgisinin aşınma hacmini (102.87 µm=0.10287 mm) x (3.02 µm=0.00302 mm) x (391.90 nm=0.00039190 mm)=1.06x10⁻⁸ mm³ olarak hesaplayabiliriz.



Şekil 2. 25 NP-3 ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen 1 numaralı aşınma çizgisinin AKM analizi

Segman yüzeylerinin optik mikroskop analizlerinin sonucları Sekil 2. 26'te gösterilmistir. Optik mikroskop analizleri sonucunda R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde 4 adet asınma cizgisi (Şekil 2. 26 (a)), NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde (Şekil 2. 26 (b)) ise 5 adet abrazyon aşınma çizgisi tespit edilerek bunların en ve boy ölçümleri yapılmıştır. Şekil 2. 27 NP-3 ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen 5 adet aşınma çizgisinin AKM analizlerini, Şekil 2. 28 ise R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen 4 adet aşınma çizgisinin AKM analizlerini göstermektedir. R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin en, boy, derinlik ölçümleri ile aşınma hacimleri hesabı Çizelge 2. 5'te, NP-3 yağı çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin en, boy, derinlik ölçümleri ile aşınma hacimleri hesabı ise Çizelge 2. 6'da gösterilmiştir. R-1 ile çalışmış segmanın toplam aşınma hacmi V_t=5.08x10⁻⁸ mm³ hesaplanırken NP-3 yağı ile çalışmış segmanın toplam aşınma hacmi V_t=10.52x10⁻⁸ mm³ olarak hesaplanmıştır. R-1 ile çalışmış segmandaki % 50'lik daha az aşınma oranının sebebini bu yüzeyde çinko ve fosfor bileşikleri tarafından oluşturulan aşınma önleyici filmin Şekil 2. 19'da gösterilen tüm temas alanını kaplayarak daha etkin bir şekilde yüzey koruması sağlaması olarak açıklamak mümkündür. NP-3 yağı ile çalışmış krom segman yüzeyinde ise borun tribofilm içerisinde tüm temas alanını kaplayan tribofilm

oluşturmaması nedeni ile (Şekil 2. 20) bu segman için aşınma oranının daha yüksek olmasına neden olmuştur.



Şekil 2. 26 (a) R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde optik mikroskop ile tespit edilen abrazyon aşınma çizgileri ölçümleri, (b) NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgileri ölçümleri



Şekil 2. 27 NP-3 ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin AKM analizleri



Şekil 2. 28 R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin AKM analizleri

Aşınma çizgisi	1	2	3	4
Uzunluk (µm)	121.24	123.02	129.82	87.21
Genişlik (µm)	5.21	2.81	4.38	4.07
Derinlik (nm)	294.52	209.90	259.78	296.89
Aşınma hacmi (mm ³)	1.86x10 ⁻⁸	0.726x10 ⁻⁸	1.48x10 ⁻⁸	1.01x10 ⁻⁸

Çizelge 2. 5 R-1 ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin ölçümleri

Çizelge 2. 6 NP-3 ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin ölçümleri

Aşınma çizgisi	1	2	3	4	5
Uzunluk (µm)	42.32	122.55	140.43	147.97	179.91
Genişlik (µm)	1.90	5.12	3.69	4.45	6.10
Derinlik (nm)	220.89	684.04	109.72	336.68	296.89
Aşınma hacmi (mm ³)	0.178x10 ⁻⁸	4.29x10 ⁻⁸	0.569x10 ⁻⁸	2.22x10 ⁻⁸	3.26x10 ⁻⁸

Segman ve silindirlerin aşınma oranları Archer'ın denklem (5)'de belirtilen formülü ile hesaplanmıştır. Formülde V_t indisi toplam aşınma hacmini, F indisi kuvveti ve d indisi ise sürtünme işlemi sırasında toplam mesafeyi ifade etmektedir. Şekil 2. 29 silindir ve segmanların hesaplanan aşınma oranlarını göstermektedir. Şekil 2. 29 (a)'daki aşınma oranları incelendiğinde aşınma oranları değerlerinin, Şekil 2. 29 (b)'de belirtilen metalik malzemeler için çeşitli yağlama rejimlerindeki spesifik aşınma oranlarından sınır yağlama rejimine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Bu sonuç ZDDPs için tribometre testlerinin literatürde ZDDPs ile yapılan sonuçlar ile benzerlik göstermektedir [224, 225, 226, 227, 228, 229, 230].

$$Wr = \frac{Vt}{F.d} \tag{5}$$

Segman ve silindir yüzeylerinde aşınma partiküllerinin analizleri Nanosurf Flex AKM ile silindir yüzeylerinde yapılan 90x90 µm ve segman yüzeylerinde yapılan 50x50 µm²'lik gibi geniş alanların taranması ile yapılmıştır. Partiküllerin tanımlanması ise TEM/EDX analizleri yapılmıştır. Şekil 2. 30 Silindir ve segman yüzeylerinde AKM ve TEM/EDX analizleri ile yapılan aşınma parçacık analiz sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 2. 29 Silindir ve segmanların aşınma oranları

Şekil 2. 30 (a) R-1 ile çalışmış silindir yüzeyinde oluşmuş tribofilmin AKM analizini göstermektedir. Şekildeki beyaz noktalar tribofilm içerisindeki aşınma parçacıklarını göstermektedir. Şekil 2. 30'deki siyah ok ise aşınma parçacığının Şekil 2. 30 (c)'deki ölçümünü göstermektedir. Partikülün yüksekliği 1.012 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 2. 30 (b) ise AKM analiz sonucunun Gwyddion analiz programı ile analiz edilmiş halini göstermektedir. Bu şekildeki yeşil noktalar tribofilm içerisindeki yüksekliği 1 μm'den fazla olan aşınma parçacıklarını ifade etmektedir. Şekil 2. 30 (a) ve (b) R-1 yağı ile çalışmış tribofilm içerisinde yoğun miktarda aşınma parçacığı olduğunu göstermektedir. NP-3 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinde yapılan analizlerde ise kayda değer aşınma parçacığı bulunamamıştır. Şekil 2. 30 (d) NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen aşınma parçacıklarının AKM analizlerini göstermektedir. Şekildeki siyah ok Şekil 2. 30 (f)'deki parçacığın yükseklik ölçümünü göstermektedir. Partikülün ölçülen yüksekliğinin 1.176 μm olduğu görülmektedir. Şekil 2. 30 (e) tespit edilen aşınma parçacıklarından yüksekliklerinin 1 μm'den fazla olanları göstermektedir.



Şekil 2. 30 (a) R-1 ile çalışmış silindir yüzeyinde oluşmuş tribofilmin AKM ile yapılmış aşınma parçacığı analizi, (b) Gwyddion analiz programı ile AKM analizlerinin işlenmiş hali, (c) Silindir yüseyinde parçacığı yükseklik ölçümü, (d) NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde oluşmuş tribofilmin AKM ile yapılmış aşınma parçacığı analizi, (e) Gwyddion analiz programı ile AKM analizlerinin işlenmiş hali, (f) Segman yüzeyinde parçacık yükseklik ölçümü, (g) R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen aşınma parçacıklarının TEM/EDX ile tanımlanması, (h) NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyinde tespit edilen aşınma parçacıklarının TEM/EDX ile tanımlanması

Şekil 2. 30 (g) R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeyinde tespit edilen aşınma parçacıklarının TEM/EDX analizleri ile tanımlamasının yapılmasını göstermektedir. Yapılan analizlerde aşınma parçacıklarının silindir yüzeyinden gelen demir parçacıkları olduklarını göstermektedir. Parçacık analizleri tribofilmler içerisinde tespit edilen TEM/EDX ve XPS aşınma transfer elementleri analiz sonuçlarını desteklemektedir.

2.6 Tribometre Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sülfür bazlı bor süksiminid içeren yağlama yağının aşınma önleme performansı sürtünme katsayısının, oluşturduğu tribofilmlerin kimyasal analizinin yapılması ve aşınma oranlarının hesaplanarak ZDDP's içeren yağ ile karşılaştırılması ile tribometre testleri sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Tribometre deneylerinin sonucunda her iki yağ birbirine yakın sürtünme katsayısı değerleri göstermiştir. NP-3 yağının ZDDP's'in yokluğunda sağladığı sürtünme katsayısındaki iyileşme, yüzeyler ile iki şekilde reaksiyona giren borun üzerinde kimyasal bileşikler yüzeyler şeklinde oluşturduğu tabakalardan kaynaklanmıştır. Bunlardan birincisi, sürtünme azaltıcı ve yağlayıcı etkisi olan borun oluşturduğu B₂O₃ ve BN kimyasal bileşikleridir. İkincisi ise metal yüzeyler ile reaksiyona girerek oluşturduğu ve yüzeylere aşınma önleyici özellik sağlayan FeB ve Fe₂B gibi metal borenlerdir. Çalışmada Raman ve XPS analizleri NP-3 yağının silindir yüzeylerindeki tribofilmde FeB, B₂O₃ ve BN kimyasal bilesikleri oluşturduğunu göstermektedir ki bu sonuçlar Barros ve çalışma arkadaşlarının bildirdiği çalışma sonuçları ile benzerdir [116]. Bunun yanısıra NP-3 yağının içerisindeki sülfür, silindir yüzeyi ile reaksiyona girerek tribofilmde sürtünme azaltıcı Pawlak'ın çalışmasında da belirttiği FeS₂ kimyasal bileşiğini oluşturmuştur [55]. Sonuç olarak NP-3 yağının içerisindeki sülfür, azot içeren bor süksiminid Yan et al. ve Kimura et al. 'larında çalışmalarında belirttiği gibi ZDDP's'e göre sürtünmenin biraz daha düşük olmasını sağlamıştır [78, 109]. Testler sonucunda numunelerin yüzeylerine yapılan mikroskobik analizler testler sırasında baskın aşınma mekanizmasının üç gövdeli abrazyon aşınma mekanizması olduğunu göstermektedir. Bu sonuç aşınma parçacık analizi ile de desteklenmektedir. Baş ve Karabacak borlu aşınma önleyici katkı maddeleri ile yaptıkları çalışmada birbirine karşı sürtünen çelik disk ve bilye yüzeylerinde benzer şekilde abrazyon ve adhezif aşınma mekanizmaları tespit etmişlerdir [124]. Aşınma oranlarına bakıldığında NP-3 ile çalışmış silindirin aşınma

69

oranının R-1 ile çalışmış silindire göre daha az olduğu görülmektedir. Aşınmanın azalmasında tribofilm içerisinde oluşan B₂O₃ ve FeS₂ kimyasal bileşiklerin etkin rol oynadığı değerlendirilmektedir. R-1 ile çalışmış silindirin tribofilmi analiz edildiğinde içerisinde çok fazla aşınma parçacığının olduğunun görülmesi aşınma oranlarının sonuçlarını desteklemektedir. R-1 yağı tarafından oluşturulmuş tribofilmlerin kimyasal analiz sonuçları literatür ile karşılaştırıldığında, Gosvami ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada belirttikleri şekilde ZDDPs'in yük ve sıcaklık altında ayrışması ile Çizelge 2. 3 ve Şekil 1. 11 (b)'den de görülebileceği üzere tribofilmler içerisinde çinko orta fosfatların, demir fosfat ve çinko sülfat ile demir sülfatların bulunduğu görülmüştür [125]. Benzer şekilde ZDDPs'nin ayrışması ile yüzeyde tespit edilen kimyasal bileşikler ve filmler Berkani ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada belirttikleri sonuçlar ile benzerdir [126]. Özellikle ZDDP's oksijen ile reaksiyon yaparak çözünmesi tribofilmin içerisinde aşınma önleyici etki gösteren, Rudnick ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları çalışma sonucunda belirttiği gibi demir fosfat içeren katmanlar oluşturmuştur [127]. Bunlara ilaveten Raman ve XPS analizleri R-1 yağının içerisine deterjan olarak ilave edilen kalsiyumun ZDDP's üzerindeki antisinerjitik etkisi ile tribofilm içerisinde fosfor ile kimyasal bağ yaparak, kendisine aşınma önleyicisi özellik kazandırarak aşınma önleyici katmanlar oluşturduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç Nichollss ve arkadaşlarının çalışmalarında belirttikleri sonuç ile benzerdir [52]. Silindirlerin temas alanlarının XPS element haritaları fosfor, çinko ve Borlu bileşiklerin benzer şekilde aşınma önleyici filmi tüm temas alanını kaplayarak oluşturduğunu göstermesine rağmen sülfür ve azotlu bileşiklerin tribofilm içerisinde küçük adacıklar oluşturduğunu göstermiştir. XPS element haritaları, aşınma oranları ve sürtünme katsayıları karşılaştırıldığında Borlu bileşiklerin çinko ve fosforlu aşınma önleyici bileşiklere göre daha güçlü tribofilm oluşturduğunu göstermektedir. Bu borun silindir yüzeylerine derinlemesine nüfuz ederek sürtünme ve aşınmayı azaltmada daha etkin bir rol oynadığını ifade etmektedir [128]. R-1 ile çalışmış segmandaki aşınma oranın NP-3 ile çalışmış segmana göre düşüklüğü XPS haritalarının karşılaştırılması ile anlaşılabilir. Segmanların XPS haritalarına bakıldığında R-1 ile çalışmış segman yüzeyinde fosfor ve çinko içeren bileşiklerin silindirlerdeki gibi temas alanında geniş alana yayılarak aşınma önleyici filmi oluşturduğu görülürken NP-3 ile çalışmış segman yüzeyinde Borlu bileşiğin aşınma önleyici filmi küçük adacık şeklinde diğerine göre çok daha az olarak oluşturduğu görülmektedir. Bu durum NP-3 ile çalışmış segmanın aşınma oranını arttırmıştır. Ayrıca bu sonuçlar tribofilmin metal yüzeylerde temas alanlarını tamamen kaplaması durumunda daha iyi aşınma önleme sağladığını göstermektedir. Sonuç olarak sürtünme katsayıları sonuçları tribofilmlerin kimyasal analizleri ve aşınma analizleri birbirlerini desteklemekte ve literatür ile uyuşmaktadır. Sonuç olarak, çalışmanın bu kısmında Borlu aşınma önleyici katkı maddesi ile ZDDP's nin tribolojik performansları tribometre testleri sonrasında detaylı tribokimyasal ve yüzey analizleri ile ortaya çıkarılmıştır. Yüzey tribokimyasının TEM/EDX, Raman ve XPS ile detaylı olarak analiz edilmesi, numune yüzeylerindeki temas alanlarında oluşan tribofilmlerin XPS ile haritalanması ile elde edilen sonuçlar literatüre bu konuda bilgi kazandırmıştır. Özellikle AKM'nin aşınma hacmi hesaplamasında aşınma genişlik ve derinliklerinin ölçümünde kullanılması literatürde bu konuda çok kısıtlı olan çalışmalara ayrıca katkı sağlamıştır.

BÖLÜM 3

MOTOR DENEYLERİ

Tribometre deneyleri yağlama yağlarının tribolojik performansları hakkında bilgiler verse de ısı, yük ve çalışma şartlarının değişken olduğu içten yanmalı motorlardaki tribolojik performanslarının ortaya çıkarılmasına herzaman ihtiyaç duyulmaktadır. Yağların motor çalışma koşullarındaki kimyasal ve fiziksel değişimleri yağın çalışma performansına son derece önemli etkiler yapmaktadır ve tribometrede yağların çalışma sırasındaki fiziksel ve kimyasal değişimlerini elde etmek ve takip etmek oldukça güçtür. Bu bölümde R-1 ve NP-3 yağlarının tribolojik performansları gerçek motor çalışma koşullarında test edilmiştir. Motor deneyleri performans, ömür ve motoring olmak üzere üç bölümden oluşmaktadır. Deneyler sonunda motorlar sökülerek segman ve silindir yüzeylerinin mikroskobik ve spektroskobik analizleri yapılmak sureti ile yağların gerçek motor çalışma koşullarında yüzeylerdeki etkileri araştırılarak, ortaya çıkarılmıştır.

3.1 Deney Motorları ve Motor Test Düzeneğinin Kurulması

Deneylerde motor olarak Honda GX-270 kullanılmıştır. Şekil 3. 1 testlerde kullanılan motorların teknik özelliklerini göstermektedir. Deneyler için tek silindirli, hava soğutmalı ve her 25 saatte bir yağ numunesi alınacağından motorun karter hacmi dikkate alınmak sureti ile karter hacmi 1.1 litre olan Honda GX-270 modeli seçilmiştir. Tribometre deneylerinde olduğu gibi motor silindiri gri dökme demirden, 1'inci segman krom kaplamalı küresel grafitli dökme demir, 2'nci segman ise küresel grafitli dökme demirden imal edilerek çinko fosfat kaplandığı üretici firmanın bu konuda verdiği teknik bilgiden tespit edilmiştir. Yağ segmanları ise 1'inci segman ile aynıdır.



HONDA GX270

Motor Tipi	Hava Soğutmalı, 4-Stroklu, tek silindirli		
Çap ve Strok	77 x 58 mm		
Silindir hacmi	270 cm ³		
Sıkıştırma oranı	8.5 : 1		
Net güç	6.3 kW		
Net Tork	19.1 Nm		
Ateşleme sistemi	Değişen zamanlı buji ateşlemeli		
Yağlama sistemi	Sıçratma yöntemi ile yağlama		
Hava filtresi	Çift kademeli		
Yağ kapasitesi	1.1 L		
Yakıt tankı kapasitesi	5.3 L		
Boyutlar (L x W x H)	380 mm x 429 mm x 422 mm		
Kuru ağırlık	25.0 kg		

Şekil 3. 1 Honda GX-270 motoru ve motorun teknik özellikleri

İçten yanmalı motoru yükleyerek frenlemek amacıyla kullanılan DC jeneratör FEMSAN marka, kare tip gövdeye sahip, elektrikli fan soğutmalı, 4000 devir/dakika, 15 kW gücündedir. 400 Volt armatür gerilimi, 38 Amper armatür akımı ile maksimum 200 volt ve 2.2 amper uyartım gerilimine sahiptir. DC jeneratörü ve içten yanmalı motoru kontrol etmek, yük değişimini sağlamak amacıyla Şekil 3. 2'de gösterilen kontrol paneli dizayn edilerek imal edilmiştir. Kontrol panelinde 1 adet armatür akımını gösteren 0-25 Amperlik DC ampermetre, aynı şekilde Armatür gerilimini ölçmek amacıyla 0-500 voltluk dijital DC voltmetre kullanılmıştır. Saha akımını görmek amacıyla 0-10 amperlik ampermetre, gerilimini tespit etmek amacıyla ise 0-200 Volt DC voltmetre kullanılmıştır. Motor devrini takip edebilmek amacıyla ferromanyetik prob ve dijital okuyucu temin edilmiştir. Bu sistemde prob devri, motor ile jeneratör bağlantısını yapan 110 mm'lik yıldız kaplinin üzerinde bulunan ve kaplini jeneratör miline sabitleyen alyen baş cıvatanın her bir tur dönüşünü algılayarak, dijital okuyucuya aktarmaktadır. Jeneratörü yüklemek amacıyla EKS elektronik üretimi maksimum 200 Volt AC, 2 amper çıkış sinyali veren DC sürücü, DC jeneratörün saha sargısına bağlanmıştır. Saha sargısına verilen akım ile jeneratör ikazlanmakta ve jeneratör ile içten yanmalı motorun yükü değiştirilmektedir.



Şekil 3. 2 (a) Kontrol paneli ve elemanları, (b) Kontrol panelinin iç görünümü, (c) ferromanyetik devir okuyucu

İçten yanmalı motorda yakıtın yanması ile oluşan ısıl enerji mekanik enerjiye dönüşmekte bu enerji ise DC jeneratörde elektrik enerjisine çevrilmektedir. Jeneratörde üretilen elektrik enerjisi yapılan dirençler ile ısı enerjisine dönüştürülerek içten yanmalı motor frenlenmektedir. Her biri 2 kW olmak üzere 2 mm çapında krom tel kullanılarak porselen çubukların üzerine sarılmak sureti ile Şekil 3.3'te gösterilen dirençler laboratuvar ortamında imal edilmiştir. Dirençlerdeki aşırı ısınmayı önlemek amacıyla otomobil fanı direnç panosunun önüne yerleştirilmiş ve fan dirençlere bağlanmıştır. Dirençlerdeki yük değişimine göre değişen gerilim ile fanın devri değişmekte ve yüksek yüklerde dirençlerdeki aşırı ısınmanın fanın yüksek devir ile sağladığı soğutma sayesinde önüne geçilmektedir. Motor gücü kontrol paneli üzerindeki voltmetre ve ampermetre değerlerinden denklem 6' ya göre hesap edilmiştir. Burada V_A armatür gerilimini, I_A armatür akımını, V_F saha sargısı (field) gerilimini, I_F saha sargısı akımını, P_{jen} ise jeneratörün boşta çalıştırılmak sureti ile her 100 devir/dk için belirlenmiş iç sürtünmesinden kaynaklanan gücünü göstermektedir.

$$P_{motor} = V_A \cdot I_A + V_F \cdot I_F + P_{Jen}$$

(6)



Şekil 3. 3 (a) Direnç panosu, dirençleri aşırı ısıdan korumak için panoya bağlanan otomobil fanı

Şekil 3. 4'deki Solidworks çiziminde motor deney setinin genel görünümü gösterilmiştir.



Şekil 3. 4 Motor deney düzeneğinin genel görünümü

3.2 Motorların Deneyler İçin Hazırlanması

İkinci segmanın çinko fosfat kaplamalı olması, fosfor ve çinko içermeyen NP-3 yağı ile yapılacak testlerde motor çalışması sırasında yüzeyden kalkarak yağ içerisine karışabileceği ve segman-silindir yüzeyleri ile reaksiyona girerek deney sonuçlarında hatalara neden olabileceği değerlendirilmiştir. Ayrıca temin edilen sıfır motorların içerisinde yapılan kontrollerde koruyucu yağ bulunduğu tespit edilmiştir. Koruyucu yağın ICP analizleri Shell SGS laboratuvarında yaptırılmış ve koruyucu yağın içerisinde NP-3 yağı içerisinde bulunmayan Ca (1126 ppm), P (570 ppm) ve Zn (691 ppm) katkı maddesi elementleri bulunduğu görülmüştür. Bu nedenle yeni motorların testler öncesinde tamamen sökülerek motora ait tüm parçaların yağı çözen ve yüzey ile reaksiyona girmeyen n-Hegzan ile yıkanmasına ve çinko fosfat kaplamalı segmanların kaplamasının kaldırılmasına karar verilmiştir. Bu maksatla Şekil 3. 5'ten de görüleceği üzere motorlar tamamen sökülerek parçaları gravemetrik yönteme istinaden hegzan ile yıkanmıştır. Segmanların testler öncesinde ağırlıkları Şekil 3. 6'da gösterildiği gibi hassas terazi ile tartılmıştır. Çinko fosfat kaplamalı segman Samsun Segman A.Ş.'ye gönderilerek mekanik parlatma yöntemi ile kaplamanın kaldırılması sağlanmıştır. Şekil 3.7 (a) çinko fosfat kaplamalı segmanı, (b) aynı segmanın kaplaması kaldırılmış halini göstermektedir.



Şekil 3.5 Deneylerden önce motorların sökülmesi



Şekil 3. 6 Segmanların deney öncesi tartılması



Şekil 3. 7 (a) Çinko fosfat kaplamalı segman, (b) aynı segmanın kaplaması kaldırılmış hali

Deneylerde kullanılacak motorlar Hegzan ile yıkanarak, 2 numaralı kompresyon segmanlarının kaplaması kaldırılıp tartımları yapıldıktan sonra motorlar toplanmıştır. 1 numaralı motora 1000 cc NP-3 yağı doldurulmuş, 2 numaralı motor ise 1000 cc R-1 yağı ile doldurulmuştur. Performans testlerine başlanmadan önce motorlar ISO 8178-4 standardına göre (Reciprocating internal combustion engines — Exhaust emission, Part 4: Steady-state test cycles for different engine applications measurement) 3 saat yüksüz, 6 saat % 25 yükte ve 6 saat % 50 yükte olmak üzere toplam 15 saat çalıştırılarak motorların rodajı yapılmıştır. Rodaj işleminden sonra motor yağları boşaltılarak yağlara ICP analizi yapılmış olup analiz sonuçları Çizelge 3. 1'de gösterilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği üzere, alıştırma dönemi sonunda motorlardaki aşınma elementlerini belirten Fe (silindir aşınmasını gösterir), Cr (segman aşınmasını gösterir), Al (piston kafasının aşınmasını gösterir) elementleri birbirine yakın değerler vermiştir. Performans deneyleri için alıştırma aşamasından sonra motorlara yeni yağ konulmuştur.

Element (ppm)	NP-3 Yağı (1. Motor)	R-1 Yağı (2. Motor)
Са	6	2077
Р	9	664.40
S	1771	2678
Zn	8	761.50
Fe	22	33.66
Cr	1	1.78
AI	8.90	10.10

Çizelge 3. 1 Motorların rodaj sonrası yağ analizleri

3.3 Performans Testleri

Motorların performans testlerine başlamadan önce jeneratörün sürtünme kayıplarından doğan ve boşta çalıştırılmak suretiyle çektiği güç her 100 devir/dakika için çıkarılarak, Şekil 3. 8'de gösterilen eğri elde edilmiştir. Motor çalışmasında güç hesaplamalarında düzeltme yapmak amacıyla eğrinin denklemi Excel programında çıkarılmıştır.



Şekil 3. 8 Jeneratörün yüksüz olarak çıkarılmış güç-devir eğrisi

Motorun düzeltilmiş gücü denklem 7'ye göre hesaplanarak bulunmuştur. Denklemde P₂ _{motor} düzetilmiş gücünü, P_{1 motor} ölçülen motor gücünü, N ise motor devrini ifade etmektedir.

$$P_{2 motor} = P_{1 motor} + (0.2338xN - 13.92) \tag{7}$$

Düzeltilmiş moment denklem 8'e göre hesaplanarak bulunmuştur. Bu denklemde pi sayısı 3.1415926 olarak alınmıştır.

$$M_{2 motor} = P_{2 motor} / (2x3.1415926xN/60)$$
(8)

Yakıt tüketimi yakıt deposunun elektronik terazi ile tartılması (Şekil 3. 9) ve her 200 devirde 5 dakika süreyle ölçülen yakıt tüketimi gram/kW saat olarak, gravimetrik metot ile hesaplanmıştır [129]. Performans testlerinde motorların maksimum devri olan 3600 devirden başlanarak her 200 devir düşümündeki güç, moment ve yakıt tüketimleri çıkarılarak yağların motor performansına etkileri incelenmiştir. Performans deneylerinde NP-3 yağı ile çalışmış motor, 28 derece ortam sıcaklığı ve % 65'lik bağıl nem ortam şartlarında test edilmiştir. R-1 yağı ile yapılan performans testleri % 59'luk bağıl nem ve 26 derecelik ortam sıcaklığında test edilmiştir. Şekil 3. 10, R-1 ve NP-3 yağı ile çalışmış motorların güç-devir grafiğini göstermektedir. Grafikten de görüleceği üzere motorlar maksimum gücü 2900 ile 3200 devir/dk. arasında vermiştir. NP-3 yağı ile çalışmış motor 2900 devirde maksimum 5047 Watt güç üretirken, R-1 ile çalışmış motor 4991 Watt güç üretmiştir.



Şekil 3. 9 Performans testlerinde 5 dakikalık yakıt sarfiyatı ölçümü



Şekil 3. 10 Motorların performans deneyleri sonrasında hesaplanmış güç-devir eğrileri Motorların Şekil 3. 11'de gösterilen moment-devir grafiğine bakacak olursak her iki yağ ile çalışmış motorların birbirine çok yakın moment değerleri verdiği görülecektir. NP-3 yağı için düzeltilmiş maksimum moment 17.36 Nm 1900 devir bandında elde edilirken aynı devir bandında R-1 ile çalışmış motor ise 17.19 Nm moment değeri vermiştir.



Şekil 3. 11 Motorların performans deneyleri sonrasında hesaplanmış moment-devir eğrileri



Şekil 3. 12 Motorların performans deneyleri sonrasında elde edilmiş yakıt tüketim eğrileri

Şekil 3. 12'deki yakıt tüketim eğrilerine bakacak olursak her iki yağ için motorların benzer yakıt tüketim değerleri verdiği görülmektedir.



Şekil 3. 13 Performans testleri sırasındaki her iki yağın sıcaklık değerleri

Her iki yağın yağ sıcaklık değerleri karşılaştırıldığında (Şekil 3. 13) benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Performans testleri sonunda her iki yağın motorlarda performans olarak birbirine çok yakın değerler verdiği tespit edilmiştir.

3.4 Ömür Testleri

Ömür testlerinde yağların fiziksel ve kimyasal değişimleri 100 saatlik test ile takip edilmiştir. Test süresinin 100 saat olarak seçilmesinin nedeni üretici firmanın motor yağ değişim süresini 100 saat olarak belirlemesidir. Böylece yağların bir yağ değişim periyodundaki fiziksel ve kimyasal değişiklikleri her 25 saatte bir alınan 100 cc'lik numuneler ile takip edilmiştir. Ömür testleri ISO 8178-4 (Reciprocating internal combustion engines — Exhaust emission, Part 4: Steady-state test cycles for different engine applications measurement) standardına göre % 50 yük, 2500 devirde gerçekleştirilmiştir [130]. Yağlama yağlarını yaşlandırma süresince kimyasal olarak takibinde FT-IR analizleri ile oksidasyon, nitridasyon, sülfidasyon, kurum, glikol oluşumları ve yakıt seyrelmesi takip edilmiştir. Oksidasyon, sülfüdasyon ve nitridasyon yağın kimyasal olarak çalışma boyunca bozulma trendlerini gösterdiğinden FT-IR analizleri ile takibi önemlidir. Yağlama yağlarının fiziksel değişimleri toplam baz, toplam asit sayısı, viskozite değişimleri ve ICP ile (aşınma elementleri) incelenmiştir ki bu değerler bize motorun sağlıklı çalışıp, çalışmadığı hakkında bilgi vermektedir [131].

Yağ analiz sonuçlarını değerlendirmeye geçmeden önce yukarıda analiz konusu olarak belirtilen fiziksel ve kimyasal değişimleri kısaca tanımlamak faydalı olacaktır.

Viskozite: En basit tabirle akıcılığa karşı olan direnç şeklinde tanımlanmaktadır.
 Yüksek viskoziteli yağların (daha yoğun) akıcılığa karşı dirençleri fazla olurken düşük viskoziteli yağların akıcılığa karşı dirençleri daha azdır. Viskozite dengesi taşıt yağlama yağlarında çok önemlidir ve dikkatle seçilmelidir. Eğer çok düşük vizkoziteli yağ seçimi yapılırsa, motor içerisindeki mekanik sürtünme kayıpları artacağından motorun yükü artacak ve kritik motor parçalarında hasar meydana gelme ihtimali artacaktır. Eğer çok yüksek vizkoziteli yağ seçilirse motordaki yağ pompası yağın pompalanmasında yetersiz kalacak ve bu nedenle sürtünen yüzeylerde abrazyon aşınmaları artacaktır. Genellikle yeni yağ ile kullanılmış yağ arasındaki değerlerde ± % 15'lik değişimde yağın değiştirilmesini gerektirmektedir.

• Glikol: Glikol'ün varlığı sağlıklı çalışan bir motorun yağında tespit edilmez. Genellikle silindir kapak contalarındaki sızdırmazlık sorununda veya arızalı silindir kapağından

82
kaynaklanan kaçaklardan dolayı yağ içerisinde görülmektedir. Çalışmış yağın içerinde % 0.3'lük veya daha yüksek bir tespit yapılmışsa motorun kontrolü gerekir.

 Kurum: Genellikle dizel motorlarda yüksek sülfür içeren yakıtların yanması ile ortaya çıkarlar ve yağın içerisindeki antioksidanlar tarafından yağ içerisindeki değerlerinin artması engellenir. Çalışmış yağın içerisinde yeni yağa göre % 30'luk bir artış motorun kontrolünü ve yağın değiştirilmesini gerektirir.

 Yakıt seyrelmesi: Yağın içerisinde benzin veya motorinin bulunması yağın viskozitesini düşürerek motorlarda yetersiz yağlamaya neden olmaktadır. Ayrıca yağın içerisinde yakıtın varlığı zayıf yanmanın mevcut olduğunu göstermektedir. Yağ içerisinde % 0.3'ten fazla tespit edildiği durumlarda motorun kontrolü ve yağın değiştirilmesi gerekir.

 Toplam baz sayısı: Yağlama yağları motorları korozyondan korumak maksadıyla zenginleştirilmiş alkali bileşikler ile güçlendirilmektedir. Yüksek baz sayısı yanma sonucu oluşan asidik ürünlerin nötralize edilmesinde daha uzun süre sağlar. Çalışmış yağda yeni yağa göre % 30'dan fazla bir azalma yağın değiştirilmesini gerektirmektedir.

 Toplam asit sayısı: Yağdaki antioksidan konsantrasyonunu göstermesi bakımından önemli bir parametredir.

 Oksidasyon: Oksidasyon yağın yüksek sıkcalıklarda oksijene maruz kalmasından kaynaklanmaktadır. Oksidasyon yağın incelmesine, vernik oluşumlarına ve korozyona neden olan yağın asiditesini arttıran karbonik asitlerin oluşmasına neden olmaktadır. Yağdaki antioksidan katkı maddelerinin tükenmesine bağlı olarak yavaşça artmaktadır.

 Nitridasyon: Yanma sonu ürünlerden kaynaklı, azot ve oksijen bileşiklerinin yağ içerisinde oluşmasından dolayı meydana gelmekte olup yağın oksidasyonunu arttırmaktadırlar. Yüksek seviyedeki azot oksidasyonu motorda hatalı hava/yakıt oranını, yanlış ateşleme zamanını, aşırı yükü ve düşük çalışma sıcaklığını veya segmanlardaki kompresyon kaçaklarını ifade etmektedir.

 Sülfidasyon: Yağın içerisindeki sülfidasyon, yakıt ve yağdaki sülfürün kimyasal bileşikler oluşturması ile ortaya çıkmaktadır. Yağ içerisindeki katkı maddelerinin tükenmesine ve motorlarda korozyona neden olmaktadır [132, 133, 134].

83



Şekil 3. 14 (a) Yeni ve 100 saat çalışmış NP-3 yağının tam FT-IR spektrumu, (b) tam spektrumun 600-1900 cm⁻¹ odaklanılmış spektrumu



Şekil 3. 15 (a) Yeni ve 100 saat çalışmış R-1 yağının tam FT-IR spektrumu, (b) tam spektrumun 600-1900 cm⁻¹ odaklanılmış spektrumu

Şekil 3. 14 ve 3. 15 NP-3 ve R-1 yağlarının yeni ve 100. saat sonrasındaki FT-IR spektrumlarının karşılaştırmasını göstermektedir. Şekil 3. 14 (b)'deki spektrumdan görüleceği üzere NP-3 yağında 100. çalışma saati sonunda 1670-1800 cm⁻¹ bölgesinde oksidasyon, nitridasyon 1600-1650 cm⁻¹ bölgesinde ve 1150-1200 cm⁻¹ bölgesinde TBN azalması ve 1300-1350 cm⁻¹ bölgesinde bor azalması olduğu görülmektedir [130]. Her iki yağın spektrumlarındaki absorbsiyon oranlarına bakıldığında, Şekil 3. 15 (b)'de R-1 yağında oksidasyon ve nitridasyonun NP-3 yağına göre daha az olduğu görülmektedir. Ancak R-1 yağının spektrumunda 1100-1150 cm⁻¹ bölgesinde NP-3 yağında tespit edilmeyen sülfidasyon olduğu görülmektedir. 650-675 cm⁻¹ bölgesinde P-S bağları yapmış, 950-1000 cm⁻¹ bölgesinde ise P-O-C bağları yapmış ZDDP tespit edilmiştir. Spektrumdan yağın içerisindeki ZDDP'nin 100 çalışma saati sonrasında azaldığı görülmektedir [131, 135, 136]. TBN değerlerindeki değişimin NP-3 yağında asidite artışından dolayı R-1 yağına göre daha fazla olduğu görülmektedir.

NP-3/R-1 Yağlarının FT-IR Analizleri												
Çalışma	Oksidasyon (A/cm)		Sülfidasyon (A/cm)		Nitridasyon (A/cm)		Benzin (%)		Kurum (A/cm)		Glikol (%)	
Saati	NP-3	R-1	NP-3	R-1	NP-3	R-1	NP-3	R-1	NP-3	R-1	NP-3	R-1
0	45,95	28.3	0	0	6,84	0	0	0	4,85	0.23	0	0
25	48,9	30,57	0	0	3,9	0.88	0	0	3,95	0.38	0	0
50	54,51	33,01	0	5.68	13,8	2.88	0	0	3,09	0.45	0	0
75	59,68	34,65	0	6.42	16,36	5	0	0	3,03	1.9	0	0
100	62,14	38,04	0	6.7	20,14	6.25	0	0	4,8	2.16	0	0
Değişim	16.19	9.74	0	6.7	13.3	6.25	0	0	0.05	1.93	0	0

Çizelge 3. 2 NP-3 ve R-1 Yağı ile çalışmış motorların ömür testlerindeki FTIR analizleri sonuçları

Çizelge 3. 2 Motorların ömür testlerinde her 25 saatte bir alınan yağ numunelerine yapılan FT-IR analiz sonuçlarını göstermektedir. FT-IR analiz sonuçlarında ömür testleri boyunca yağa yakıt ve glikolün karışmadığı, kurum bakımından R-1 yağında artma eğilimi olduğu tespit edilmiştir.

Yağların Çizelge 3. 3'teki ve Şekil 3. 16'daki fiziksel değişim analiz sonuçlarına bakıldığında, R-1 yağının viskozitesinin ± % 15'lik sınır değere yakın bir değişme verdiği görülmektedir. NP-3 yağının viskozitesinin ise 100. saat sonunda az bir değişime uğradığı görülmektedir. Toplam baz sayısı değişimine bakıldığında NP-3 yağının asiditesinin 100. saat sonunda R-1 yağına göre çok daha fazla artması nedeni ile TBN'de % 67'lik bir azalma görülmektedir ayrıca TAN değerinin çok az değişmesi TBN azalışını ve asiditeyi azaltıcı rezerv alkenlerin yağın içerisinde tükendiğini doğrulamaktadır. NP-3 yağının TBN değerindeki % 67'lik azalma yağ değişimini gerektiren ve limit değer olan % 30'luk değişim değerinin çok üzerinde bir değerdir [133]. Bu sonuç NP-3 yağının yaklaşık olarak 50'nci saatin sonunda okside olduğunu ve asiditesinin artarak bozulduğunu ve değiştirilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

Fiziksel Analizler								
	Viskoz	ite@40	Viskozit	ТВ	N	TAN		
	(c	St)	(cS	(mgKC)H/gr)	(mgKOH/gr)		
Saat	NP-3	R-1	NP-3	R-1	NP-3	R-1	NP-3	R-1
0	98,55	87,78	15,11	14,51	9,77	7,93	1,79	2,14
25	99,31	80,6	15,16	13,52	7,06	8,18	1,92	2,3
50	101,9	79,62	15,3	13,23	5,79	7,62	1,07	2,39
75	103,5	77,2	15,45	12,76	4,24	7,73	1,21	2,63
100	102,58	76,19	15,26	12,63	3,25	7,16	1,9	3,29
Değişim %	3.9	13.2	0.9	12.9	67	9.7	5.7	35

Çizelge 3. 3 NP-3 ve R-1 yağlarının fiziksel analizleri

Motorların ömür testleri sırasında yapılan yağ analizleri NP-3 yağının yaklaşık olarak R-1 yağına göre iki kat daha fazla oksidasyona uğradığını, NP-3 yağında sülfidasyon olmazken R-1 yağında sülfidasyonun oluştuğunu, NP-3 yağının içerisinde azot miktarının yüksek olmasının yağ içerisinde azot bileşiklerinin fazla olmasına ve böylece nitridasyonun artmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Benzin ve kurum analiz sonuçları, motorların 100 saatlik ömür testleri boyunca sağlıklı olarak çalıştıklarını göstermektedir. Oksidasyon sonuçları ZDDP'nin antioksidant olarak oksidasyonu önlemedeki başarısını göstererek literatür ile benzer sonuç vermiştir. Ömür testleri sırasında her 25 saatte bir yağlama yağlarına yapılan ICP analizlerinde yağlama yağına karışan aşınma elementlerinin trendleri takip edilmiştir. ICP analizlerinde yağlama yağına silindir ve kaplamasız ikinci segman yüzeylerinden aşınma sonucunda karışan demir (Fe), krom kaplamalı birinci segmandan karışan krom (Cr), pistondan karışan alüminyum (Al), krank yatağından karışan kalay (Sn) elementlerine bakılmıştır. Şekil 3.17 göz önüne alındığında her iki yağ ile çalışmış motorlarda 100. saatin sonunda aynı miktarda Fe (66 ppm) elementinin tespit edildiği ve bu değerin sınır değer olan 140 ppm'in altında olduğu görülmektedir. Cr oranına bakıldığında NP-3 yağı ile çalışmış motorda, R1 yağı ile çalışmış motora oranla (2.03 ppm) yağın içerisinde iki kat daha fazla (4.22 ppm) Cr'nin olduğu görülmektedir. Pistondan kaynaklanan Al aşınma elementi transferi NP-3 yağında 22.07 ppm olarak ölçülürken R1 yağının içerisinde 11.98 ppm olarak ölçülmüştür. Sn değeri analizi ise her iki yağ için birbirine yakın sonuçlar vermiştir. ICP analizlerinin sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde aşınma elementlerinin her iki yağ için 100. saat olan yağ değişim periyoduna kadar Çizelge 3. 4'te belirtilen ASTM 5185'e göre sınır değerlerin altında kaldığı görülmektedir [137, 138].



Şekil 3. 16 Yağlama yağlarının ömür testlerinde fiziksel değişim analizleri

Flowert	Test Sonı	ıcu (ppm)	Limit Değerler ²		
Element	NP-3 R-1		(ppm)		
Fe	66.73	65.07	2-140		
Cr	4.22	2.03	1-40		
AI	22.07	11.98	6-40		
Sn	2.27	3.74	2-40		

Çizelge 3. 4 ICP aşınma element sonuçları

²Limit değerler ASTM 5185' e göre alınmıştır.



Şekil 3. 17 Her iki motorun ömür testlerinde yağlama yağlarına yapılan ICP analizleri

3.5 Motoring Testleri

Motoring testleri, yağlama yağlarının sabit sıcaklıkta viskozite değişimi olmaksızın motor sürtünme güçlerine etkisinin belirlenmesi amacı ile yapılmıştır. Motoring testleri üç tekrarlı olarak motor karterinin alttan ısıtıcı plaka ile 50 °C'ye ısıtılarak ısı kontrolü ile sabit olarak 50 °C (± 1.5 °C) sıcaklıkta tutulması ile yapılmıştır. Motorların devir, güç, moment değerleri 3600 saniye boyunca her saniyede bir yazılım tarafından kaydedilmek sureti ile takip edilerek kayıt altına alınmıştır [129]. Aynı zamanda yağlama yağının sıcaklığı ve ortam sıcaklığı PT-100 termokapıl kullanılarak dijital termometre ile takip edilerek kayıt altına alınmıştır. Deney sonuçlarında her iki yağ ile çalışmış motorların üç tekrarlı test sonuçlarının ortalaması alınmıştır. Şekil 3. 18 motoring deney düzeneğini göstermektedir.



Şekil 3. 18 Motoring test düzeneği

Şekil 3. 19 motoring deneyleri sonrasında 1000 dev/dk. devrinde her iki yağ için motorların sürtünme güçlerini göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere R-1 yağı ile çalışmış motor ortalama olarak 0.32 kW güç tüketirken, NP-3 yağı ile çalışmış motor 0.39

kW güç tüketmiştir. 1000 devirde R-1 yağının sürtünmeyi azaltmada NP-3 yağına göre az bir farkla (70 Watt) daha iyi olduğu görülmektedir.



Güç@1000 d/dk

Şekil 3. 19 1000 devir/dakikadaki R-1 ve NP-3 yağı ile test edilmiş motorların güç tüketimleri

Şekil 3. 20 ise motoring deneyleri sonrasında 2000 dev/dk. devrinde her iki yağ için motorların sürtünme güçlerini göstermektedir. Bu devirde R-1 yağı ortalama 0.72 kW güç tüketirken, NP-3 yağı ile test edilmiş motor 0.74 kW güç tüketmiştir. 2000 devir/dakikada her iki motorun sürtünme güçleri hemen hemen aynıdır.





Şekil 3. 20 2000 devir/dakikadaki R-1 ve NP-3 yağı ile test edilmiş motorların güç tüketimleri

3000 devir/dakikadaki güç tüketimlerinde (Şekil 3. 21), 2000 devir/dakikadaki güç tüketimlerindeki gibi benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu devirde R-1 yağının güç tüketimi 1.32 kW olurken, NP-3 yağının güç tüketimi 1.34 kW olmuştur.



Güç@3000 d/dk

Şekil 3. 21 3000 devir/dakikadaki R-1 ve NP-3 yağı ile test edilmiş motorların güç tüketimleri

Şekil 3. 22 Motoring deneyleri süresince her iki yağın tespit edilmiş ortalama sıcaklıklarını göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere motoring testleri süresince yağ sıcaklığı ± 1.5 °C değişmiş ve yağın sıcaklığı sıcaklık kontrolü ile sabit tutularak viskozite değişimlerinin önüne geçilerek, motorların sürtünme güçleri ortaya çıkarılmıştır. Motoring testleri her iki yağın birbirine yakın sürtünme azaltma gücüne sahip olduğunu göstermiştir.



Şekil 3. 22 (a) R-1 yağının motoring testleri süresince ortalama yağ sıcaklıkları, (b) NP-3 yağının motoring testleri süresince ortalama yağ sıcaklıkları

3.6 Motorların Testler Sonrası Yüzey Analizleri

Motor deneylerinin tamamlanmasından sonra motorlar tamamen sökülerek segmanların ağırlıkları hassas terazi ile tartılmıştır. Şekil 3. 23 motor testleri öncesi ve sonrası segmanların ağırlık farklarını göstermektedir. Şekilden de görüleceği üzere segman ağırlık değişimleri arasında çok az bir fark olduğundan ağırlık tartımı segman aşınmasının belirlenmesi konusunda sağlıklı bir sonuç vermemiştir.



Şekil 3. 23 Segmanların testler öncesi ve sonrasındaki tartımlar sonucundaki ağırlık farkları



Şekil 3. 24 Motor testleri sonunda motorların sökülmesi ve piston kafalarının kurum kontrolü, (a) NP-3 yağı ile çalışmış motor, (b) R-1 yağı ile çalışmış motor

Şekil 3. 24 testler sonrası motorların silindir kafalarının sökülmüş halini ve Şekil 3. 25 testler sonrası piston kafalarının sökülmüş halini göstermektedir. Şekil 3. 24 (a) ve Şekil 3. 24 (d), (e), (f) NP-3 yağı ile çalışmış piston kafasını, Şekil 3. 24 (b) ve Şekil 3. 25 (a), (b) ve (c) ise R-1 yağı ile çalışmış piston kafasını göstermektedir. Her iki motorda testler boyunca aynı firmadan tek seferde alınmış 200 litre benzin kullanılmasına rağmen NP-3 yağı ile çalışmış motorun piston kafasında R-1 yağı ile çalışmış piston kafasına göre çok daha az kurum birikimi olduğu tespit edilmiştir. Bu sonucun Çizelge 2. 1'de gösterildiği üzere NP-3 yağında sülfatlanmış kurum oranının R-1 yağına göre yok denecek kadar az olmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.



Şekil 3. 25 (a), (b), (c) R-1 yağı ile çalışmış piston kafası, (d), (e), (f) NP-3 yağı ile çalışmış piston kafası

Ayrıca Şekil 3. 25 (a)'dan da görülebileceği üzere R-1 yağı ile çalışmış pistonun yanma odasında mum oluşumu tespit edilmiştir.

3.7 Segman ve Silindir Yüzeylerinin Mikroskobik Analizleri

Silindir kafaları söküldükten sonra motor silindir blokları 4 noktadan işaretlenerek (Şekil 3. 23) bu noktalara denk gelen silindir ve segmanlardan, yüzey analizleri için şerit testere ve frezede kuru kesim yöntemi ile 10 mm x 10 mm x 8 mm (en x boy x yükseklik) ebatlarında silindir numuneleri ile 15 mm uzunluğunda segman numuneleri çıkarılmıştır. Yüzey analizlerinde her iki motor için 1 ve 3 olarak işaretlenen bölgelerin yüzey topoğrafyası optik mikroskop, elektron mikroskopu, atomik kuvvet mikroskopu ile yüzeylerin kimyasal analizleri ise EDX, Raman ve XPS ile yapılmıştır. Silindir numunelerinin yüzeyleri üst ölü nokta (Ü.Ö.N.), orta nokta (ON) ve alt ölü nokta (A.Ö.N.) olmak üzere üç bölgede analiz edilmiştir.



Şekil 3. 26 Silindirin motor silindirinin kesilmesi ve analiz için numune çıkarılması

3.7.1 Optik Mikroskop Analizleri

3.7.1.1 Silindir Yüzeylerinin Analizleri

Optik mikroskop analizlerinde Şekil 3. 27 NP-3 yağı çalışmış motorun 1. nokta Ü.Ö.N.'sına ait analizi göstermektedir. Şekil 3. 27 (a) Ü.Ö.N.'nın yanma odasına yakın olan kısmını göstermektedir. Şekildeki beyaz oklar yanma odası bölgesini ifade etmektedir. 1 numaralı kırmızı dikdörtgen ile işaretli bölge renk farkından da anlaşılacağı üzere tribofilmin daha az oluştuğu bölgedir ve 2 numaralı sarı dikdörtgen ile işaretli alandan (1 numaralı bölgenin odaklanılmış alanıdır) da görülebildiği gibi bu bölgede abrazyon aşınma çizgileri yoğunluktadır. Bu bölgedeki tribofilmin inceliği veya azlığı ve abrazyon

aşınma çizgilerinin yoğunluğu (beyaz okların işaret ettiği çizgiler) ile kazıma aşınmalarının görülmesi (kırmızı oklar ile gösterilen) piston hızının bahse konu bölgede çok düşük olmasından kaynaklanmaktadır [24]. Bu alanda yağ filminin çok incelmesi sonucunda sınır yağlama rejiminin bu bölüme hakim olması ile metal-metal temasın oluştuğu değerlendirilmektedir. Şekil 3. 27 (b)'de 4 numaralı analizdeki renkli alanlar tribofilmin oluştuğu alanı ifade etmektedir. Bu alanda abrazyon aşınma çizgilerinin olmadığı veya adhezyon ya da kazıma aşınmalarının olmadığı görülmektedir. Şekil 3. 27 (c) ise aynı motorun 3. noktasının Ü.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizini göstermektedir. Kırmızı dikdörtgen ile işaretli 5 numaralı analiz abrazyon aşınma çizgisini göstermektedir.



Şekil 3. 27 NP-3 yağı ile çalışmış motorun 1. noktasına ait Ü.Ö.N.'nın optik mikroskop analizi, (a) Ü.Ö.N.'nın yanma odasına yakın olan kısmı, (b) Ü.Ö.N.'nın yanma odasından uzak kısmı, (c) 3. noktanın Ü.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizi

Şekil 3. 28 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. nokta Ü.Ö.N.'sında optik mikroskop analizleri sonucunda tespit edilmiş 6 adet abrazyon aşınmalarının en ve boy ölçümlerini göstermektedir. Diğer kalan 10 adet ölçüm sonucu EK (B-1) ve EK (B-2)'de gösterilmiştir. Abrazyon aşınma çizgilerinin enleri 2.10 µm ile 12.30 µm arasında, boylarının ise 320 µm (Şekil 3. 27 (7)) ile 925 µm (Şekil 3. 28 (16)) arasında değiştiği optik mikroskop analizleri ile tespit edilmiştir. Ayrıca EK B-1'deki şekilde 12 numaralı analizde gösterilen 1291 ve 4878 um²'lik kazıma aşınmaları ile abrazyon aşınmaların yanında çalışma sırasında Ü.Ö.N.'da kazıma aşınma mekanizmasının oluştuğu tespit edilmiştir. Orta nokta (O.N.)'ya baktığımızda ise bu bölgede tribofilmin Ü.Ö.N.'ya göre daha az oluşmuş olduğu görülmektedir (Şekil 3. 29 (1), (2) ve (3)). Şekil 3. 28 (5), (6),(7), (8) ve (9)'a bakıldığında O.N.'da abrazyon aşınma çizgi genişliklerinin 3.24 µm ile 5.83 µm arasında değiştiği ve Ü.Ö.N.'ya göre aşınma çizgi genişliklerinin daha az olduğu görülmektedir. Ancak bu bölgede abrazyon aşınma çizgilerinin uzunlukları Ü.Ö.N.'ya göre daha fazladır. Örneğin Şekil 3. 29 (4)'ten görülebileceği üzere aşınma çizgilerinin boylarının 1025 ve 1019 μm gibi daha yüksek ölçüm sonuçları verdiğini söylemek mümkündür. Aşınma boylarının uzun olması bu bölgede pistonun hızının maksimuma çıkması ile segman silindir arasına sıkışan aşınma parçacıklarının çalışma sırasında daha uzun yol alarak 3 gövdeli abrazyon aşınma çizgilerinin uzun olmasına neden olduğu değerlendirilmektedir [138]. Alt ölü noktada ise abrazyon aşınma çizgileri 2.05 μm ile 12.68 μm arasında değişmekte olup bu bölgede Ü.Ö.N.'ya benzer şekilde aşınma çizgilerinin genişliklerinin O.N.'ya göre arttığı görülmektedir. Ayrıca bu gölgede genişliği çok az olan çiziklerin fazlalığı (Şekil 3. 30'da sarı oklar ile gösterilmektedirler) dikkat çekmektedir. NP-3 yağı ile çalışmış silindir yüzeylerindeki abrazyon aşınma mekanizmaları değerlendirildiğinde Şekil 3. 27 (13) ile Şekil 3. 29 ve Şekil 3. 30'daki verilere bakıldığında tribofilmin yoğun olarak oluştuğu bölgelerde aşınma mekanizmalarının azlığı, tribofilmin daha az oluştuğu bölgelerde ise abrazyon aşınma mekanizmalarının fazlalığı görülmektedir. Bu nedenle tribofilmin aşınma konusunda birbirine karşı sürtünen yüzeylerin korunmasında ne kadar önemli olduğu bir defa daha görülmüştür [132, 139]. Abrazyon aşınma çizgilerine neden olan parçacıklar TEM/EDX analizlerinde belirlenmiş olup bir sonraki bölümde gösterilmiştir.



Şekil 3. 28 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N. yüzeyinde optik mikroskop analizleri sonrasında tespit edilmiş aşınma çizgileri



Şekil 3. 29 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin bölgesinin O.N.'sına ait optik mikroskop analizleri



Şekil 3. 30 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizleri

R-1 yağı ile çalışmış silindirin 1. noktasının Ü.Ö.N.'sına ait yüzey incelendiğinde Şekil 3. 31 (a)'da yanma odasına yakın kesimde (sarı dikdörtgen ile işaretlenmiş alan) NP-3 yağı ile çalışmış motora benzer şekilde tribofilmin diğer bölgelere nazaran daha az oluştuğu görülmüştür. Her iki motor içinde bu bölgelerde Şekil 1. 1 (a)'da gösterilen sınır yağlama rejiminin hakim olduğu bu nedenle segman-silindir yüzeylerinin zayıf yağ filmi nedeni ile birbirine temas ettiği değerlendirilmektedir. R-1 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N.'sındaki aşınma mekanizmalarına bakıldığında (Şekil 31 (b) ve (c)'deki beyaz oklar abrazyon aşınma çizgilerini göstermektedir.) abrazyon aşınma mekanizmasının baskın olduğu ve abrazyon aşınma çizgilerinin 1.94 μm (Şekil 3. 31 (1)) ile 7.77 μm (Şekil 3. 31 (2)) arasında değiştiği görülmektedir. Genelde abrazyon aşınma çizgilerinin pistonun hareket yönüne paralel olarak uzandığı görülürken Şekil 3. 31 (4)'te genişliği 1.3 µm ile 2.37 µm arasında değişen piston hareket yönüne dik olan abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. Bu aşınmanın segmanların hareket sırasındaki dikey eksende dönüşlerinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Şekil 3. 31 (5)'te tespit edilen kazıma aşınmaların alanları 2271 μm², 453 μm² dir ve bu aşınma mekanizması parlatılmış alanın içerisine bakıldığında abrazyon aşınma çizgilerinden de anlaşılacağı üzere, abrazyon aşınma mekanizması ile beraber oluşmuştur. Şekil 3. 31 (6)'da 596 µm²'lik alana sahip kazıma aşınması görülmektedir. Şekil 3. 31 (a)'da kırmızı oklar yanma odasında kurum kaldırıldıktan sonra yüzeydeki mavimsi renk değişimini göstermektedir. Bu renk değişimi yanma odasındaki karbonun metal yüzey ile yaptığı reaksiyonu ifade etmektedir.

Şekil 3. 32 R-1 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sının optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Şekil 3. 32 (a) ve (b) silindirin O.N.'sının genel görünümünü göstermektedir. Bu şekillerdeki kırmızı oklar abrazyon aşınma çizgilerini göstermektedir. Aşınma mekanizmaları detaylı incelendiğinde abrazyon aşınma çizgileri genişliklerinin 1.89 μm (Şekil 3. 31 (1)) ile 9.50 μm (Şekil 3. 32 (7)) arasında değiştiği görülmektedir. NP-3 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sı ile kıyaslandığında abrazyon aşınma çizgi genişliklerinin R-1 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sı ile kıyaslandığında abrazyon aşınma çizgi adılmıştir. Şekil 3. 33 R-1 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Şekil 3. 33 (a)'daki genel görünüme bakıldığında silindirin A.Ö.N.'sında abrazyon aşınma çizgilerinin daha fazla olduğu (Kırmızı oklar piston hareket yönüne paralel olan abrazyon aşınma çizgilerini göstermektedir.) görülmektedir.

Tribofilm yoğunluğunun ise yük ve sıcaklıkların daha düşük olduğu bu kısımda diğer Ü.Ö.N. ve O.N.'ya göre daha az olduğu renk farklarından görülmektedir. Aşınma çizgi genişliklerinin 2 μ m (Şekil 3. 33 (1), (2) ve (3)) ile 6 μ m (Şekil 3. 33 (4) ve (5)) arasında değiştiği görülmektedir. Aşınma çizgilerinin bu bölgede daha fazla olmasına rağmen genişliklerinin Ü.Ö.N. ve O.N.'ya göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Optik mikroskop analizleri sonrasında her iki yağ ile çalışmış motorların silindirlerinin yüzeylerinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin genel genişlik ölçüm karşılaştırılması Şekil 3. 34'de yapılmıştır. Yapılan karşılaştırma sonucunda NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirlerinin Ü.Ö.N. ve A.Ö.N.'sında tespit edilen abrazyon aşınma çizgi genişliklerinin ortalaması sırasıyla 6.81 μm ve 7.3 μm olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerin R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin örtalama değerlerinden (Ü.Ö.N. ve A.Ö.N.'sında tespit edilen abrazyon aşınma çizgi abrazyon aşınma çizgilerinin ortalama değerlerinden (Ü.Ö.N.=4.45 μm ve A.Ö.N.=3.85 μm) fazla olduğu görülmektedir. Her iki yağ ile çalışmış motor silindirinin orta noktalarında ise ortalama aşınma çizgisi genişliklerinin (NP-3 için O.N.=4.22 μm, R-1 için O.N.=4.98 μm) 760 nm'lik bir fark ile birbirine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. 31 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizleri



Şekil 3. 32 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait optik mikroskop analizleri



Şekil 3. 33 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait optik mikroskop analizleri



Şekil 3. 34 Her iki yağ ile çalışmış motor silindirleri yüzeylerinde optik mikroskop analizleri sonucunda tespit edilen aşınma çizgi genişliklerinin karşılaştırılması

3.7.1.2 Segman Yüzeylerinin Analizleri

Motor deneylerinde birinci segman küresel grafitli dökme demirden imal edilerek çalışma yüzeyi 100 µm kalınlığında krom kaplanmış segmandır. İkinci segman ise kaplamasız küresel grafitli dökme demirden imal segmandır. Şekil 3. 35 NP-3 yağı ile çalışmış motorun birinci segmanı olan krom kaplamalı segmanın optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Şekil 3. 35 (a) ve (b)'den de görüleceği üzere segman yüzeyinde 323 µm genişliğindeki alanın tüm segman boyunca silindir ile temas ederek parlatılmak suretiyle aşındığı bunun dışında kalan alanlarda herhangi bir yüzey değişiminin olmadığı tespit edilmiştir. Abrazyon aşınma çizgilerinin görüldüğü şekillere bakıldığında segman yüzeyindeki koyu kahverengi alanların tribofilmi oluştuğu alanlar olduğu belirgin bir şekilde anlaşılmaktadır. Özellikle tribofilm Şekil 3. 35 (1) ve (7)'de daha belirgin bir şekilde görülebilmektedir. Abrazyon aşınma çizgilerinin genişliklerine bakıldığında aşınma çizgi genişliklerinin 1.51 µm (Şekil 3. 35 (1)) ile 6.92 µm arasında değiştiği (Şekil 3. 35 (2)) görülmektedir. Abrazyon aşınma çizgilerinin sürtünme yönüne paralel olduğu görülürken sürtünme yönüne dik 0.97 µm genişliğinde (Şekil 3. 35 (5))

aşınma çizgisi tespit edilmiştir. Bu çizginin segmanın piston kafası ekseni etrafında dönüşü sırasında karşılaştığı aşındırıcı elemandan dolayı meydana geldiği değerlendirilmektedir. Şekil 3. 36 NP-3 yağı ile çalışmış motorun ikinci segmanın optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Segman yüzeyinin analiz sonuçlarına bakıldığında bu segmanın çalışma genişliğinin 150 μm (Şekil 3. 36 (a)) ile 502 μm (Şekil 3. 36 (c)) arasında değiştiği krom kaplamalı segman gibi aşınma alan genişliğinin sabit olmadığı görülmüştür. Bunun nedeninin segmana temas eden gaz basıncının daha düşük olması ve segmanın yuvasındaki hareketlerinden dolayı temas alanının sabit kalmayarak değişmesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Abrazyon aşınma çizgilerinin genişliklerine bakıldığında genişliklerin 6.94 μm (Şekil 3. 35 (2)) ile 12.55 μm arasında (Şekil 3. 36 (6)) değiştiği görülmektedir. Şekil 3. 35 (1)'de ise 41.02 µm genişliğinde ve 10938 µm²'lik alana sahip çok geniş bir pulluklama tipi abrazyon aşınma çizgisi görülmektedir. Kaplamasız segman yüzeyinde silindir yüzeyi ile temas ederek aşınan alanda krom kaplı segmana göre çok daha az tribofilm oluşumlarına rastlanmıştır. Krom kaplamalı segman ile kıyaslandığında abrazyon aşınma genişliklerinin kaplamasız segmanda daha fazla olduğu geniş alanlı kazıma aşınmalarının oluştuğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. 35 NP-3 yağı ile çalışmış motora ait krom kaplı segmanın optik mikroskop analizleri



Şekil 3. 36 NP-3 yağı ile çalışmış motorun ikinci segmanı olan kaplamasız segmanın optik mikroskop analizleri

Motorda NP-3 yağı ile çalışmış her iki segmanın optik mikroskop analizlerinin karşılaştırılması sonucunda sertliği daha fazla olan krom kaplamalı segmanın aşınmaya karşı kaplamasız segmana göre daha dirençli olduğu görülmektedir. R-1 yağı ile çalışmış motorun birinci segmanı olan krom kaplamalı segmanın optik mikroskop analiz sonuçlarına bakıldığında silindir yüzeyine temas etmiş sürtünme sırasında parlatılmış alanının genişliğinin segman yüzeyi boyunca 328 µm civarında olduğu görülmektedir. Bu ölçüm sonucu bize NP-3 yağı ve R-1 yağı ile çalışmış motorların birinci segmanları olan krom kaplı segmanların silindir yüzeyleri ile motor çalışması sırasında aynı temas alanına sahip olduğunu göstermektedir. R-1 yağı ile çalışmış krom kaplamalı segman yüzeyinde Şekil 3. 37 (1)'de kırmızı daire içerisinde gösterilen ve siyah okların belirttiği yorulma aşınması sonucu oluşan çukurcukların (pitting) olduğu görülmektedir. Abrazyon aşınma mekanizması bakımından segman yüzeyine bakacak olursak abrazyon aşınma çizgilerinin genişliği yaklaşık olarak 1 μm ile 7 μm arasında değiştiği (Şekil 3. 37 (2), (3) ve (4)) görülmektedir. Genel olarak NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplamalı segmana göre R-1 yağı ile çalışmış krom kaplamalı segman yüzeyinde daha az abrazyon aşınma çizgisi olduğu gözlenmiştir. R-1 yağı ile çalışmış ikinci segmanın optik mikroskop analiz sonuçları incelendiğinde segmanın çalışmış ve aşınmış yüzeyinin 50 μm ile 431 μm arasında değiştiği görülmüştür (Şekil 3. 38 (a), (b) ve (c)). Abrazyon aşınma çizgilerinin genişlikleri ise 0.82 μm (Şekil 3.38 (3)) ile 6.59 μm (Şekil 3. 38 (3)) arasında değişmektedir. Şekil 3. 38 (5) 17337 μm²'lik bir alanda yoğun abrazyon aşınma çizgilerinin bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar NP-3 yağı ile çalışmış ikinci segmanın sonuçları ile karşılaştırıldığında R-1 yağı ile çalışmış segman yüzeyindeki abrazyon aşınma çizgilerinin yoğunluklarının ve genişliklerinin NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyine göre daha düşük olduğu görülmektedir. Şekil 3. 39 segman yüzeylerinde optik mikroskop ile yapılan 5 adet abrazyon aşınma çizgisi ölçümlerinin genişlik karşılaştırmalarını göstermektedir. NP-3 yağı ile çalışmış kaplamasız segman yüzeyinde abrazyon aşınma çizgi genişliklerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 37 R-1 yağı ile çalışmış motora ait krom kaplamalı segmanın optik mikroskop analizleri



Şekil 3. 38 R-1 yağı ile çalışmış motora ait kaplamasız ikinci segmanın optik mikroskop analizleri



Şekil 3. 39 Her iki yağ ile çalışmış motor segman yüzeylerinde optik mikroskop analizleri sonucunda tespit edilen aşınma çizgi genişliklerinin karşılaştırılması

3.7.2 Taramalı Elektron Mikroskopu (TEM) Analizleri

Her iki yağ ile çalışmış segman ve silindir yüzeyleri Zeiss Ultra Plus FE-TEM ile analiz edilerek, yüzeyde tespit edilen aşınma mekanizmaları ile aşınma parçacıklarına bakılmıştır. Şekil 3. 40 NP-3 yağı ile çalışmış motorun 1'inci nokta silindirinin Ü.Ö.N.sında tespit edilen aşınma çizgilerini göstermektedir. Şekilden görülebileceği üzere yüzeyde piston hareket yönüne paralel kesme tipi (Şekil 3. 40 (a)) ile pulluklama tipi abrazyon aşınma çizgilerinin (Şekil 3. 40 (b)) olduğu ve bu aşınma çizgilerinden ikisinin ölçülen genişliklerinin sırasıyla 5.147 µm ve 5.817 µm olduğu tespit edilmiştir [214]. Mavi oklar pulluklama tipi abrazyon aşınma çizgisinin oluşumu sırasında oluşan yüzey deformasyonunu göstermektedir. Şekilde sarı oklar yüzeyde tespit edilen aşınma parçacıklarını göstermektedir. Bu parçacıklarını tanımlamaları EDX analizleri bölümünde yapılmıştır.



Şekil 3. 40 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge Ü.Ö.N.'sının TEM analizleri Şekil 3. 41 R-1 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait TEM analizlerini göstermektedir. Analiz sonuçlarına bakıldığında abrazyon aşınma çizgilerinin pistonun hareket yönüne paralel olduğu ve genişliklerinin 1.568 µm ile 3.282 µm arasında değiştiği görülmektedir. Ü.Ö.N.'ların TEM analizleri optik mikroskop analizleri benzerlik göstermekte olup R-1 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N.'sında tespit edilen aşınma çizgilerinin genişliklerinin NP-3 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N. sına göre daha az olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 41 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge Ü.Ö.N.'sının TEM analizleri



Şekil 3. 42 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge O.N.'sının TEM analizleri Şekil 3. 42 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin birinci bölgesine ait O.N.'nın abrazyon aşınma çizgilerinin genişlik ölçümlerini göstermektedir. Aşınma çizgilerinin genişliklerinin piston hareket yönüne paralel olduğu ve 1.35 µm ile 3.08 µm arasında değiştiği görülmektedir. Şekil 3. 43 ise R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin birinci bölgesine ait O.N.'nın aşınma çizgilerinin genişlik ölçümlerini göstermektedir. Bu numune de aşınma çizgileri genişliklerinin 600 nm (Şekil 3. 43 (1)) ile 6. 94 µm (Şekil 3. 43 (2)) arasında değiştiği görülmektedir. Aşınma çizgilerinin genişlikleri O.N.'lar için karşılaştırıldığında optik mikroskop analizlerinde benzer şekilde olduğu gibi R-1 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sından abrazyon aşınma çizgilerinin daha yüksek değerlerde genişliklere sahip olduğu görülmektedir.


Şekil 3. 43 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge O.N.'sının TEM analizleri ZDDP için yapılan çalışmalarda sürtünme hızının arttırıldığında aşınma çizgilerinin genişliklerinin arttığı tespit edilmiştir. R-1 ile çalışmış motorun O.N.'sında aşınma çizgi genişliklerinin artmasının pistonun bu bölgede maksimum hıza çıkmasından dolayı sürtünme hızının artması ile açıklamak mümkündür. Aynı şekilde silindirlerin A.Ö.N.'larında tespit edilen aşınma çizgilerinin genişliklerinin azalmasını da pistonun bu bölgedeki hızının düşmesi ve buna bağlı olarak sürtünme hızının azalması şeklinde açıklamak mümkündür [53].



Şekil 3. 44 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge A.Ö.N.'sının TEM analizleri Her iki motorun A.Ö.N.'ları incelendiğinde NP-3 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sında aşınma çizgileri genişliklerinin 1.37 μm ile 1. 97 μm (Şekil 3. 44 (2)) arasında değiştiği görülmektedir. R-1 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sında ise aşınma çizgilerinin genişliklerinin 1.5 μm (Şekil 3. 45 (2)) ile 4.52 μm (Şekil 3. 45 (3)) arasında değiştiği görülmektedir. R-1 yağı ile çalışmış silindirin, NP-3 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sına göre aşınma çizgi genişliklerinin daha yüksek değerlere sahip olduğu ancak Ü.Ö.N ve O.N.'lara göre bu genişliklerin daha düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. 45 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin 1. bölge A.Ö.N.'sının TEM analizleri Şekil 3. 46 (a) NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segman yüzeyinin genel TEM analizini göstermektedir. Şekil 3. 46 (b) aşınmamış alanı gösterirken Şekil 3. 46 (c) ise aşınmış kısmı göstermektedir. Aşınmamış alanın yüzeyinin daha pürüzlü olduğu görülürken aşınmış alanın yüzeyinin ise daha pürüzsüz olduğu görülmektedir. Bu kısımların pürüzlülük ölçümleri ve yüzey pürüzlülüğün değişimi AKM analizleri kısmında verilecektir. Aşınmış kısmın genişlik ölçümü TEM ile yapılmış olup 345 µm'lik bir genişlik değeri ölçülmüştür. Optik mikroskop ölçümü değeri ile 22 µm'lik bir fark mevcuttur. Bu farkın optik mikroskopta ölçüm sırasında aşınmış kısmın ölçümünü yapabilmek için yüksek büyütme oranının kullanılması sırasında ölçüm yerinin işaretlenmesinde yapılan kaydırmalardan, numuneyi etkileyen titreşimlerden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Sonuç olarak TEM ölçümünde daha yüksek büyütme ile ölçüm

alındığı göz önüne alındığında TEM değerinin daha doğru ve hassas olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 3. 46 (a) NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının TEM analizi, (b) Krom kaplamalı segmanın aşınmamış kısmının yüzey analizi, (c) aşınmış kısmın topoğrafyası ve ölçümü

Şekil 3. 47 aşınmış kısmın yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin ölçümlerini göstermektedir. Şekil 3. 47 (a), (b) ve (c) segmanın birinci bölgesinde tespit edilen aşınma çizgileri, Şekil 3. 47 (d) ve (e) ise segmanın üçüncü bölgesinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin ölçümlerini göstermektedir. Tespit edilen abrazyon aşınma çizgileri genişliklerinin 471 nm (Şekil 3. 47 (e)) ile 2.97 μm (Şekil 3. 47 (d)) arasında değiştiği görülmektedir. Bir ve üçüncü bölgelerde tespit edilen maksimum abrazyon aşınma genişlikleri sırasıyla 2.96 μm ve 2.97 μm olarak ölçülmüştür. Bu durum her iki bölgedeki maksimum abrazyon aşınma çizgi genişliklerinin aynı olduğunu göstermektedir. Şekil 3. 47 (c) pulluklama tipi, Şekil 3. 47 (3) ise kesme tipi abrazyon aşınma çeşididir [214, 215].



Şekil 3. 47 NP-3 yağı ile çalışmış motora ait krom kaplamalı birinci segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgileri ve genişlikleri; (a), (b) ve (c) Segmanın birinci bölgesinde tespit edilen aşınma çizgileri, (d) ve (e) ise segmanın üçüncü bölgesinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin ölçümleri





Şekil 3. 48 (a) R-1 yağı ile çalışmış motora ait krom kaplamalı birinci segman yüzeyinin TEM analizi, motorda çalışmış ve aşınmış alanın ölçülen genişliği 357 μm, (b) üçüncü bölgede tespit edilen aşınma çizgileri genişlikleri, (b) birinci bölgede tespit edilen aşınma çizgileri genişlikleri

R-1 yağı ile çalışmış motorun krom kaplı birinci segmanın yüzeyi incelendiğinde çalışmış ve aşınmaya maruz kalmış alanın genişliğinin 357 μm olduğu ve NP-3 yağı ile çalışmış segman yüzeyi ile benzer çalışma genişliğine sahip olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3. 48 (a)). Şekil 3. 48 (a)'da kırmızı ile işaretlenmiş alan motor çalışması sırasında aşınmamış orijinal segman yüzeyini göstermektedir. Sarı ile işaretlenmiş alan ise aşınmış alan yüzeyini göstermektedir. Aşınma çizgilerinin genişliklerine bakıldığında segmanın birinci bölgesinde 424 nm gibi düşük aşınma genişlik değerine sahip olduğu (Şekil 3. 48 (c)) üçüncü bölgede ise aşınma çizgi genişliklerinin 633 nm ile 1.73 μm arasında değiştiği (Şekil 3. 48 (b)) görülmektedir.

Şekil 3. 49 NP-3 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının TEM analizini göstermektedir. Şekil 3. 49 (1), (2) ve (3) numaralı abrazyon aşınma çizgileri analizleri segmanın birinci bölgesine aittir. Şekil 3. 49 (1) kırmızı ok tarafından gösterilen abrazyon aşınma çizgilerine ve piston hareket yönüne dik 3.19 μm genişliğinde aşınma çizgisi tespit edilmiştir. Bu aşınma çizgisi Hokkiriwaga ve çalışma arkadaşının yaptığı çalışmada belirttiği takozlama abrazyon aşınma çeşidi ile birebir uyuşmaktadır [214]. Tespit edilen

diğer piston hareket yönüne paralel aşınma çizgilerinin genişlikleri 281 ve 307 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 3. 49 (2)'de tespit edilen aşınma çizgilerinin de 213 ve 169 nm gibi düşük genişlik değerlerine sahip olduğu görülürken Şekil 3. 49 (3)'te genişliği 53.06 μ m olan çok geniş kazıma tip abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. Bu aşınma değeri segman yüzeylerinde tespit edilen kazıma şeklinde olan en büyük abrazyon aşınma genişliğidir. Şekil 3. 49 (4), (5), (6) ve (7)'de segmanın üçüncü bölgesinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerini göstermektedir. Şekil 3. 49 (4)'te kırmızı oklar piston hareket yönüne dik abrazyon aşınma çizgilerini göstermektedir. Alttaki kırmızı ok 3.41 μ m genişliğinde, üstteki kırmızı ok ise 1.85 μ m genişliğinde piston hareket yönüne dik abrazyon aşınma çizgisini göstermektedir. Piston yönüne paralel abrazyon aşınma çizgi genişlikleri ise 6.84 ve 8.67 μ m olarak ölçülmüştür. Üçüncü bölgedeki abrazyon aşınma çizgisi genişlikleri ise 5.54 μ m (Şekil 3. 49 (5)), 276 nm, 4.28 μ m (Şekil 3. 49 (6)), 9.13 μ m, 10.72 μ m (Şekil 3. 49 (7)) olarak ölçülmüştür. Ölçümlerde büyük ve küçük aşınma çizgileri göz önüne alınmıştır.



Şekil 3. 49 NP-3 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanın TEM analizi



Şekil 3. 50 (a), (b) R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız ikinci segmanın TEM analizleri



Şekil 3. 50 (c), (d), (e) R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız ikinci segmanın TEM analizleri Şekil 3. 50 R-1 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının TEM analizini göstermektedir. Şekil 3. 50 (a) ve (b) segmanın birinci bölgesinde, Şekil 3. 47 (c), (d) ve (e) ise üçüncü bölgesinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin genişlik ölçümlerini göstermektedir. Şekil 3. 50 (a)'daki piston hareket yönüne paralel aşınma çizgilerinin genişlikleri 6.46 µm ve 740 nm olarak ölçülmüştür. Şekildeki sarı ok ise aşınma çizgisinin içerisindeki katkı maddesi birikimini göstermektedir. Yüzeyin genel topoğrafyasına bakıldığında parlatma aşınması sonrasında yüzey prüzlülüğünün azalarak aşınma sonrası çok daha prüzsüz bir yüzeyin oluştuğu görülmektedir. Şekil 3. 50 (b)'de tespit edilen abrazyon aşınma çizgileri genişliklerinin 473 nm, 531 nm ve 516 nm ile 1 μm'nin altında olduğu görülmektedir. Şekildeki kırmızı oklar yüzeyde katkı maddelerinin adacıklar seklinde oluşturduğu tribofilmi göstermektedir. Şekil 3. 50 (c)'de piston çalışma yönüne dik 6.59 µm genişliğinde kesme tipi abrazyon aşınması, Şekil 3. 50 (d)'de piston hareket yönüne paralel 1. 48 μm ve 908 nm genişliklerinde abrazyon aşınma çizgileri, Şekil 3. 50 (e)'de piston hareket yönüne dik aşağıdan yukarıya doğru olmak üzere 3. 42 μm, 4.91 μm, 6.49 μm, 7.29 μm genişliklerinde abrazyon aşınma çizgileri tespit edilmiştir.

Segmanların TEM analizlerinin genel değerlendirilmesi yapıldığında NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplı segman yüzeyinde daha geniş abrazyon aşınma çizgileri ve sayılarının R-1 yağı ile çalışmış krom kaplamalı segman yüzeyine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Kaplamasız segmanların analiz sonuçları karşılaştırıldığında NP-3 yağı ile çalışmış kaplamasız segman yüzeyinde R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız segmana göre daha geniş abrazyon aşınma çizgileri tespit edilmiştir. Bu durum NP-3 yağı ile çalışmış motorun ikinci segmanında R-1 ile çalışmış motorunkine göre daha fazla abrazyon aşınma mekanizmasının oluştuğunu göstermektedir. Bu durum bize bu segman yüzeyinde segman silindir temasının daha fazla olduğunu ve segman yüzeyinde NP-3 yağının oluşturduğu tribofilmin diğer motor ile çalışmış segman yüzeyinde R-1 yağının oluşturduğu tribofilme göre daha az efektif olarak yüzeyi koruduğunu göstermektedir. Birinci segman ile ikinci segman karşılaştırıldığında 872 HV sertliğe sahip olan krom kaplamalı segmanların yüzeylerinde 517 Hv sertliğe sahip olan kaplamasız segmanlara göre daha az abrazyon aşınma çizgisi oluştuğu görülmektedir. Bu durum bize malzeme sertliği fazla olan kromun malzeme sertliği az olan küresel grafitli dökme demire göre aşınmaya karşı daha dirençli olduğunu göstermektedir.

3.7.3 Atomik Kuvvet Mikroskopu (AKM) Analizleri

Atomik kuvvet mikroskopu yüzeyde tarama yapan iğne ile yüzey arasındaki 1 nN'dan düşük kuvvetleri ölçme prensibine göre çalışan, nanotriboloji alanında nano ve mikro boyutlarda yüzey topoğrafyası analizleri, adhezyon kuvveti ölçümleri, sürtünme kuvveti ölcümleri, vüzevlerin mekanik özelliklerini belirleven nanoindentasvon (nanoindentation) ve cizme (sctraching) analizleri ile günümüzde sıklıkla kullanılmaktadır [140, 141]. Bu çalışmada R-1 ve NP-3 yağı ile çalışmış motorların segman ve silindirlerin yüzey topoğrafyasındaki değişimleri görmek, aşınma genişlik ve derinliklerini ile tribofilmlerin kalınlıklarını ölçmek amacıyla Nanomanyetik Ambient AKM ile Nanosurf Flex AKM'leri kullanılmıştır. Ölçümler Cantilever ve yüzeyin temasta olduğu statik modta yapılmıştır. Nanosurf Flex AKM 100x100 µm'lik tarama kafası ve Z ekseninde 10 µm çözünürlüğü ile geniş alanlarda çok iyi aşınma çizgisi analizi ve topoğrafik analizler sağlamıştır.

3.7.3.1 Silindir Yüzeylerinin Analizleri

Kavisli ve derin honlama çizgilerine sahip silindir yüzeylerinin statik mod (Cantilever ile yüzey doğrudan temas halindedir) ile analizi AKM ucunun tarama esnasında yüzeye çarpması nedeni zor bir analizdir. Literatürde gerçek dökme demir silindir yüzeylerinde AKM ile yapılmış çalışma birinci bölümde belirtildiği gibi çok kısıtlıdır. Yüzey yapısından dolayı sağlamlık açısından analizlerde statik mod Point Probe Plus Contact (PPP-Cont) silisyum nitrür (Si₃N₄) Cantilever kullanılmıştır. Cantilever'in boyu 452 µm, eni 46 µm, kalınlığı 1.5 µm olup nominal yay sabiti 7.2x10⁻² N/m'dir. AKM ölçümlerinde her numune üzerinde ortalama 40-50 adet ölçüm yapılmış olup çalışmada en düşük aşınma derinliğine sahip aşınma çizgisinden başlanarak derinlik artışına göre 4'ü bu bölümde diğer 4'ü ise EK-B'de olmak üzere 8 adet ölçümün sonucu verilmiştir. Ölçümlerde 90x90 µm'lik alanlar ile yüzeyler taranmış, tespit edilen aşınma çizgilerine yoğunlaşılarak, büyütme yapılmak sureti ile ölçümleri detaylı bir şekilde yapılmıştır.

Motor silindirlerinin optik mikroskop analizlerine bakıldığında Ü.Ö.N.'da tribofilmin yoğunluğuna göre 3 bölgeye ayrıldığı görülmektedir. Şekil 3. 51 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sındaki bahse konu 3 bölgeyi ve kırmızı yıldızlar ile de bu

bölgelerde yapılan AKM ölçümlerini göstermektedir. 1. bölge tribofilmin en az yoğunlukta olduğu bölgedir ve bu bölge siyah alan ile gösterilen yanma odasına yakın kısım olduğundan dolayı yüksek sıcaklığa maruz kalmaktadır. Yüksek sıcaklık ise tribofilm oluşumunu (Tribofilmi inceltmektedir.) ve aşınma önleme performansını olumsuz yönde etkilemektedir [53], 2. bölge ise en yoğun olduğu bölgedir.



Şekil 3. 51 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sındaki tribofilm oluşumları ve AKM analiz paterni

Şekil 3. 52 NP-3 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sında tribofilmin yoğun olarak oluştuğu ve Şekil 3. 51'de gösterilen 2. bölgedeki AKM analizini göstermektedir. Şekil 3. 52 (a)'daki tek hat üzerinde yapılan ölçümde tribofilmin kalınlığının 529 ile 532 nm arasında değiştiği görülmektedir. Şekil 3. 52 (b)'de ise 4 bacaktan oluşan ölçüm gösterilmektedir. Bu ölçüm sonucuna göre tribofilmin kalınlığı 465 nm ile 527 nm arasında değişmektedir ve ölçümler sonucunda tribofilm kalınlığının değişken olduğu tespit edilmiştir. Literatürde tribofilm kalınlığı üzerine yapılan çalışmalarda tribofilm kalınlığının 50-300 nm arasında değiştiği belirtilmektedir [96, 116, 142, 143]. Ancak bu çalışmalar tribometrede sabit yük ve sıcaklık ortamında yapıldığından yük, sıcaklık ve sürtünme hızlarının çok değişken ve yüksek olduğu gerçek motor koşullarına göre gerçekçi sonuçlar vermediği değerlendirilmektedir.



Şekil 3. 52 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında tribofilmin yoğun olarak oluştuğu 2. bölgede yapılan AKM analizi, (a) tekbir hatta yapılan ölçüm, (b) değişik hatlarda yapılan ve 4 bacaktan oluşan ölçüm, (c) yüzeyde oluşan tribofilmin 3 boyutlu görüntüsü

Şekil 3. 53 NP-3 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait AKM analizlerinden dördünü göstermektedir. Yapılan ölçümler sonucunda 1 numaralı ölçümde (Şekil 3. 53 (1)) 4.48 μm genişliğinde 404.3 nm derinliğinde ve 4.81 μm genişliğinde 451.8 nm derinliğinde 2 adet abrazyon aşınma çizgisi görülmektedir. 2 numaralı ölçümde (Şekil 3. 53 (2)), 2.28 μm genişliğinde 602.2 nm derinliğinde abrazyon aşınma çizgisi ile 21.27 μm genişliğinde 1.8 μm derinliğinde yüzey yorulmasından kaynaklı, adhezyon aşınması (siyah elips ile işaretli) görülmektedir. 3 numaralı ölçüm sonucunda (Şekil 3. 53 (3)), 7.71 μm genişliğinde 765.2 nm derinliğinde abrazyon aşınma çizgisi görülmektedir. 4 numaralı ölçümde (Şekil 3. 53 (4)), 4.72 μm genişliğinde 401.8 nm derinliğinde abrazyon aşınma çizgisi görülmektedir. Diğer NP-3 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N.'sına ait 4 ölçümün sonuçları EK (C-1)'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 53 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM analizleri

Şekil 3. 54 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin O.N.'sının AKM analizlerinden dördünü göstermektedir. 5 numaralı analizde (Şekil 3. 54 (1)), 3 adet abrazyon aşınma çizgisinin analizi yapılmış olup 1'inci aşınma çizgisinin genişliği 3.73 μm, derinliği 464.3 nm, 2'nci aşınma çizgisinin genişliği 4.36 µm, derinliği 411.5 nm, 3'üncü aşınma çizgisinin genişliği ise 2.45 µm, derinliği 464.8 nm olarak ölçülmüştür. 6 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 5.90 μm, derinliği ise 894.2 nm, 7 numaralı ölçümdeki aşınma çizgisinin genişliği 2.72 µm, derinliği ise 718.4 nm, 8 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisi genişliği 4.67 μm derinliği 688 nm 'dir. Diğer 4 ölçüm EK (C-3)'te gösterilmiştir. 2 ve 3 numaralı ölçümlerde siyah daire içine alınan adhezyon aşınmalarının derinlikleri sırasıyla 1.82 µm, 0.649 µm ve 2.19 µm olarak ölçülmüştür. Şekil 3. 55 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sına ait AKM analizlerini göstermektedir. 1 numaralı ölçümdeki aşınma çizgisinin genişliği 8.97 µm, derinliği 763.7 nm'dir. 2 numaralı ölçümdeki aşınma çizgisi genişliği 2.34 µm, derinliği 363.5 nm'dir. 3 numaralı ölçümde 2 adet aşınma çizgisi tespit edilmiştir. 1'inci aşınma çizgisinin genişliği 5.94 μm, derinliği 402 nm, 2'nci aşınma çizgisinin genişliği 7.68 µm derinliği ise 366.6 nm olarak ölçülmüştür. 4 numaralı ölçümde de 2 adet abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. 1'inci aşınma çizgisinin genişliği 2.93 µm, derinliği 462.9 nm, 2'nci Aşınma çizgisinin genişliği 2.99 µm, derinliği 468.2 nm olarak ölçülmüştür. 2 numaralı ölçümde derinliği 1.22 μm olan ve siyah daire ile işaretlenmiş adhezyon aşınması tespit edilmiştir. Diğer 4 ölçüm, EK (C-5)'te verilmiştir. Yapılan ölçümlerde abrazyon aşınma çizgisi genişliklerinin 6.09 μm ile 9.98 μm arasında, aşınma derinliklerinin ise 468.8 nm ile 869.7 nm arasında değiştiği görülmüştür. 6 numaralı ölçümde tespit edilen yüzey yorulmasına bağlı olarak gerçekleşen adhezyon aşınmasının derinliğinin 1.70 µm olduğu görülmüştür.



Şekil 3. 54 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM analizleri



Şekil 3. 55 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM analizleri

Şekil 3. 56 R-1 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sında yapılan AKM analizini göstermektedir. R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sındaki tribofilmin NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirin Ü.Ö.N.'sına benzer şekilde üç bölgeden oluştuğu Şekil 3. 56 (a)'da gösterilmiştir. Şekil 3. 56 (b) ikinci bölgede yapılmış 4 numaralı analizin sonucunda elde edilmiş tribofilmi göstermektedir. Tribofilmde yapılan kalınlık analizinde tribofilm kalınlığının 400 nm ile 570 nm arasında değiştiği görülmekte olup bu sonuçlar NP-3 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sında yapılan analiz sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Şekil 3. 56 (c) üçüncü bölgede yapılan 9 numaralı analizi göstermektedir. Bu bölgede ölçülen tribofilmin kalınlığı 313 nm'dir. Tribofilm kalınlığının da ısı ve basınç yüklerinin azalması ile Ü.Ö.N.'dan O.N.'ya doğru inildikçe azalma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 3. 56 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında yapılan AKM analizleri, (a) silindir yüzeyindeki tribofilm bölgeleri ve yapılan analizler, (b) ikinci bölgedeki yapılan 4 numaralı AKM analizinin sonucu, (c) üçüncü bölgede yapılan 9 numaralı AKM analizinin sonucu

Şekil 3. 57 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında yapılan AKM analizlerini göstermektedir. Şekilden de görülebileceği üzere Ü.Ö.N.'da en düşük ve en yüksek aşınma çizgi derinlikleri 212.3 nm (Şekil 3. 57 (1)) ile 1000 nm (Şekil 3. 57 (3)) arasında

değişmektedir. 1 numaralı ölçümde derinlikleri sırasıyla 280.8 nm ve 212.3 nm, sırasıyla 2.68 µm ve 3.71 µm genişliklerinde 2 adet abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. 2 numaralı ölçümdeki aşınma çizgisinin genişliği 6.39 µm, derinliği 741.6 nm'dir. 3 numaralı ölçümdeki aşınma çizgisinin genişliği 6.67 µm, derinliği ise 1000 nm'dir. 4 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 11.35 µm, derinliği ise 820.7 nm'dir. EK (C-2)'deki diğer 4 ölçüm incelendiğinde 6 numaralı ölçümdeki abrazyon aşınma çizgisi, 11.84 µm genişlik ve 1290 nm derinlik ölçüm sonuçları ile analizlerde tespit edilen aşınma çizgisi özelliğini taşımaktadır. 1 numaralı ölçümde ise tespit edilen adhezyon aşınmasının derinliği 0.558 µm'dir.

Şekil 3. 58 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM analizlerini göstermektedir. O.N.'da tespit edilen en düşük aşınma çizgisi derinliği 313.4 nm (Şekil 3. 58 (1)), en yüksek aşınma çizgisi derinliği ise 1140 nm (Şekil 3. 58 (3)) olmuştur. 1 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 3.44 µm, derinliği 313.4 nm'dir. 2 numaralı ölçümde 2 adet abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. Tespit edilen aşınma çizgilerinden 1.'incisinin genişliği 4.35 μm, derinliği 729.5 nm'dir. 2'ncisinin ise genişliği 5.12 μm, derinliği 1120 nm olarak ölçülmüştür. 3 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 3.05 µm, derinliği 1140 nm'dir. 4 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 3.90 μm, derinliği 562 nm'dir. Diğer 4 ölçüm EK (C-4)'te gösterilmiştir. Ölçümlerde abrazyon aşınma genişliklerinin 2.42 μm ile 6.18 μm arasında, asınma derinliklerinin ise 346.6 nm ile 917.1 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. 6 numaralı ölçümde derinliği 587.3 nm olan adhezyon aşınması tespit edilmiştir. Şekil 3. 58 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM analizlerini göstermektedir. Silindir numunesinin bu bölgesinde tespit edilen en düşük aşınma çizgisi derinliği 211.3 ile EK (C-6)'da gösterilen 8 numaralı ölçüm olmuştur. Bu bölgede ölçülen en yüksek aşınma çizgisi derinliği ise 799.4 nm'dir. Bu bölgede diğer bölgelere göre aşınma çizgi derinliklerinde azalma görülmüştür. 1 numaralı ölçümde genişlikleri sırasıyla 2.56, 2.55, 2.49 µm ve derinlikleri 308.9, 367.2, 303 nm olan 3 adet abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir.



Şekil 3. 57 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait AKM analizleri



Şekil 3. 58 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait AKM analizleri



Şekil 3. 59 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait AKM analizleri

2 numaralı ölçümde ortası katkı maddelerince doldurulmuş 17.65 μm genişliğinde ve 479.5 nm derinliğinde abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. 3 numaralı ölçümde 2 adet abrazyon aşınma çizgisi ölçülmüş olup genişlikleri sırasıyla 5.34 μm, 9.50 μm, derinlikleri ise 769.1 nm ve 799.4 nm olarak ölçülmüştür. 4 numaralı ölçümde genişliği 3.57 μm, derinliği ise 234.3 nm olan aşınma çizgisi tespit edilmiştir. Ayrıca 4 numaralı ölçümde 22.85 μm genişliği ile ölçümlerde tespit edilen en büyük adhezyon aşınmasıdır. Diğer 4 ölçüm EK (C-6)'da gösterilmiş olup 5 numaralı ölçümde derinliği 2.93 μm olan ölçümlerdeki en büyük derinliğe sahip yüzey yorulmasından kaynaklanan adhezyon aşınması tespit edilmiştir. 8 numaralı ölçümde ise adhezyon aşınma derinliği 2.1 μm'dir.

AKM analizlerinin sonuçları Şekil 3. 60'da karşılaştırılmıştır. R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeyleri incelendiğinde Ü.Ö.N.'da aşınma genişlik ve derinliklerinin R-1 yağı ile çalışmış silindirde NP-3 yağı ile çalışmışa göre daha fazla olduğu görülmüştür. Burada R-1 yağı ile çalışmış Ü.Ö.N. yüzeyinde ortalama aşınma derinliği 700.7 nm, ortalama aşınma genişliği 7.03 μm olurken NP-3 yağı ile çalışmış Ü.Ö.N.yüzeyinde ortalama aşınma derinliği 600.9 nm, ortalama aşınma genişliği ise 4.05 µm olarak ölçülmüştür. Silindirlerin O.N.'ları karşılaştırıldığında R-1 yağı ile çalışmış yüzeyde ortalama aşınma derinliği 729.9 nm, ortalama aşınma genişliği 4.15 µm olurken, NP-3 yağı ile çalışmış yüzeyde ortalama aşınma derinliği 625.5 nm, ortalama aşınma genişliği ise 4.53 μm olmuştur. Bu noktada ortalama aşınma genişlikleri birbirine yakın değerler gösterirken ortalama aşınma derinliği R-1 yağı ile çalışmış yüzeyde daha yüksek olmuştur. A.Ö.N.'lardaki ortalama asınma derinlikleri karsılaştırıldığında R-1 yağı ile çalışmış yüzeyde ortalama aşınma derinliği 371.6 nm olurken NP-3 yağı ile çalışmış yüzeyde 623.5 nm olarak tespit edilmiştir. Bu kısımdaki ortalama aşınma derinlikleri R-1 ve NP-3 yağı için sırasıyla 5.28 μm ve 6.59 μm olmuştur. A.Ö.N.'da R-1 yağı ile çalışmış yüzeyin ortalama aşınma derinlik ve genişliği NP-3 yağına göre daha azdır. Aşınma genişliklerinin genellikle hidrodinamik yağlama rejiminde çalışan silindirlerin orta noktalarında daha az olduğu görülmektedir. Silindir yüzeylerinde tespit edilen yüzey yorulmasından kaynaklı adhezyon aşınmaları karşılaştırıldığında R-1 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sında 2.93, 2.1, 2.23 µm derinlikleri ile en yüzey yorulmasından kaynaklı adhezyon aşınmaları oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu bölgede 22.85 µm genişliği ile AKM analizlerinde en büyük adhezyon aşınmasına rastlanmıştır. NP-3 yağı ile çalışmış A.Ö.N.'da ise yüzey yorulmasından kaynaklı adhezyon aşınmaları derinlikleri 1.7 ve 1.22 μm olarak ölçülmüştür.

Silindirlerin AKM analizleri nanotribolojik açıdan genel olarak değerlendirildiğinde abrazyon aşınma mekanizması bakımından NP-3 yağı daha iyi sonuçlar verdiği tespit edilirken makrotribolojik açıdan her iki yağda yüzeylerde benzer performans sergilemiştir. Adhezyon aşınması oluşumu bakımından NP-3 yağının daha iyi bir performans sergilediği görülmüştür. Buradaki adhezyon aşınmalarının doğrudan oluşmadığı öncelikle yüzey yorulma aşınması meydana gelerek bunu tamamlayıcı olarak yorulma sonucu yüzey ile bağları zayıflayan parçacığın karşı segman yüzeyine yapışması sonucu koparak yüzeyde derin ve geniş çukurların oluşmasına neden olduğu değerlendirilmektedir. Sonuç olarak buradaki adhezyon aşınmasının yorulma aşınmasının tamamlayıcı aşınma çeşidi olduğu değerlendirilmektedir.



(a) (b)

Şekil 3. 60 AKM analizlerinde yapılan aşınma çizgisi derinlik ve genişlik ölçüm sonuçlarının karşılaştırılması; (a) aşınma derinlik ölçüm lerinin karşılaştırılması; (a) aşınma derinlik ölçüm lerinin karşılaştırılması

3.7.3.2 Segman Yüzeylerinin Analizleri

Her iki yağ ile çalışmış motorların krom kaplamalı birinci segmanı ile çinko fosfat kaplaması mekanik parlatma ile Samsun Segman A.Ş. tarafından kaldırılmış kaplamasız orijinal segmanların AKM ile analizleri yapılmıştır. Yüzey analizlerinde aşınma çizgilerinin derinlik ve genişlikleri ile tribofilm oluşumları incelenmiştir. Krom kaplamalı birinci segmanlar için analizler segmanların 325 µm genişliğinde olan aşınmış kısımında ve aşınmamış kısımda yapılmıştır. Şekil 3. 61 krom kaplamalı segman yüzeylerinde tespit edilmiş tribofilmlerin kalınlık ölçümlerini göstermektedir. NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplamalı segman yüzeyindeki tribofilmin ölçülen kalınlığı 108 nm olurken R-1 yağı ile çalışmış krom kaplamalı segman yüzeyinde ölçülen tribofilm kalınlığı 200 nm olarak tespit edilmiştir. Ancak ölçümler sırasında tribofilmin yüzeyde üniform olarak dağılmadığı, tribofilm kalınlığının 90-300 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir.



Şekil 3. 61 AKM analizlerinde tespit edilmiş tribofilmlerin kalınlık ölçümleri, (a) NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplı segman yüzeyindeki tribofilmin kalınlık ölçümü, (b) R-1 yağı ile çalışmış krom kaplı segman yüzeyindeki tribofilmin kalınlık ölçümü

Şekil 3. 62 NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının atomik kuvvet mikroskobu ile yapılmış yüzey analizlerini göstermektedir. 1 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 1.90 μm, derinliği ise 183 nm'dir. 2 numaralı ölçümdeki aşınma çizgisinin genişliği 1.66 µm, derinliği ise 85 nm'dir. 3 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisi genişliği 1.95 µm, derinliği ise 173 nm'dir. 4 numaralı ölçümdeki aşınma çizgisinin genişliği 1.12 µm derinliği ise 182 nm'dir. 5 numaralı ölçüm Flex AKM'nin 100 µm'lik tarama kafası ile 40 µm x 40 µm'lik alanda yapılmış olup tarama sonucunda tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 1.92 μm derinliği ise 305 nm'dir. Ayrıca bu ölçümde siyah daire içine alınmış ve kalınlığı 98 nm olan katkı maddesi adacığı tespit edilmiştir. Şekil 3. 63 NP-3 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının AKM analizlerini göstermektedir. 1 numaralı analiz sonucu incelendiğinde aşınma çizgisinin genişliğinin 4.69 µm ve derinliğinin ise 540 nm olduğu görülmektedir. 2 numaralı ölçümde 5.63 μm genişliğinde, 431 nm derinliğinde ve 1.72 μm genişlik ile 137 nm derinliğinde 2 adet abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. 3 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 1.95 µm derinliği ise 249 nm'dir. 4 numaralı ölçümde 12.89 µm genişliğinde ve 360 nm derinliğinde segman yüzeylerinde yapılan AKM analizlerindeki en geniş abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. 5 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 2.34 µm derinliği ise 333 nm'dir. Şekil 3. 62 ile Şekil 3. 63'teki analiz sonuçları karşılaştırıldığında krom kaplamalı birinci segmanın daha yüksek basınç ve ısıl yüklere maruz kalmasına rağmen bu segman yüzeyinde tespit edilen abrazyon aşınma çizgilerinin genişlik ve derinlikleri kaplamasız ikinci segmana göre çok daha az olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar bize krom kaplamalı segmanların motorlarda aşınmaya karşı kaplamasız segmanlara göre daha dirençli olduğunu göstermektedir [44, 144].



Şekil 3. 62 NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplı birinci segmanının AKM analizleri



Şekil 3. 63 NP-3 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının AKM analizleri

Şekil 3. 64 R-1 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanına ait AKM analizlerini göstermektedir. 1 numaralı ölçümde kırmızı ve siyah oklar tespit edilen 2 adet abrazyon aşınma çizgisini göstermektedir. Kırmızı ok ile gösterilen aşınma çizgisinin genişliği 1.08 µm, derinliği ise 115 nm, siyah ok ile gösterilen aşınma çizgisinin genişliği 937 nm, derinliği ise 65 nm olarak ölçülmüştür. 2 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 4.89 µm, derinliği ise 124 nm'dir. 3 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 1.76 μm, derinliği ise 146 nm'dir. 4 numaralı ölçüm piston hareket yönüne dik olarak oluşmuş ve tarama esnasında alınmış veride kırmızı daire içinde gösterilen aşınma çizgisinin ölçümünü göstermektedir. Bu aşınma çizgisinin genişliği 2.89 µm, derinliği ise 112.8 nm olarak ölçülmüştür. 5 numaralı ölçümde tespit edilen iki adet aşınma çizgisinden sağdakinin genişliği 1.23 μm, derinliği ise 106 nm, soldakinin genişliği ise 1.87 μm, derinliği ise 120 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 3. 65 R-1 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanına ait AKM ölçümlerini göstermektedir. 1 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 2.27 μm, derinliği 237 nm'dir. 2 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 4.69 μm, derinliği ise 207 nm'dir. 3 numaralı ölçümde 2 adet aşınma çizgisi tespit edilmiş olup sağdaki aşınma çizgisinin genişliği 1.89 μm, derinliği 144 nm, soldaki aşınma çizgisinin genişliği ise 3.91 μm, derinliği ise 128 nm olarak ölçülmüştür. 4 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 2.34 μm, derinliği ise 342 nm olarak ölçülmüştür. 5 numaralı ölçümde tespit edilen aşınma çizgisinin genişliği 2.03 μm, derinliği ise 130 nm olarak ölçülmüştür. Kaplamasız ikinci segmandaki aşınma genişlik ve derinliklerinin krom kaplamalı segmana göre daha fazla olduğu görülmektedir. Her iki yağ için segman yüzeylerinde AKM analizleri sonucunda tespit edilmiş aşınmaların derinlikleri Şekil 3. 66'da karşılaştırılmıştır. Yapılan karşılaştırma neticesinde her iki yağ ile çalışmış motorların segmanlarına ait elde edilen bulgular aşağıda belirtilmiştir.

• Krom kaplamalı segmanların malzeme sertliğinden dolayı kaplamasız segmanlara göre daha fazla yüke maruz kalmalarına rağmen aşınmaya karşı daha dirençli oldukları tespit edilmiştir.

• Aşınma derinliklerinin NP-3 yağı ile çalışmış kaplamasız segman yüzeyinde diğer segman yüzeylerine göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

150



Şekil 3. 64 R-1 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı birinci segmanının AKM analizleri



Şekil 3. 65 R-1 yağı ile çalışmış motorun kaplamasız ikinci segmanının AKM analizleri



Şekil 3. 66 NP-3 ve R-1 yağları ile çalışmış motorlara ait segman yüzeylerinde AKM ile tespit edilmiş aşınma çizgilerinin derinlik analizleri

• NP-3 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin derinlikleri, R-1 yağı ile çalışmış motorun krom kaplamalı segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgilerinin derinliklerinden daha fazladır. Şekil 3. 17'deki yağlama yağlarının ICP analizleri incelendiğinde 100 saat NP-3 yağı ile çalışmış motorun yağında R-1 yağı ile çalışmış olana göre iki kat daha fazla krom elementi tespit edilmiştir. Bu sonuç AKM analizlerinden elde edilen sonuçları desteklemektedir. Fakat AKM analizlerindeki farklılık nanometre mertebelerinde olduğundan ve ICP analizlerindeki farkın 2 ppm olması (NP-3 krom segman için 4.22 ppm, R-1 krom segman için 2.03 ppm), NP-3 yağının aşınma değerlerinin ASTM D5185 test prosedürüne göre kabul edilebilir seviyelerde (maksimum 40 ppm) ve ZDDP'nin yüzey koruma etkinliğine yakın mertebede olduğunu göstermektedir [145].

3.8 Segman ve Silindir Yüzeylerinin Spektroskobik Analizleri

Tribofilmlerin aşınma önleme ve sürtünmeyi azaltma özellikleri triboloji literatüründe birçok araştırmanın yapıldığı önemli bir konu başlığını oluşturmaktadır. Tribofilmler mekanik hareketin olduğu yağlamalı yüzey temaslarında oluşmaktadır ve temas özellikleri tribofilmlerin oluşumlarına doğrudan etki etmektedir. Yapılan çalışmalar tribofilm ile aşınmanın doğrudan bağlantılı olduğunu ve tribofilmin oluşmadığı yüzey temaslarında aşınmaların hızlı bir şekilde arttığını ortaya koymuştur [146]. Tribofilmlerin aşınma önleme mekanizmalarını anlamak için tribofilmleri oluşturan elementleri ve kimyasal bağları tanımlamak gerekmektedir [55]. Bu nedenle bu kısmın amacı yüzey tribofilmlerinin yapılarını, oluşumlarını ve bileşimlerini ortaya çıkarmaktır. Segman ve silindir yüzeylerindeki tribofilmler TEM/EDX, Raman mikroskobu ve XPS ile analiz edilmiştir.

3.8.1 EDX Analizleri

EDX analizlerinde, her iki yağ ile çalışmış silindir ve segman yüzeylerinde (noktasal ve alansal olarak) tribofilmlerin elementsel analizleri ile yüzeylerde tespit edilen aşınma parçacıklarının analizleri yapılmıştır. Analizlerde Koç Üniversitesi KUYTAM'daki Zeiss Ultra Plus Fe-TEM elektron mikroskobu kullanılmıştır.

3.8.1.1 Silindir Yüzeylerinin EDX Analizleri

Şekil 3. 67 (a) NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sında yapılan alansal EDX analizini göstermektedir. Analiz sonucu, NP-3 yağı ile çalışmış silindirin yüzeyinde oluşmuş tribofilmde Fe, O, ve Si elementlerinden başka elementlere rastlanmadığını göstermektedir. Şekil 3. 67 (b) honlama çizgisi içerisinde yapılmış noktasal TEM/EDX analiz sonucunu göstermektedir. Bu analizde honlama çizgisi içerisinde P, S, N, Si, N, Fe, C ve O elementleri tespit edilmiştir.


Şekil 3. 67 NP-3 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri, (a) alansal analiz, (b) honlama çizgisi içerisinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta), (c) tribofilm içerisinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta)

Honlama çizgisi içerisinde Zn, P, S, Ca, N, Al, Cr elementlerine bakılmış olup % 0.06 (atomik) oranında Zn, % 0.11 (atomik) oranında P, % 0.11 (atomik) oranında S, % 0.02 (atomik) oranında Ca, % 0.04 (atomik) oranında Cr tespit edilmiştir. Pistondan kaynaklanan aşınma elementi Al, yağdan kaynaklanan N elementleri tribofilmler içerisinde tespit edilmemiştir ve Zn, Ca ve Cr ise ihmal edilebilecek oranlardadır. Eser miktardaki fosforun silindirin malzeme kompozisyonundan geldiği veya koruyucu yağ ya da krom segmanın yanal alanındaki çinko fosfat kaplamanın yüzeyden kalkması ile yüzeyde kaldığı değerlendirilmektedir. Sülfür ise tribofilmde % 0.11 (atomik) gibi düşük bir oranda yer almıştır. Şekil 3. 67 (c) NP-3 yağının silindirin Ü.Ö.N.'sı yüzeyinde oluşturduğu tribofim içerisinde yapılan noktasal analizi göstermektedir. Tribofilm içerisinde % 0.20 (atomik) S, % 0.05 P, % 0.07 oranında Zn, % 0.04 oranında Ca, % 0.08

oranında Cr elementleri tespit edilmiştir. Burada tespit edilen P, Zn, Ca ve Cr elementleri ihmal edilebilecek düzeydedir. NP-3 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sının TEM/EDX analizi tribofilmde sülfürün silindir yüzeyi ile reaksiyona girdiğini göstermektedir. Bor ve Azot ise hafif elementler olduğundan sağlıklı sonuçlar için bu elementlerin tribometre deneylerinde olduğu gibi araştırılması XPS analizleri ile yapılacaktır. Şekil 3. 68 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait TEM/EDX analizlerini göstermektedir. Şekil 3. 68 (a) NP-3 yağı ile çalışmış silindirin O.N.'sına ait alansal TEM/EDX analizini göstermektedir. Analiz sonucuna göre aşınma önleyici katkı maddesine rastlanmamıştır. Şekil 3. 68 (b) tribofilm yüzeyinde noktasal analiz sonuçlarını göstermektedir. Analiz sonuçlarına göre tribofilmin içerisinde eser miktarlarda % 0.06 Zn, % 0.07 P (atomik oranlarda) elementleri tespit edilmiştir. NP-3 yağından kaynaklanan % 0.15 oranında S ve % 1.01 N'nin tribofilmin içerisinde yer aldığı görülmektedir.



Şekil 3.68 NP-3 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sına ait TEM/EDX analizleri, (a) alansal analiz, (b) tribofilm yüzeyinde yapılan noktasal analiz, (c) honlama çizgisi içerisinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta)

Şekil 3. 69 NP-3 yağı ile çalışmış motorun alt ölü noktasına ait TEM/EDX analizini göstermektedir. Alansal analize bakıldığında (Şekil 3. 69 (a)) yüzeyde Fe, O, ve Si elementlerinden başka elementler tespit edilmemiştir. Şekil 3. 69 (b) honlama çizgisinin içerisindeki noktasal analizi göstermektedir. Bu analizde yağ katkı maddesi olarak % 1.52 N tespit edilmiştir. Tespit edilen % 0.17 Zn, % 0.15 Ca ve % 0.04 P elementleri Bölüm 3.2'de belirtildiği üzere koruyucu yağdan honlama çizgisi içerisinde kalan katkı maddeleri veya krom kaplamalı segmanın korozyona karşı fosfatlanmış yanal alanlarındaki kaplamadan kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Testler öncesi blok Hegzan ile yıkansa da yıkama metodu ultrasonik olmayıp gravemetrik olduğundan dolayı honlama çizgileri içerisinde teste etkisi olmayacak çok az miktarda koruyucu yağın kalmış olabileceği değerlendirilmektedir.



Şekil 3.69 NP-3 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri, (a) alansal analiz, (b) honlama çizgisi içerisinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta)

Şekil 3. 70 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sının TEM/EDX analiz sonuçlarını göstermektedir. Alansal analiz sonucu (Şekil 3. 70 (a)) tribofilm içerisinde ZDDPs'in kimyasal olarak bozunması ve reaksiyonu sonucunda Zn, S ve P elementlerinin varlığını gösterirken, tribofilm içerisinde deterjan olarak kullanılan Ca elementinin yüzey ile etkileşime girdiğini göstermektedir. Şekil 3. 70 (b) tribofilm yüzeyinde yapılan noktasal EDX analiz sonucunu göstermekte olup analiz sonucunda tribofilm içerisinde % 4.25 (atomik olarak) gibi yüksek miktarda Zn, % 0.62 oranında P, % 0.72 oranında S, % 0.68 oranında Ca elementlerinin bulunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.70 R-1 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri, (a) alansal analiz, (b) tribofilm yüzeyinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta), (c) honlama çizgisi içerisinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta)

Şekil 3. 71 R-1 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sına ait TEM/EDX analizlerini göstermektedir. Alansal analiz incelendiğinde (Şekil 3. 67 (a)) Ü.Ö.N.'ya nazaran O.N.'da aşınma önleyici katkı maddelerinin azaldığı ve tribofilm içerisinde P elementinin olduğu görülmektedir. Şekil 3. 71 (b)'deki noktasal tribofilm analizinde aşınma önleyici katkı maddesi elementleri olarak % 1.11 Zn, % 0.25 P, % 0.62 S tespit edilmiştir. Kalsiyum ise % 0.66 olarak belirlenmiştir. Şekil 3. 71 (c)'de ise aşınma önleyici katkı maddesi elementleri olarak % 1.32 Zn, % 0.07 P tespit edilirken Ca miktarının % 0.40 olduğu görülmektedir.



Şekil 3. 71 R-1 yağı ile çalışmış motorun O.N.'sına ait TEM/EDX analizleri, (a) alansal analiz, (b) tribofilm yüzeyinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta), (c) aşınma parçacığı yanındaki noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta)



Şekil 3. 72 R-1 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizleri, (a) alansal analiz, (b) adhezif aşınma bölgesi içerisinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta), (c) tribofilm yüzeyinde noktasal analiz (kırmızı daire içerisindeki yeşil nokta)

Şekil 3. 72 R-1 yağı ile çalışmış motorun A.Ö.N.'sına ait TEM/EDX analizlerini göstermektedir. Alansal analiz sonucuna baktığımızda (Şekil 3. 72 (a)) yüzeyde aşınma önleyici katkı maddesi elementi olarak sadece fosfor görülmektedir. Şekil 3. 72 (b) adhezif aşınmanın içerisinde yapılmış noktasal analizi göstermektedir. Analiz sonucuna göre aşınma bölgesi içerisinde aşınma önleyici katkı maddesi elementi olarak % 0.12 S ve % 0.35 oranında Zn elementinin bulunduğu tespit edilmiştir. % 0.07 oranındaki eser miktardaki krom elementinin segman silindir yüzeyi etkileşmesi sırasında aşınmanın oluşması sırasındaki aşınma elementi transferi olduğu değerlendirilmektedir. Şekil 3. 72 (c) ise tribofilm yüzeyinde yapılmış analiz sonucunu göstermektedir. Analiz sonucunda

göre tribofilm yüzeyinde % 0.99 oranında P, % 0.72 oranında S ve % 0.59 oranında Zn aşınma önleyici katkı maddesi elementi tespit edilmiştir. Yüzeyde tespit edilen % 0. 82 oranında Cr segman silindir arasındaki aşınma elementi transferinden ve % 0.77 oranındaki Al ise piston ve silindir arasındaki sürtünmeden kaynaklı aşınma elementi transferinden kaynaklanmaktadır.

Silindir yüzeylerinin genel analiz sonuçlarını karşılaştıracak olursak NP-3 yağı çalışmış silindir yüzeylerinde S ve N tespit edilirken R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeylerinde ZDDPs'nin yüzeyler ile reaksiyona girdiği ve koruyucu tribofilmi oluşturduğu görülmektedir. Aşınma önleyici katkı maddesinin R-1 yağı ile çalışmış silindir yüzeylerinde Ü.Ö.N.'da diğerlerine göre yüksek miktarlarda görüldüğü tespit edilmiştir. Bunun nedeninin Ü.Ö.N.'da yüksek yük ve sıcaklıklar nedeni ile aşınma önleyici katkı maddelerinin termal ve kimyasal bozunmasının daha yüksek olması ve bu sayede yüzeyler ile daha iyi reaksiyona girerek daha iyi bir tribofilm oluşmasını sağlamasıdır [129]. AKM analizlerinde tribofilm kalınlık ölçüm sonuçlarının Ü.Ö.N.'da diğer bölgelere göre daha fazla olması bu bulguyu desteklemektedir. O.N.'da ise A.Ö.N.'ya göre biraz daha fazla katkı maddesi elementi tespit edilmiştir. A.Ö.N.'da katkı maddelerinin az olmasının nedeni tribofilmin oluşmasında önemli bir faktör olan ısı ve yüklerin bu kısımda azalması şeklinde açıklanabilir.

3.8.1.2 Segman Yüzeylerinin EDX Analizleri

Şekil 3. 73 NP-3 yağı ile çalışmış segmanların TEM/EDX analizlerini göstermektedir.



Şekil 3. 73 NP-3 yağı ile çalışmış segmanların TEM/EDX analizleri, (a) ve (b) krom kaplamalı birinci segman, (c) ve (d) kaplamasız kompresyon segmanı

Şekil 3. 73 (a)'daki kırmızı dikdörtgen ile işaretli alanda yapılan EDX analizinde krom kaplamalı segman yüzeyinde sülfür elementinden (% 0.12 atomik oranında) başka aşınma önleyici katkı maddesi elementine rastlanmamıştır. Eser miktardaki fosforun koruyucu yağdan veya krom kaplamalı segmanın korozyondan korunması maksadıyla fosfatlamış yan kısımlarındaki yüzeylerden sürtünme sırasında kalkan kaplamadan kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Şekil 3. 73 (b)'deki kırmızı daire krom kaplamalı yüzeyde tespit edilen tribofilm kalıntısının EDX analizini göstermektedir. Analiz sonucuna bakıldığında tribofilm içerisinde % 0.19 atomik oranında sülfür bulunduğu tespit edilmiştir. Yüzeyde tespit edilen % 0.27 atomik oranındaki demir, silindir yüzeyinden kaynaklanan aşınma transfer elementidir. Şekil 3. 73 (c) ve (d)'ye bakıldığında kaplamasız segman yüzeyinde aşınma önleyici katkı maddesi olarak sülfür, fosfor ve çinko elementlerinin bulunmadığı görülmektedir. Şekil 3. 73'de tespit edilen % 0.46 atomik oranındaki krom elementinin krom kaplamalı birinci segmandan kaynaklanan aşınma transfer elementi olduğu değerlendirilmektedir. Şekil 3. 74 ise R-1 yağı ile çalışmış segmanların TEM analizlerini göstermektedir. Krom kaplamalı birinci segman analiz sonuçları incelendiğinde ZDDP içerisindeki sülfür ve fosforun krom yüzey ile etkileşimde bulunmadığı çinkonun ise (% 0.18 ve % 0.21 atomik oranlarında) yüzey ile reaksiyona girdiği görülmektedir (Şekil 3. 74 (a) ve (b)). Şekil 3. 74 (a)'da tespit edilen % 1.25 atomik oranındaki demir elementi silindir yüzeyinden kaynaklanan aşınma transfer elementidir. Şekil 3. 74 (c) ve (d) kaplamasız segman yüzeyindeki analizleri göstermektedir. Şekil 3. 74 (c)'de ZDDPs'i oluşturan % 0.14 atomik oranında fosfor, % 1.47 atomik oranında çinko ve % 0.62 atomik oranında sülfürün tribofilm içerisinde bulunduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3. 74 R-1 yağı ile çalışmış segmanların TEM/EDX analizleri, (a) ve (b) krom kaplamalı birinci segman, (c) ve (d) kaplamasız kompresyon segman

Şekil 3. 74 (d) kaplamasız segman yüzeyinde tespit edilen aşınma çizgisinin içerisindeki tribofilm analizini göstermektedir. Analiz sonucu tribofilm içerisinde % 0.40 atomik oranında sülfür ve % 1.74 atomik oranında çinkonun bulunduğunu göstermektedir.

R-1 yağı ile çalışmış segmanların EDX analizleri ile NP-3 yağı ile çalışmış segmanların analiz sonuçları karşılaştırıldığında ZDDPs'in oksidatif ve termal bozunmasından kaynaklanan yüksek oranda oksijenin yüzeylerde bulunduğu tespit edilmiştir [96, 126].

3.8.1.3 Aşınma Partikülleri Analizleri

TEM/EDX analizlerinde yağlar ile çalışmış silindir ve segman yüzeylerindeki aşınma parçacıklarının analizleri ve tanımlanması yapılmıştır. Şekil 3. 75 NP-3 yağı ile çalışmış silindir ve segman yüzeylerinde tespit edilmiş aşınma parçacıklarını göstermektedir. Şekil 3. 75 (a)'da silindirin O.N.'sında tespit edilmiş 16.77 µm genişliğinde ve 21.38 µm uzunluğundaki demir aşınma parçacığını göstermektedir. Partikül yüzeyinde % 0.13 atomik oranındaki krom parçacığın krom segman ile silindirin sürtünmesi sonucu silindir yüzeyinden koptuğunu göstermektedir. Şekil 3. 75 (b)'de silindirin A.Ö.N.'sında tespit edilmiş 28.80 µm eninde ve 48.41 µm boyunda demir aşınma parçacığı olup silindir yüzeyinden gelmektedir. Şekil 3. 75 (c) ve (d) ise krom segman yüzeyinde tespit edilen demir parçacıklarını göstermektedir. Şekil 3. 76 R-1 yağı ile çalışmış silindir ve segman yüzeylerinde tespit edilmiş aşınma parçacıklarını göstermektedir. Şekil 3. 76 (a)'da silindirin Ü.Ö.N.'sında tespit edilmiş 49 µm uzunluğunda ve 35 µm genişliğinde demir aşınma parçacığı görülmektedir. Şekil 3. 76 (b)'de silindirin A.Ö.N.'sında tespit edilmiş pistondan gelen alüminyum aşınma parçacığı görülmektedir. Şekil 3. 75 (c)'deki aşınma parçacığı krom segmanın yüzeyde tespit edilen silindirden gelen demir parçacığıdır. Şekil 3. 76 (d) ise krom segman yüzeyinde tespit edilen krom aşınma parçacığı görülmektedir.



Şekil 3. 75 NP-3 yağı çalışmış segman ve silindir yüzeylerinde tespit edilen aşınma parçacıklarının TEM/EDX analizleri, (a) silindirin O.N.'sında tespit edilmiş demir aşınma parçacığı, (b) silindirin A.Ö.N.'sında tespit edilmiş demir aşınma parçacığı, (c) ve (d) krom kaplamalı birinci segman yüzeyinde tespit edilmiş demir parçacıkları



Şekil 3. 76 R-1 yağı çalışmış segman ve silindir yüzeylerinde tespit edilen aşınma parçacıklarının TEM/EDX analizleri, (a) silindirin Ü.Ö.N.'sında tespit edilmiş demir aşınma parçacığı, (b) silindirin A.Ö.N.'sında tespit edilmiş alüminyum aşınma parçacığı, (c) krom kaplamalı birinci segman yüzeyinde tespit edilmiş demir parçacığı, (d) krom kaplamalı birinci segman yüzeyinde tespit edilmiş krom aşınma parçacığı

Aşınma parçacıkları analiz sonuçları üç gövdeli abrazyon aşınmasının deney motorlarının çalışması sırasında baskın aşınma mekanizması olduğunu göstermektedir. Aşınma parçacıkları silindir, segman ve piston yüzeylerinden sürtünme sırasında kopan parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. Silindir yüzeylerinde kopan demir parçacıklarının krom segman ve piston yüzeylerinden kopanlardan çok daha büyük olduğu yapılan ölçümlerden görülmektedir. Krom kaplı segmanların yüksek yüzey sertlikleri (872 Hv) abrazyon aşınmaya karşı daha dirençli oldukları aşınma parçacık boyutlarından ve ICP analizlerinden görülebilmektedir. Aşınma parçacık ve ICP analizleri ile düşük sertliğe sahip silindirlerin (272 Hv) yüzeylerinden büyük aşınma parçacıklarının koptuğunu söylemek mümkündür.

3.8.2 Raman Analizleri

Raman analizleri segman ve silindir yüzeylerinde kristalize olmuş kimyasal bileşiklerin ve bağların tespitinde kullanılmıştır. Şekil 3. 77 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait Raman analizini göstermektedir. Raman spektrumunda 671 cm⁻¹ dalga boyunda demir oksit, 1356 cm⁻¹ dalga boyunda bor azot bağı ile 1650 cm⁻¹ dalga boyunda karbon azot bileşiği tespit edilmiştir. Şekil 3. 78 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin O.N. yüzeyindeki abrazyon aşınma çizgisinin içerisindeki Raman analizini göstermektedir. Raman spektrumundan da görülebileceği üzere 223 ve 286 cm⁻¹ dalga boylarında demir oksitler, 406 cm⁻¹ dalga boyunda yüzey ile reaksiyona giren sülfürün oluşturduğu demir disülfit, 505 cm⁻¹ dalga boyunda Si-Si veya Si-N bağları, 607 cm⁻¹ dalga boyunda silisyum dioksit, 659 cm⁻¹ dalga boyunda silindirin malzeme kompozisyonunda bulunan mangan ile sülfürün reaksiyonu sonucu oluşmuş MnS kimyasal bileşikleri tespit edilmiştir.

168



Şekil 3. 77 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait Raman analizi



Şekil 3. 78 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait Raman analizi

Ayrıca 1320 cm⁻¹ dalga boyunda karbon oksijen bağları ile 1603 cm⁻¹ dalga boyunda C-C spektrumuna bakıldığında (Şekil 3. 78), 220 ve 286 cm⁻¹ dalga boylarında demir oksitler, 402 ve 656 cm⁻¹ dalga boylarında gri dökme demir silindir yüzeyi ile reaksiyona giren aşınma önleyici katmanlar oluşturan demir disülfit ile MnS metal sülfür kimyasal bileşikleri görülmektedir. 501 ve 602 cm⁻¹ dalga boylarında Ü.Ö.N.'ya benzer şekilde silisyum bağları tespit edilmiştir. 805 cm⁻¹ dalga boyunda NP-3 yağındaki aşınma

koruyucu katkı maddesi olan bor, bor oksit olarak tribofilmde görülmektedir. 1061, 1310 ve 1588 cm⁻¹ dalga boylarında C-C bağları görülmektedir.



Şekil 3. 79 NP-3 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait Raman analizi Şekil 3. 80 R-1 yağı ile çalışmış motorun Ü.Ö.N.'sına ait Raman analizini göstermektedir. 219 ve 279 cm⁻¹ dalga boylarında FeO, 395 cm⁻¹ dalga boyunda FeS₂ kimyasal bileşiği, 501 ve 594 cm⁻¹ dalga boylarında Si bağları, 1098 ve 1307 cm⁻¹ dalga boylarında C-O-C ve C-C bağları ile 819 cm⁻¹ dalga boyunda aşınma elementi olan krom oksit (Cr₂O₃) kimyasal bileşik ve bağları yüzeyde tespit edilmiştir.



Şekil 3. 80 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait Raman analizi



Şekil 3. 81 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin O.N.'sına ait Raman analizi R-1 yağı ile çalışmış silindirin O.N.'sının Raman analiz sonuçlarında (Şekil 3. 81) Ü.Ö.N.'sına benzer sonuçlar elde edilmiştir. 224 ve 289 cm⁻¹ dalga boylarında FeO, 406 cm⁻¹ dalga boyunda FeS₂, 502 ve 607 cm⁻¹ dalga boylarında sırasıyla Si-Si, SiO₂, 660 cm⁻¹

dalga boyunda MnS, 821 cm⁻¹ dalga boyunda Cr₂O₃, 1098 cm⁻¹ 'de C-O-C bağları ile 1310 cm⁻¹ dalga boyunda C-C bağları tespit edilmiştir [147, 148, 149].



Şekil 3. 82 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait Raman analizi Şekil 3. 82 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin A.Ö.N.'sına ait Raman analizini göstermektedir. Raman spektrumuna bakıldığında 223 ve 290 cm⁻¹ dalga boylarında FeO, 410 cm⁻¹ FeS₂, 497 cm⁻¹ dalga boyunda S-S, 610 cm⁻¹ dalga boyunda SiO₂, 662 cm⁻¹ dalga boyunda Fe₃O₄, 825 cm⁻¹ dalga boyunda Cr₂O₃, 966 cm⁻¹ dalga boyunda zayıf CaP bağları tespit edilmiştir. 1310 ve 1581 cm⁻¹ dalga boylarında tespit edilen C-C bağları grafitin sırasıyla D ve G piklerini ifade etmektedir [147, 149].



Şekil 3. 83 Krom kaplamalı üst segmanların Raman analizleri, (a) NP-3 yağı ile çalışmış segman analizi, (b) R-1 yağı ile çalışmış segman analizi

Segmanların Raman analizleri incelendiğinde NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segman yüzeyinde (Şekil 3. 83 (a)) 585 cm⁻¹ dalga boyunda C-N, 695 cm⁻¹ dalga boyunda C-S, 805 cm⁻¹ dalga boyunda BO, 1376 cm⁻¹ dalga boyunda C-C ve 1555 cm⁻¹ dalga boyunda ise C-H kimyasal bağları ve bileşikleri tespit edilmiştir.

R-1 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segmanın Raman analizinde ise (Şekil 3. 83 (b)) 154 ve 280 cm⁻¹ dalga boylarında Fe-O, 710 cm⁻¹ dalga boyunda aşınma önleyici ve

yüzey koruyucu özelliği olan fosforun yaptığı P-O-P bağları, 1060 cm⁻¹ dalga boyunda yine fosforun P-O kimyasal bağı tespit edilmiştir. 1085 cm⁻¹ dalga boyunda yüksek oranda deterjan olarak kullanılan kalsiyum elementinin karbon ile bağ yaparak yüzeyde kalsiyum karbonat (CaCO₃) oluşturduğu tespit edilmiştir. 1129 cm⁻¹ dalga boyu ile 1601 cm⁻¹ dalga boyu arasında karbonun oksijen ve hidrojen ile yaptığı bağlar görülmektedir. Kaplamasız ikinci segmanların Raman analiz sonuçları incelendiğinde, NP-3 yağı ile çalışan segman yüzeyinde (Şekil 3. 84 (a)) 219 ve 285 cm⁻¹ dalga boylarında demir oksitler

(Fe-O) tespit edilmiştir. Sülfürün ise 397 cm⁻¹ dalga boyunda demir disülfit (FeS₂), 493 cm⁻¹ dalga boyunda S-S, 651 cm⁻¹ dalga boyunda Mn-S kimyasal bileşikleri ve bağları yaptığı görülmektedir. Borun ise 805 cm⁻¹ dalga boyunda. Oksijen ile bağ yaparak bor oksit (B-O) oluşturduğu tespit edilmiştir. 1094 cm⁻¹ dalga boyunda karbonun C-O-C bağlarını, 1297 cm⁻¹ dalga boyunda ise C-H bağları yaptığı tespit edilmiştir. Şekil 3. 84 (b) ise R-1 yağı ile çalışmış segmanın Raman spektrumunu göstermektedir. Analiz sonucunda yüzeyde grafittik yapıda karbon yapılar (1363 ve 1564 cm⁻¹ dalga boylarında) tespit edilmiştir [150, 151, 152].

Raman analiz sonuçlarına genel olarak karşılaştırıldığında R-1 yağı ile çalışmış yüzeylerde ZDDPs'ten kaynaklı fosfor ve sülfürün yüzeylerdeki tribofilmlerin içerisinde reaksiyona girerek kimyasal bağ yaptıkları tespit edilmiştir. R-1 yağının içerisinde deterjan olarak kullanılan Ca elementinin fosfor ve karbon ile bağ yaptığı tespit edilmiştir. Özellikle yanma odasına yakın bir şekilde çalışan birinci segman yüzeyinde kalsiyumun karbon ile reaksiyona girerek yüksek miktarda kalsiyum karbonat oluşturduğu analiz sonuçlarından görülmektedir. NP-3 yağı ile çalışmış yüzeylerde borun yüzeyler ile metal borenler oluşturacak şekilde reaksiyon yapmadığı tribofilm içerisinde bor oksit oluşturduğu görülmektedir.



Şekil 3. 84 Kaplamasız ikinci (kompresyon) segmanlarının Raman analizleri, a) NP-3 yağı ile çalışmış segman analizi, (b) R-1 yağı ile çalışmış segman analizi

NP-3 yağındaki sülfürün ise yüzeyler ile ve tribofilm içerisinde R-1 yağına göre daha efektif bir şekilde reaksiyona girdiği Raman spektrumlarından ve spektrumlardaki şiddetlerinden anlaşılmaktadır. Her iki yağ için yüzeylerde karbonun aktif olarak bulunduğu ve genelde grafittik yapılar oluşturduğu tespit edilmiştir. Raman analizleri yüzeylerde kristalize olmuş kimyasal bağları tespit ettiğinden dolayı tribofilm içerisinde oluşan organik kimyasal bağların tespiti XPS analizleri ile yapılmıştır.

3.8.3 XPS Analizleri

Raman analizlerinde lazerin spot boyutlarının küçük olması, tribofilm içerisindeki geniş alanların detaylı analizine imkân vermemekte, bazı kimyasal bağ ve elementlerin gözden kaçabilmesine neden olabilmektedir. XPS analizlerinde Thermoscientific K Alpha XPS, Xışınının 300 µm spot boyutu ile kullanılarak NP-3 yağı ve R-1 yağı ile çalışmış motorların silindir ve segmanların yüzeylerinde tribofilm içerisinde geniş alanlarda survey yapılmak sureti ile analizler yapılmıştır. Şekil 3. 85 numunelerin XPS analizleri öncesinde hazırlanışlarını göstermektedir. Kırmızı dikdörtgenler ile işaretlenmiş alanlarda XPS analizleri yapılmıştır. XPS analiz sonuçları değerlendirildiğinde sonuçların benzer olması sebebi ile silindirlerin Ü.Ö.N.'ları ile A.Ö.N.'larına ait sonuçlarından birer adedi çalışmada verilmiştir. Tribofilmler içerisinde aşınma önleyici katkı maddesi elementleri B, P, S, Zn elementlerinin, deterjan olarak Ca elementinin ve aşınma transfer elementleri Al, Cr, Fe elementlerinin ve bunların tribofilmler içerisinde yaptıkları kimyasal bağların araştırılması yapılmıştır. Analiz sonuçlarında pik tablosu, survey spektrumu ve tespit edilen piklere yer verilmiştir.



Şekil 3. 85 Silindir ve segman numunelerinin XPS analizlerine hazırlanışı

3.8.3.1 Silindirlerin XPS Analizleri

Şekil 3. 86 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N.'sına 1. Motor 1. Nokta Ü.Ö.N. orta kısmına ait XPS analiz sonuçlarını göstermektedir. Yapılan survey sonucunda yüzeyde B1s (% 2.77 atomik oranda), N1s (% 3.76 atomik oranda), C1s (% 67.33 atomik oranda), O1s (% 20.94 atomik oranda) ve Fe2p (% 5.19 atomik oranda) elementleri tespit edilmiştir.



Şekil 3. 86 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N'sına ait XPS analiz sonuçları

710.36 eV enerji bandında Fe2p demir oksit (Fe₃O₄), 191.5 eV enerji bandında tespit edilen B1s piki B-N bağlarının varlığını göstermektedir ki bu sonuç Raman sonucu ile benzerdir [153]. 531.2 eV enerji bandındaki O1s piki karbon oksijen bağlarını (C=O) ifade etmektedir. 399.5 eV enerji bandındaki N1s piki karbon azot bağlarını (C-N), 284.7 eV enerji bandındaki C1s piki ise grafittik yapıdaki karbon bağlarını (C-C) göstermektedir [154]. NP-3 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N.'sının XPS analiz sonuçları ile Raman analiz sonuçları karşılaştırıldığında benzer sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Şekil 3. 87 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin O.N.'sına ait XPS analiz sonuçlarını göstermektedir. 191.8 eV enerji bandında tespit edilen B1s piki B-N₂O kimyasal bağlarını, 710.9 eV enerji bandındaki Fe2p piki Fe₂O₃ demir oksitini [155, 156], 521.3 eV enerji bandındaki O1s piki pistonun aşınmasından dolayı aşınma transfer elementi C-O bağlarını ifade etmektedir [157]. 399.2 eV enerji bandındaki N1s piki yüzeyde C-N bağlarını, 284.9 eV enerji bandında tespit edilen C1s piki C-O bağlarını göstermektedir [158]. 101.8 eV enerji bandındaki Si2p piki ise Si-N bağını göstermektedir [159]. NP-3 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sına ait XPS analiz sonuçları Şekil 3. 87'te gösterilmiştir. Şekildeki pik tablosu incelendiğinde, 190.9 eV enerji bandındaki B1s piki B-N bağlarını, 398.5 eV enerji bandındaki N1s piki C-N bağlarını, 529.9 eV enerji bandındaki O1s piki Mn-O bağlarını, 284.2 eV enerji bandındaki C1s piki grafittik yapıdaki C-C bağlarını, 101.8 eV enerji bandındaki Si2p piki ise Si-N bağlarını göstermektedir [160, 161, 162, 163]. Surveyde 576 eV enerji bandında tespit edilen Cr2p piki Cr-O tribofilm içerisindeki krom kaplı birinci segmandan kaynaklanan aşınma transfer elementidir [164]. Silindir yüzeyinde oluşan tribofilmde bor ve azotun dökme demir yüzey ile daha güçlü bir şekilde etkileştiği XPS analiz sonuçlarından tespit edilmiştir.



Şekil 3. 87 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin O.N.'sına ait XPS analiz sonuçları



Şekil 3. 88 NP-3 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sına ait XPS analiz sonuçları

Şekil 3. 89 R-1 yağı ile çalışmış motor silindirinin Ü.Ö.N.'sına ait XPS analiz sonuçlarını göstermektedir. Yüzeyde yapılan surveyde ZDDPs'nin kimyasal ve termal olarak bozunması ile oluşan tribofilm içerisinde % 1. 81 atomik oranında P, % 1.86 atomik oranında Zn, % 0.32 atomik oranında S aşınma önleyici katkı maddesi elementleri tespit edilmiştir. Ayrıca yüzeyde % 1.69 oranında deterjan olan Ca, eser miktarda pistondan kaynaklanan Al (% 0.74 atomik oranında) ve % 0.65 atomik oranında krom segmandan kaynaklanan Cr aşınma transfer elementleri tespit edilmiştir. Pik tablosu incelendiğinde 139.9 eV enerji bandındaki P2p piki P-O bağlarını, 1021.8 eV enerji bandındaki Zn piki Zn-O bağlarını, 531.5 eV enerji bandındaki O1s piki ZnP bağını ve 169 eV enerji bandında tespit edilen S2p piki tribofilm içerisinde sülfat oluşumunu göstermektedir [165, 166]. 284.2 eV enerji bandındaki C1s piki yüzeydeki grafittik C-C bağlarını, 710 eV enerji bandındaki Fe2p piki demir oksit (Fe₃O₄) oluşumunu, 586.3 eV enerji bandındaki Cr2p piki krom oksit (Cr_2O_3) aşınma sonucu oluşan transfer elementini, 75.4 eV enerji bandında tespit edilen Al2p piki pistondan kaynaklanan alüminyum oksit aşınma transfer elemanını göstermektedir. Deterjan olarak kullanılan Ca elementinin yüzeyde kalsiyum karbonat bileşikleri oluşturduğu 346.5 eV enerji bandındaki Ca2p pikinden anlaşılmıştır [162, 167, 168, 169]. Silindirin O.N.'sının XPS analiz sonuçlarına bakıldığında (Şekil 3. 90) yüzeyde Ü.Ö.N.'da tespit edilen benzer elementlerin reaksiyona girdiği görülmüştür. Şekildeki pik tablosu incelendiğinde P2p pikinin 139.1 eV enerji bandında P-O bağlarını, 1021.3 eV enerji bandındaki Zn2p piki Zn₂O oluşumunu göstermektedir. 168.4 eV enerji bandındaki S2p piki demir sülfat (FeSO₄) oluşumunu, 709 eV enerji bandındaki Fe2p piki demir oksit (Fe₂O₄) ve 102.4 eV enerji bandındaki Si2p piki Si-O bağlarını göstermektedir [170, 171]. 530.5 eV enerji bandındaki O1s piki C-OH bağlarını, 346.5 eV enerji bandındaki Ca2p piki kalsiyum karbonat (CaCO₃), 283.8 eV enerji bandındaki C1s piki C-C bağlarının yüzeydeki varlığını göstermektedir [169, 172, 173]. Aşınma elementleri Al ve Cr incelendiğinde, 74.3 eV enerji bandındaki Al2p piki Al₂O₃, 585.6 eV enerji bandındaki Cr2p piki ise tanımlanamamış olup Cr içeren bir bileşiği ifade edebileceği değerlendirilmektedir [174].



Şekil 3. 89 R-1 yağı ile çalışmış silindirin Ü.O.N.'sına ait XPS analiz sonuçları



Şekil 3. 90 R-1 yağı ile çalışmış silindirin O.N.'sına ait XPS analiz sonuçları



Şekil 3. 91 R-1 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sına ait XPS analiz sonuçları

Şekil 3. 91 R-1 yağı ile çalışmış silindirin A.Ö.N.'sının XPS analiz sonuçlarını göstermektedir. Silindirin bu kısmında survey sonucunda aşınma önleyici katkı maddesi elementleri olarak yüzeyde Zn (% 1.71 atomik oranında) ve P (% 2.47 atomik oranında) elementleri tespit edilmiştir. 134.2 eV enerji bandındaki P2p piki çinko ortofosfat kimyasal bileşiğini [163], 531.5 eV enerji bandındaki O1s piki ZnP bağını, 1022.4 eV enerji bandındaki Zn2p piki ZnO kimyasal bağını ifade etmektedir [175]. Bu sonuç ZDDPs'nin bozunması ile yüzeyde aşınmaya karşı koruyucu ZnP filminin oluştuğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra, 710.9 eV enerji bandındaki Fe2p piki demir oksit, 348.2 eV enerji bandındaki Ca2p piki CaSO₄ [176], 102.1 eV enerji bandındaki Si2p piki Si-O bağlarını, 285.4 eV enerji bandındaki C1s piki C-O bağlarını ifade etmektedir [177].

3.8.3.2 Segmanların XPS Analizleri

Şekil 3. 92'da gösterilen NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segmanın XPS analiz sonuçları incelendiğinde % 5.70 atomik oranında B, % 0.66 oranında N, % 4.46 atomik oranında aşınma transfer elementi Fe, % 2.14 atomik oranında segmanın yan kenarlarındaki kalsiyum modifiyeli çinko fosfat kaplama veya koruyucu yağdan kaynaklı Ca elementleri tespit edilmiştir. Krom kaplamalı segmanın pik tablosu incelendiğinde 190.7 eV enerji bandında tespit edilen B1s piki, tribofilm içerisinde sürtünme ve aşınma azaltıcı BN bileşiğini [178], 397.2 eV enerji bandında tespit edilen N1s piki aşınma transfer elemanı olan demirin tribofilm içerisinde azot ile bağ yaparak Fe-N bağlarını oluşturduğunu göstermektedir [179]. 529.5 eV enerji bandındaki O1s piki azotoksiti (NO) ifade etmekte olup [180], 573.6 eV enerji bandındaki Cr2p piki ise tanımlanamamıştır. 708.9 eV enerji bandındaki Fe2p piki yüzeydeki demir oksit (Fe₂O₃) oluşumunu [181] ve 283.8 eV enerji bandındaki C1s piki C-C bağlarını ifade etmektedir [173]. Segmanın yanal yüzeylerinden veya koruyucu yağdan kaynaklandığı değerlendirilen Ca elementinin 346.2 eV enerji bandındaki piki kalsiyumun oksijen ile yaptığı bağı (CaO) göstermektedir [182]. Şekil 3. 92'de gösterilen R-1 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segmanın XPS analizi incelendiğinde ZDDP'nin bozunması ile yüzeyde reaksiyona giren % 1.23 atomik oranında P, % 0.85 atomik oranında Zn, % 0.73 atomik oranında S aşınma elementleri tespit edilmiştir. Şekildeki pik tablosu incelendiğinde; 132.5 eV enerji bandındaki P2p piki fosfat ve payrofosfatları [183], 1020.8 eV enerji bandındaki Zn2p piki ZnO bağını [184], 160.8 eV enerji bandındaki S2p piki sülfit (S₂) oluşumunu [185], 346.1 eV enerji bandındaki Ca2P piki CaO bağını [186], 708.7 eV enerji bandındaki Fe2P piki aşınma transfer elemanı demir oksidi (FeO) göstermektedir [187]. 573.3 eV enerji bandındaki Cr2p piki tanımlanamamış olup 283.5 eV enerji bandındaki C1s piki C-B bağlarını [187], 529.6 eV enerji bandındaki O1s piki krom oksidi (CrO₃) ifade etmektedir [188]. Pistonun aşınması ile ortaya çıkan alüminyum aşınma transfer elemanının bu segman yüzeyinde yüksek düzeyde olduğu (% 13.13 atomik oranında) ve 73.4 eV enerji bandındaki Al2p piki ile alüminyum karbür (Al₄C₃) olarak yüzey ile etkileştiği tespit edilmiştir [189].



Şekil 3. 92 NP-3 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segmana ait XPS analiz sonuçları



Şekil 3. 93 R-1 yağı ile çalışmış krom kaplamalı birinci segmana ait XPS analiz sonuçları

Kaplamasız ikinci segmanların XPS anali sonuçları incelendiğinde NP-3 yağı ile çalışmış ikinci segman yüzeyinde aşınma önleyici katkı maddesi elementi olarak sadece (Şekil 3. 94) % 3.83 atomik oranında bor tespit edilmiştir. Şekil 3. 94'deki pik tablosu incelendiğinde; 190.5 eV enerji bandındaki B1s piki BN oluşumunu, 529.1 eV enerji bandındaki O1s piki metal oksit oluşumunu [180], 708.6 eV enerji bandındaki Fe2p piki demir oksit (FeO) oluşumunu göstermektedir [186]. 575.4 eV enerji bandındaki Cr2p piki krom oksit olup malzemenin tipik kompozisyonunun içerisinde yer aldığı değerlendirilmektedir. 283.6 eV enerji bandındaki C1s piki C-C bağlarını ifade etmektedir [173]. Şekil 3. 95 R-1 yağı ile çalışmış ikinci segmanın XPS analizlerini göstermektedir. Survey analiz sonuçları incelendiğinde yüzeyde % 1.58 atomik oranında P, % 0.68 atomik oranında Zn, % 0.48 atomik oranında S aşınma önleyici katkı maddesi elementleri tespit edilmiştir. Şekildeki pik tablosu incelendiğinde; 132.3 eV enerji bandındaki P2p piki CaP bağını [191], 1020.7 eV enerji bandındaki Zn2p piki ZnO bileşiğini ifade etmektedir [190]. 161 eV enerji bandındaki S2p piki ile 346.5 eV enerji bandındaki Ca2p piki CaS bağını ifade etmektedir ancak Ca elementi % 0.04 gibi düşük oranda yüzeyde tespit edildiğinden pik tablosunda gösterilmemiştir [192]. Segmanın tipik kompozisyonunda yer alan ve 575.8 eV enerji bandındaki Cr2p piki ile CrN bağını [193], 397.9 eV enerji bandındaki N1s piki ile 100.7 eV enerji bandındaki Si2p piki, Si-N bağını ifade etmektedir [194]. Pistondan kaynaklanan aşınma transfer elementi 73.6 eV enerji bandında alüminyum oksit olarak yüzeyde yer almaktadır [195].


Şekil 3. 94 NP-3 yağı ile çalışmış kaplamasız segmana ait XPS analiz sonuçları



Şekil 3. 95 R-1 yağı ile çalışmış kaplamasız segmana ait XPS analiz sonuçları

XPS analizleri her iki yağ için genel olarak değerlendirildiğinde NP-3 yağı içerisindeki aşınma önlemeden sorumlu borun, azot ile yüzeyi aşınmalara karşı koruyucu ve sürtünmeyi azaltıcı BN bileşikleri oluşturduğu görülmüştür. Azotun ise diğer elementler ile aktif bir şekilde yörüngesindeki eksik elektrondan dolayı bağ yaptığı görülmüştür. R-1 yağı ile çalışmış yüzeylerde ise ZDDPs'nin ısıl ve basınç yüklerinden dolayı bozunması sonucunda yüzeylerde aşınma önleyici ve koruyucu ZnP filmlerinin oluştuğu görülmüştür. Aşınma transfer elementi analizlerinde segman yüzeylerinde pistondan kaynaklanan alüminyum aşınma transfer elementinin silindirlere göre yüksek miktarda yer aldığı görülmektedir. XPS analizlerinin TEM/EDX ve Raman analizlerine göre tribofilmlerin kimyasal analizlerinde daha detaylı ve net sonuçlar verdiği görülmüştür.

3.9 Motor Deneyleri Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Motor deneyleri genel olarak değerlendirilecek olursa performans ve motoring deneyleri sonuçlarında her iki yağ için benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ömür testlerinde 100'üncü saatin sonunda ICP analizleri aşınma trendlerinde benzer ve limit değerlerin altında sonuçlar vermiştir. Ancak FT-IR analizleri 100'üncü saatin sonunda NP-3 yağının R-1 yağına göre daha fazla oksidasyona uğradığını (% 30'luk değişim limit değerinin üzerindedir) göstermistir. Bu durum yağın bozulmasına ve yüzeylerde korozif kimyasal reaksiyonlara neden olacağından dolayı, ömür testleri NP-3 yağının oksidasyon direncinin arttırılması gerektiğini göstermektedir. Yüzey analizlerinin sonuçları tribofilm kalınlıklarının silindirlerin üst ölü noktalarında diğer noktalara göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Bu durum ısıl ve basınç yüklerinin yüksek olduğu üst ölü noktada filmin yüksek ısıl ve basınç yüklerinin etkisi ile daha kolay ve etkin olarak oluştuğunu göstermiştir. Mikroskobik analizler baskın aşınma mekanizmasının abrazyon aşınma olduğunu ve abrazyon aşınma çizgilerinin genişlik ile derinliklerinin silindirlerin üst ölü noktalarında diğer noktalara göre daha fazla olduğunu göstermiştir. TEM ile yapılan aşınma çizgisi analizlerinde, Hokkorigawa ile Kayabanın yaptıkları çalışmalarda gösterdikleri kesme, takozlama ve pulluklama abrazyon aşınma çeşitleri tespit edilmiştir. Ancak baskın olan aşınma çeşidi etrafta aşınma parçacığı bırakan ve AKM analizlerinde derinlikleri fazla olması ile kesme abrazyon aşınma mekanizmasıdır [214, 215]. AKM analizlerinde silindir yüzeylerinde tespit edilen derin çukurlar yüzeyden yorulma

193

sonucunda yüzeylerde meydana gelen ve karşıt yüzeyin yapışması ile adhezyon aşınması sonucu parçacıkların koptuğunu göstermektedir. Ayrıca TEM/EDX ile yapılan parçacık analizlerinde silindir yüzeyinde tespit edilen demir parçacıkları AKM analizlerini bu konuda desteklemektedir. Genelde üç gövdeli abrazyon aşınmaları, adhezyon aşınmasının tamamlayıcısıdır. Joyce ve çalışma arkadaşlarının belirttiği şekilde birbirine yakın olarak sürtünen yüzeylerde adhezyon aşınması sonucu kopan parçacıkların sürtünen iki yüzey arasına sıkışmasından kaynaklanmaktadır [216]. Silindir yüzeyindeki AKM analizleri ile yüzeydeki derin çukurlar (örnek Şekil 3. 55 (4) numaralı ölçüm) ve TEM/EDX analizlerinde yapılan parçacık analizlerinde (örneğin Şekil 3. 75 ve Şekil 76'da demir parçacıklarının bulunması bu açıklamayı desteklemektedir. Ayrıca Gates yaptığı çalışmada abrazyon aşınmasını detaylı olarak açıklamıştır. Gates'e göre yüzeyde tespit edilen büyük aşınma parçacıkları kesme tipi abrazyon aşınmasının göstergesi, küçük parçacıklar ise pulluklama abrazyon aşınma tipinin göstergesidir. Bu çalışmada yapılan aşınma parçacık analizlerinde özellikle silindir yüzeyinde tespit edilen büyük ve küçük boyutlu aşınma parçacıkları kesme ve pulluklama tipi abrazyon aşınmalarını, TEM, AKM ve optik mikroskop analizleri elde edilen sonuçları desteklemekte, literatür ile de uyuşmaktadır [217]. Kaplamasız segmanlardaki abrazyon aşınmasının krom kaplamalı segmanlara göre çok daha fazla olduğu tespit edilmiş olup bu durumun kromun yüzey sertliğinin yüksek olması nedeni ile aşınmaya karşı kaplamasız segmana göre çok daha dirençli olduğunu göstermiştir. Her iki yağ için krom kaplamalı segmanlarda benzer aşınma sonuçları elde edilirken, NP-3 yağı ile çalışmış kaplamasız segman yüzeyinden daha fazla abrazyon aşınmaları ile karşılaşılmıştır. NP-3 yağı ile çalışmış krom segman yüzeyinde yüzey yorulmasına istinaden oluşan küçük çukurcuklar görülmüştür. Ayrıca her iki yağ ile çalışmış krom segman yüzeylerinde 320 mikron genişliğinde bir şeritte parlatma aşınması tespit edilmiştir. Ancak ICP analizlerindeki yağların içerisindeki krom miktarları parlatma aşınması ile yüzeydeki malzeme kaybının düşük olduğunu göstermiştir. Yüzeylerde oluşmuş tribofilmler TEM/EDX, Raman ve XPS ile analiz edilmiş, analiz sonuçları incelendiğinde XPS'in daha detaylı ve iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. NP-3 yağı yüzeylerde aşınma önleyici BO ve BN yapıları oluştururken R-1 yağı ZDDPs'in bozunması ile yüzeylerde koruyucu FeP, ZnP, CaP ve PO içeren aşınma önleyici filmler oluştuğu tespit edilmiştir. Tribofilmler içerisinde adhezyon ve parlatma aşınmasından kaynaklanan silindirden krom segman yüzeyine transfer olmuş demir transferi, krom segman yüzeyinden demir silindir yüzeylerine transfer olmuş krom aşınma transfer elementlerinin olduğu spektroskobik analizler sonucunda tespit edilmiştir.

BÖLÜM 4

SEGMANLARIN GRAFEN İLE KAPLANMASI

Segman- silindir tribolojik sistemi icten yanmalı motorlarda aşınma, sürtünme, yağ ve yakıt tüketimleri üzerinde önemli etkiye sahip olması nedeni ile uzun yıllardır otomotiv endüstrisinde çok önemli araştırma-geliştirme konusu olmuş ve olmaya da devam etmektedir [196]. Segman üretim ve geliştirme endüstrisi segmanlarda sürtünme, asınma ve korozyonu en aza indirme konularına odaklanmıştır. Segmanlar, genellikle dökme demir veya çelikten üretilmekte, yüzeyleri ise molibden, krom, nitrür, çinko fosfat ile kaplanmakta veya yüzeyleri işlenmektedir. Genelde segmanları korozyondan korumak ve yedek parça olarak muhafaza edilen segmanların raf ömrünü uzatmak maksadıyla segman yüzeyleri maliyeti düşük bir yöntem olan çinko fosfat ile kaplanmaktadır [37, 197]. Ancak yapılan testlerde çinko fosfat kaplamanın sürtünme sırasında yüzeyden kalktığı görülmüş, kalkan bu çinko fosfat kaplama parçacıklarının yağlama yağına ve egzoz aracılığı ile katalitik konvertörlere giderek katalitik konvertörleri zehirleyebileceği değerlendirilmiştir [80]. Yakıtlar, tipik kimyasal içeriklerinde % 3-4 oranında sülfür ve yüksek oranlarda kurum, yanma sonu ürünleri ise içeriklerinde SO₃, HCl, HBr ihtiva etmektedir. Dökme demir materyal üzerinde korozyon ve korozyon aşınması oluşmasının başlıca nedeni yanma sonu ürünlerinin içerisindeki SO₃' ün su buharı ile sülfürik asit oluşturmasıdır. Oluşan bu sülfürik asitler segman ve silindir yüzeylerinde korozyona ve hasara neden olmaktadır [31]. Çalışmanın bu bölümünde segmanlar için alternatif korozyondan koruma yöntemi geliştirme çalışmaları kapsamında grafen ile kaplanmış segmanların korozyon dirençleri ve sürtünme ile aşınmaya karşı olan dirençlerinin araştırılmaşı amaçlanmaktadır. Yapılacak araştırmada

grafenin segmanları korozyondan koruma konusunda alternatif bir kaplama yöntemi olup olamayacağı ve sürtünmeyi azaltma etkinliği ortaya çıkarılarak literatür ile segman üretim sanayine özgün bir katkı sağlanacağı değerlendirilmektedir. Ayrıca bu çalışmada geliştirilen kaplama yönteminin devam edecek çalışmalarda motor testlerinde incelenmesi için temel bilginin oluşturulması hedeflenmiştir. Bu kapsamda; küresel grafitli dökme demir, krom kaplamalı segmanlar grafen ile kaplama işlemine tabi tutularak korozyon dirençleri ve sürtünme konularında kaplamasız, çinko fosfat kaplama ve krom kaplama ile karşılaştırılmıştır. Grafen kaplamalı segmanların sürtünme konusundaki tribolojik performansları AKM ile lateral force modunda yapılan ölçümler ile ortaya çıkarılmıştır.

4.1 Kaplama Prosesi Öncesi Segmanların Mekanik ve Mikro Yapısal Karakterizasyonu

Grafen ile kaplama prosesinde Samsun Segman Sanayi A.Ş.'ye ait küresel grafitli dökme demir kaplamasız segmanlar ile Federal Mogul Firmasına ait krom kaplamalı çelik segmanlar kullanılmıştır. Küresel grafitli dökme demir segmanların üretici firma tarafından verilmiş tipik malzeme kompozisyonu Çizelge 4. 1'de gösterilmiştir.

Element	С	Si	Mn	Р	S	Mg	Cr	Cu	Fe	Al
% kütlesel	3.42	2.35	0.187	0.057	0.012	0.042	0.112	0.852	92.96	0.008

Çizelge 4.1 Küresel grafitli dökme demir segmanın malzeme kompozisyonu

Küresel grafitli segmanın optik mikroskop ve TEM ile yapılan topografik analizinde (Şekil 4. 1 (a), (b)) yüzeyin kırmızı oklar ile işaret edildiği üzere honlandığı ve sarı okların gösterdiği üzere porozlu yüzey yapısına sahip olduğu görülmüştür. Küresel grafitli segmanın TEM/EDX analizlerinde (Şekil 4. 1 (c)) segman yüzey yapısında kütlesel oranlarda olmak üzere % 4.31 C, % 2.98 Si, % 91.62 Fe, % 1.28 Cu elementleri tespit edilmiştir.



Şekil 4. 1 Küresel grafitli dökme demir segmanın (a) optik mikroskop analizi, (b) ve (c) TEM/EDX analizleri



Şekil 4. 2 Çinko fosfat kaplamalı segmanın, (a) optik mikroskop görüntüsü, (b) TEM/EDX analizi, (c) AKM analizi

Şekil 4. 2 Çinko fosfat kaplamalı küresel grafitli segmanın optik mikroskop, TEM/EDX ve AKM analizlerini göstermektedir. TEM/EDX analizi sonucunda (Şekil 4. 2 (b)'de kırmızı daire ile işaretlenmiş 2 numaralı nokta) segman yüzeyinde kaplamaya ait % 8,20 atomik oranda fosfor, % 7,05 atomik oranında çinko, % 0,42 atomik oranında bakır ve % 2,19 atomik oranında kalsiyum elementleri tespit edilmiştir. Kaplama içerisindeki bakır kaplama prosesini hızlandıran katalizör olarak, kalsiyum katkı maddesi ise daha hafif, üniform kaplama elde etmek ve kaplamanın daha iyi yüzeye bağlanmasını sağlamak amacıyla kullanılmaktadır [46]. Şekil 4. 2 (c) çinkofosfat kaplamanın AKM analizini göstermektedir. Topoğrafya verisinden kaplamanın 5.5 μm kalınlığa kadar ulaştığı ve kaplamanın yüzeyde üniform bir dağılıma sahip olmadığı görülmektedir. Bu durumun kaplamanın daldırma yöntemi ile yapıldığından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Krom kaplamalı segman çelik olup tipik malzeme kompozisyonu % kütlesel olarak Çizelge 4. 2'de belirtilmiştir.

Çizelge 4. 2 Krom kaplamalı çelik segmanın malzeme kompozisyonu

Fe	С	Si	Mn	Ρ	S	Cr	Мо	Ni	Al	Cu	Со	Nb	Ti	w
78.2	0.675	0.478	0.499	0.27	0.011	18.34	0.901	0.202	0.005	0.077	0.036	0.031	0.012	0.23

Krom kaplamalı segmanın optik mikroskop analizi ve TEM/EDX analizleri Şekil 4. 3'te gösterilmiştir. EDX analiz sonucuna göre krom segmanın yüzeyinde C, O ve Cr'den başka herhangi bir elemente rastlanmamıştır (Şekil 4. 3 (c)).



Şekil 4. 3 Krom kaplamalı segmanın (a) optik mikroskop görüntüsü, (b) TEM görüntüsü, (c) EDX analiz sonucu

Kaplamasız küresel grafitli segmanın mekanik özellikleri Koç Üniversitesindeki G-200 nanoindenter ile yapılan analizler sonrasında belirlenmiş olup yapılan analiz sonuçlarına göre kaplamasız küresel grafitli segmanın sertliği 6.3 GPa, elastisite modülü ise 183 GPa olarak ölçülmüştür. AKM analizlerinde ise segmanın yüzey pürüzlülüğünün 285 nm olduğu görülmüştür. Çinko fosfat kaplamalı küresel grafitli segmanın kaplama kalınlığı 5 µm (Şekil 4. 4. (a)), sertliği 3.6 GPa ve elastisite modülü 120 GPa'dır. Krom kaplamalı çelik segmanın kaplama kalınlığı 120 µm civarında (Şekil 4. 4. (b)), sertliği 16 GPa, elastisite modulü 275 GPa, yüzey pürüzlülüğü ise 58 nm olarak ölçülmüştür. Nanoindenter ölçümlerine ait sonuçların grafikleri EK-Ç'de verilmiştir.



Şekil 4. 4 Segmanların kaplama kalınlıkları ölçümü, (a) çinko fosfat kaplamalı küresel grafitli segman, (b) krom kaplamalı çelik segman

4.2 Kaplama Prosesi ve Kaplamanın Grafen Analizi

Grafen kaplama proseslerinde kaplamasız 15 mm uzunluğunda segman numuneleri kimyasal buhar cökeltme ((Chemical Vapor Deposition) CVD) yöntemi ile grafen kaplama işlemine tabi tutulmuştur. Kaplama prosesi yüksek sıcaklıklı, atmosferik hava basıncında calışan fırında yapılmıştır. Proseste öncelikle segman numuneleri 1000 °C kaplama sıcaklığına kadar 1 lt/dk. argon akısı (Ar) ve 100 cc/dk. hidrojen (H₂) akısı altında ısıtılmıştır. Sıcaklık, 1000 °C'ye ulaştığında yüzeylerin temizlenmesi ve oksidasyondan arınması için bu sıcaklıkta 20 dakika beklenmiştir. 20 dakika sonra ise 10 cc/dk. akı ile metan gazı (CH₄) fırının içerisine verilmiştir. Burada metanın içeriğindeki hidrojen ve karbon bağları koparılarak yüzeyde karbonların kalması sağlanmıştır. Metan 25 dakika süre ile verildikten sonra fırının ısıtması ile metan aynı anda kapatılarak numuneler hidrojen ve argon akısında soğumaya bırakılmıştır. Argon gazı inert bir gaz olup proseste herhangi bir tepkimeye girmemekte ve sadece kontaminantların fırın içerisinden ve yüzeylerden uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Kaplama sisteminin şematiği Şekil 4. 5'de gösterilmiştir. Fırının sıcaklığı istenilen değere düştüğünde numuneler fırından dışarıya çıkarılarak atmosferik koşullarda soğumaya bırakılmıştır. Fırın sıcaklığı düştüğünde argon ve hidrojen gazları kapatıldıktan sonra quartz tüp içindeki numuneler optik mikroskop analizi için dışarıya çıkarılmıştır.



Şekil 4. 5 Kaplama sistemi

Kaplama işlemi sonrasında segman numuneleri optik mikroskop, TEM/EDX ve Raman mikroskopları ile analiz edilmiştir. Şekil 4. 6 kaplamasız küresel grafitli segmanların kaplama öncesi ve kaplama sonrası optik mikroskop analizlerini göstermektedir.



Şekil 4. 6 Küresel grafitli segmanın optik mikroskop analizleri, (a) kaplamasız küresel grafitli segman, (b) kaplama prosesi sonrası küresel grafitli segman

Şekil 4. 6 (a)'da segman yüzeyinde honlama çizgileri sarı oklar ile porozlar ise kırmızı oklar ile gösterilmiştir. Kaplama prosesi sonrasında segman yüzeydeki honlama çizgileri ile porozlar kapanmış bunun yerini beyaz oklar ile gösterilen (Şekil 4. 6 (b)) siyah parlak adacıklar almıştır. Yüzeyin Şekil 4. 7'de gösterilen TEM analizinde de bu adacıklar belirgin olarak görülmektedir. Optik mikroskopta görülen bu parlak adacıklara (TEM görüntüsünde koyu renkli olarak görülen) odaklanılarak yapılan TEM/EDX analizinde (Şekil 4. 7 (a)'da kırmızı dikdörtgen ile işaretli bölge) bu adacıkların karbon olduğu tespit edilmiştir. Adacıkların arasında kalan açık renkli alana odaklanılarak yapılan TEM/EDX analizinde (Şekil 4. 7 (b)'deki kırmızı dikdörtgen ile işaretli alan) bu kısımda karbonun bulunmadığı yüksek oranda silisyum ve demir bulunduğu görülmüştür.



Şekil 4. 7 Grafen kaplama prosesi sonrasında küresel grafitli segman yüzeyinde yapılan TEM/EDX analizleri

Yüksek orandaki silisyumun malzemenin tipik yapısından veya proses sırasında kuartz tüpten kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Bu siyah adacıklar, Şekil 4. 8'de gösterildiği üzere Raman mikroskobu ile 532 nm dalga boyunda yeşil lazerle analiz edilmiştir.



Şekil 4. 8 Kaplama prosesi sonrasında küresel grafitli segmanların Raman analizleri



Şekil 4. 9 Kaplamasız ve proses sonrası küresel grafitli segmanların AKM analizleri, (a), (b), (c) kaplamasız segmanların yüzeylerinin AKM analizleri, (d), (e) ve (f) proses sonrası segman yüzeyinin AKM analizi

Şekil 4. 9 ise kaplama prosesi öncesi ve sonrası segman yüzeylerinin AKM analizlerini göstermektedir. Şekil 4. 9 (a)'da siyah daire içine alınmış porozun derinliğinin yaklaşık olarak 1 µm olduğu ve yüzeyde (Şekil 4. 9 (b) ve (c)) beyaz noktalar şeklinde oksitlerin olduğu görülmektedir. Proses öncesi segmanın ortalama yüzey pürüzlülüğü AKM ile R_a= 239,53 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4. 9 (d) proses sonrası segman yüzeyinin AKM analizini göstermektedir. Siyah daire içine alınmış alan kaplama içerisindeki derinliği yaklaşık 5 µm'derinliğinde boşluk olduğu görülmektedir. Şekil 4. 9 (d)'deki altıgenler arasında kalan alan analiz edildiğinde yüzeyde Şekil 4. 9 (e) ve (f)'de görülen yıldıza benzer şekiller oluştuğu tespit edilmiştir. Şekil 4. 8 (a), (b) ve (c)'deki 1579 ve 1580 cm⁻¹ dalga boylarındaki Raman pikleri altıgen karbon atomlarının arasındaki sp² bağlarını göstermektedir ve grafenin G pikini sergilemektedir. Buradaki önemli husus grafen ve grafitin ayrımının yapılmasındadır. Grafendeki katman sayısı arttıkça çok katmanlı grafenin Raman pikleri ve yapısı grafit ile benzerlik göstermektedir [198, 199, 200]. Pik şiddetleri N=I_G/I_{2D} oranlarına bakıldığında Şekil 4. 8 (a) için 1.8, Şekil 4. 8 (b) için 2.6 ve Şekil 4. 8 (c) için 2.4 olarak ölçülmüştür. 2D pikleri ise sırasıyla 2700 ve 2717 cm⁻¹ dalga boylarında tespit edilmiştir. Literatürde 1579 cm⁻¹'deki G piki ve 2700 cm⁻¹'deki 2D piki bazı çalışmalarda grafiti işaret etse de birçok yapılmış çalışmada çok katmanlı grafen

yapısı olarak tanımlanmıştır [201, 202]. Lenski ve çalışma arkadaşları bakır yüzeylerde benzer CVD prosesi ile grafen büyütmüşler, proses sonucunda 514 nm Raman dalga boyunda benzer dalga boylarında tespit ettikleri G ve 2D piklerini mekanik olarak eksafolide (bir yüzeyde büyütülerek transfer edilmiş) edilmiş çok katmanlı grafen olarak tanımlamışlardır [203]. Cheng et al. yaptıkları CVD prosesi ile grafen büyütme çalışması sonrasında silisyum yüzeyine transfer edilmiş çok katmanlı grafenin G pikini 1580 ve 1581 cm⁻¹/bandında 2D pikinin ise 2700, 2701 cm⁻¹ bandında tespit edildiğini belirtmişlerdir [204]. Literatürde grafit ve HOPG (Highly oriented pyrolytic graphite)'lerin Raman analizlerindeki 2D pikleri incelendiğinde 2D pikinin (Şekil 4. 10 (b)'de siyah ok ile gösterilen) sağa doğru omuz verdiği görülmüştür. Ferrari yaptığı çalışmada 2D pikindeki bu şekil farklılığını belirtmiş ve grafendeki katman sayısının 5'ten fazla olduğu durumlarda grafen ve grafiti birbirinden ayırt etmenin zorlaştığını belirtmiştir [205]. Şekil 4. 8 (a)'da parlak adacıkların üzerlerinde tespit edilen beyaz tabakanın Raman analizi görülmektedir. Bu analizde G piki 1579 cm⁻¹ de 2D piki ise 2700 cm⁻¹ dalga boylarında tespit edilmiştir. Raman analizlerinde 2D pikinin omuz vermemiş bir şekilde 2700 cm⁻¹ dalga boyunda çıkması, yüzeylerde kaplama prosesi sonrasında Şekil 4. 10 (a)'da gösterilen çok katmanlı grafenin oluştuğunu göstermektedir [162, 206, 207, 210]. Analiz sonucu beyaz tabakanın çok katmanlı grafen olduğunu göstermekte olup literatür sonucu ile benzerlik göstermektedir. Parlak adacıkların yüzeyinde beyaz tabakaların oluşmadığı kısımlarda yapılan Raman analizinde, Şekil 4. 9 (b) ve (c)'deki 1580 ve 1579 cm⁻¹'deki G piki ile 2717 cm⁻¹'deki 2D piki sağa doğru omuz vermesi ve 2717 cm⁻¹' de görülmesi yüzeydeki Şekil 4. 10 (b)'de siyah ok ile gösterilen benzer grafittik yapıyı göstermektedir. 1356 cm⁻¹ bandındaki D piki ise grafitteki yapısal bozuklukları göstermektedir [207, 208, 209].



Şekil 4. 10 Grafen ve Grafitin Raman analizleri, (a) 532 nm dalga boyunda tek katmandan çok katmanlı grafene Raman spektrumu değişimi [206], (b) Grafen ve grafitin Raman spektrumu [207, 162]

Kaplamasız küresel grafitli segman metan verilmeden prosese tabi tutulduğunda segman yüzeyinde Şekil 4. 11'deki Raman analizinden görülebileceği üzere grafen oluşumu gözlemlenmemiştir. Bu sonuç metan verilen proseste yüzeyde oluşan grafeni oluşturan karbonların metandan kaynaklandığını küresel grafitli segmanın yapısındaki grafitin proseste herhangi bir rolünün olmadığını ortaya çıkarmaktadır.



Şekil 4. 11 Metan verilmeden prosese tabi tutulmuş kaplamasız küresel grafitli segmanın Raman analizi

Şekil 4. 12 Krom segmanların grafen prosesi öncesi ve sonrası optik mikroskop ve AKM analizlerini göstermektedir.



Şekil 4. 12 Krom kaplamalı segmanların optik mikroskop ve AKM analizleri, (a) Grafen prosesi öncesi segman yüzeyinin optik mikroskop analizi, (b) Grafen prosesi sonrası segman yüzeyinin optik mikroskop analizi, (c) Grafen prosesi öncesi krom segmanın AKM analizi, (d) Grafen prosesi sonrası segman yüzeyinin AKM analizi

Optik mikroskop analizlerine bakıldığında krom segmanın yüzeyinin Şekil 4. 12 (a)'da kırmızı oklar ile gösterildiği şekilde honlandığı ve mikro çiziklerin yüzeyde oluşturulduğu görülmektedir. Bu çizikler krom yüzeylerde maksimum korozyon direnci ve gelişmiş bir yağlama yağı adhezyonu sağlamak maksadıyla yapılmaktadır [37]. Şekil 4. 12 (c) krom segmanın kaplama prosesi öncesi AKM analizini göstermektedir. Şekildeki siyah oklar honlama çizgilerini göstermektedir. AKM analizleri sonrasında honlama çizgilerinin genişliklerinin 5.6 μ m, derinliklerinin ise 180 nm ile 320 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Krom segmanın AKM analizinde segmanın ortalama yüzey pürüzlülüğünün R_a=58.5 nm, R_{rms}= 75.8 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Grafen kaplama prosesi

sonrasında ise segman yüzeyinde renk değişimi olduğu ve yüzey renginin mor ve maviye dönüştüğü Şekil 4. 12 (b)'de görülmektedir. Kaplama prosesi sonrasında AKM analizinde Şekil 4. 12 (d)'den de görülebileceği üzere yüzeyde tanecikli yapı oluşmuştur. Kaplama prosesi sonrasında ortalama yüzey pürüzlülüğünde (R_a=124.49 nm, R_{rms}=162.81 nm) yaklaşık 2 kat bir artış olmuştur.

Şekil 4. 13 (a)'daki Raman spektrumuna bakıldığında 1607 cm⁻¹ dalga boyunda G piki, 2704 cm⁻¹ dalga boyunda 2D piki grafen oksit oluşumunu göstermektedir. Şekil 4. 13 (b)'de Raman piklerininin I_{2D}/I_D şiddet oranlarına bakıldığında yüzeyde çok katmanlı grafen büyümesinin olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4. 13 (c) ve (d) mavi renge dönüşmüş yüzeylerde yapılan Raman analizleri diğer analizler ile benzerlik göstermektedir. Raman analizleri sonucunda krom segman yüzeyinde grafen oluşumunun yapısal bozuklukları yüksek grafen oksit ve çok katmanlı grafen şeklinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4. 13 Grafen kaplama işlemine tabi tutulmuş krom segmanın Raman analizleri

Sonuç olarak bu çalışma ile literatüre yeni ve orijinal bir bilgi kazandırılarak grafenin dökme demir ve krom gibi metal yüzeylerde CVD yöntemi ile doğrudan büyütülebildiği ortaya çıkarılmıştır. Literatürde yapılan birkaç çalışmada grafen dökme demir veya çelik yüzeyine bakır yüzeyde büyütüldükten sonra aktarılmış metal yüzeylerde doğrudan büyütme veya kaplama prosesi yapılmamıştır [211, 212].

4.3 Korozyon Testleri

Kaplamasız ve grafen kaplamalı küresel grafitli segman numuneleri, krom ve krom üzeri grafen kaplamalı segman numuneleri ile çinko fosfat kaplamalı segman numuneleri 0.5 molar, 1 molar ve 2 molarlık sülfürik asit içeren solüsyon ile Yıldız Teknik Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Bölümünde mevcut Şekil 4. 14' te belirtilen çok düşük korozyon oranlarını tespit etme kapasitesine sahip SP-150 Potentiostat/Galvanostat katodik korozyon ölçüm cihazı ile korozyon testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 4. 14 SP-150 Potentiostat/Galvanostat katodik korozyon test cihazı

Korozyon testlerinde korozyon oranı (CR) lineer polarizasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Korozyon testleri, Biologic SP-150 Potansiyostat cihazı ile yapılmıştır ve verilerin analizi EC-Lab Windows uyumlu v10.33 yazılım kullanılmak sureti ile yapılmıştır. Test parametreleri aşağıda belirtilmiştir.

dE/dt (mV/s)=0,250 E_i (V)=-0.100 E_L (V)=0.100 Referans elektrotlar: Ag/AgCl / NaCl (sat'd) (0,194 V) Elektrot yüzey alanı: 0.100 cm² Eşdeğer ağırlık: 27.925 g/eq.

Şekil 4. 15'te gösterilen Tafel ekstrapolasyon yöntemi ile korozyon potansiyelinden (Ecorr), korozyon akım yoğunluğunun (Icorr) bulunması ile denklem 9'a göre hesaplanmıştır. Tafel ekstrapolasyon parametreleri SP-150 ile test edilen numunelerin sonuçlarının EC-Lab programında analiz edilmesi elde edilmiştir.

$$CR = \frac{I_{corr} x K x E W}{\rho x A} \qquad (mm/yıl) \tag{9}$$

Denklem 9'da;

K: korozyon oranı sabiti (3272 mm/yıl),

EW: Malzemenin eşdeğer ağırlığı (g),

ho : Malzeme yoğunluğu (g),

A: Numune alanını (cm²),

Icorr: korozyon akım yoğunluğunu (A/cm²) ifade etmektedir.



Şekil 4. 15 Tafel eğrisi ekstrapolasyon yöntemi [213]

Günümüzde segman kaplamasında yoğun olarak kullanılan çinko fosfat kaplamalı segmana uygulanan 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri sonucunda Şekil 4. 16'da gösterilen Tafel eğrileri elde edilmiştir. Eğrilere bakıldığında korozyon potansiyellerinin birbirine yakın değerler gösterdiği, korozyon akım yoğunluğunun 0.5 M'da 1 M'lara göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Çizelge 4. 2 testler sonucunda elde edilen verileri göstermektedir. Çizelgedeki β_a (mV) değeri anodik Tafel sabitini gösterirken, β_c (mV) değeri katodik Tafel sabitini göstermektedir. Çizelgedeki Rp (ohm) değeri ise polarizasyon direnci olup akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli civarındaki eğimidir ve korozyon akımı ile doğrudan bağlantılıdır. Çizelgedeki değerler incelendiğinde hesaplanan çinko fosfat kaplamalı segmanın korozyon hızının sülfürik asit oranının artması ile korozyon hızının 41 mm/yıldan, 57 mm/yıl'a yükseldiği görülmektedir.



Şekil 4. 16 Çinko fosfat kaplamalı segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri

Şekil 4. 17 ise krom kaplamalı segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltisi ile yapılmış testlerin Tafel eğrilerini göstermektedir. Çizelge 4. 3 ise test sonucunda elde edilen parametreleri göstermektedir. Korozyon hızının bu segmanda 0.5 M'lik çözeltide 27,2 mm/yıl, 1 M'lik çözeltide ise 33,7 mm/yıl olduğu tespit edilmiştir. Korozyon hızları bakımından çinko fosfat kaplamalı segman ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4. 4) krom kaplamalı segmanın korozyon direncinin çinko fosfat kaplamalı segmana göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

	0,5 M	1 M
E _{corr} (mV)	-456	-467
I _{corr} (μA/cm²)	296,6	413,3
β _a (mV)	100,6	102,6
β _c (mV)	104,6	77,5
CR (mm/yıl)	41	57,2
Rp (ohm cm²)	120	102

Çizelge 4. 2 Çinko fosfat kaplamalı segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerdeki Tafel ekstrapolasyon parametreleri



Şekil 4. 17 Krom kaplamalı segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri

	0,5 M	1 M
E _{corr} (mV)	-513	-483
I _{corr} (μA/cm²)	196,57	243,6
β _a (mV)	206,4	151,3
β _c (mV)	80,8	97
CR (mm/yıl)	27,2	33,7
Rp (ohm)	153	120

Çizelge 4. 3 Krom kaplamalı segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerdeki Tafel ekstrapolasyon parametreleri

Çizelge 4. 4 Krom ve çinko fosfat kaplamalı segmanların korozyon test sonuçlarının karşılaştırılması

	0,	5 M	1	М
	Krom	Çinko Fosfat	Krom	Çinko Fosfat
	Kaplamalı	Kaplamalı	Kaplamalı	Kaplamalı
	Segman	Segman	Segman	Segman
E _{corr} (mV)	-513	-456	-483	-467
I _{corr} (μΑ/cm²)	196,57	296,6	243,6	413,3
β _a (mV)	206,4	100,6	151,3	102,6
β _c (mV)	80,8	104,6	97	77,5
CR (mm/yıl)	27,2	41	33,7	57,2
Rp (ohm)	153	120	120	102

Kaplamasız Samsun Segman A.Ş.'ye ait küresel grafitli segmanın Tafel eğrileri Şekil 4. 18' de gösterilmiştir. Test sonuçlarında elde edilen ekstrapolasyon parametreleri Çizelge 4. 5'de gösterilmiştir. Kaplamasız küresel grafitli segmanın Tafel eğrilerine bakıldığında 0.5 M ve 1 M arasında çinko fosfat ve krom kaplamalı segmanlara göre daha büyük bir fark oluştuğu korozyon oranında 1 Molarlık çözeltide 0.5 Molara göre yaklaşık 2.5 kat gibi yüksek bir artış görülmüştür. Bu durum kaplamasız segmanın korozyon direncinin asidik ortamın artması ile hızla düşerek çinko fosfat ve krom kaplamalı segmana göre korozyona daha meyilli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. 18 Kaplamasız Samsun segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri

Çizelge 4. 5 Kaplamasız Samsun segmanın 0.5, 1 ve 2 Molarlık çözeltilerdeki	Tafel
ekstrapolasyon parametreleri	

	0,5 M	1 M	
E _{corr} (mV)	-419	-454	
I _{corr} (μA/cm²)	224	571	
β _a (mV)	84,6	134,5	
β _c (mV)	70,1	60,9	
CR (mm/yıl)	31	79	
Rp (ohm)	206	24,5	

Krom üzeri grafen kaplamalı segmanların 0.5 ve 1 Molarlık sülfürik asit çözeltisindeki Tafel eğrileri Şekil 4. 19'da gösterilmiştir. Çizelge 4. 6'da ise test sonuçlarından elde edilen ekstrapolasyon parametreleri gösterilmektedir. Krom kaplamalı ve krom üzeri grafen kaplamalı segman sonuçları karşılaştırıldığında krom üzeri grafen kaplamalı segman numunelerinin akım yoğunluklarının 0.5 ve 1 Molarlık sülfürik asit çözeltilerinde benzer potansiyellerde (1.8, ve 1.5 μA) grafensiz numunelere göre (196 ve 243 μA) çok düşük olduğu görülmektedir. R_p değerleri karşılaştırıldığında krom üzeri grafen kaplamanın çok yüksek bir korozyon direnci sağladığı görülmektedir. Grafen kaplamalı krom segmanın korozyon hızı grafensiz krom segmanın korozyon hızı ile karşılaştırıldığında (Çizelge 4. 7) krom üzeri grafen kaplamalı segmanın korozyon hızında çok büyük oranda (ortalama olarak 126 kat) iyileşme olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca krom üzeri çok katmanlı grafen kaplamada korozyon bariyerinin sülfürik asit oranının arttırılmasına rağmen kırılmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4. 19 Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri ile test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri

	0,5 M	1 M
E _{corr} (mV)	-511	-474
I _{corr} (μA/cm²)	1,815	1,5
β _a (mV)	93,8	66,5
β _c (mV)	67	79,9
CR (mm/yıl)	0,25	0,21
Rp (ohm)	7047	6410

Çizelge 4. 6 Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerdeki Tafel ekstrapolasyon parametreleri

Çizelge 4. 7 Krom Kaplamalı Segman İle Krom Üzerine Grafen Kaplamalı Segman Karşılaştırılması

	0,	5 M	1	Μ
	Krom Kaplamalı Segman	Krom Üzerine Grafen Kaplamalı	Krom Kaplamalı Segman	Krom Üzerine Grafen Kaplamalı
E _{corr} (mV)	-513	-511	-483	-474
I _{corr} (μΑ/cm²)	196,57	1,815	243,6	1,5
β _a (mV)	206,4	93,8	151,3	66,5
β _c (mV)	80,8	67	97	79,9
CR (mm/yıl)	27,2	0,25	33,7	0,21
Rp (ohm)	153	7047	120	6410

Grafen ile kaplanmış küresel grafitli Samsun segmanın 0.5 ve 1 molarlık sülfürik asit çözeltisindeki Tafel eğrileri Şekil 4. 20'de, ekstrapolasyon parametreleri Çizelge 4. 8'de gösterilmiştir.



Şekil 4. 20 Grafen ile kaplanmış küresel grafitli segmanın 0.5 M ve 1 M'lık sülfürik asit çözeltileri ile test edilmesinden elde edilen Tafel eğrileri

Grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın korozyon test sonuçları değerlendirildiğinde 0.5 M ve 1M çözeltilerde kaplamasız küresel grafitli, krom kaplamalı ve çinko fosfat kaplamalı segmanlara göre daha iyi bir korozyon direnci sağladığı görülmektedir. Kaplamasız küresel grafitli ile karşılaştırıldığında ise (Çizelge 4. 9) grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın korozyon oranlarında kaplamasıza göre 0.5 M'da 5 kat, 1 M ise 8 katlık bir iyileşmenin olduğu görülmektedir.

	0,5 M	1 M
E _{corr} (mV)	-462	-448
I _{corr} (μA/cm²)	35	56.3
β _a (mV)	51,4	51.4
β _c (mV)	87,0	92.8
CR (mm/yıl)	6,06	10
Rp (ohm)	519	290

Çizelge 4. 8 Grafen kaplamalı küresel grafitli dökme demir segmanın 0.5 ve 1 Molarlık çözeltilerdeki Tafel ekstrapolasyon parametreleri

	0,	5 M	1 M		
	Kaplamasız K.G. Segman	Grafen Kaplamalı K.G. Segman	Kaplamasız K.G. Segman	Grafen Kaplamalı K.G. Segman	
E _{corr} (mV)	-419	-462	-454	-448	
I _{corr} (μΑ/cm²)	224	35	571	56.3	
β _a (mV)	84,6	51,4	134,5	51.4	
β _c (mV)	70,1	87,0	60,9	92.8	
CR (mm/yıl)	31	6,06	79	10	
Rp (ohm)	206	519	24,5	290	

Çizelge 4. 9 Kaplamasız ve grafen kaplamalı küresel grafitli segmanların korozyon testleri



Şekil 4. 21 Segmanların 0.5 ve 1 Molarlık H₂SO₄ çözeltilerindeki korozyon testleri sonuçları

Şekil 4. 21 Segmanların korozyon test sonuçlarını göstermektedir. Sonuçlara bakıldığında krom üzeri grafen kaplamalı segmanın en düşük korozyon oranını verdiği, asit oranı artmasına rağmen korozyon oranın değişmediği, korozyon bariyerinin kararlı ve çok sağlam olduğu görülmektedir. Çinko fosfat kaplamalı ve kaplamasız küresel grafitli segmanların korozyon direncinin asit oranının artması ile düştüğü görülmektedir. Grafen kaplamalı küresel grafitli segmanda ise asit oranının artması ile korozyon direncindeki düşüş çinko fosfat, krom kaplamalı ve kaplamasız küresel grafitli segmanlara göre daha az olduğu görülmektedir. Krom üzeri grafen kaplama ile grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın korozyon dirençlerinde büyük fark olduğu görülmektedir. Bu durumun grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın yüzeyindeki çok katmanlı grafen ve grafitin adacıklar şeklinde olmasından, kaplamanın üniform olmamasından kaynaklandığı eğer adacıklar arasındaki boşlukların yeni prosesler ile (hidrojen akısını düşürüp metan akısını arttırmak ya da prosesi vakum altında yapmak gibi) kaplanması durumunda grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın korozyon direncinin çok daha artacağı ve grafen kaplamalı krom segmana yaklaşacağı değerlendirilmektedir. Korozyon testleri sonucunda krom yüzeylerin grafen büyütmeye uygun olduğu ve grafenin kromun korozyon direncini çok yüksek bir oranda arttırdığı, korozyon bariyerinin asidik ortamın artmasına rağmen sabit kaldığı görülerek korozyon konusunda literatüre yeni ve orijinal bir bilgi kazandırılmıştır. Grafen prosesi ile krom yüzeylerde büyütülen grafen oksit ve çok katmanlı grafen ile krom yüzeyin korozyon direnci çok büyük oranda arttırılarak segman üretim sanayisinde ve krom kaplama ile ilgili tüm sanayi kollarında korozyona karşı özellikle yüksek korozyon direnci istenen uygulamalarda kullanılabilecek bir uygulama geliştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda küresel grafitli dökme demir yüzeyde de çok katmanlı grafen büyütülebileceği ve bu sayede kaplamasız segman yüzeylerinin korozyon dirençlerinin arttırılabildiği, korozyon direnci sağlama bakımından çinko fosfat kaplamalı ve krom kaplamalı segmanlara alternatif olarak kullanılabileceği ortaya çıkarılmıştır. Kromun grafen ile korozyon direncinin arttırılmasına benzer şekilde endüstride dökme demirden yüksek korozyon direnci istenen alanlarda bu uygulama kullanılabilir. Bu sonuç ile literatürde halihazırda doğrudan metalik yüzeyde grafen büyütülmesi çalışması bulunmadığı göz önüne alınırsa çalışmanın sonucu, literatüre özgün ve çok yeni bir bilgi kazandırmaktadır.

4.4 Makro ve Nanoboyutta Sürtünme Testleri

Grafen kaplamalı küresel grafitli segman, kaplamasız segman, çinko fosfat kaplamalı segman ile krom kaplamalı ve krom üzeri grafen kaplamalı segmanlar makro boyutta 60 N yük ve 100 °C yağ sıcaklığında TRD mühendislik tarafından imal edilen tribometrede (Şekil 4. 22 (c), (d)ve (e)'de gösterilen lineer hareketli segman-silindir düzeneği olarak çalışan tribometre) gri dökme demir silindirlere (Şekil 4. 22 (a) ve (b)) karşı test edilmiştir. Tribometre testleri Çizelge 4. 7'de özellikleri verilen ticari yağdan (Shell Helix Ultra 5W/40) 1 damla (yaklaşık olarak 0.1 ml) damlatmak sureti ile 21 dakika sürede 100 °C yağ sıcaklığında normal ortam koşullarında yapılmıştır. Çizelgeden görülebileceği üzere yağ konvansiyonel ZDDP aşınma önleyici katkı maddesi içermektedir. Testler 22 dakika sürede 0,055 m/s kayma hızı ile 10 mm uzunluğunda iz oluşturacak şekilde yapılmıştır. Her bir test için alınan toplam yol 72.6 m olmuştur.



Şekil 4. 22 (a) Örnek segman ve silindir numuneleri, (b) segman ve silindir numuneleri ile tribometre kayma yönlerini gösteren şematik çizim, (c), (d), (e) tribometre

		Shell Helix Ultra
Kinematik vis º (ct	skozite@100 C ts)	12.71
Kinematik vis (ct	kozite@40 °C ts)	86.48
TBN (mgKOH/	′g)	11.44
TAN (mgKOH/	⁄g)	3.17
eri	Са	2640
ementle	Р	940
ldesi El (ppm)	Zn	1090
tkı Mad	Мо	56
Ka	S	2667

Çizelge 4. 10 Segmanların tribometre testlerinde kullanılan ticari yağın tipik özellikleri



Şekil 4. 23 60 N dikey yük ile yapılan tribometre testlerinden elde edilen sürtünme katsayıları

Şekil 4. 23 Segmanların 60 N dikey kuvvetteki sürtünme katsayısı değerlerini göstermektedir. Şekile bakıldığında grafen kaplamalı küresel grafitli segman ile çinkofosfat kaplamalı segmanların birbirine çok yakın sürtünme katsayısı değerleri (0.11) verdiği görülmektedir. Grafen kaplamalı krom segmanın ise 0.12 ortalama sürtünme katsayısı ile çinko fosfat ve grafen kaplamalı küresel grafitli segmanlara yakın sürtünme katsayısı değeri vermiştir. Grafenin segman yüzeylerinde kaplamasız segmanlara göre sürtünmeyi iyileştirerek sürtünme katsayısını düşürdüğü tespit edilmiştir. Çinko fosfat kaplamalı segmanın yapısındaki katalitik konvertörler için zararlı çinko ve fosfor elementleri sürtünen yüzeyler ve tribofilm ile etkileşerek sürtünme katsayısında iyileşme sağlamaktadır. Nanoboyutta sürtünme kuvveti ölçümleri Nanosurf Flex AKM ile Lateral Force Microscopy modunda (LFM) yapılmıştır. Analizlerde nominal yay sabitleri 0,2 N/m olan CONT-SCR 8 numaralı dikdörtgensel AKM Cantileveri (boy=225 μm, en=48 μm, kalınlık=1 μm, yükseklik=12,5 μm) kullanılmıştır. Sürtünme kuvveti ölçümleri başlamadan önce ölçümde kullanılacak ucun kalibre edilmesi gerekmektedir. Kalibrasyon için Si (100) kristal yüzeyi kullanılmıştır. Öncelikle bu yüzeyde foto diyotun

yansıma hassasiyetinin (deflection sensivity) bulunması için Şekil 4. 24'de örneği görülebileceği üzere 4 adet kuvvet-mesafe ölçümü (Force-distance) yapılarak çıkan eğrinin şekildeki gibi en ve yükseklik değerleri ölçülmüştür. Yapılan ölçüm sonuçları 8 numaralı uç için aşağıda verilmiştir. Bütün ölçümler aynı AKM Cantileveri ile yapılmış olup örnekler değiştirilirken Cantilever değiştirilmemiştir.

1.	Ölçüm; E=546 nm, Y=7,664 V	E/Y=71,24 10 ⁻⁹ m/V
2.	Ölçüm; E=580,6 nm, Y=7,898 V	E/Y=73,51 10 ⁻⁹ m/V
3.	Ölçüm; E=562,2 nm, Y=7,782 V	E/Y=72,24 10 ⁻⁹ m/V
4.	Ölçüm; E=558,9 nm, Y=7,69 V	E/Y=72,67 10 ⁻⁹ m/V

4 ölçümün en ve yükseklik ortalamasını alıp eni yüksekliğe böldüğümüz zaman bu uç için dikey yansıma hassasiyetini (normal deflection sensivity) 7,664/546.10-9=0.040.109 V/m olarak bulmuş oluyoruz. 10 voltu çıkan değere böldüğümüz zaman bir volt için yansıma hassasiyetini 10V/0.040.109 V/m=0.25.10-6 m= 250 nm olarak bulmuş oluyoruz. Bu değeri AKM yazılımında Şekil 4. 23'deki gibi Deflection kısmına giriyoruz.



Şekil 4. 24 Si (100) yüzeyinde kalibrasyon için yapılan tarama ve kuvvet-mesafe eğrisi ölçümü
SPM Parameters	-
Imaging	AFM Probe calibration
Spectroscopy	Deflection 1,5µm
Lithography	
Operating Mode	Chart / Signal unit source:
Approach	Use Voltage based on scan head calibration V Setpoint unit source:
Z-Controller	Use Newtons based on cantilever spring constant
Signal Access	STM Tip cleaning pulse
Probe/Tip	Tip Cleaning voltage delta 5 V 🗧 Start
SPM System	
	Close

Şekil 4. 25 AKM yazılımında uç kalibrasyon değerlerinin girilmesi

Bu aşamadan sonra Şekil 4. 23'deki Cantilever yay sabiti kısmındaki (Cantilever spring constant) dikey yay sabitini (k_n) hesaplamak gerekmektedir. Bu hesap dikdörtgensel Cantileverler için denklem 10 ile hesaplanmaktadır. Burada E değeri elastisite değeri olup Cantileverin silisyum olması nedeni ile E_{silisyum}=169 GPa olarak alınmıştır.

$$k_n = \frac{E.w.t^3}{3L^3} = \frac{169\,10^9 N/m^2.1^3.10^{-6} m^3.48.10^{-6} m}{3.225^3.10^{-18}.m^3} = 0.237 \, N/m \tag{10}$$

Denklem 10 ile hesaplanan k_n değeri Şekil 4. 23'deki Cantilever spring constant (Cantilever yay sabiti) kısmına giriyoruz. Bu şekilde AKM ucunun kalibrasyonu tamamlanmaktadır. AKM sürtünme kuvvetini (F₁) volt olarak ölçmektedir. Ölçülen bu değerlerin bir düzeltme katsayısı (α =k₁.S₁) ile çarpılarak nN'a çevrilmesi gerekmektedir. Bu katsayısının hesaplanmasında k₁ (Cantileverin yatay yay sabitini) ve S₁ (fotodiyotun yatay yansıma hassasiyetini) (lateral deflection sensivity)'nin bulunması gerekmektedir ve bunların hesaplanması aşağıdaki denklemler ile adım adım yapılmıştır.

Hook yasasından hareket ile;

$$F_l = k_l \cdot S_l \cdot \Delta V_l \tag{12}$$

$$k_l = \frac{Gwt^3}{3L(h+t/2)^2} \left(\frac{N}{m}\right) \tag{13}$$

$$S_l = \frac{E(h+t/2)}{2GL} S_n \tag{14}$$

$$\Delta V_l = \frac{(V_g - V_i)}{2} \tag{15}$$

$$k_{l} = \frac{G.w.t^{3}}{3L(h+t/2)^{2}} = \frac{\frac{50,9.10^{9}}{m^{2}} \cdot \frac{N}{m^{2}} \cdot 48.10^{-6} m.1^{3} \cdot 10^{-18} \cdot m^{3}}{3.225.10^{-6} \cdot m.13^{2} \cdot 10^{-12} \cdot m^{2}} = 21.4 N/m$$
(16)

Denklem 16'teki G kesme modülü katsayısını göstermektedir ve silisyum için bu değer 50,9 GPa'dır.

$$S_l = \frac{E(h+t/2)}{2GL} S_n = \frac{169 \, 10^9 N/m^2 (13.10^{-6}.m)}{2.50,9.10^9 \frac{N}{m^2} \cdot 225.10^{-6}.m} \cdot 72,24.10^{-9} \ m/V = 6,66.10^{-9} \ \frac{m}{V}$$
(17)

$$\alpha = k_l \cdot S_l = 21,4 \ \frac{N}{m} \cdot 6,66. \ 10^{-9} \cdot \frac{m}{v} = 142,52 \ \frac{nN}{v}$$
(18)

Denklem 15'teki ΔV_1 değerleri AKM sürtünme kuvvetinin geri taramada elde edilen verilerinin ileri taramada elde edilen verilerden çıkarılıp çıkan değerlerin ikiye bölünmesi ile elde edilmektedir. CONTSCR 8 numaralı Cantilever için düzeltme katsayısı α =142,52 nN/V olarak hesaplanmış olup bu çalışmada AKM'deki sürtünme kuvveti verilerinin Gwyddion programında ΔV_1 'nin volt olarak elde edilmesinden sonra düzeltme katsayısı α ile çarpılması ile sürtünme kuvveti nN olarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler Gwyddion 2.40 ve WSxM 5.0 yazılımlarında analiz edilmiştir.

Şekil 4. 26 kaplamasız küresel grafitli segman yüzeyinde yapılan sürtünme kuvveti ölçümünü göstermektedir. Ölçüm sonucunda ortala sürtünme kuvveti Fs=4.03 nN olurken ortalama sürtünme katsayısı Fn=20 nN'luk dikey yük altında bu segman yüzeyi için μ =0.201 olarak hesaplanmıştır. Çok katmanlı grafen kaplamalı segman yüzeyinde ise ölçülen ortalama sürtünme kuvveti Fs=0.7 nN olurken ortalama sürtünme katsayısı Fn=20 nN'luk dikey yük altında bu segman yüzeyi için μ =0.035 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4. 26). Şekil 4. 27'da grafen ile kaplı dökme demir segman yüzeyinde oluşmuş grafen adacığının AKM ile sürtünme kuvveti analizi gösterilmiştir. Şekil 4. 28 (d) sürtünme kuvvetinin haritalamasını göstermektedir. Bu şekil üzerinde grafen adacığının oluşmadığı mor renk ile gösterilen kısımda alınan 2 numaralı profilin sürtünme kuvveti değerlerine bakıldığında grafen kaplamalı kısımda ortalama 0.6 nN (μ =0.03) sürtünme kuvvetine karşılık kaplamanın oluşmadığı alanda ortalama 2.3 nN (μ =0.115) sürtünme kuvveti

ölçülmüştür (Şekil 4. 28 (e)). Bu sonuç bize grafenin sürtünme kuvvetini düşürmedeki etkisini net olarak göstermektedir.



Şekil 4. 26 Kaplamasız küresel grafitli segmanın AKM ile sürtünme kuvveti ölçümü, (a) topoğrafya, (b) sürtünme kuvveti ölçümü ileri yön, (c) sürtünme kuvveti ölçümü, (d) sürtünme kuvvetinin topoğrafya üzerinde haritalanması, (e) Profil-1'in sürtünme kuvveti eğrisi



Şekil 4. 27 Grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın AKM ile sürtünme kuvveti ölçümü, (a) topoğrafya, (b) sürtünme kuvveti ölçümü ileri yön, (c) sürtünme kuvveti ölçümü, (d) sürtünme kuvvetinin haritalaması, (e) Profil-1'in sürtünme kuvveti eğrisi



Şekil 4. 28 Grafen kaplamalı dökme demir segman yüzeyinde oluşmuş grafen adacıklarının sürtünme kuvveti analizi, (a) Cantileverin yüzeyde oluşmuş adacıkların tarama anı, (b) yüzeyde oluşmuş adacıkların AKM topoğrafyası, (c) AKM'de alınmış ileri yöndeki sürtünme kuvveti ölçümü, (d) sürtünme kuvvetinin topoğrafya üzerinde haritalanması ve yüzeyde profil alınması, (e) Profillerin sürtünme kuvveti grafiği, (f) sürtünme kuvvetinin topoğrafya üzerinde üç boyutlu olarak haritalanması



Şekil 4. 29 Çinko fosfat kaplamalı segmanın AKM ile sürtünme kuvveti ölçümü, (a) topoğrafya, (b) sürtünme kuvveti ölçümü ileri yön, (c) sürtünme kuvveti ölçümü yön, (d) sürtünme kuvvetinin haritalaması, (e) sürtünme kuvveti eğrisi

Şekil 4. 29 çinko fosfat kaplamalı segman yüzeyinde yapılan sürtünme kuvveti ölçümünü göstermektedir. Bu segman yüzeyinde ortalama sürtünme kuvveti 4.79 nN olurken ortalama sürtünme katsayısı $F_n=20$ nN için 0.24 olarak hesaplanmıştır.

Krom kaplamalı segmanın sürtünme kuvveti ölçümü Şekil 4. 30'da gösterilmiştir. Bu segman yüzeyinde ölçülen ortalama sürtünme katsayısı Fs=0.72 nN, ortalama sürtünme katsayısı ise 0.036 olarak ölçülmüştür. Grafen kaplamalı krom segman yüzeyinde ölçülen ortalama sürtünme kuvveti Fs=0.29 nN, ortalama sürtünme katsayısı 0.014 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4. 31). Şekil 4. 32'de sürtünme katsayılarının karşılaştırılması iki boyutlu olarak verilmiştir. Şekil 4. 33'de ise sürtünme katsayılarının karşılaştırılması üç boyutlu olarak verilmiştir.



Şekil 4. 30 Krom segmanın AKM ile sürtünme kuvveti ölçümü, (a) topoğrafya, (b) sürtünme kuvveti ölçümü ileri yön, (c) sürtünme kuvveti ölçümü, (d) sürtünme kuvveti haritalaması, (e) sürtünme kuvveti eğrisi



Şekil 4. 31 Grafen kaplamalı krom segmanın AKM ile sürtünme kuvveti ölçümü, (a) topoğrafya, (b) sürtünme kuvveti ölçümü ileri yön, (c) sürtünme kuvveti ölçümü, (d) sürtünme kuvveti haritalaması, (e) sürtünme kuvveti eğrisi



Şekil 4. 32 Segman yüzeylerin AKM ile yapılan sürtünme katsayılarının karşılaştırılması



Şekil 4. 33 Segman yüzeylerin AKM ile yapılan sürtünme katsayılarının üç boyutlu karşılaştırılması

AKM'de yapılan sürtünme kuvveti ölçümlerinde en yüksek sürtünme kuvveti değerlerine çinko fosfat kaplamalı segman yüzeyinde rastlanmıştır. Bu segman yüzeyinde ortalama sürtünme kuvveti 4.79 nN olurken ortalama sürtünme katsayısı ise 0.24 gibi yüksek bir değer olarak hesaplanmıştır. Sürtünme kuvvetinin yüksek olması kaplamanın daldırma yöntemi ile yapılması nedeni ile yüzeyde homojen olmaması nedeni ile kaplamanın kalınlık değerlerinin yüzeyde değişken olmasına bağlıdır. Bu nedenle AKM Cantileverinin yüzey ile etkileşiminde yüzey topoğrafyasında 1.6 µm'ye varan yükseklikler sürtünme kuvvetini ve katsayısını arttırmıştır. Ayrıca yüzey topografyasının değişken olması makro sürtünme deneylerinde kaplamanın kalkmasına neden olmuştur. Makro boyutta sürtünme katsayısının düşük çıkması ise kaplama içerisinde bulunan çinko ve fosforun yağlama yağı ile yüzeylerde oluşturduğu sürtünmeyi azaltıcı etkiden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Krom üzeri grafen kaplamalı segman üniform kaplama ve düşük yüzey pürüzlülüğü ile en düşük sürtünme katsayısını verdiği ve normal krom kaplamaya göre sürtünmeyi çok düşürdüğü görülmüştür. Grafen kaplamalı küresel grafitli segman (Gr K.G. Segman) ise nano boyutta kaplamasız dökme demir segmana göre daha iyi sonuç verirken sürtünme katsayısı eğrisindeki krom üzeri grafene göre dalgalanmaların kaplamanın yüzeyde üniform bir dağılıma sahip olmadığından Cantilever yüzey etkileşimini arttırarak sürtünme katsayısını arttırdığı değerlendirilmektedir. Dökme demir segman üzerinde büyütülen çok katmanlı grafen üzerinde AKM ile yapılan sürtünme kuvveti ölçüm sonucunda 20 nN yüke karşılık ortalama sürtünme kuvvetinin 0.7 nN ve sürtünme katsayısı ise 0.035 nN olarak ölçülmüştür. Bu sonuç, Deng ve çalışma arkadaşlarının çok katmanlı grafen üzerinde AKM ile yaptıkları sürtünme kuvveti sonuçları ile çok yakın benzerlik göstermiştir [219]. Ayrıca Berman ve çalışma arkadaşlarının çok katmanlı grafen (7-9 katman) üzerinde 25 nN dikey kuvvet ile AKM'de ölçtükleri sürtünme kuvveti sonuçları bu çalışmada elde edilen sürtünme kuvveti sonuçları ile çok benzerdir [220]. Aynı şekilde Gnecco ve Meyer'in silisyum üzerindeki çok katmanlı grafene yaptıkları sürtünme test sonuçları bu çalışma ile elde edilen sürtünme katsayıları ile çok benzerdir [221]. Makro ve nano mertebedeki sürtünme katsayısı sonuçları kaplamasız segmanlar için genel olarak birbirine yakın sonuçlar verdiği görülürken, grafen kaplamalı segmanlarda ise makro boyutta yağlama yağı ile çalışılması nedeni ile nanoboyuta göre daha farklı sürtünme katsayısı sonuçlarını verdiği görülmüştür. Krom kaplamalı segmanın, dökme demir segmana göre nano ve makro boyutta daha düşük sürtünme katsayısı vermesi literatürde yapılmış çalışmalara göre uygundur [71, 222]. Grafenin genel olarak makro ve nano boyutta yapılan sürtünme testleri sonucunda sürtünme katsayısını düşürdüğü tespit edilmiştir.

4.5 Segman Numunelerinin Yüzey Analizleri

Şekil 4. 34 Kaplamasız küresel grafitli segmanın 60 N ve 100 °C yağ sıcaklığında yapılmış tribometre testleri sonrası optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Şekil 4. 34 (a) segmanın yüzeyindeki temas geometrisinin eliptik olduğunu ve temas alanının 0.19 mm² olduğunu göstermektedir. Temas alanında koyu renkli alan tribofilm oluşmuş alan olup bu alanda uzunluğu 425.28 μm uzunluğunda (Şekil 4. 34 (b)) ve 5 μm genişliğinde abrazyon aşınma çizgisi oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 4. 34 (c)).





Şekil 4. 34 Kaplamasız küresel grafitli segman ve silindirin 60 N, 100 °C testleri sonrası optik mikroskop analizleri

Şekil 4. 35 Kaplamasız küresel grafitli segmana karşı testlerde sürtünen gri dökme demir silindirin optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Silindir yüzeyinde temas alanının 2.15 mm² olduğu Şekil 4. 35 (a)'dan görülmektedir. Silindirin temas alanında baskın aşınma mekanizmasının abrazyon aşınma olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 35 Kaplamasız küresel grafitli segmana karşı sürtünen silindirin optik mikroskop analizleri

Şekil 4. 35 (b)'de uzunlukları 274 µm ve 263.23 µm olan aşınma çizgileri görülmekte, bu aşınma çizgilerinin genişlikleri ise sırasıyla 8.37 µm ve 7 µm olarak ölçülmüştür (Şekil 4. 35 (c)). Şekil 4. 35 (d)'de uzunlukları 234.94 µm, 423.1 µm, genişlikleri ise 7.27 µm (Şekil 4.30 (f)) ve 5.74 µm olan (Şekil 4.35 (e)) aşınma çizgileri tespit edilmiştir. Şekil 4. 35 (g)'de uzunlukları 406.06 µm, 220.01 µm olan genişliklerinin ise 7.35 µm (Şekil 4. 35 (i)), 7.58 µm (Şekil 4. 35 (h)) olduğu aşınma çizgileri görülmektedir.

Şekil 4. 36 grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın 60 N yük ve 100 °C yağ sıcaklığında yapılmış tribometre testi sonucunda segman ve silindir yüzeylerinin optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Şekil 4. 36 (a)'da görülebileceği üzere grafen kaplamalı segman yüzeyinde eliptik temas meydana gelmiştir. Segman iki kısımda silindir yüzeyine temas etmiştir. Bu temas alanları 0.62 mm² ve 0.47 mm² olarak ölçülmüştür. Sol taraftaki 0.62 mm² lik temas alanı içerisinde boyları 259 μm, 505 μm ve 976 μm olan abrazyon aşınma çizgileri tespit edilmiştir (Şekil 4. 36 (b) ve (c)). Bu aşınma çizgilerinin genişlikleri ise boylar ile aynı sırada olmak üzere 4.75 μm, 5.63 μm ve 7.34 μm olarak ölçülmüştür (Sekil 4. 36 (d), (e) ve (f)). Sağ taraftaki temas alanında ise 2.59 µm ve 4.59 µm genişliklerinde iki adet aşınma çizgisi tespit edilmiştir (Şekil 4. 36 (g)). Silindir yüzeyi incelendiğinde temas alanının genişliği 0.52 mm uzunluğu ise 10 mm olarak ölçülmüş olup temas alanı silindir yüzeyinde 0.52 mm² (Şekil 4. 36 (h)) olarak tespit edilmiştir. Silindir yüzeyinde Şekil 4. 36 (i)'de gösterilen 5.20 ve 4.75 µm genişliklerinde iki adet abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiştir. Ayrıca Şekil 4. 36 (c)'de tribometre testi sonrası grafen kaplamalı segmanın temas alanı dışı ile temas alanı içerisindeki Raman analizlerini göstermektedir. Yeşil ok ile işaret edilen Raman spektrumu temas alanı dışarısında çok katmanlı grafen olduğunu, kırmızı ok ile işaret edilen Raman spektrumu ise temas alanı içerisinde Zn-P bağları ile tribofilm oluşumunu, 1350 ve 1560 cm⁻¹ dalga boyunda görülen sırasıyla D ve G pikleri karbon bağlarını göstermektedir. Temas alanı içerisindeki karbonun yapısının yük ve ısı altında bozunduğu bunun yanı sıra karbon atomlarının oksijen ile bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4. 36 Grafen kaplamalı küresel grafitli segman ve silindirin 60 N, 100 °C testleri sonrası optik mikroskop analizleri

Şekil 4. 37 krom kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C tribometre testinden sonraki optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Krom segman yüzeyindeki temas alanı 0.55 mm² olarak ölçülmüştür (Şekil 4. 37 (a)). Temas geometrisi eliptiktir. Segman yüzeyinde uzunluğu 587.5 μm (Şekil 4. 37 (b)), genişliği ise 22.89 μm olan geniş bir aşınma çizgisi tespit edilmiştir (Şekil 4. 37 (c)). Şekil 4. 37 (d) tribofilm oluşmuş alanı göstermektedir. Şekil 4. 37 (e) ve (f) Şekil 4. 37 (a)'da beyaz oklar ile gösterilen aşınma çizgilerinden birinin analizini göstermektedir. Bu aşınma çizgilerinin çok belirsiz olduğu daha sonraki bölümlerde yapılan AKM analizleri ile de görülmüş olup burada uzunluğu 434.4 μm ve genişliği 4. 32 μm olan aşınma çizgisi gösterilmiştir. Şekil 4. 38 bu segmana karşı sürtünen silindirin optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Silindir yüzeyindeki temas alanı 0.28 mm² olarak ölçülürken (Şekil 4. 38 (a)), yüzeyde uzunluğu 518.2 μm (Şekil 4. 38 (b)), genişliği ise 9.85 μm olan (Şekil 4. 38 (c)) aşınma çizgisi tespit edilmiştir.



Şekil 4. 37 Krom kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C tribometre testleri sonrasındaki optik mikroskop analizleri



Şekil 4. 38 Krom kaplamalı segmana karşı sürtünen silindirin 60 N ve 100 °C'de testlerinden sonraki optik mikroskop analizleri

Şekil 4. 39 Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Şekil 4. 39 (a)'dan görülebileceği üzere segman yüzeyinde 0.28 mm² 'lik temas alanı ile eliptik temas meydana gelmiştir. Şekil 4. 39 (b) temas etmemiş alanı göstermektedir. Şekil 4. 39 (b) ise temas etmiş ile temas etmemiş sınır alanı gösterilmektedir. Şekil 4. 39 (c) temas alanının içerisini, Şekil 4. 39 (d) temas alanının dışını göstermektedir. Grafen kaplamalı krom segmanın tribometre de 60 N ve 100 °C testleri sonrasında yüzeyde aşınma çizgilerinin oluşmayarak temas alanının genel olarak korunduğu tespit edilmiştir. Temas alanı içerisinde gözlenen kahverengi alanların yağlama yağı katkı maddelerinin yüzeyde oluşturduğu tribofilm olduğu değerlendirilmektedir. Temas alanı dışarısında kırmızı ok ile gösterilen Raman spektrumunda çok katmanlı grafen oluşumu görülürken temas alanı içerisinden alınan yeşil ok ile gösterilen Raman spektrumunda tribofilm oluşumu (ZnP), silindirden aşınma transfer elementi demirin oksijen ile birleşimi, krom oksit ve krom sülfür bağları tespit

edilmiştir. Çok katmanlı grafen de ise 1350 dalga boylarında yüksek bir yapısal bozulma ile yine karbonun oksijen ile bağ yaptığı G ve 2G piklerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4. 39 Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C'deki tribometre testleri sonrasında optik mikroskop analizleri

Şekil 4. 40 grafen kaplamalı krom segmana karşı sürtünen silindirin 60 N ve 100 °C tribometre testleri sonrasındaki optik mikroskop analizini göstermektedir. Şekil 4. 40 (a) silindirdeki temas alanının 5 mm² olduğunu göstermektedir. Şekil 4. 40'taki optik mikroskop görüntülerine bakıldığında temas alanında tribofilmin yoğun olarak oluştuğu görülmektedir. Şekil 4. 40 (b)'de uzunluğunun 94.53 μm, genişliğinin ise 9.40 μm olan aşınma çizgisi tespit edilmiştir. Temas alanının kenarında strok boyunca oluşan abrazyon aşınma çizgisinin ise genişliği yaklaşık olarak 12 μm olarak ölçülmüştür (Şekil 4. 40 (c)).



Şekil 4. 40 Grafen kaplamalı krom segmana karşı tribometrede test edilmiş silindirin optik mikroskop analizleri (a) temas alanının genel görünümü ve eninin ölçümü, (b) ve (c) aşınma çizgileri ölçümü

Şekil 4. 41 çinko fosfat kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C'de tribometre testlerinden sonraki optik mikroskop analizlerini göstermektedir. Şekil 4. 41 (a)'dan çinko fosfat kaplamalı segmanda temas alanının 0.47 mm² olduğu görülmektedir. Şekil 4. 41 (b)'deki beyaz ok sürtünme testleri sırasında silindire temas etmeyen ve kaplamanın kalkmadığı kısmı gösterirken sarı ok ise segmanın silindire temas ettiği ve kaplamanın kalktığı, tribofilmin oluştuğu kısmı göstermektedir.



Şekil 4. 41 Tribometrede 60 N ve 100 °C'de test edilmiş çinko fosfat kaplamalı segmanın optik mikroskop analizleri (a) temas alanı, (b) kaplama kalkmamış alan ve kaplama kalkmış temas alanı, (c), (d) aşınma çizgisi en ve boy ölçümleri Çinko fosfat kaplamalı segman yüzeyinde uzunluğu 275 μm (Şekil 4. 41 (c)), genişliği ise 8.96 μm olan abrazyon aşınma çizgisi (Şekil 4. 41 (d)) tespit edilmiştir. Çinko fosfat kaplamalı segmana karşı çalışan silindirin analizleri Şekil 4. 41 (e) ve (f)'de görülmektedir. Silindir yüzeyindeki temas alanının 2 mm² olduğu ve yüzeyinde tribofilmin oluştuğu tespit edilmiş olup yüzeyde belirgin bir aşınma mekanizmasına rastlanmamıştır.

4.5.2 Atomik Kuvvet Mikroskopu Analizleri

Atomik kuvvet mikroskopu analizleri Nanosurf Flex AKM ile lateral force modunda yapılmıştır. Yüzeylerde öncelikle 90 μmx 90 μm'lik tarama alanları ile topoğrafya ölçümleri yapılmış daha sonra bu alanlarda tespit edilen aşınma çizgilerine veya tribofilmlere odaklanılmak sureti ile analizler gerçekleştirilmiştir. Şekil 4. 42 küresel grafitli segmanın 90 μmx90 μm'lik tarama alanı ile temas alanı dışı ve temas alanı içerisindeki AKM analizini göstermektedir. Şekil 4. 42 (b) AKM Cantileverinin temas alanı dışarısındaki Şekil 4. 42 (a)'da kırmızı ok ile gösterilen alandaki tarama pozisyonunu göstermektedir. Bu kısımdaki ortalama yüzey pürüzlülüğü Ra=97.5 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 42 Kaplamasız küresel grafitli segmanın 60 N, 100 °C tribometre testi sonrasındaki AKM analizi, (a) 90 μmx90 μm'lik alanın topoğrafya analizi, (b) temas alanı dışındaki AKM Cantileverinin tarama anı, (c) temas alanı içerisinde AKM Cantileverinin tarama anı, (d) topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü, (e) temas alanında oluşmuş tribofilmin, (f) tribofilm kalınlık ölçümü

Şekil 4. 42 (c) ise temas alanı içerisinde tribofilm oluşmuş bölgede AKM Cantileverinin Şekil 4. 41 (a)'da sarı ok ile gösterilen bölgedeki tarama pozisyonunu göstermektedir. Bu bölgede ortalama yüzey pürüzlülük değerinin 53.2 nm'ye düştüğü tespit edilmiştir. Şekil 4. 42 (d) AKM ile taranan 90 μmx 90 μm'lik alanın üç boyutlu görüntüsünü göstermektedir. Şekildeki beyaz yükseklikler tribofilmi göstermektedir. Tribofilmin yüzeydeki dağılımı Şekil 4. 42 (e)'de gösterilmiş olup bu şekilden faydalanarak yapılan tribofilm kalınlık ölçümü neticesinde tribofilm kalınlığının 180 nm civarında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4. 42 (f)).

Şekil 4. 43 grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın AKM analizlerini göstermektedir. Şekil 4. 43 (a) temas alanında AKM Cantileverinin tarama anını göstermektedir. Şekil 4. 43 (b) temas alanında 90 μmx 90 μm'lik tarama alanının topoğrafyasını göstermektedir. Bu alanda ortalama yüzey pürüzlülük değeri Ra=44.95 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4. 43 (c) tribofilmin yüzeydeki dağılımını göstermektedir. Bu şekildeki yeşil çizgi tribofilm kalınlık ölçüm kesitidir ve Şekil 4. 43 (e)'de ölçüm gösterilmiştir. Ölçülen tribofilm kalınlığı 175 nm civarındadır. Şekil 4. 43 (d) topoğrafyanın üç boyutlu görünümünü göstermektedir.



Şekil 4. 43 Grafen kaplamalı küresel grafitli dökme demir yüzeyinin 60 N ve 100 °C tribometre testlerinden sonra yapılan AKM analizi

Şekil 4. 44 grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın temas alanı içerisinde tespit edilen, Şekil 4. 36 (b)'de uzunluğunun 505.7 μm genişliğinin ise Şekil 4. 36 (d)'de 4.75 μm olarak ölçüldüğü aşınma çizgisini göstermektedir. Şekil 4. 44 (a)'daki beyaz kesikli dikdörtgen Cantileverin aşınma çizgisini tarama anını göstermektedir.



Şekil 4. 44 Grafen kaplamalı küresel grafitli dökme demir yüzeyinin 60 N ve 100 °C tribometre testlerinden sonra yapılan AKM analizi, (a) AKM Cantileverinin aşınma çizgisini gösteren tarama pozisyonu, (b) Aşınma çizgisinin AKM analizi, (c) yüzeyin üç boyutlu görüntüsü, (d) aşınma çizgisinin analizi

Şekil 4. 44 (b) 90 μm x 90 μm'lik tarama alanında topoğrafya görüntüsünü göstermektedir. Bu şekildeki siyah kesikli çizgi aşınma çizgisinden alınan kesiti ve bu kesit ile yapılan Şekil 4. 44 (d)'deki aşınma çizgisinin analizini göstermektedir. Aşınma çizgisinin analizinde genişliğinin 4.55 μm derinliğinin ise 93.37 nm olduğu tespit edilmiştir. Bu alandaki ortalama yüzey pürüzlülüğü Ra=26.69 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4. 43 (c) yüzey topoğrafyasının üç boyutlu görüntüsüdür ve şekildeki beyaz alanlar tribofilm oluşumlarını göstermektedir.



Şekil 4. 45 Grafen kaplamalı küresel grafitli dökme demir segman yüzeyinde tespit edilen ikinci aşınma çizgisinin AKM analizi, (a) Cantileverin aşınma çizgisini tarama pozisyonu, (b) tarama alanının topoğrafik görüntüsü, (c) aşınma çizgisinin analizi, (d) topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü

Şekil 4. 45 grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın temas alanı içerisinde tespit edilen Şekil 4.36 (b)'de optik mikroskop analizi ile 259.19 μm uzunluğa ve Şekil 4. 36 (e)'de gösterilen 5.63 μm genişliğe sahip ikinci aşınma çizgisinin AKM analizini göstermektedir. Şekil 4. 45 (a)'daki kesikli dikdörtgen Cantileverin aşınma çizgisini tarama anını göstermektedir. Şekil 4. 45 (b) 90 μm x 90 μm'lik alanın topoğrafya görüntüsünü göstermekte olup şekildeki siyah kesikli çizgi aşınma çizgisinden alınan kesiti ve Şekil 4. 45 (c) ise bu kesikli çizgisinin analiz sonucunu göstermektedir. Aşınma çizgisinin 5.64 μm genişliğinde ve 156.5 nm derinliğinde olduğu görülmektedir. Optik mikroskop ve AKM aşınma çizgisi genişlik ölçüm sonuçlarının birbirine benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Bu alandaki yüzey pürüzlülüğünün 43.93 nm olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 4. 46 grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın temas alanında tespit edilen ve Şekil 4. 36 (c)'de uzunluğunun 976.52 μm genişliğinin ise Şekil 4. 36 (f)'de 7.34 μm olarak ölçülen üçüncü aşınma çizgisinin AKM analizini göstermektedir. Aşınma çizgisinin genişliği 7.67 μm, derinliği ise 125.2 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 4. 46 (c)). Bu tarama alanındaki yüzey pürüzlülüğü 31.24 nm olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4. 46 Grafen kaplamalı küresel grafitli dökme demir segman yüzeyinde tespit edilen üçüncü aşınma çizgisinin AKM analizi, (a) Cantileverin aşınma çizgisini tarama pozisyonu, (b) tarama alanının topoğrafik görüntüsü, (c) aşınma çizgisinin analizi, (d) topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü

Krom kaplamalı segmanın 60 N yük ve 100 °C yağ sıcaklığı ile tribometre testleri sonrasında segman yüzeyinde Şekil 4. 37 (b)'de uzunluğunun 22.89 μm, genişliğinin ise Şekil 4. 37 (c)'de 22.89 μm olarak ölçülen aşınma çizgisinin AKM analizi Şekil 4. 42'de gösterilmiştir. Şekil 4. 47 (a)'daki optik kamera görüntüsünde beyaz kesikli çizgili dikdörtgen Cantileverin aşınma çizgisini tarama anını göstermektedir. Şekil 4. 47 (b)'deki 97 μm x 97 μm'lik topoğrafya görüntüsünde siyah oklar segman yüzeyinde oluşmuş tribofilmi, açık mavi çizgi ise aşınma çizgisinden alınan ve Şekil 4. 47 (d)'de gösterilen aşınma çizgisine alınan çizgisini genişliği 23.07 μm, derinliği ise 444.4 nm olarak ölçülmüştür. Taranan alanın üç boyutlu gösterimi Şekil 4. 47 (c)'de belirtilmiştir. Bu alandaki ortalama yüzey pürüzlülüğü Ra=128.68 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 47 Krom kaplamalı segman yüzeyinin 60 N 100 °C tribometre testlerinden sonraki AKM analizi, (a) cantileverin aşınma çizgisini tarama anı, (b) 97 μm x 97 μm tarama alanının topoğrafya görüntüsü, (c) topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü, (d) aşınma çizgisinin analizi

Şekil 4. 48 krom kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C tribometre testi sonrası tribofilm oluşmuş alanın AKM analizini göstermektedir. Bu tarama alanında ölçülen ortalama yüzey pürüzlülüğü 139 nm'dir. Krom yüzeyde tribofilm oluşumunun kaplamasız segmana göre yüzeyde adacıklar şeklinde olduğu, Şekil 4. 48 (c)'de görülmektedir. Bu şekil üzerinden yapılan tribofilm kalınlık ölçümünde daha önceki ölçümlere göre daha kalın tribofilm oluşumuna rastlanmış ve yüzeydeki tribofilm kalınlığının 300 nm civarında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4. 48 (e)).





Şekil 4. 49 ve 50 Grafen kaplamalı krom segmanın 60 N ve 100 °C testleri sonrasındaki AKM analizlerini göstermektedir. Şekillerdeki topoğrafya ve tribofilm dağılımlarına bakıldığında yüzeyde tribofilmin adacıklar şeklinde oluştuğu görülmektedir. Tribofilm kalınlığının ise 140 nm ile 300 nm arasında değiştiği tespit edilmiştir. Temas alanı içerisinde yapılan AKM analizlerinde de aşınma çizgisi tespit edilmemiştir.



Şekil 4. 49 Grafen kaplamalı krom segmanın 60 N ve 100 °C testleri sonrası AKM analizi, (a) temas alanının topoğrafya görüntüsü 90 μm x 90 μm'lik tarama alanında, (b) temas alanında oluşmuş tribofilmin yüzeyde dağılımı, (c) tribofilmin kalınlık ölçümü, (d) temas alanındaki topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü

Grafen kaplamalı krom segman (Ra=122 nm) ile kaplamasız krom segmanın (Ra=139 nm) tribometre testleri sonrasında ortalama yüzey pürüzlülük değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4. 50 Grafen kaplamalı krom segmanın 60 N ve 100 °C testleri sonrası AKM analizi, (a) temas alanının topoğrafya görüntüsü 30 μm x 30 μm'lik tarama alanında, (b) temas alanında oluşmuş tribofilmin yüzeyde dağılımı, (c) tribofilmin kalınlık ölçümü, (d) temas alanındaki topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü

Çinko fosfat kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C'deki tribometre testlerinden sonraki AKM analizi Şekil 4. 51'de gösterilmiştir. Şekil 4. 51 (a)'da segman yüzeyinin temas alanında AKM Cantileverinin tarama anını göstermektedir. Şekildeki kırmızı ok ve Şekil 4. 51 (d)'deki kırmızı ok yüzeyden sürtünme sırasında kalkmış kaplama parçacığını göstermektedir. Şekil 4. 51 (e)'de yüzeyden kalkan kaplama parçacığının 2 µm'den fazla yüksekliğe sahip olduğu yapılan ölçümde görülmektedir. Şekil 4. 51 (d) mavi çizgi ile tribofilm kalınlığı ölçülmüş olup yüzeyde oluşan tribofilm kalınlığının 200 nm civarında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4. 51 (c), Şekil 4. 46 (b)'de gösterilen topoğrafyanın üç boyutlu görünümünü göstermektedir.



Şekil 4. 51 Çinko fosfat kaplamalı segmanın 60 N ve 100 °C tribometre testleri sonrasında yapılan AKM analizi, (a) AKM Cantileverinin 90 μm x 90 μm'lik alanı tarama anı, (b) tarama sonucu segman yüzeyinin topoğrafyası, (c) topoğrafyanın üç boyutlu görünümü, (d) yüzeyde oluşmuş tribofilm kalınlığının ölçümü, (e) kaplama parçacığının ölçümü

Şekil 4. 52 çinko fosfat kaplamalı segmanın temas alanındaki tribofilm oluşmuş alanı göstermektedir. Şekil 4. 52 (c) tribofilmin yüzeydeki dağılımı göstermektedir. Tribofilm kalınlığı 170 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 52 (a) AKM Cantileverinin 90 µm x 90 µm'lik alanı tarama anı, (b) tarama sonucu segman yüzeyinin topoğrafyası, (c) yüzeyde oluşmuş tribofilm kalınlığının ölçümü, (d) topoğrafyanın üç boyutlu görünümü

4.5.3 TEM/EDX Analizleri

TEM/EDX analizlerinde 60 N yük ve 100 °C yağ sıcaklığında tribometre de gri dökme demir silindirlere karşı test edilen segmanların temas alanları içerisinde oluşan tribofilmlerin elementsel analizleri yapılarak aynı segmanın temas alanının dışarısında yapılan analizler ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca segmanlara karşı sürtünen silindirlerin analiz sonuçları EK-D'de verilmiştir. Şekil 4. 53 kaplamasız küresel grafitli dökme demir segmanın TEM/EDX analizlerini göstermektedir. Şekil 4. 53 (a) temas ile içerisinde kırmızı dikdörtgen ile gösterilen alanın TEM/EDX analizlerini göstermektedir. Yağlama yağının içerisindeki aşınma önleyici ZDDPs'nin ısı ve yük altında bozunması ile içerisinde fosfor (% 2.65 atomik oranda), çinko (% 1.20 atomik oranda) ve sülfür (% 5.41 atomik oranda)'ün yer aldığı tribofilmin oluştuğu tespit edilmiştir. % 2.20 atomik oranında tespit edilen kalsiyum ise yağlama yağının içerisinde yer alan deterjandır. Alüminyum, Krom ve Silisyum ise segmanın kendi malzeme kompozisyonuna ait elementlerdir.

Temas etmemiş alanın TEM/EDX sonuçları incelendiğinde (Şekil 4. 53 (b)) yüzeyde yağlama yağından kaynaklı katkı maddelerinin bulunmadığı segman tipik malzeme kompozisyonunda yer alan demir, alüminyum, krom ve silisyum elementleri tespit edilmiştir. Temas etmemiş alanda tribofilmin oluşmadığı açıkça görülmektedir.



Şekil 4. 53 Kaplamasız küresel grafitli segmana ait TEM/EDX analizleri, (a) Kaplamasız küresel grafitli segmanın temas alanının TEM/EDX analizi, (b) temas alanı dışının TEM/EDX analizi

Şekil 4. 54 çok katmanlı grafen ile kaplanmış segmanın tribometre testi sonrası TEM/EDX analizlerini göstermektedir. Temas alanı içerisinde yapılan TEM/EDX analizinde (Şekil 4. 54 (a)) yüzeyde % 4. 09 atomik oranında fosfor, % 2. 57 oranında çinko ve % 3.48 atomik oranında sülfürün tespit edilmesi, kaplamasız segmanın temas alanı ile kıyaslandığında bu segmanın temas alanında daha yoğun bir tribofilmin oluştuğunu göstermektedir. Temas alanı dışında tespit edilen (Şekil 4. 54 (b)) fosfor, çinko ve sülfür oranlarının azlığı temas alanı içerisine göre kıyaslandığında temas alanı dışında daha zayıf bir tribofilm oluştuğunun göstergesidir. Kaplamasız segmana kıyas ile çok katmanlı grafen kaplamalı segman yüzeyinde tespit edilen aşınma katkı maddesi miktarları yağ katkı maddeleri ile grafen kaplamalı yüzeyin daha iyi etkileşimde bulunarak, yüzey ile yoğun bir şekilde reaksiyona girdiğini göstermektedir.



Şekil 4. 54 Grafen kaplamalı küresel grafitli segmanın TEM/EDX analizi, (a) Temas alanı içerisinde yapılan TEM/EDX analizi, (b) temas alanı dışında yapılan TEM/EDX analizi, (c) çok katmanlı grafen adacığının TEM/EDX analizi

Şekil 4. 55 krom kaplamalı segmanın TEM/EDX analizlerini göstermektedir. Temas alanı içerisinde (Şekil 4. 55 (a)) aşınmayı önleyici yağ katkı maddesi olarak % 0.31 atomik oranında fosfor ile % 0.80 atomik oranında sülfür tespit edilmiştir. Temas alanı dışında ise (Şekil 4. 55 (b)) kromdan başka herhangi bir elemente rastlanmamıştır. TEM/EDX sonuçları krom kaplamalı segman yüzeyinde diğer segmanlara göre çok düşük yoğunlukta bir tribofilmin yüzeyde oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4. 55 Krom kaplamalı küresel grafitli segmanın TEM/EDX analizi, (a) temas alanı içerisinin analizi, (b) temas alanı dışarısının analizi



Şekil 4. 56 Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın TEM/EDX analizi, (a) temas alanı içerisinin analizi, (b) temas alanı dışarısının analizi

Krom üzeri grafen kaplamalı segmanın TEM/EDX analizleri incelendiğinde (Şekil 4. 56), temas alanı içerisinde aşınma önleyici katkı maddesi elementi olan % 0.55 atomik oranında fosfor ve % 0.92 atomik oranında sülfür tespit edilmiştir (Şekil 4. 56 (a)). Temas alanı dışında ise karbon ve krom elementlerinden başka herhangi bir elementin varlığına rastlanmamıştır (Şekil 4. 56 (b)). Kaplamasız krom segmana göre çok katmanlı grafen kaplamalı krom segman yüzeyinde tribofilmin biraz daha yoğun olarak oluştuğu görülmektedir.



Şekil 4. 57 Çinko fosfat kaplamalı segmanın TEM/EDX analizi, (a) temas alanı içerisinin analizi, (b) temas alanı dışarısının analizi

Çinko fosfat kaplamalı segmanın tribometre testleri sonrasında temas alanı ve temas alanı dışı TEM/EDX analizleri Şekil 4. 57'de gösterilmiştir. Şekil 4. 57 (a)'da gösterilen temas alanı içerisinde tespit edilen fosfor, çinko ve sülfür miktarlarının kaplamanın kalkmadığı temas alanı dışında tespit edilen (Şekil 4. 57 (b)) fosfor, çinko ve sülfür elementlerine göre azaldığı görülmektedir. Temas alanı içerisinde tespit edilen fosfor ve çinko elementlerinin kantatif olarak kaplamadan mı yoksa yağ katkı maddesinden mi kaynaklı olduğunu ayırt etmek güçtür. Kaplamanın kalktığı temas alanında demir oranı atomik olarak % 40.69 olarak belirlenirken temas alanı dışarısında bu oranın atomik olarak % 8.82 olduğu görülmüştür.
4.6 Sonuçların Değerlendirilmesi

Tribometre testleri sonucunda ortaya çıkan sonuçlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

 Segman yüzeylerinde testler sonucunda oluşan temas alanlarının 0.19 ile 0.55 mm² arasında değiştiği görülmüştür. Genelde temas alanları 0.49 mm² civarında olmuştur. Silindir yüzeylerinde ise temas alanı 0.25 ile 0.50 mm² arasında olmuştur.

2. Testler sonucunda yapılan yüzey analizlerinde aşınma mekanizmasının segman ve silindir yüzeylerinde abrazyon aşınmalar şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Yüzey analizleri sonucunda segman yüzeylerindeki temas alanlarında çinko fosfat kaplamalı ve grafen kaplamalı küresel grafitli segman yüzeylerinde kaplamaların tamamen kalktığı görülmüştür. Grafen kaplamalı krom yüzeyde ise kaplamanın tribofilm ile reaksiyona girerek yüzeyde kaldığı görülmüştür. Çinko fosfat kaplamalı segman ile grafen kaplamalı küresel grafitli segman sırasında kaplamanın sınır yağlama koşullarında silindir ile doğrudan temas ederek çinko fosfat kaplamanın içerisindeki çinko ve fosforun, grafen kaplamalı segmanda ise karbonun sürtünme katsayısını düşürdüğü ve bu işlem sırasında yüzeyden kalktığı görülmüştür.

3. Yüzeyde oluşan abrazyon aşınma çizgilerinin en ve boyları optik mikroskop ile derinlikleri ise AKM ile analiz edilmiştir. Optik mikroskop analiz sonuçlarına göre Honda krom segman yüzeyinde en geniş aşınma çizgisi oluşurken bu aşınma çizgisinin derinliği AKM analizi ile 444 nm olarak ölçülmüştür. Grafen kaplamalı küresel grafitli segman yüzeyinde oluşan aşınma çizgileri genişlikleri 2.5 µm ile 7.30 µm arasında değişmekte olsa da bu aşınma çizgilerinin ölçülen maksimum derinliğinin 156 nm gibi düşük bir değerde olduğu AKM analizleri ile tespit edilmiştir. Çinko fosfat kaplamalı segman yüzeyinde yapılan analizlerde yüzeyde kaplamanın kalktığı ve temas alanı içerisinde yüksekliklerinin 2.5 µm'den fazla olan kaplama parçacıklarının bulunduğu AKM analizi ile tespit edilmiştir. Bu durum kaplamanın yüzeyden kalkarak motorun çalışması sırasında yağa karışabileceğini ve yanma sonu ile katalitik konvertörlere fosfor ve çinko gibi konvertörleri zehirleyici elementlerin gitmesine neden olacağı tespit edilmiştir. Segmanlarda tribometre testleri sonrası en iyi yüzey koruması grafen kaplamalı krom segmanda olduğu tespit edilmiştir. Bu segman yüzeyinde herhangi bir abrazyon aşınma

263

çizgisine rastlanmadığı gibi kaplamanın yüzeyde kaldığı görülmüştür. Silindir yüzeylerinde yapılan analizler sonucunda grafen kaplamalı krom segmana karşı sürtünen silindir yüzeyinde belirgin bir abrazyon aşınma çizgisine rastlanmamıştır. Grafen kaplamalı küresel grafitli segmana karşı sürtünen silindir yüzeyinde ise belirgin bir iz derinliği tespit edilmemiş abrazyon aşınma çizgilerinin derinliklerinin yapılan AKM analizlerinde 313 nm gibi diğer silindir yüzeylerine göre çok düşük bir değerde olduğu görülmüştür. Silindir yüzeylerinde tespit edilen en yüksek aşınma çizgisi derinliği 1025 nm ile çinko fosfat kaplamalı segmana karşı sürtünen silindir yüzeyinde tespit edilmiştir.

4. Tribofilm oluşumları göz önüne alındığında grafen kaplamalı segmanlar ile bunlara karşı sürtünen silindir yüzeylerinde aşınma önleyici katkı maddelerinin diğerlerine göre daha yüksek oranlarda olduğu ve yüzeyler ile daha fazla reaksiyona girdiği görülmüştür. Bu durumu karbon ile aşınma önleyici katkı maddesinin sinerjitik bir etki oluşturarak yüzey ile daha yoğun bir şekilde reaksiyona girdiği şeklinde açıklamak mümkündür.

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma temel olarak iki bölümde oluşmaktadır. İlk bölümde borun aşınma önleyici katkı maddesi olarak etkinliği, günümüzde yağlama yağı endüstrisinde yoğun olarak kullanılan ve ZDDPs içeren klasik aşınma önleyici katkı maddesi ile tribometre ve motor deneyleri test yağlarına uygulanmak sureti ile karşılaştırılarak ortaya çıkarılmıştır. Çalışmanın ikinci bölümünde ise günümüzün başlıca popüler ve önemli araştırma konularından biri olan grafenin doğrudan metalik yüzeylere uygulanması ile uygulanan yüzeylerdeki korozyona karşı direnç ve tribolojik performanslarının nano ve makro boyutlardaki sürtünme testleri ile araştırılması yapılmıştır.

Çalışmanın birinci bölümünde tribometre testleri Borlu aşınma önleyici katkı maddesinin yüzeyleri ZDDPs ile benzer performansta koruduğu ortaya çıkarılmıştır. Motor testleri bölümünde ise Borlu aşınma önleyici katkı maddesi gerçek motor şartlarında test edilmiş, test sonucunda Borlu yağın ZDDPs içeren yağ ile aynı motor performansı verdiği tespit edilmiştir. Ömür testlerinde ise her iki yağın benzer aşınma parametreleri sergilediği görülmüş ancak bor katkı maddesi içeren yağın oksidasyon oranının hızlı bir artış sergilediği buna bağlı olaraktan yağın asiditesinin arttığı ve TBN değerinin hızlı bir düşüş sergilediği görülmüştür. Pistonların motor testleri sonrasında gözle yapılan kirlilik muayenesinde Borlu aşınma önleyici katkı maddesi içeren yağ ile çalışan pistonun ZDDP ile çalışana göre daha temiz bir piston sağladığı görülmüştür bu durum yağın içerisindeki sülfatlanmış kurumun piston kafasının yanma sonu ürünlerine karşı temizliğinde önemli rol oynadığını göstermiştir. Segman ve silindir yüzeylerinde yapılan mikroskobik analizler yüzeyler için birbirlerine yakın sonuçlar vermiştir. Bu sonuçlar ışığında Borlu aşınma önleyici katkı maddesi içeren yağın oksidasyon direncinin arttırılması şartı ile ZDDPs aşınma önleyici katkı maddesi içeren yağa alternatif olabileceği ortaya çıkarılmıştır. Böylece katalitik konvertörleri zehirleyen çinko ve fosfor içeren ZDDPs'e karşı alternatif aşınma önleyici katkı maddesi olarak Borlu aşınma katkı maddeleri geliştirilerek içten yanmalı motorlarda kullanılabileceği çalışma ile ortaya çıkarılmıştır.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise üzerinde yoğun çalışmalar yapılan ancak henüz doğrudan metalik yüzeylerde kaplama uygulaması bulunmayan grafenin küresel grafitli dökme demir segman yüzeyleri ile krom yüzeylerde kimyasal buharlaştırma yöntemi ile biriktirme sayesinde doğrudan büyütülerek literatüre özgün ve yeni bir bilgi kazandırılmıştır. İkinci bölümde elde edilen sonuçlar ile çok katmanlı grafenin dökme demir ve krom yüzeylerde doğrudan büyütülebilerek segman yüzeylerine tribolojik performans açısından özellikle çinko fosfat kaplamalı segmanların yerine alternatif olarak uygulanabileceği ortaya çıkarılmıştır. Ayrıca özellikle krom yüzeyler için çok katmanlı grafenin mükemmel bir korozyon direnci sağladığı ve korozyon bariyerinin kırılmadığı korozyon testleri sonucunda ortaya çıkarılmıştır. Bu sonuç ile krom yüzeylerde özellikle yüksek korozyon direnci istenen her türlü uygulamada (denizcilik, asidik ortamda çalışan malzemeler vb.) çalışmada ortaya çıkarılan uygulamanın kullanılabileceği tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra çok katmanlı grafenin dökme demir yüzeyleri korozyondan korumada da başarılı olduğu görülmüştür. Nanoboyutta yapılan sürtünme testlerinde grafenin metalik yüzeylerde sürtünmeyi azaltıcı etkisi olduğunu ortaya çıkarmıştır. 114M833 numaralı proje kapsamında nanoboyutta sürtünme testine tabi tutulan numuneler makro boyutta tribometre testlerine tabi tutulmuş ve nano ile makro mertebede sürtünme katsayıları açısından benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca bu tribometre testleri sonrasında yapılan yüzey analizlerinde grafenin özellikle krom yüzeyde yüzeyi aşınmaya karşı çok iyi koruduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak bu çalışma literatüre ve endüstriye Borlu aşınma önleyici katkı maddeleri ve çok katmanlı grafenin metalik yüzeylere uygulanması konusunda özgün ve yeni bilgiler kazandırmaktadır.

266

KAYNAKLAR

- [1] Ojapah, M.M., Zhang, Y. ve Roth, H.Z., (2013). "Part-load performance and emissions analysis of SI combustion with EIVC and throttled operation and CAI combustion", Internal Combustion Engines: Performance, Fuel Economy and Emissions, Woodhead Publishing, London, 19.
- [2] Lioa, K., Chen, H. ve Tian, T., (2012). "The Study of Friction between Piston Ring and Different Cylinder Liners using Floating Liner Engine - Part 1", SAE International, 2012-01-1334, doi:10.4271/2012-01-1334.
- [3] Kopeliovich, D., Mechanisms of Wear, <u>www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=mechanisms_of_wear</u>, 29 Mart 2015.
- [4] Stachowiak, G.W. ve Batchelor, A.W., (2006), Engineering Tribology, Third Edition, Butterworth Heinemann, 2.
- [5] Chu, S. ve Majumdar, A., (2012). "Opportunities and challenges for a sustainable energy future", Nature, Vol. 488, 294-303.
- [6] Holmberg, K., Andersson, P. ve Erdemir, A., (2012). "Global energyconsumptionduetofrictioninpassengercars", Tribology International, 47, 221-234.
- [7] Han, D.G. ve Lee, J.S., (1998) "Analysis of the piston ring lubrication with a new boundary condition", Tribology International, 31, 753-760.
- [8] Liao, K., Liu, Y., Kim, D., Urzua, P. ve Tian, T. (2012), "Practical challenges in determining piston ring friction", Journal of Engineering Tribology, 227, 112-125.
- [9] Rosen, B.G., Ohlsson, R. ve Thomas, T.R., (1996), "Wear of cylinder bore microtopography", Wear, 198, 271-279.
- [10] Priest, M. ve Taylor, C.M., (2000), "Automobile engine tribology-approaching the surface", Wear, 241, 193-203.
- [11] Andersson, P., (2002). Piston ring tribology, VTT Industrial Systems, Research Notes 2178, Finland, 20-22.

- [12] Ferrarese, A. ve Panelli, R., (2003), "An Innovative Oil Control Ring Designed by Powder Metallurgy Techniques", SAE Technical Paper Series, 2003-01-1098.
- [13] Barrell, D. J. W., Priest, M. ve Taylor, C. M., (2004). "Experimental simulation of impact and sliding wear in the top piston ring groove of a gasoline engine", Journal of Engineering Tribology, Vol.218, 173-183.
- [14] Dowson, D., (1993). Piston asTEMblies; background and lubrication analysis, Engine Tribology, Elsevier, Tribology series, 26, 213–240.
- [15] MAHLE GmbH, (2010). Cylinder components, MercedesDruck, First Edition, Stuttgart, 2-5.
- [16] Tomanik, E. ve Nigro, F.E.B., (2001), "Piston Ring Pack and Cylinder Wear Modelling", SAE Technical Paper Series, 2001-01-0572.
- [17] Wakuri, Y., Soejima, M., Ejima, Y., Hamatake, T. ve Kitahara, T., (1995),
 "Studies on friction characteristics of reciprocating engines", Society of Automotive Engineers, Inc., SAE Technical Paper Series 952471, 15 p.
- [18] Hamatake, T., Wakuri, Y., Soejima, M. ve Kitahara T., (2001), "Some studies on the tribology of diesel engines", CIMAC. Proc. 23rd CIMAC World congress on combustion engine technology for ship propulsion, power generation, rail traction, Vol. 4, Hamburg, Germany, pp. 1426–1440.
- [19] Urabe, M., Tomomatsu, T., Ishiki, K., Takiguchi, M. ve Someya, T., (1998), "Variation of Piston Friction Force and Ring Lubricating Condition in a Diesel Engine with EGR", Society of Automotive Engineers, Inc., SAE Technical Paper Series 982660, 6 p.
- [20] Lenauer, C., Tomastik, C., Wopelka, T. ve Jech, M., (2015), "Piston ring wear and cylinder liner tribofilm in tribotests with lubricants artifically altered with ethonol combustion products", Tribology International, 82, 415-422.
- [21] Pereira, G., Lachenwitzer, A., Nicholls, M.A., Kasrai, M., Norton, P.R. ve 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.
- [22] Neville, A., Morina, A., Haque, T. ve Voong, M., (2007). "Compatibility between tribological surfaces and lubricant additives—How friction and wear reduction can be controlled by surface/lube synergies", Tribology International, 40, 1680-1695.
- [23] Becker, E.P. ve Ludema, K.C., (1999), "A qualitative empirical model of cylinder bore wear", Wear, 229, 387-404.
- [24] Srivastava, D.K., Agarwal, A.K. ve Kumar, J., (2007), "Effect of liner surface properties on wear and friction in a non-firing engine simulator", Materials and Design, 28, 1632-1640.
- [25] Bhushan, B., (2001). Modern Tribology Handbook, First Edition, CRC Press, New yok, 276-278.

- [26] Zheng, M.A., Henein, N.A., Bryzik, W. ve Glidewell, J., (2002). "Cylinder Liner Surface Analysis During SI Engine Break-in", Tribology Transaction, 45, 397-403.
- [27] Tung, S.C. ve Huang, Y., (2004). "Modeling Abrasive Wear in a Piston Ring and Engine Bore System, Tribology International, 47, 17-22.
- [28] Eyre, T.S., Dutta, K. K. ve Davis, F. A., (1990). "Characterization and simulation of wear occurring in the cylinder bore of the internal combustion engine", Tribology International, 23, 11-16.
- [29] Ludema, K.,C., (1996). Friction, Wear, Lubrication a Text Book in Tribology, CRC Press, Newyork, 142.
- [30] Macdonald, A.G. ve Stott, F.H., (1988). "The corrosive wear of cast iron in oilsulphuric acid mixtures", Corrosion Science, Vol.28, 5, 485-501
- [31] Helden, A.K., Valentijn, M.C. ve Dorn, H.M.C., (1989). "Corrosive wear in crosshead diesel engines", Tribology International, 301, 189-193.
- [32] Badisch, E. ve Roy, M., (2013). Surface Engineering for Enchanged Performance against Wear, Springer, London, 186.
- [33] Truhan, J.J., Qu, J. ve Blau P.J., (2005), "A rig test to measure friction and wear of heavy duty diesel engine piston rings and cylinder liners using realistic lubricants", Tribology International, 38, 211-218.
- [34] Zhang R., Li S., Jin Y., Wang Y. ve Tung S.C., (2002), "Tribological behaviors and moleculer spectroscopic characterization of a lubricated piston ring/cylinder bore sliding contact under stepwise heating conditions", Industrial Lubrication and Tribology, 54, 69-73.
- [35] Smith,E.H., (2011). "Optimising the design of a piston-ring pack using DoE methods", Tribology International, 44, 29-41.
- [36] Becker, E.P. ve Ludema, K.C., (1997). "A qualitative empirical model of cylinder bore wear", Wear, 387-404.
- [37] Lauda, P., (2007). "Applications of thin coatings in automotive industry", Journal of achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 24, 51-56.
- [38] Bartuli, C., Valente, T., Casadei, F. ve Tului, M., (2007). "Advanced thermal spray coatings for tribological applications", Materials Design and Applications, 221, 175-185.
- [39] "Phosphate coatings of engine components," Service Technical Engineering Bulletin of Australia, SB029.
- [40] Papadopoulos, P., Priest, M. ve Rainforth, M.W., (2007). "Investigation of fundamental wear mechanisms at the piston ring and cylinder wall interface in internal combustion engines", Journal of Engineering Tribology, 221, 337-343.

- Yajun, M., Wancheng, Z., Shenghua, L., Yuansheng, J., Yucong, W. ve 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.
- [42] Dederichs, C., H. ve Münchow, F., (2002). "Modern piston ring coatings and liner technology for EGR applications", SAE Technical Papers, 01 (0489), 1-10.
- [43] Martin, L.C., Ajayi, O., Erdemir, A., Fenske, G.E. ve Wei, R., (2013). "Effect of microstructure and thickness on the friction and wear behavior of CrN coatings", Wear, 302, 963-971.
- [44] Friedrich, C., Berg, G., Broszeit, E., Rick, F. ve Holland, J., (1997). "PVD CrxN coatings for tribological application on piston rings", Surface and Coatings Technology, 97, 661-668.
- [45] Matsushita, T., Aishima T., Washizu, M. ve Takanashi, Y., (2003). "New Zinc Phosphate Treatment Technologies for Automotive in 21st Century", SAE International, 2003-01-1242.
- [46] Narayanan, S., (2005). "Surface pretreatment by phosphate conversion coatings A review", Material Science, 9 130-177.
- [47] Tanaka, M., Kitajima, Y., Endoh, Y., Watanabe, M. ve Nagita, Y., (1993).
 "Ceramic-metal Composite Coated Piston Ring and Cylinder Liner of Marine Low Speed Diesel Engine", Bulletin of the M.E.S.J., 21 (2), 77-85.
- [48] Polcar, T., Martinez, R., Vítu, T., Kopecký, L., Rodriguez, R. ve Cavaleiro, A., (2009). "High temperature tribology of CrN and multilayered Cr/CrN coatings", Surface & Coatings Technology, 203, 3254-3259.
- [49] Jien-sheng, L., Xiao-guang, F. ve Jian-zhao, Z., (2003). "Improvement of performances of Internal Combustion Engine Using the Technology of Ceramic Coating", Transactions of Tianjin University, 9 (4), 345-347.
- [50] Kaleli, H. ve Berthier, Y., (2005). "Tribochemical-chemical effects and visualisation of additive layer formation in engine crankcase oil between sliding pairs", Proceedings of World Tribology Congress III.
- [51] Nicholls, M.A., Do, T., Norton P.R., Kasrai, M. ve Bancroft, M.G., (2005). "Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates", Tribology International, 38, 15-39.
- [52] Barnes, A.M., Bartle, K.D. ve Thibon, V.R.A., (2001). "A review of zinc dialkydithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricaiton oil", Tribology International, 34, 389-395.
- [53] Kaleli, H. ve Bektaş, D., (2011). "Effect of additive level on the surface of diesel engine cylinder liner", Journal of the Balkan Tribological Association, Vol.17, 1, 139-150.
- [54] Mang, T. ve Dresel, W., (2007). Lubricants and Lubrication, Second Edition, WILEY-VCH GmbH, Weinheim, Germany.
- [55] Pawlak, Z., (2003). Tribochemistry of Lubricating Oils, First Edition, Elsevier B.V., Netherlands.

- [56] Durak, E., Kurbanoğlu, C., Bıyıkoğlu, A. ve Kaleli, H., (2003). "Measurement of friction force and effects of oil fortifier in engine journal bearings under dynamic loading conditions", Tribology International, 36, 599-607.
- [57] Rizvi, S.Q.A., (2009). A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection and Design, ASTM International, USA.
- [58] Khonsari, M.M. ve Booser, E.R., (2008). Applied Tribology Bearing Design and Lubrication, Secon Edition, John Wiley & Sons Ltd, England.
- [59] Quanshun, L., (2013). Tribofilms in solid lubricants, Encyclopedia of Tribology, Springer, United Kingdom.
- [60] Mortier, R.M., Fox, M.F. ve Orszulik, S.T., (2010). Chemistry and Technology of Lubricants, Third Edition, Springer, New York.
- [61] Yan, L., Yue, W., Wang, C., Wei, D. ve Xu, B., (2012). "Comparing tribological behaviors of sulfur- and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC", Tribology International, 53, 150-158.
- [62] 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", Journal of Japan Petroleum Institute, 49, 268-273.
- [63] <u>http://www.yukselotoeksoz.com/katalitik-konvektor-nedir.html</u>, 06.03.2016.
- [64] Wilkins, A.J.J. ve Hannington, N.A., (1990). "The effect of fuel and oil additives on automobile catalyst performance", Platinum Metals, 34, 16-24.
- [65] Katafuchi, T. ve Shimizu, N., (2007). "Evaluation of the antiwear and friction reduction characteristics of mercaptocarboxylate derivatives as novel phosphorous-free additives", Tribology International, 40, 1017-1024.
- [66] Degobert, P., (1995). Automobiles and Pollution, T editions Technip, Paris, 268-270.
- [67] Xui, L., Guo, G., Uy, D., O'Neill, A.E., Weber, W.H., Rokosz, M.J. ve McCabe, R.W., (2004). "Cerium Phosphate in Automotive Exhaust Catalyst Poisoning", Applied Catalysis B: Environmental, 50, 113-125.
- [68] Shelef, O. K. ve Otto, N.C, (1978). "Poisoning of Automotive Catalysts", Advances in Catalysis, 27, 311-365.
- [69] Inoue, K., Kurahashi, T., Negishi, T., Akiyama, K., Arimura, K. ve Tasaka, K., (1992). "Effects of Phosphorus and Ash Contents of engines on Deactivation of Monolithic Three-Way Catalysts and oxygen Sensors", SAE International, 920654.
- [70] Krogera, V., Hietikkob, M., Angovec, D., Frenchc, D., Lassia, U., Suopankie, A., Laitinenb, R. ve Keiski, R.L., (2007), "Effect of phosphorus poisoning on catalytic activity of diesel exhaust gas catalyst components containing oxide and Pt", Topics in Catalysis, Vols. 42–43, 409-413.

- [71] Tung, S.C. ve Gao, H., (2003). "Tribological characteristics and surface interaction between piston ring coatings and a blend of energy-conserving oils and ethanol fuels", Wear, 255, 1276-1285.
- [72] In order for an oil to meet the requirements of API SN or API SN/Resource Conserving, <u>http://www.oilspecifications.org</u>, 05 Nisan 2015.
- [73] Service Fill Oils For Gasoline Engines Light Duty Diesel Engines, Engines with After Treatment Devices and Heavy Duty Diesel Engines, (2012), ACEA EUROPEAN OIL SEQUENCES, Bruxelles.
- [74] Ito, K., (2008). "Development of Phosphorus-free engine oil: Anti-wear performance of sulfur compound as substitute ZnDTPs", SAE International, 08SFL-0101.
- [75] Hu, J.Q., Weib, X.Y., Daic, G.L., Feia, Y.W., Xiea, F. ve Zong, Z.M., (2008). "Tribological behaviors and mechanism of sulfur- and phosphorus-free organic molybdate ester with zinc dialkyldithiophosphate", Tribology International, 41, 545-555.
- [76] Shimizu, Y., Fujita, H. ve Kasai, M., (2011). "Study of Non-Phosphorus and Non-Ash Engine oil", SAE International, SAE 2011-01-2127.
- [77] Shah, F. U., Glavatskih, S. ve Antzutkin, O.N., (2013). "Boron in Tribology: From Borates to Ionic Liquids", Tribology Letters, 51, 281-301.
- [78] Kimura, Y., Wakabayashi, T., Okada, K., Wada, T. ve Nishikawa, H., (1999). "Boron nitride as a lubricant additive", Wear, 232, 199-206.
- [79] Junbin, Y., (1997). "Antiwear function and mechanism of borate containing nitrogen", Tribology International, 30, 387-389.
- [80] Özkan, D. ve Kaleli, H., (2014). "Surface and Wear Analysis of Zinc Phosphate Coated Engine Oil Ring and Cylinder Liner Tested with Commercial Lubricant", Advances in Mechanical Engineering, Volume 2014.
- [81] Geim, A.K. ve Novoselov, K.S., (2007). "The raise of graphene", Nature Materials, 6, 183-191.
- [82] Zhang, Y., Zhang, L., Kim, P., Ge, M., Li, Z. ve Zhou, C., (2012). "Vapor trapping growth of single-crystalline graphene flowers: Synthesis, morphology, and electronic properties", Nano Letters, 12, 2810-2816.
- [83] Gao, L., Ren, W., Zhao, J., Ma, L.P., Chen, Z. ve Cheng, H.M., (2010). "Efficient growth of high-quality graphene films on Cu foils by ambient pressure chemical vapor deposition, Applied Physics Letters, 97, 183109-183109-3.
- [84] Filleter, T., McChesney, J.L., Bostwick, A., Rotenberg, E., Emtsev, K.V., Seyller, T., Horn, K. ve Bennewitz, R., (2009). "Friction and dissipation in epitaxial graphene films", Phys. Rev. Letters, 102, 086102.
- [85] Won, M.S., Penkov, O.V. ve Kim, D.E., (2013). "Durability and degradation mechanism of graphene coatings deposited on Cu substrates under dry contact sliding", Carbon, 54, 472–48.

- [86] Kim, K.S., Lee, H.J., Lee, C., Lee, S.K., Jang, H., Ahn, J.H., Kim, J.H. ve Lee, H.J., (2011). "Chemical vapor deposition-grown graphene: the thinnest solid lubricant", ACS Nano 5, 5107–5114.
- [87] Schlüter, B., Kailer, A. ve Mülhaupt, B., (2013). "Functionalized Graphene: fabrication and tribological behavior in ester oil", World Tribology Congress.
- [88] Bimal, P. S., Bikash, K. J., Sarama, B. ve Laxmidhar, B., (2013). "Development of oxidation and corrosion resistance hydrophobic graphene oxide-polymer composite coating on copper", Surface and Coatings Technology, 232, 475-481.
- [89] Prasai, D., Tuberquia, J. C., Harl, R. R., Jennings, G. K. ve Bolotin, K. I., (2012). "Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating", ACS Nano, 6, 1102-1108.
- [90] Lih, E. T. Y., Zaid, R. M., Ling, T. N. ve Chong, K. F., (2012). "Facile Corrosion Protection Coating from Graphene", International Journal of Chemical Engineering and Applications, 3, 453-455.
- [91] Li, X., Magnuson, C.W., Venugopal, A., Tromp, R. M., Hannon, J. B., Vogel, E. M., Colombo, L. ve Ruoff, R. S., (2011). "Large-Area Graphene Single Crystals Grown by Low-Pressure Chemical Vapor Deposition of Methane on Copper", Journal of the American Chemical Society, 133, 2816-2819.
- [92] Mohan, C.B., Divakar, C., Venkatesh, K., Gopalakrishna, K., Lohith, M.K.S. ve Naveen, T.N., (2009). "Design and development of an advanced linear reciprocating tribometer", Wear, 267, 1111-1116.
- [93] Kaleli, H. ve Berthier, Y., (2003). "The mechanism of layer formation and the function of additives used in fully formulated engine crankcase oil", Boundry and Mixed Lubrication: Science and Applications, 189-197.
- [94] Bhushan, B. (2013). "Introduction to Tribology", John Wiley & Sons Ltd. Publication, Second Edition, pp. 494.
- [95] Dowson, D. (1995). "Elastohydrodynamic and micro-elastohydrodynamic l ubrication", Wear, 190, 125-138.
- [96] Njiwa, P., Minfray, C., Mogne, T.L., Vacher, B., Martin, J.M., Matsui, S. ve Mishina, M., (2011). "Zinc Dialkyl Phosphate (ZP) as an Anti-Wear Additive: Comparison with ZDDP, Tribology Letters, 44, 19-30.
- [97] Dowson, D., Priest, M., Dalmaz, G. ve Lubrecht, AA. (2003). "Tribological Research and Design for Engineering Systems", Tribology Series, 41, Elsevier, pp.282, 832.
- [98] Nehme, G., Mourhatcha, R. ve Aswatha, P, B., (2010). "Effect of contact load and lubricant volume on the properties of tribofilms formedunder boundary lubrication in a fully formulated oil under extreme load conditions", Wear, 268, 1129-1147.
- [99] Morina, A., Green, J.H., Neville, A. ve Priest, M., (2003). "Surface and tribological characteristics of tribofilms formed in the boundary lubrication regime with application to internal combustion engines", Tribology Letters, Vol. 15, 443-452.

- [100] Heuberger, R., Rossi, A. ve Spencer, N.D., (2007). "XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition", Tribology Letters, 25, 185-196.
- [101] Haque, T., Morina, A., Neville, A., Kapadia, R. ve Arrowsmith, S., (2007). "Study of the ZDDP antiwear tribofilm formed on the DLC coating using AFM and XPS techniques", Journal of ASTM International, Vol.4, 7, 92-102.
- [102] Farquharson, S., Gift, A., Maksymiuk, P. ve Inscore, F., (2005). "Surfaceenhanced Raman spectra of VX and its hydrolysis products", Applied Spectroscopy, 59, 654-659.
- [103] Dairene, U., Monica, A.F., Douglas, T.J., Ann, E.O'N., Larry, P. H., Jon, H., Mark, J.J., Alex, S. ve Arup K. G., (2014). "Characterization of gasoline soot and comparison to diesel soot: Morphology, chemistry and wear", Tribology International, 80, 198–209.
- [104] Dairene, U., Steven, J.S., Carter, III.R.O., Ron, K.J. ve Arup, K.G., (2007). "Characterization of anti-wear films formed from fresh and aged engine oils", Wear, 263, 1165-1174.
- [105] Lewis, I.R. ve Edwards, H.G.M., (2001). Handbook of Raman Spectroscopy, Taylor&FrancisGroup, 469,580-581.
- [106] Monnereau, O., Tortet, L., Grigorescu, C. E. A., Savastru, D., Iordanescu, C. R., Uinneton, F., Notonier, R., Tonetto, A., Zhang, T., Mihailescu, I.N., Stanoi, D. ve Trodahl, H.J., (2010). "Chromium oxides mixtures in PLD films investigated by Raman spectroscopy", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 12, No. 8, 1752-1758.
- [107] Sung, J., Chen, C.B. ve Lim, S.H., (2010). "Fast three-dimensional chemical imaging by interferometric multiplex coherent anti-Stokes Raman scattering microscopy", Journal of Raman Spectroscopy.
- [108] Chourpa, I., Lazare, L.D., Okassa, N., Fouquenet, J.F., Jonathan, S.C., Soucé M., Marchais, H. ve Dubois, P., (2005). "Molecular composition of iron oxide nanoparticles, precursors for agneticdrug targeting, as characterized by confocal Raman microspectroscopy", Analyst, 130, 1395-1403.
- [109] Yan, J., Zeng, X., Heide, E.V. ve Ren, T., (2014). "The tribological performance and tribochemical analysis of novel borate esters as lubricant additives in rapeseed oil", Tribology International, 71, pp.149-157.
- [110] Mayo, D. W., Miller, F. A. ve Hannah, R.W., (2003). "Course Notes on the Interpretation of Infrared and Raman Spectra", A John Wiley & Sons Publication, pp. 360-365.
- [111] Demas, N.G., Timofeeva, E.V., Routbort, J.L. ve Fenske, G.R., (2012). "Tribological Effects of BN and MoS2 nanoparticles Added to Polyalphaolefin Oil in Piston Skirt/Cylinder Liner Tests", Tribology Letters, 47, 91-102.
- [112] Winefordner, J.D., (2000). "Raman Spectroscopy for Chemical Analysis", Wiley Interscience, Volume 157, 840-812.

- [108] Wang, Y., Li, J. ve Ren, T., (2009). "Tribological study of a novel borate ester containing dialkylthiophosphate group as multifunctional additive", Industrial Lubrication and Tribology, Vol. 61, Issue 1, 33 – 39.
- [109] Haque, T., Morina, A., Neville, A. ve Arrowsmith, S., (2008). "Tribochemical Interactions of Friction Modifier and Antiwear Additives With CrN Coating Under Boundary Lubrication Conditions", Journal of Tribology, 130, 1-12.
- [110] Greco, A., Mistry, K., Sista, V., Eryılmaz, O. ve Erdemir, A., (2011). "Friction and wear behaviour of boron based surface treatment and nano-particle lubricant additives for wind turbine gearbox applications", Wear, 271, 1754-1760.
- [111] Zhang, Y., Zeng, X., Wu, H., Li, Z., Ren, T. ve Zhao, Y., (2014). "The Tribological Chemistry of a Novel Borate Ester Additive and Its Interaction with ZDDP Using XANES and XPS", Tribology Letters, 53, 533-542.
- [112] Li, J., Xu, X., Wang, Y. ve Ren, T., (2010). "Tribological studies on novel borate ester containing benzothiazol-2-yl and disulfide groups as multifunctional additive", Tribology International, 43, 1048-1053.
- [113] Lin, P., Barber, G., Zou, Q., Anderson, A.H., Tung, S., Quintana, A., (2008). "Friction and wear of low-phosphorus engine oils with additional molybdenum and boron compounds, measured on a reciprocating lubricant tester", Tribology Transaction, 51, 659-672.
- [114] Matsuoka, M., Isotani, S., Mansano, R.D., Sucasaire, W., Pinto, R.C.A., Mittani, R.C.J., Ogata, K. ve Kuratani, N., (2012). "X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Raman Spectroscopy Studies on Thin Carbon Nitride Films Deposited by Reactive RF Magnetron Sputtering", World Journal of Nano Science and Engineering, 2, 92-102.
- [115] Bouchet, B.M.I, Martin, J.M., Mogne, L.T. ve Vacher, B., (2005). "Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives", Tribology International, 38, 257–264.
- [116] Barros, M.I.D., Bouchet, J., Raoult, I., Mogne, T.L., Martin J.M., Kasrai, M. ve Yamada, Y., (2003). "Friction reduction by metal sulfides in boundary lubricationstudied by XPS and XANES analyses", Wear, 254, 863-870.
- [117] Karama, S., Rawat, R.S., Lee, P., Tan, T.L. ve Ramanujan, R.V., (2014). "Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation", Progress in Natural Science: Materials International, 24, 142–149.
- [118] Holst, B. ve Bracco, G., (2013). Surface Science Technique, Springer Series in Surface Sciences, 51, London, pp.233.
- [119] Unnikrishnan, R., Jain, M.C., Harinarayan, A.K. ve Mehta, A.K., (2002). "Additive-additive interaction: a XPS study of the effect of ZDDP on the AW/EP characteristics of molybdenum based additives", Wear, 252, 240-249.
- [120] Green, J.H., Morina, A., Priest, M. ve Neville, A., (2004). "Evolution of tribofilms under lubrication conditions experienced in engine valve trains", Transient Processes in Tribology, 97-108.

- [121] Buckley, D.H., (1981). Surface Affects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication, Tribology Series-5, Elsevier, 309.
- [122] Wang, C.X., Chen, Z.Q. ve Wang, M., (2001). "X-ray photoelectron spectroscopy analysis of ion beam sputter deposited calcium phosphate coating", Journal of Materials Science Letters, 20, 1277-1279.
- [123] Biesinger, M.C., Brown, C., Mycroft, J.R., Davidson, R.D. ve McIntyre, N.S., (2004). "X-ray photoelectron spectroscopy studies of chromium compounds", Surface and Interface Analysis, 36, 1550-1563.
- [124] Baş, H. ve Karabacak, Y.E., (2014), "Investigation of the effects of boron additives on the performance of engine oil", Tribology Transaction, 57, 740-748.
- [125] Gosvami, N.N., Bares, J. A., Mangolini, F., Konicek, A.R., Yablon, D.G. ve Carpick, R.W., (2015). "Mechanisms of antiwear tribofilm growth revealed in situ by single-asperity sliding contacts", Science, 348, 102-106.
- [126] Berkani, S., Dassenoy, F., Minfray, C., Belin, M., Vacher, B., Martin, J.M., Cardon, H., Montagnac, G. ve Reynard, B., (2014). "Model formationofZDDPtribofilm fromamixtureofzinc metaphosphate andgoethite", Tribology International, 79, 197-203.
- [127] Rudnick, L.R., (2003). Lubricant Additives Chemistry and Applications, Marcel Dekker Inc., 69.
- [128] Zheng, Z., Shen, G., Wan, Y., Cao, L., Xu, X., Yue, Q. ve Sun, T., (1998). "Synthesis, hydroltic stability and tribological properties of novel borate esters containing nitrogen as lubricant additives", Wear, 222, 135-144.
- [129] Rajput, R.K., (2005). Internal Combustion Engines, Laxmi Publications, 549-555.
- [130] INTERNATIONAL STANDARD, ISO 8178-4 Reciprocating internal combustion engines — Exhaust emission measurement — Part 4:Steady-state test cycles for different engine applications, Second Edition, 2008-07-01.
- [131] ASTM International, (2004). Standard Parctice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infarred (FT-IR) Spectrometry, Designation:E2412-04, 1-22.
- [132] Raising the bar in FT-IR, getting the most out of on-site oil condition monitoring, Lubemagazine, No.104, 2011, 16-20.
- Kral, J.J., Konecny, B., Kral, J., Madac, K., Federco, G. ve Molnar, V., (2014).
 "Degradation and chemical change of longlife oils following intensive use in automobile engines", Measurements, 50, 34-42.
- [134] Gary, M.C. ve Bowman, J., (2007). "FT-IR Analysis of Used Lubricating Oils General Considerations", Application Note: 50731, Thermo scientific.
- [135] Wooton, D., (2003). "Molecular Spectroscopy A Precision Lubrication Tool", Predicting Oil Analysis, 5.

- [136] Tse, J.S., Song,Y. ve Lui,Z., (2007). "Effects of Temperature and Pressure on ZDDP", Tribology Letters, 28, 45-49.
- [137] Sreten, P., Mladen, V. ve Bogdan, N., (2010). "Monitoring oil for lubrication of tribomechanical engine asTEMblies", International Congress Motor Vehicles & Motors, 130-137.
- [138] Totten, G.E., Westbrook, S.R. ve Shah, R.J., (2003). "Fuels and Lubricants Handbook", ASTM International, Glen Burnie MD., pp. 708-711.
- [139] Komvopoulos, K., Do, V., Yamaguchi, E. S., Yeh, S.W. ve Ryason, P.R., (2004). "X-Ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Antiwear Tribofilms Produced on Boundary-Lubricated Steel Surfaces from Sulfur- and Phosphorus-Containing Additives and Metal Deactivator Additive", Tribology Transactions, 47, 321-327.
- [140] Bhushan, B., (2005). "Nanotribology and Nanomechanics", Springer, Germany,5.
- [141] Bhushan, B., (1999). "Handbook of Micro/Nanotribology", Third Edition, CRC Press, USA, 7-16.
- [142] Bec, S., Tonck, A., Georges, J.M. ve Roper, G.W., (2004). "Synergistic effects of MoDTC and ZDTP on frictional behaviour of tribofilms at the nanometer scale", Tribology Letters, Vol.17, Issue 4, 797-809.
- [143] Somayaji, A., Mourhatch, R. ve Aswath, P., (2008). "Nanoscale mechanical properties of In-Situ Tribofilms generated from ZDDP and F-ZDDP with and without antioxidants", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 7 (12), 4378-4390.
- [144] Tung, S.C. ve Gao, H., (2002). "Tribological investigation of piston ring coatings operating in an alternative fuel and engine oil blend", Tribology Transactions, 45 (3), 381-389.
- [145] Nadkarni, K.R.A., (2007). "Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants", Second Edition, USA, 168-170.
- [146] Konicek, A.R., Jacobs, P.W., Webster, M.N. ve Schilowitz, A.M., (2015). "Role of tribofilms in wear protection", Tribology International, 94, 14-19.
- [147] Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H. ve Silva, N., (1996). "Raman spectroscopy on amorphous carbon films ", Journal of Applied Physics, 80, 440-447.
- [148] Shebanova, O.N. ve Lazor, P., (2003). "Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe2O4): a new assignment for the vibrational spectrum", Journal of Solid State Chemistry, 174, 424-430.
- [149] Frost, L.R., (2004). "Raman microscopy of selected chromate minerals", Journal of Raman Spectroscopy, 35, 153-158.
- [150] Sakamoto, T., Nishimura, Y. ve Kato, T., (2015). "Tuning of morphology and polymorphs of carbonate/polymer hybrids using photoreactive polymer

templates", Design and understanding of solid-state and crystalline materials, 17, 6947-6954.

- [151] Vedeanu, N., Cozar, O., Ardelean, I. ve Ioncu, V., (2004). "Raman and EPR investigation of some lead-phosphate glasses with vanadium and copper ions", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 9 (4), 844-847.
- [152] Kneipp, K., Kneipp, H. ve Moskovits, M., (2006). Surface-Enhanced Raman Scattering: Physics and Applications, First Edition, Springer, Boston.
- [153] Iyyamperuma, E., Wang, S. ve Dai, L., (2012). "Vertically Aligned BCN Nanotubes with High Capacitance", ACS Nano, 6, 5259-5265.
- [154] Pirlot, C., Mekhalif, Z., Fonseca, A., Nagy, J.B., Demortier, G. ve Delhalle, J.,
 (2003). "Surface modifications of carbon nanotube/polyacrylonitrile composite films by proton beams", Chemical Physics Letters, 372, 595-602.
- [155] Sediri, H. et al. (2015). "Atomically Sharp Interface in an h-BN-epitaxial graphene van der Waals Heterostructure", Scientific Reports, 5, 16465.
- [156] Desai, J.D., Pathan, H.M., Min, S.K., Jung, D.K. ve Joo, S.O., (2005). "FT-IR, XPS and PEC characterization of spraydeposited hematite thin films", Applied Surface Science, 252, 1870-1875.
- [157] Kondyurin, A. ve Bilek, M., (2015). Ion Beam Treatment of Polymers: Application Aspects from Medicine to Space, Elsevier, Second Edition, Madison, 109-110.
- [158] Hueso, J.L., Espinos, J.P., Caballero, A., Cotrino, J. ve Gonzalez-Elipe, A.R., (2007), "XPS investigation of the reaction of carbon with NO, O2, N2 and H2O plasmas", Carbon, 45, 89-96.
- [159] Yamamoto, K., Koga, Y. ve Fujiwara, S., (2001). "XPS studies of amorphous SiCN thin films prepared bynitrogen ion-assisted pulsed-laser deposition of SiC target", Diamond and Related Materials, 10, 1921-1926.
- [160] Cao, P., Zheng, W.T., Jiang, Z., Jin, Z., Mu, Z. ve Dong, C., (2001). "Bonding structure of CNx films synthesized by nitrogen implantation into diamond films", Materials Chemistry and Physics, 72, 93-96.
- [161] Seredych, M. ve Bandos, J.T., (2012). "Evaluation of GO/MnO2 composites as supercapacitors in neutral electrolytes: role of graphite oxide oxidation level", Journal of Materials Chemistry, 22, 23525-23533.
- [162] Alwarappan, S. ve Kumar, A., (2014). Graphene- Based Materials: Science and Materials, CRC Press, Newyork.
- [163] Spencer, N.D., (2011). Tailoring Surfaces: Modifying Surface Composition and Structure for Applications in Tribology, Biology and Catalysis, IISc Press, Singapore, 204.
- [164] K. Djebaili, Z. Mekhalif, A. Boumaza ve A. Djelloul, (2015). "XPS, FTIR, EDX, and XRD Analysis of Al2O3 Scales Grown on PM2000 Alloy," Journal of Spectroscopy, vol. 2015, Article ID 868109, 16 pages.

- [165] Bai, X., Jie, W., Zha, G., Zhang, W., Li, P., Hua, H. ve Fu, L., (2009). "XPS and SRUPS study of oxygen adsorption on Cd0.9Zn01Te (1 1 1)A surface", Applied Surface Science, 255, 7966-7969.
- [166] Hanawa, T., Hiromoto, S., Yamamoto, A., Kuroda, D. ve Asami, K., (2002). "XPS Characterization of the Surface Oxide Film of 316L Stainless Steel Samples that were Located in Quasi-Biological Environments", Materials Transactions, Vol. 43, No. 12, 3088-3092.
- [167] Biesinger, M.C., Payne, B.P, Grosvenor, P.A., Lau, L.M.W, Gerson, R.A. ve Smart, R.S.C., (2011). "Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni", Applied Surface Science, 257, 2717-2730.
- [168] Zeng, B., Xu, D., Tang, Z., Xiao, Y, Zhou, Y., Xiong, R., Tang, M., Li, Z. ve Zhou, Y., (2014). "Improvement of Resistive Switching Characteristics in Solution-Synthesized Al, Cr, and Cu-Doped TiO2 Films", ECS Solid State Letters, 3 (10), 59-62.
- [169] Do, T. ve McIntyre, N. S., (1999). "Application of parallel factor analysis and Xray photoelectron spectroscopy to the initial stages in oxidation of aluminium", Surface Science, vol. 433-435, issue 1-3, 136-141.
- [170] Kumar, V., Swart, H.C., Ntwaeaborwa, O.M., Kroon, R.E., Terblans, J.J., Shaat, S.K.K., Yousif, A. ve Duvenhage, M.M., (2013). "Origin of the red emission in zinc oxide nanophosphors", Materials Letters, 101, 57-60.
- [171] Marcus, P. ve Maurice, V., (2006). Passivation of Metals and TEMiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers, First Edition, Elsevier, Oxford, 569.
- [172] Konstis, K., (2012). 28th International Symposium on Shock Waves, Vol.1, Springer, London, 188.
- [173] Takabayashi, S. ve Takahagi, T., (2014). "Surface oxidation process of a diamond-like carbon film analyzed by difference X-ray photoelectron spectroscopy", Surface Interface Analysis, 47, 345-349.
- [174] Tressaud, A., (2010). Functionalized Inorganic Fluorides: Synthesis, Characterization and Properties of Nanostructured Solids, First Edition, A John Wiley and Sons Publication, Wiltshire, 576.
- [175] Howe, R., Lamb, N.R. ve Vandelt, K., (1993). Surface Science: Principles and Applications, First Edition, Springer-Verlag, Berlin, 181.
- [176] Han, N., Shui, L., Liu, W., Xue, Q. ve Sun, Y., (2003). "Study of the lubrication mechanism of overbased Ca sulfonate on additives containing S or P", Tribology Letters, Vol. 14 (4), 269-274.
- [177] Rosenberger, L.W., (2007). Modification and Characterization of Aluminum Nitride Surfaces for an Acoustic Wave Biosensor, Doktora Tezi, Wayne State Üniversitesi, Michigan.

- [178] Nocua, J.E., Piazza, F., Weiner, B.,R. ve Morell, G., (2009). "High-Yield Synthesis of Stoichiometric Boron Nitride Nanostructures," Journal of Nanomaterials, vol. 2009, Article ID 429360.
- [179] Jiang, Y., Zhang, X., Mehedi, A.A., Yang, M. ve Wang, P.J., (2015). "A method to evaluate α-Fe16N2 volume ratio in FeN bulk material by XPS", Materials Research Express, 2, 116103.
- [180] Delgass, W., (1979). Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis, Academic Press Inc., New York, 358.
- [181] Grosvenor, A.P., Kobe, B.A., Biesinger, M.C. ve McIntyre, N.S., (2004). "Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds", Surface Interface Analysis, 36, 1564-1574.
- [182] Wang, C., Sun, N., Kang, M., Wen, X., Zhao, N., Xiao, F., Wei, W., Zhao, T. ve Sun, Y., (2013). "The bi-functional mechanism of CH4 dry reforming over a Ni–CaO– ZrO2 catalyst: further evidence via the identification of the active sites and kinetic studies", Catalysis Science & Technology, 3, 2435-2443.
- Puziy, M.A., Poddubnaya, O.I., Socha, R.P., Gurgul, J. ve Wisniewski, M., (2008).
 "XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons", Carbon, 46, 2113-2123.
- [184] Ma, H., Cheng, X. ve Ma, C., (2013). "Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of N-Doped ZnO/ZnS Composites," International Journal of Photoenergy, vol. 2013, Article ID 625024, 8 pages.
- [185] Xu, Y., Wen, Y., Zhu, Y., Gaskell, K., Cychosz, K.A., Eichhorn, B., Xu, K. ve Wang, C., (2015). "Confined Sulfur in Microporous Carbon Renders Superior Cycling Stability in Li/S Batteries", Advances Functional Materials, DOI: 10.1002/adfm.201500983, 1-9.
- [186] Natarajan, R., Palaniswamy, N., Natesan, M. ve Muralidharan, M.S., (2009).
 "XPS Analysis of Passive Film on Stainless Steel", The Open Corrosion Journal, 2, 114-124.
- [187] Park, S.C., Lee, J.M., Hwang, S.K., Lee, S.H., Lee, H.J., Lee, B.R., Park, H., Kim, S.J., Yoo, S., Song, M.H. ve Kim, S.O. (2012). "ZnO/N-Doped Carbon Nanotube Nanocomposites Charge Transport Layer for High Performance Optoelectronics", The Royal Society of Chemistry, 1-6.
- [188] Palloukis, F., Zafeiratos, S., Jaksic, M.M. ve Neophytides, G.S., (2004). "The Chemical State of Electrodeposited Thin Cr Films on a Polycrystaline Ni Foil", Journal of New Materials for Electrochemical Systems 7, 173-177.
- [189] Pan, L.S. ve Kania, D.R., (1995). Diamond: Electronic Properties and Applications, Springer Science and Business, Media, First Edition, New York, 338.
- [190] Takagi, Y., Kerman, K., Ko, C. ve Ramanathan, S., (2013). "Operational characteristics of thin film solid oxide fuel cells with ruthenium anode in natural gas", Journal of Power Sources, 243, 1-9.

- [191] Shin, H.Y., Jung, J.Y., Kim, S.W. ve Lee, W.K., (2006). "XPS Analysis on Chemical Properties of Calcium Phosphate Thin Films and Osteoblastic HOS Cell Responses", Journal of Indian Engineering Chemical, 12 (3), 476-483.
- [192] Shionoya, S. ve Kobayashi, H., (1989). Electroluminescence: Proceedings of the Fourth International Workshop Tottori, Springer, First Edition, Berlin, 168.
- [193] Pulugurtha, S.R., (2007). Chromium Nitride and Chromium Aluminum Nitride Epitaxial Films for Growth of Alpha-Alumina by AC Reactive Magnetron Sputteting, Yüksek Lisans Tezi, University of Arkansas.
- [194] Pavlyak, F., Bertoti, I., Mohai, M., Biczo, I. ve Giber, J., (1993). "AES and XPS Caracterization of SiN, Layers", SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS, VOL. 20, 221-227
- [195] Bhushan, B., Fuchs, H. ve Omitori, M., (2008). Applied Scanning Probe Methods IX: Characterization, Springer, Berlin, 252.
- [196] Han, D.C. ve Lee, J.S., (1998). "Analysis of the piston ring lubrication with a new boundary condition", Tribology International, 31, 753-760.
- [197] Kavitha, C., Narayan, S.T.N., Ravichandran, K. ve Lee, M.H. (2014). "Deposition of zinc-zinc phosphate composite coating on aluminium by cathodic electrochemical treatment", Surface and Coatings Technology, 258, 539-548.
- [198] Ghosh, T., Biswas, C., Oh, J., Arabale, G., Hwang, T., Luong, N. D., Jin, M., Lee,
 H.Y. ve Nam, D.J., (2012). "Solution-Processed Graphite Membrane from ReasTEMbled Graphene Oxide", Chemistry of Materials, 24, 594-599.
- [199] Wang, Z.M., (2013). FIB Nanostructures, Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology, Springer, Volume 20, Switzerland, 139-141.
- [200] Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci, V., Casiraghi,C., Lazzeri,M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S. ve Geim, A. K., (2006). "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers", PHYSICAL REVIEW LETTERS, 97, 187401.
- [201] Reina, A., Son, H. B., Jiao, L. Y., Fan, B., Dresselhaus, M. S., Liu, Z. F. ve Kong, J.,
 (2008). "Transferring and Identification of Singleand Few-Layer Graphene on Arbitrary Substrates", J. Phys. Chem. C, 112, 17741–17744.
- [202] Malard, L. M., Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G. ve Dresselhaus, M. S., (2009). "Raman Spectroscopy in Graphene", Physics Reports, 473, 51–87.
- [203] Lenski, D.R. ve Fuhrer, M.S., (2011). "Raman and optical characterization of multilayer turbostratic graphenegrown via chemical vapor deposition", Journal of Applied Physics, 110, 013720.
- [204] Cheng, G., Calizo, I., Liang, X., Sperling, B.A., Johnston-Peck, A.C., Li,W., Maslar, J.E., Richter, C.A. ve Walker, A.R.H., (2014). "Carbon scrolls from chemical vapor deposition grown graphene", Carbon, 76, 257-265.
- [205] Ferrari, A.,C., (2007). "Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects", Solid State Communications, 143, 47-57.

- [206] Lee, H.J., Tan, J.Y., Toh, C.T., Koenig, S.P., Federov, V.E., Neto, A.C.H. ve Özyılmaz, B., (2014). "Nanometer Thick Elastic Graphene Engine", Nano Letters, 14, 2677-2680.
- [207] Childres, I., Jauregui, L.A., Park, W., Cao, H. ve Chen, Y.P., (2012), "Raman spectroscopy of graphene and related materials", First Edition, CRC Press, Newyork, 392-400.
- [208] Sokolov, D.A., Shepperd, K.R. ve Orlando, T.M., (2010). "Formation of graphene features from direct laser induced reduction of graphite oxide", The Journal of Physical Chemistry Letters, 1, 2633-2636.
- [209] Stoot, A.C., Camilli, L., Spiegelhauer, S.A., Yu, F. ve Bøggild, P., (2015). "Multilayer graphene for long-term corrosion protection of stainless steel bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cell", Journal of Power Sources, 293, 846-851.
- [210] Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W. ve Tour, J.M., (2010). "Improved Synthesis of Graphene Oxide", ACS Nano, 4 (8), 4806-4814.
- [211] Zhang, W., Xie, H., Zhang, R., Jian, M., Wang, C., Zheng, Q., Wei, F. ve Zhang, Y., (2015). "Synthesis of three-dimensional carbon nanotube/graphene hybrid materials by a two-step chemical vapor deposition process", Carbon, 86, 358-362.
- [212] Berman, D., Deshmukh, S.A., Sankaranarayanan, S. K. R. S., Erdemir, A. ve Sumant, V.A., (2014). "Extraordinary Macroscale Wear Resistance of One Atom Thick Graphene Layer", Advanced Functional Materials, 10.1002/adfm.201401755.
- [213] Malgaç, D., (2013). Asidik Ortamda Bazı Schiff Bazlarının Karbon Çeliği Yüzeyinde Oluşturduğu Koruyucu Filmin Elektrokimyasal Karakterizasyonunun Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde.
- [214] Hokkiriwaga, K. ve Kato, K., (1988). "The Effect Of Hardness On The Transition Of The Abrasive Wear Mechanism Of Steels, Wear, 123, 241-251.
- [215] Kayaba, T., Hokkiriwaga, K. ve Kato, K., (1986). "Analysis Of The Abrasive Wear Mechanism By Successive Observations Of Wear Processes In A Scanning Electron Microscope", Wear, 110, 419-430.
- [216] Dwyer-Joyce, R.S., Sayles, R.S. ve Ioannides, E., (1994). "An investigation into the mechanisms of closed three-body abrasive wear", Wear, 175, 133-142.
- [217] Gates, J.D., (1998). "Two-body and three-body abrasion: A critical discussion", Wear, 214, 139-146.
- [218] Martin, F.A., (1985). "Friction in internal combustion engine bearings", IMechE Conference Combustion Engines - Reduction of Friction and Wear,"C67/85.

- [219] Deng, Z., Klimov, N.N., Solares, S.D., Li, T., Xu, H. ve Cannara, R.J., (2013). "Nanoscale Interfacial Friction and Adhesion on Supported versus Suspended Monolayer and Multilayer Graphene", Langmiur, 23, 235-243.
- [220] Berman, D., Erdemir, A., Zinovev, A.V. ve Sumant, A.V, (2014). "Nanoscale friction properties of graphene and graphene oxide", Diamond & Related Materials, 54, 91-98.
- [221] Gnecco, E. ve Meyer, E., (2015). Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale, Secon Edition, Springer, Switzerland, 497-499.
- [222] Boukharouba, T., Elboujdaini, M. ve Pluvinage, G., (2009). Damage and Fracture Mechanics: Failure Analysis of Engineering Materials and Structures, Springer, Switzerland, 392-393.
- [223] Yamagata, H., (2005). The Science and technology of materials in automotive engines, First Edition, CRC Press, Cambridge, 192-193.
- [224] Archard, J.F., (1953). "Contact and rubbing of flat surfaces", J. Appl. Phys., 24, 981-988.
- [225] Bhansali, K.J., (1980). Wear coefficients of hard-surfacing materials, in Wear Control Handbook, Peterson, M.B. and Winer, W.O. (Eds.), ASME, 373-383.
- [226] Hirst, W. (1957). Proceedings of the Conference on Lubrication and Wear, IMechE, London, 674.
- [227] Hokkirigawa, K., (1997). "Wear maps of ceramics", Bulletin of the Ceramic Society of Japan, 1, 19-24.
- [228] Holm, R., (1946). Electric Contact, Almquist and Wiksells, Stockholm, Section 40.
- [229] Lancaster, J.K., (1978). Trans. Inst. Metal Finish, 56, 4, 145.
- [230] Rabinowicz, E. (1980), Wear coefficients metals, Wear Control Handbook, Peterson, M.B. and Winer, W.O. (Eds.), ASME, 475.
- [231] Stepina, V. ve Vesely, V., (1992). Lubricants and Special Fluids, Tribology Series, 23, Elsevier, Slovakya, 318-325.

LAMBDA ORANININ HESAPLANMASI

Bu kısımda Dowson ve Hamrock'un eliptik temaslar için verilmiş minimum yağ film kalınlığının hesabı ve tribometre testleri için lambda oranının detaylı hesabı verilmiştir.

$$h_{min} = 3.63 x U^{*0.68} x G^{*0.49} x W^{*-0.073} x (1 - e^{-0.68 x k})$$
⁽¹⁾

$$U = \frac{V_k \cdot \eta_0}{E' \cdot R_x}$$
(2)

$$\eta_o = 0.0131 \, Pa.s$$
 (3)

$$E' = 2x \left\{ \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \right\}^{-1} = 2x \left\{ \frac{(1-0.21^2)}{279} + \frac{(1-0.211^2)}{130} \right\}^{-1} = 185.7 \ GPa$$
(4)

$$R_x = 0.034 m \tag{5}$$

$$V_k = 0.00125$$
 m/s (6)

$$U^* = \frac{0.00125 \frac{m}{s} x 0.0131 Paxs}{185.7 x 10^9 Pa x \ 0.034 m} = 2.59 x 10^{-15}$$
(7)

$$G^* = \alpha \cdot E' = 0.012241 \times 10^{-6} \ \frac{m^2}{N} \times 185.7 \times 10^9 \frac{N}{m^2} = 2273$$
(8)

$$W^* = \frac{F_n}{E'.R_x^2} = \frac{100 N}{185.7x 10^9 \frac{N}{m^2} x \ 0.034^2 \ m^2} = 465 x \ 10^{-9}$$
(9)

$$k = \frac{a}{b} = \frac{0.725}{0.12} = 6.14\tag{10}$$

$$(1 - e^{-0.68.k}) = 0.984 \tag{11}$$

$$h_{min} = 3.63x1.206x10^{-10}x44.13x2.89x0.984 = 54.95 \, nm \tag{12}$$

$$\lambda = h_{min} / \left(Rq_c^2 + Rq_r^2 \right)^{1/2} = 54.95 / (353.38^2 + 63.79^2)^{1/2} = 0.153$$
(13)

OPTİK MİKROSKOP ANALİZLERİ

Bu kısımda NP-3 yağı ile çalışmış silindirin Ü.Ö.N.'sına ait Şekil-26'da gösterilen abrazyon aşınma çizgisi analizlerinin devamı verilmiştir.

B-1 Şekil 28'in Devamı



B-2 Şekil 28'in Devamı



AKM ANALİZLERİ

Bu kısımda her iki yağ ile çalışmış silindirlerin AKM analiz sonuçlarının devamı verilmiştir.

C-1 NP-3 Yağı Ü.Ö.N. AKM Analizleri



289

C-2 R-1 Yağı Ü.Ö.N. AKM Analizleri



C-3 NP-3 Yağı O.N. AKM Analizleri



C-4 R-1 Yağı O.N. AKM Analizleri



C-5 NP-3 Yağı A.Ö.N. AKM Analizleri



C-6 R-1 Yağı A.Ö.N. AKM Analizleri



NANOINDENTER ANALIZLERI

Bu kısımda segmanların sürtünme testleri öncesinde mekanik karakterizasyonu Agilent G-200 Nanoindenter ile Berkoviç uçlar kullanılarak yapılmıştır. Ç-1 Kaplamasız Küresel Grafitli Segmanın Nanoindentation Analiz Sonuçları









Ç-3 Krom Kaplamalı Segmanın Nanoindentation Analiz Sonuçları
SİLİNDİR YÜZEYLERİNİN ANALİZLERİ

Bu kısımda 60 N ve 100 °C tribometre testlerinde segmanlara karşı tribometre testlerinde kullanılan gri dökme demir silindirlerin testler sonrasında yapılan optik mikroskop, AKM ve TEM/EDX analizlerinin sonuçları verilmiştir.

Şekil 1 Kaplamasız küresel grafitli segmana karşı test edilmiş gri dökme demir silindirin temas alanında yapılan optik mikroskop, TEM/EDX ve AKM analizini göstermektedir. Sekil 1 (a) silindir yüzeyindeki temas alanının optik mikroskop görüntüsünü, Sekil 1 (b) temas alanın TEM görüntüsünü ve Şekil 1 (c) ise temas alanında yapılan EDX analizinin sonucunu göstermektedir. EDX analiz sonucuna göre temas alanı içerisinde % 3.95 atomik oranında aşınma önleyici katkı maddesi ZDDPs'nin bozunması sonucunda yüzey ile reaksiyona girerek tribofilm oluşturan fosfor, % 6.16 atomik oranında sülfür ve % 0.12 atomik oranında çinko elementleri tespit edilmiştir. Yüzeydeki yüksek oranda sülfür ve fosforun tespit edilmesi temas alanı içerisinde yüksek yük (60 N) ve sıcaklık altında (100 °C) ZDDPs'nin bozunmaya uğrayarak yüzey ile reaksiyona girmek sureti ile yoğun bir tribofilm oluşturduğunu göstermektedir. Şekil 1 (ç) AKM Cantileverinin silindirin temas alanında tarama anını göstermektedir. Şekil 1 (d) Şekil 1 (ç)'de beyaz kesikli dikdörtgen ile gösterilen alanın topoğrafya görüntüsünü göstermektedir. Topoğrafya görüntüsünde kayma yönüne paralel iki adet abrazyon aşınma çizgisi tespit edilmiş olup bu aşınma çizgilerinin en ve derinlikleri soldakinin 18.81 μm, 212 nm, sağdakinin ise 14.01 μm, 134.1 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 1 (e)). Şekil 1 (f) topğrafyanın üç boyutlu görüntüsünü göstermektedir.



Şekil 1. Kaplamasız küresel grafitli segmana karşı test edilen gri dökme demir silindirin (a) optik mikroskop analizi, (b) ve (c) TEM/EDX analizi, (ç) AKM Cantileverinin silindirin temas alanındaki analiz anını gösteren optik kamera görüntüsü, (d) AKM topoğrafya

görüntüsü, (e) aşınma çizgilerinin en ve derinlik ölçümü, (f) temas alanında alınan topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü

Aşınma çizgilerinin boyları 10 mm, enleri 0.018 ve 0.014 mm, derinliklerinin ise 0.000212 mm ve 0.000134 mm olduğu göz önüne alınırsa bu abrazyon aşınma çizgilerinin hacimlerini sırasıyla 3.8x 10⁻⁵ mm³ ve 1.8x 10⁻⁵ mm³ olarak hesaplamak mümkündür.

Şekil 2 Çok katmanlı grafen kaplamalı küresel grafitli segmana karşı test edilmiş gri dökme demir silindirin yüzey analizlerini göstermektedir. Şekil 2 (a) silindirin temas alanının optik mikroskop görüntüsünü, Şekil 2 (b) temas alanının TEM görüntüsünü, Şekil 2 (c) ise temas alanında yapılan EDX analizini göstermektedir. EDX analiz sonucundan da görülebileceği üzere temas alnı içerisinde aşınma önleyici katkı maddesi elementleri olarak % 1. 23 atomik oranında fosfor ve % 0.58 atomik oranında sülfür elementi tespit edilmiştir. Silindirin temas alanında Şekil 1 (c)'de EDX analizi verilen kaplamasız segmana göre çok daha yoğun karbonun (% 50.5 atomik oranında) olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebinin grafen kaplamalı segman yüzeyinden testler sırasında kalkan kaplama parçacıklarının silindir vüzevine transfer olmasından kavnaklandığı değerlendirilmektedir. Şekil 2 (ç) silindirin temas alanında AKM Cantileverinin tarama anını göstermektedir. Şekil 2 (d), Şekil 2 (ç)'deki beyaz kesikli çizgiler ile gösterilen dikdörtgenin içerisinde kalan alanın topoğrafyasını göstermektedir. Topoğrafya görüntüsünde kayma yönüne paralel bir şekilde uzanan siyah kesikli çizgi ile kesiti alınan abrazyon aşınma çizgisi görülmektedir. Şekil 2 (e)'de topoğrafya da tespit edilen abrazyon aşınma çizgisinin eni 13.48 μm, derinliği ise 313 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 2 (f)'te topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü görülmektedir. Aşınma çizgisinin boyu 10 mm, eni 0.013 mm, derinliğinin ise 0.000313 mm olduğu göz önüne alınırsa bu abrazyon asınma cizgisinin hacmini 4x 10⁻⁵ mm³ olarak hesaplamak mümkündür.



Şekil 2 Grafen kaplamalı küresel grafitli segmana karşı test edilmiş gri dökme demir silindirin yüzey analizleri, (a) temas alanını gösteren optik mikroskop görüntüsü, (b) temas alanını gösteren TEM görüntüsü, (c) temas alanının EDX analizi, (ç) AKM Cantileverinin temas alanında tarama anının optik kamera görüntüsü, (d) topoğrafya görüntüsü, (e) aşınma çizgisi en ve derinlik ölçümü, (f) topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsü



Şekil 3 Krom kaplamalı segmana karşı test edilen silindirin yüzey analizleri

Şekil 3 krom kaplamalı segmana karşı test edilen silindirin yüzey analizlerini göstermektedir. Şekil 3 (a) silindir yüzeyindeki temas alanının optik mikroskop görüntüsünü göstermektedir. Şekilden de görülebileceği üzere temas alanında belirgin bir aşınma çizgisi tespit edilmemiştir. Şekil 3 (b) temas alanının TEM görüntüsünü, Şekil 3 (c) ise EDX analizini göstermektedir. Temas alanında tribofilm oluştuğu ve tribofilmin içerisinde % 0.59 atomik oranında çinko, % 0.76 oranında fosfor ve % 0.23 atomik oranında aşınma önleyici sülfür elementlerinin bulunduğu görülmektedir. Şekil 3 (ç) AKM Cantileverinin silindir yüzeyindeki tarama anını göstermektedir. Şekil 3 (d) silindir yüzeyinde temas alanının topoğrafyasını göstermektedir. Yüzeyde tespit edilen tribofilm kalınlığı Şekil 3 (e)'de yeşil çizgi ile ölçülmüş olup tribofilm kalınlığının 20-100 nm arasında değiştiği görülmektedir. Şekil 3 (f) topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsünü göstermektedir. Şekil 4 krom üzeri grafen kaplamalı segmanın yüzey analizlerini göstermektedir. Optik mikroskop (Şekil 4 (a)) ve TEM analizleri (Şekil 4 (b)) sonucunda segman yüzeyinde belirgin bir aşınma çizgisine rastlanmamıştır. EDX analiz sonucunda tribofilm içerisinde % 1.51 atomik oranında fosfor, % 1.95 atomik oranında sülfür ve % 1.66 atomik oranında çinko aşınma önleyici elementleri tespit edilmiştir (Şekil 4 (c)). Bu sonuçlar kaplamasız krom segmana göre grafen kaplamalı yüzeyde tribofilmin daha yoğun olarak oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4 (ç) AKM Cantileverinin silindir yüzeyindeki temas alanında tarama anını göstermektedir. Şekil 4 (d) AKM topoğrafya görüntüsünü, Şekil 4 (e) ise yüzeydeki tribofilm oluşumunu göstermektedir. Şekil 4 (f) topoğrafyanın üç boyutlu görüntüsünü göstermektedir. Şekil 5 çinko fosfat kaplamalı segmana karşı test edilmiş silindirin yüzey analizlerini göstermektedir. Silindir yüzeyinde yüksek oranlarda fosfor ve çinko (% 2.58 atomik oranında fosfor ve % 1.67 atomik oranında çinko) tespit edilmiştir. Yüzeyde tespit edilen yüksek orandaki fosfor ve çinkonun segman yüzeyinden kalkan ve silindir yüzeyine transfer olan kaplamadan kaynaklandığı değerlendirilmektedir (Şekil 5 (b) ve (c)). Şekil 5 (d) silindirin Şekil 5 (ç)'de kesikli beyaz dikdörtgen ile gösterilen alanın topoğrafya analizini göstermektedir. Şekil 5 (e)'de temas alanındaki aşınma kısmın genişliğinin 52.48 µm ve derinliğinin 1025 nm olduğu görülmektedir. Şekil 5 (f) aşınmış kısmın üç boyutlu topoğrafya analizini göstermektedir.





Şekil 4 Krom üzeri grafen kaplamalı segmana karşı test edilmiş gri dökme demir silindirin yüzey analizleri



Şekil 5 Çinko fosfat kaplamalı segmana karşı test edilmiş gri dökme demir silindirin yüzey analizleri

Çinko fosfat kaplamalı segmana karşı test edilen silindirdeki aşınma hacmi 10 mm x 0.052 mm x 0.001025 mm=5.3 x10⁻⁴ mm³ olarak hesaplanmıştır.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	:Doğuş ÖZKAN
------------	--------------

Doğum Tarihi ve Yeri	:1980-Edirne
----------------------	--------------

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :dozkan22@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Makine Mühendisliği	Namık Kemal Üniversitesi	2009
Lisans	Gemi İnşa ve Gemi	Deniz Harp Okulu	2003
	Makineleri		
	Mühendisliği		
Lise	Fen	Deniz Lisesi	1999

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2003-2011	Deniz Kuvvetleri Komutanlığı	Gemi II.Çarkçısı ve
		Başçarkçısı

2011-2013	Deniz Kuvvetleri Komutanlığı	Bölük Komutanı
2013-2014	Deniz Kuvvetleri Komutanlığı	Otomotiv Bakım ve Onarım Kademesi Amir
2014-	Deniz Kuvvetleri Komutanlığı	Teknik Şube Müdürü

YAYINLARI

Makale

1. Dogus Özkan, Hakan Kaleli, Yves BERTHIER, Levent Yüksek (2015), "Surface and wear mechanisms analysis of phosphorousfree and conventional engine lubricants on cylinder liner and piston rings surfaces", Industrial Lubrication and Tribology, Vol. 67,Issue 5, pp.

2. Özkan, D. and (2014), "Surface and wear analysis of zinc phosphate coated engine oil ring and cylinder liner tested with commercial lubricant", Advances in Mechanical Engineering, Vol. 6, doi: 10.1155/2014/150968.

3. L.YUKSEK, H. KALELI, D. OZKAN WORKSEK, H. KALELI, D. OZKAN SINGLECYLINDER ENGINE COMBUSTION CHAMBER WITH PHOSPHOROUS-FREE AND CONVENTIONAL ENGINE LUBRICANT", Journal of the Balkan Tribological Association, Vol. 20, No 1, 123–130.

4. Doğuş ÖZKAN, M.Barış YAĞCI, Özgür BİRER and Hakan KALELİ (2016), "COMPARISON TRIBOLOGICAL PERFORMANCES OF SULFUR BASED AND BORON SUCCUMINIDE CONTAINING ANTIWEAR ADDITIVE WITH ZDDP BY ENGINE BENCH TESTS", Industrial Lubrication and Tribology, Vol. 68, Issue 4,

5. Doğuş ÖZKAN, Hakan KALELİ, Levent YÜKSEK (2016), "QUANTITATIVE COMPARISON OF TRIBOLOGICAL PERFORMANCE OF CHROMIUM AND ZINC PHOSPHATE COATED PISTON RINGS IN TRIBOTEST RIG", Journal of Engineering Tribology, Vol. 230, No. 7.

Bildiri

- 1. D.Özkan, H.Kaleli, L.Yüksek, M.B., Yağcı, Ö. Birer, O. Gürlü, Tribological Behavior of Uncoated and Graphene/Graphite Coated Piston Rings at Nano and Macro Scale, Mechanisms of Tribology, Bad Honnef-Germany, 29 March-01 April 2016.
- 2. Doğuş Özkan, Barış Yağcı, Özgür Birer, Hakan Kaleli, COMPARISON TRIBOLOGICAL PERFORMANCES OF SULFUR BASED AND BORON SUCCUMINIDE CONTAINING ANTIWEAR ADDITIVE WITH ZDDP BY ENGINE BENCH TESTS, 1st INTERNATIONAL CONFERENCE ON TRIBOLOGY, Istanbul/Turkey, 7-9 October 2015

- 3. Doğuş Özkan, Barış Yağcı, Özgür Birer, Hakan Kaleli and Oğuzhan Gürlü, "Effects of Zinc phosphate and Chromium Coatings on Wear and Friction", The International Conference on Understanding and Controlling Nano and Mesoscale Friction: 22nd-26th June 2015, Istanbul, Turkey.
- 4. Doğuş Özkan, Barış Yağcı, Özgür Birer, Hakan Kaleli and Oğuzhan Gürlü, "Wear and friction behavior of two type different lubrication oil additives on cylinder liner and piston ring surface", The International Conference on Understanding and Controlling Nano and Mesoscale Friction: 22nd-26th June 2015, Istanbul, Turkey.
- D.ÖZKAN, H.KALELİ and O. GÜRLÜ, "A Study on Tribological Performance of New Developed Sulphur Based Lubrication Oil (NP3) in Cylinder Bore-Ring System with Microscopic and Spectroscopic Analysis", NanoTr-10, 2014.
- D.ÖZKAN, H.KALELİ and L.YÜKSEK, "QUANTITATIVE COMPARISON OF SURFACE MEASUREMENTS ON CHROMIUM AND ZINC PHOSPHATE COATED PISTON RINGS IN TRIBOTEST RIG", International Conference on Advances in Tribology, 2014.
- 7. H.KALELİ, Y.BERTHIER, D.ÖZKAN, L.YÜKSEK, "Analysis of the Additive Layer Formation and Evaluation of Wear Mechanisms of Phosphorous-free and Conventional Engine Lubricants on the Surface of Cylinder Liner and Piston Rings", World Tribology Congress 2013.
- H.KALELİ, Y.BERTHIER, D.ÖZKAN, L.YÜKSEK, A. M.SFARGHIU, "Comparison of Adhesive Force of Additive's Layer on The Rubbed Surface Using Microscopic Methods", 40th Leeds-Lyon Symposium on Tribology & Tribochemistry, 2013.

 L.YÜKSEK, H. KALELİ, D.ÖZKAN, H. HACIKADİROĞLU, "ANALYSIS OF THE SURFACE LAYER FORMATION OF SINGLE CYLINDER ENGINE COMBUSTION CHAMBER WIT H PHOSPHOROUS-FREE AND CONVENTIONAL ENGINE LUBRICANTS", 13th International Conference on Tribology; 05/2013.

Kitap

 Türk Donanmasında Mayın Harbi Dünü, Bugünü, Deniz Basım Evi Müdürlüğü, Ocak 2009, ISBN:978-975-409-484-8.

Proje

- DOP
 2013-06-01-DOP01, Motor Yağları Katkı Maddelerinin Segman ve Silindir Yüzeylerinde Oluşturduğu Yüzey Koruma Etkinliğinin Tribotest Cihazında ve İçten Yanmalı Motor Deney Setinde Test Edilerek, Nanomikroskobik Olarak İncelenmesi, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Koordinatörlüğü.
- TÜBİTAK 114 M 833, İçten Yanmalı Motorlarda Aşınma ve Sürtünmenin Azaltılması İçin Segmanların Yeni Geliştirilmiş Grafen Kaplama Yöntemi ile İncelenmesi, TÜBİTAK-MHESR (Türkiye-Tunus) ikili işbirliği projesi.