



The tribological performance investigation of low concentrations ZDDP anti-wear additive

Doğuş Özkan

Mechanical Engineering Department, National Defense University, Naval Academy, İstanbul, 34942, Turkey

Highlights:

- The low mixture ratio of % 1, 3 and 5 ZDDP+base oil
- Similar wear performance for % 3 and 5 ZDDP+base oil mixtures
- Formation of strength antiwear metaphosphates in tribofilms

Keywords:

- Catalytic converters
- ZDDP anti-wear additive
- Lambda ratio
- Tribofilm
- Wear rate

Article Info:

Research Article
Received: 16.05.2018
Accepted: 25.02.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.419605

Acknowledgement:

Author would like the thank OPET Fuchs Company and Koç University, KUTYAM.

Correspondence:

Author: Doğuş Özkan
e-mail: dozkan@dho.edu.tr
phone: +902163952630-3260

Graphical/Tabular Abstract

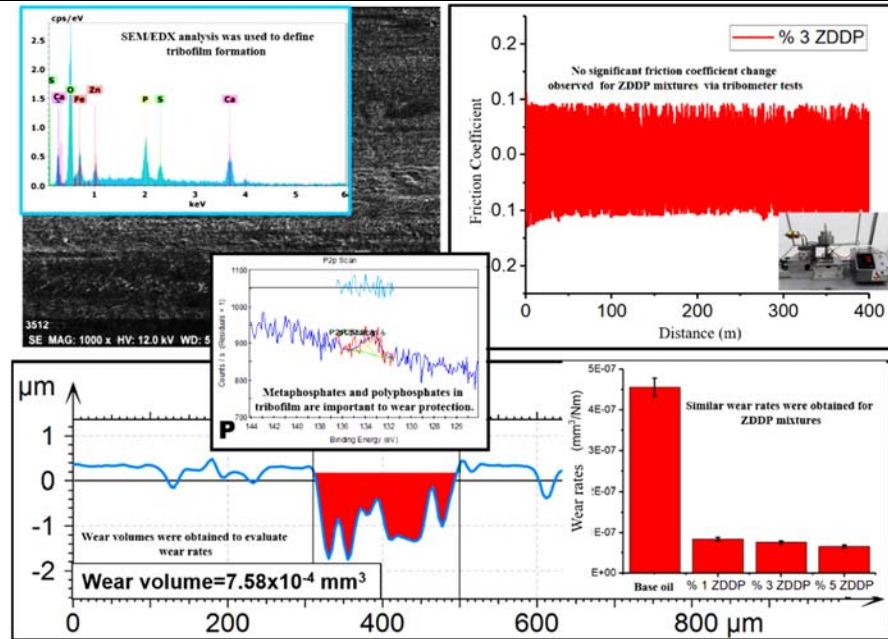


Figure A. Tribological performance of low concentration ZDDP base oil mixtures by friction, wear and tribochemical analysis

Purpose: The tribological performance of low concentration ZDDP (1, 3 and 5% in weight) base oil mixtures were investigated to reduce the harmfulness effects to the engine catalysis.

Theory and Methods:

1, 3 and 5% in weight ZDDP were added to group 3 mineral base oil and they were tested with tribometer tests under boundary lubrication condition. FT-IR analysis was used to evaluate the chemical characterization of ZDDP in a base oil. The optical microscope, SEM was employed to obtain morphological changes and SEM/EDX, XPS were used to evaluate the tribochemical analysis of ZDDP derived tribofilms.

Results:

3 and 5% in weight ZDDP showed better anti-wear performance than % 1 ZDDP. This can be explained by metaphosphate formations in the tribofilms, which could not be detected in % 1 ZDDP derived tribofilm by XPS analysis.

Conclusion:

Results showed that low concentration ZDDP provide wear reduction to surfaces and they can be used to extend the effective life of engine catalysis in low concentration by tribometer tests.



Değişik karışım oranlarına göre ZDDP katkı maddesinin aşınma önleyici veriminin araştırılması

Doğuş Özkan*

Milli Savunma Üniversitesi, Deniz Harp Okulu Dekanlığı, Makine Müh.Bölümü, Tuzla, İstanbul, 34942, Türkiye

ÖNEÇİKANLAR

- Düşük karışım oranlı % 1, 3 ve 5 ZDDP+baz yağ
- % 1, 3 ve 5 ZDDP+baz yağ karışım oranları için benzer aşınma performansları
- Tribofilm içerisinde aşınmaya karşı güçlü direnç gösteren metafosforların oluşumu

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 16.05:2018

Kabul: 25.02.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.419605

Anahtar Kelimeler:

Katalitik konvertör,
ZDDP katkı maddesi,
lambda oranı,
tribofilm,
aşınma oranı,
meta fosfat

ÖZET

ZDDP yağlama yağları içerisinde aşınmayı azaltma ve önleme konusunda, günümüzde ticari motor yağları içerisinde en çok kullanılan katkı maddesidir. Ancak kendisini aşınma önleme konusunda kanıtlamış bu katkı maddesi çevreye zararlı fosfor elementi içermekte ve bileşimindeki çinko ile araçların egzoz emisyonlarını indirgeyen katalitik konvertörlerin gözeneklerini tıkayan çinko-fosfor (ZnP) bileşiklerini oluşturarak, konvertörlerin etkinliğini azaltmakta veya zamanla işlevsiz hale getirmektedir. Çevreye duyarlılığın arttığı günümüzde araç emisyon değerleri konusunda Avrupa Birliği gibi gelişmiş ülkeler hassasiyet göstermekte ve bu konuda yasal düzenlemeler yapmaktadır. Bu kapsamda motor yağlarında uyulması gereken bağlayıcı kurallar getirilerek yağlama yağlarının içeriklerinde ki zararlı maddelerin azaltılması veya çevre dostu yağlama yağı kullanılması benimsenmiştir. Yağlama yağı üreticileri ve araştırmacılar getirilen yeni düzenlemelere uyum sağlamak amacıyla yağlama yağlarının içeriğindeki zararlı maddeleri azaltma veya tamamen kaldırma konusunda yoğun çalışmalar yapmaktadırlar. Bu çalışmada yağlama yağlarının içeriğindeki katalitik konvertörlere zarar veren ancak aşınma önleme konusunda son derece etkili olan ZDDP, ağırlıkça % 1, 3 ve 5 oranları gibi düşük konsantrasyonlarda baz yağa ilave edilerek, elde edilen karışımların tribolojik performansları tribometre testleri ve yüzey analizleri ile araştırılmıştır. Çalışma sonuçları % 3 ve 5 ZDDP+ baz yağ karışımının etkin bir aşınma önleyici tribofilmi yüzeyde oluşturduğu ve birbirine yakın aşınma oranları ile yağlama yağlarının içerisinde kullanılabileceğini göstermiştir.

The tribological performance investigation of low concentrations ZDDP anti-wear additive

HIGHLIGHTS

- The low mixture ratio of % 1, 3 and 5 ZDDP+base oil
- Similar wear performance for % 3 and 5 ZDDP+base oil mixtures
- Formation of strength antiwear metaphosphates in tribofilms

Article Info

Research Article

Received: 16.05:2018

Accepted: 25.02.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.419605

Keywords:

Catalytic converters,
ZDDP anti-wear additive,
lambda ratio,
tribofilm, wear rate,
meta-phosphate

ABSTRACT

ZDDP is the most commonly used additive for wear reduction and prevention in commercial lubricating oil nowadays. However, this additive contains environmentally harmful phosphorus element and with zinc in its typical composition, they form the ZnP compound that blocks the pores of the catalytic converters. Developed countries such as the European Union are sensitive about the emission of vehicles and make legal arrangements in this regard due to the increase of sensitivity to the environment nowadays. In this context, the reduction of harmful substances in lubricating oils or the use of eco-friendly lubricating oil is essential. Therefore, lubricating oil manufacturers and researchers are working intensively to reduce or completely remove harmful substances in the lubricating oils in order to comply with the new regulations introduced. In this study, ZDDP, which is harmful to catalytic converters, however, very effective to prevent wear in lubricating oil, was added to a base oil such as 1, 3 and 5% in weight at low concentrations and their tribological performance was investigated by tribometer tests and surface analysis. Results show that 3% and 5% ZDDP+base oil mixtures formed effective anti-wear tribofilms on the surfaces and they can be used in lubricating oils with the close wear rates.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: dozkan@dho.edu.tr / Tel: +90 216 395 2630 / 3260

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sürtünme neden olduğu mekanik kayıplar ve aşınma ise malzeme ömrüne etki etmesi açısından içten yanmalı motorlarda önemli tribolojik olaylardır. Özellikle silindir-segman tribolojik ikilisindeki aşınma içten yanmalı motorların efektif kullanım ömrünün önemli bir göstergesi olması açısından önemlidir [1]. İçten yanmalı motorlarda sürtünme ve aşınmayı en aza indirmek, biri birine karşı sürtünen krank, kam mili ve yatakları ile segman-silindir gibi parçaları aşınmadan korumak amacıyla baz yağın içerisine %5-20 aralığın da katkı maddesi ilave edilmiş, yağlama yağları kullanılmaktadır [2, 3]. İçten yanmalı motorlarda kullanılan baz yağlar, ham petrolün damıtılması ile elde edilmiş madeni ve kimyasal tepkimeler sonucunda elde edilmiş sentetik yağlar ile bunların karışımı olan yarı sentetik yağlar olmak üzere üç guruba ayrılmaktadır [4]. Günümüzde kullanılan ticari yağlama yağlarında baz yağın içerisine aşınma önleyici veya azaltıcı ve baz yağın oksidasyon direncini arttırmak amacıyla %10 oranına kadar çinkodithiofosfat (ZDDP) katkı maddesi ilave edilmektedir [5]. Yük altından termal olarak bozunmaya uğrayan ZDDP metalik yüzeylerde çinko (Zn), fosfor (P), oksijen (O) ve kükürt (S)'lü bileşiklerden oluşan koruyucu bir tribofilm oluşturmaktadır [6]. Birbirine karşı sürtünen yüzeylerde ZDDP'nin oluşturduğu tribofilm uzun zincirli demir çinko fosfat ($Fe_2Zn(P_2O_7)_2 \cdot ZnS$) ince filmler, metal sülfatlar ve çoklu fosfat filmler oluşturmaktadır [7]. Literatürde ZDDP'nin aşınma önleyici verimi ve tribofilm oluşumlarını inceleyen birçok çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, Fuller vd. ZDDP'nin termal bozunması ve tribofilm oluşumunu incelemişlerdir. Çalışma sonucunda ZDDP'nin yüzeylerde 100°C sıcaklıkta tribofilm oluşturmaya başladığını bildirmişlerdir [8]. Heuberger vd. %1 oranında ZDDP içeren baz yağı 5 N yük altında tribometre de test ederek, yüzeylerde oluşan tribofilm kalınlığının ve tribokimyasal bileşiklerin oluşumunun sıcaklığa ve yüke bağlı olarak değiştiğini bildirmişlerdir [9]. Berkani vd. basınç, kesme gerilmeleri ve sıcaklığın çoklu çinko fosfat bileşiklerin oluşumuna etkilerini Raman spektroskopisi ile incelemişlerdir [10]. Warren vd. ZDDP tarafından oluşturulan tribofilmin nano-mekanik özelliklerini incelemişlerdir [11]. ZDDP tarafından oluşturulan tribofilmlerin morfolojik ve fiziksel özellikleri literatürde atomik kuvvet mikroskobu analizleri ile ortaya çıkarılmıştır [12-15]. ZDDP'nin aşınma önleyici verimi literatürde genel olarak tribometre testlerinin yanı sıra motor testleri ile de incelenmiştir. Bu kapsamdaki çalışmalar ZDDP'nin birbirine karşı sürtünen yüzeyler arasında ZDDP'nin mekanik koruyucu bir bariyer oluşturarak aşınmayı azalttığını bildirmiştir [16, 17]. Bazı araştırmalarda ise ZDDP'nin oluşturduğu tribofilmlerin sürtünme azaltıcı etkisine kayma hızı ve yüzey pürüzlülüğünün etkisi incelenmiştir [18-21]. ZDDP ile ilgili diğer çalışmalarda ise Morina vd. sıcaklığın değişik karışım oranlarındaki MoDTC ile ZDDP içeren yağın aşınma önleyici performansına ve oluşturduğu tribofilme etkilerini incelemişlerdir [22, 23]. Son yıllarda gerek Amerikan Petrol Enstitüsü (API)'nin

2010 ve 2016 yıllarında yaptığı, gerekse Avrupa Otomobil Üreticileri Birliği (ACEA)'nin 2012, 2016 yıllarında yaptığı yasal düzenlemeler ve normlar (Euro-6) ile yağlama yağının içerisindeki kükürt ve fosfor elementlerinin düşürülmesi dikte edilmiştir [24, 25]. ZDDP'nin içerisindeki çinko ve fosfor elementleri araçlardaki yanma sonu ürünlerinin oluşturduğu emisyonları indirgeyen katalitik konvertörün gözeneklerini ZnP bileşiği (beyaz renkli kışır) oluşturmak sureti ile tıkamakta ve konvertörü zamanla işlevsiz hale getirmektedir [26-28]. Bu durum egzoz emisyonlarının konvertör tarafından indirgenmesi önleyerek çevreye zararlı gazların bırakılmasına neden olmaktadır [29]. Bu kapsamda, yağlama yağı üreticileri ve araştırmacılar ZDDP'siz aşınma önleyici veya düşük ZDDP oranlı yağlama yağı geliştirme çalışmaları yapmaktadırlar. Doğuş vd. ZDDP içermeyen yağlama yağı geliştirilmesi kapsamındaki çalışmalara istinaden, ZDDP içeren ve ZDDP yerine aşınma önleyici olarak bor suksiminid içeren yağlama yağlarını tek silindirli motorda test ederek bu katkı maddelerinin segman ve silindir yüzeylerinde oluşturduğu tribofilm ile aşınma önleme verimlerini araştırmışlardır [30, 31]. Ancak bu konuda hâlihazırda çalışmalar tatmin edici bir sonuç veya ürün ortaya çıkaramamıştır. Bu nedenle kendisini kanıtlamış teknolojisi ile ZDDP günümüzde yağlama yağları için en çok kullanılan aşınma önleyici katkı maddesi olma özelliğini korumaktadır. ZDDP ile ilgili literatürde birçok araştırma yapılmıştır ancak yağlama yağının içeriğindeki ZDDP oranının aşınma önleme etkinliğine etkisi konusundaki çalışmalar literatürde çok kısıtlıdır. Bu çalışmalarda Akbari vd. %1, 5 ve 20 ağırlık oranlarında baz yağın içerisine ZDDP ilave ederek tribolojik herhangi bir etki altında olmadan (yük, kayma hızı vb.) termal bozunma ile çelik ve elmasimsi karbon yüzeylerde oluşturduğu tribofilmleri incelemişlerdir [32]. Bu çalışmada mineral baz yağa ağırlıkça %1, 3 ve 5 gibi düşük oranlarda ZDDP katkı maddesi karıştırılarak elde edilen yağlama yağı numuneleri, tribometre de AISI 52100 çelik numune-seramik bilye çifti ile sürtünme ve aşınma testlerine tabi tutulmuştur. Testler sonrasında yağlama yağı numunelerinin sürtünme, aşınma önleme ve tribofilm karakteristikleri mikroskobik, spektroskopik analizler ile ortaya çıkarılarak literatürde çok kısıtlı olan düşük ZDDP karışım oranlarının aşınma önleme etkinliği ve tribofilm oluşumuna etkileri ortaya çıkarılmıştır.

2. MATERYAL VE METODLAR (MATERIALS AND METHODS)

2.1. Yağlama yağı numunelerinin hazırlanması (Preparation of lubricating oil samples)

Baz yağ olarak SN-150 Grup-3 madeni yağ kullanılmıştır. Madeni baz yağın özellikleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

Tablo 2'de özellikleri belirtilen Lubrizol marka ticari ZDDP laboratuvar ortamında 200 cc'lik baz yağ numunelerinin içerisine hassas terazide ağırlıkça %1, 3 ve 5 oranlarında (Hassas terazi Axis marka olup virgülden sonra dört basamak hasasiyetle ölçüm yapılmaktadır.) tartılmak sureti ile

ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile 23 °C oda sıcaklığında 1 saat süresince 200 devir/dakika'da karıştırılmıştır.

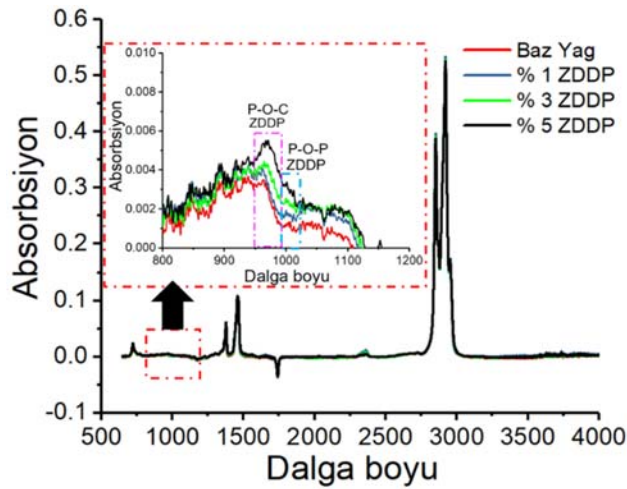
Tablo 1. Baz yağın özellikleri (Specification of base oil)

Özellik	Birim	Tipik değer
Viskozite @100/40°C	mm ² /s	5,9/32
Viskozite indeksi	-	128
Akma noktası	°C	-15
Parlama noktası	°C	240
Buharlaşma değeri	% -w	5,7
Yoğunluk 15°C'de	kg/m ³	841

Tablo 2. ZDDP'nin kimyasal karakteristikleri (Chemical composition of ZDDP)

Özellik	Birim	Tipik değer
Baz sayısı	mgKOH/gram	83
Kalsiyum	% ağırlık	2,67
Azot	% ağırlık	0,77
Fosfor	% ağırlık	0,74
Kurum	% ağırlık	10,3
Kükürt	% ağırlık	2,1
Çinko	% ağırlık	0,81

Yağ numunesi hazırlama işleminden sonra numunelere FT-IR analizi uygulanarak tribometre testleri öncesi baz yağın içerisindeki ZDDP'nin varlığı kontrol edilmiştir. Şekil 1 FT-IR analiz sonuçlarını göstermektedir. Yapılan analizde 950-1000 cm⁻¹ dalga boyları arasında ZDDP'nin (P-O-C bağları) varlığı tespit edilmiştir [33]. 950-1000 cm⁻¹ dalga boyu aralığı incelendiğinde baz yağın kırmızı renkli eğrisinden itibaren ZDDP'nin konsantrasyonu ile birlikte eğrilerin absorpsiyon değerlerinde artma gözlemlenmektedir. FT-IR analiz sonucu yağ numunelerinin doğru bir şekilde hazırlandığını göstermektedir.



Şekil 1. Baz yağ ile %1, 3 ve 5 ZDDP+ baz yağ numunelerinin FT-IR analiz sonuçları (FT-IR analysis results of base oil, %1, 3 and 5 ZDDP+base oil)

2.2. Test numunesi hazırlanması ve test şartları (Preparation of test samples and test conditions)

Tribometre testlerinde Şekil 2a ve b'de gösterilen 6 mm çapında seramik (Al₂O₃) bilye AISI 52100 çelik numunelere karşı test edilmiştir. Seramik bilyenin atomik kuvvet mikroskopu (AKM) ile yapılan yüzey pürüzlülük ölçümlerinde kuadratik yüzey pürüzlülük değeri 159 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 2b) seramik bilyenin AKM topoğrafya analiz sonucunu göstermektedir). AISI 52100 çelik numuneler 20x20x5 mm boyutlarında mekanik kesim yöntemi ile kesilerek, yüzeyleri Struers Plonabal-3 cihazın da parlatılmıştır. Şekil 2c) çelik numunenin optik mikroskop analizlerini göstermektedir. AKM ile yapılan ölçümlerde kuadratik yüzey pürüzlülük değerinin 340 nm olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2c)'de çelik yüzeyin AKM topoğrafya analizi görülmektedir). Seramik bilye ve AISI 52100 çeliğinin sertlikleri sırasıyla mikro sertlik ölçüm cihazı ile 1300 HV ve 145 HV olarak ölçülmüştür.

Seramik bilye ve AISI 52100 çelik numuneler testler öncesi ve sonrasında n-heptan ile 10 dakika süre ile ultrasonik olarak yıkanarak saç kurutma makinesi ile kurutulmuştur. Tribometre testleri UTS marka bilye üzeri plaka lineer sürtünme hareketi modülünde yapılmıştır. Tribometre testlerinde dikey yük 25 N, kayma hızı 0,1 m/s ve strok 5 mm, toplam kayma mesafesi 400 metre olarak seçilmiştir. Testler sırasında 0,5 cc (yaklaşık olarak 1 damla) yağ numunelerinden çelik yüzey üzerine damlatılmış, sıcaklığın 100°C'ye ulaşması ile testlere başlanmıştır. Testler sırasında sıcaklık PID kontrollü ısıtma modülü ile sabit tutulmuş (Şekil 3a) ve sıcaklık sürekli olarak termal kamera ile kontrol edilmiştir (Şekil 3b). Testler sırasında ortam sıcaklığı 23°C ve bağıl nem %43 olarak ölçülmüştür.

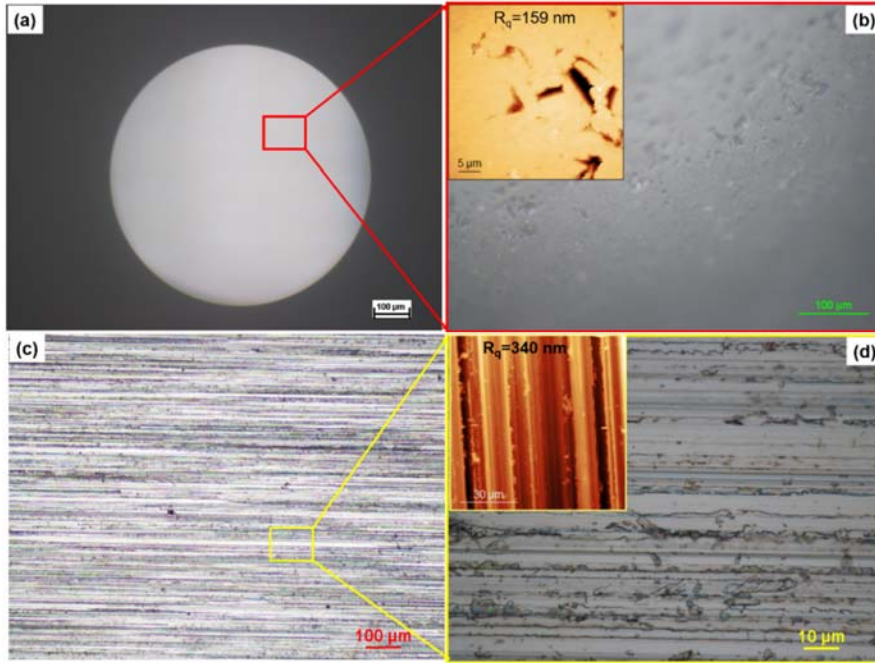
Testlerde maksimum Hertz temas basıncı denklem 1 [34] ile lambda oranı (λ), minimum yağ film kalınlığı Dowson and Hamrock'un noktasal temas denklemleri (denklem 2 ve 3) ile hesaplanmıştır [35]. Denklemlerde; L:dikey yükü, E':efektif elastik modülü, R: bilyenin çapını, R_{qb}=bilyenin kuadratik pürüzlülük değeri, R_{qs}:çelik numunenin kuadratik pürüzlülük değeri, U: kayma hızını, α : viskozite katsayısını, η_0 :100°C'deki kinematik viskozite değerini ifade etmektedir.

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

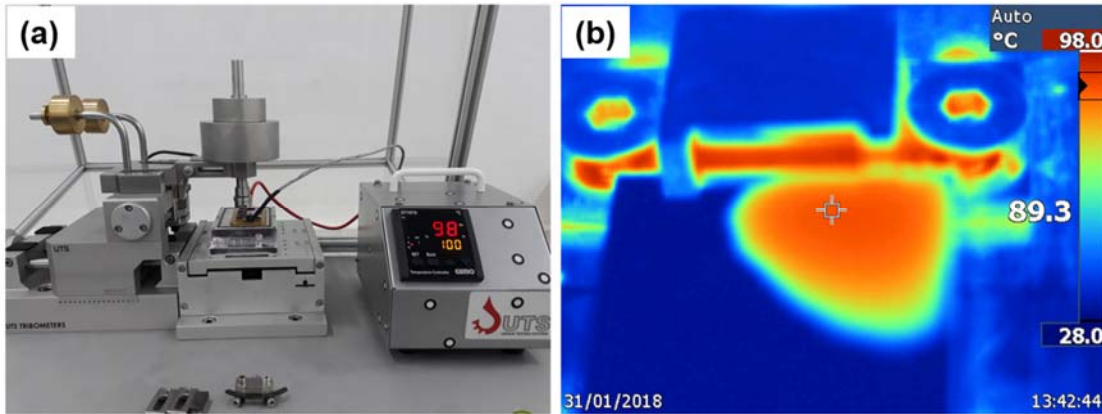
$$\lambda_{min} = \frac{h_{min}}{(R_{qb}^2 + R_{qs}^2)^{1/2}} \quad (2)$$

$$h_{min} = 2,65x \frac{\alpha^{0,54} (\eta_0 U)^{0,7} R^{0,43}}{E'^{0,03} L^{0,13}} \quad (3)$$

Yukarıda belirtilen denklemlere göre maksimum Hertz temas basıncı 2,19 GPa ve ortalama temas basıncı 1,46 GPa olarak hesaplanmıştır. Minimum yağ film kalınlığı 70,4 nm ve lambda oranı 0,21 olarak hesaplanmış olup minimum yağ film kalınlığı değeri sınır yağlama rejimi için Morina vd.'nin belirttiği 50-100 nm değerleri aralığında kalmaktadır [36].



Şekil 2. Seramik bilye ve AISI 52100 çelik numunelerin optik mikroskop ve AKM analizleri a) optik mikroskop analizi b) AKM topoğrafya analizi c) AISI 52100 çelik numunenin optik mikroskop analizi d) AKM topoğrafya analizi
(Optical microscopy and AFM analysis of ceramic ball and AISI 52100 steel samples (a) optical microscopy analysis (b) AFM topography image (c) optical microscopy analysis of AISI 52100 steel sample (d) AFM topography analysis)



Şekil 3. a) Tribometre ve ısıtma modülü b) teste başlamadan önce numune yüzeyinden alınan termal kamera görüntüsü
(a) tribometer and heating module (b) thermal camera view of sample surface before test)

Hesaplanan $\lambda=0,21$ değeri $\lambda<1$ olduğundan dolayı testlerin birbirine karşı sürtünen yüzeylerde en fazla aşınmaların görüldüğü sınır yağlama rejiminde yapıldığını göstermektedir [37].

2.3. Mikroskopik ve spektroskopik analizler (Microscopic and spectroscopic analysis)

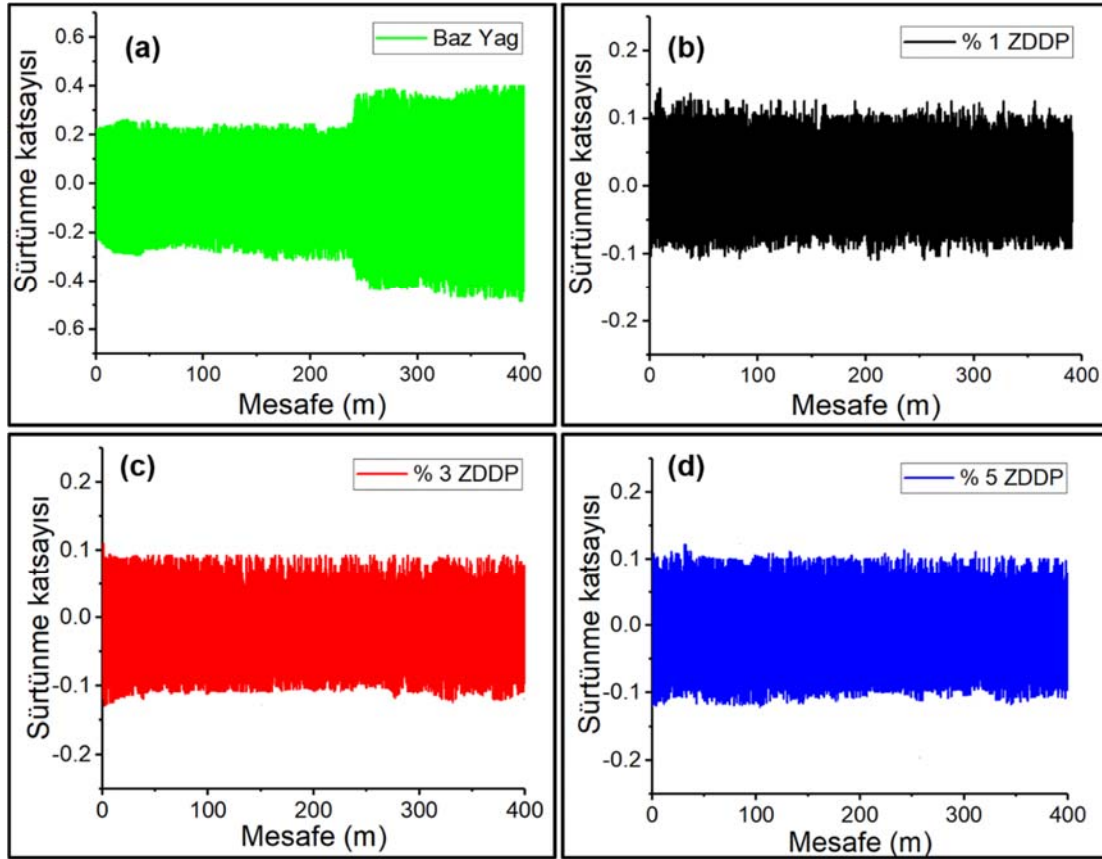
Testler sonrası yüzeyler Nikon LV-150 optik mikroskop, optik profilometre ve taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile analiz edilerek yüzey morfolojisinde meydana gelen değişimler ortaya çıkarılmıştır. Yüzeylerde oluşan tribofilmler SEM/enerji dağılımlı X ışını spektroskopisi (EDX) ve X ışını foton spektrometresi (XPS-Thermoscientific K-Alpha) ile analiz edilmiştir. Aşınma

izlerinin hacimleri optik profilometre (Nanofocus) ile ölçülmüştür.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

3.1. Sürtünme katsayısı sonuçları (Friction coefficient results)

Şekil 4 baz madeni yağ ve %1, 3, 5 ZDDP+baz yağ karışımlarının tribometre testleri sürtünme katsayısı sonuçlarını göstermektedir. Şekil 3'ten görüleceği üzere baz yağın sürtünme katsayısı ortalama olarak 0,11'den başlamış ancak daha sonra termal bozunma ve aşınma önleyici katkı maddelerinin olmaması nedeni ile kısa süre sonra seramik



Şekil 4. Tribometre testleri sürtünme katsayıları sonuçları a) Baz yağ b) %1 ZDDP+baz yağ c) %3 ZDDP+Baz yağ d) %5 ZDDP+Baz yağ (Friction coefficient results of tribometer tests (a) base oil (b) %1 ZDDP+base oil (c) %3 ZDDP+base oil)

bilye ile çelik yüzey arasındaki tribofilm zamana bağlı olarak aşırı derecede incelenerek seramik bilye-çelik yüzeyin teması artmış [38] ve bunun sonucunda sürtünme katsayısının değeri önce 0,2'ye daha sonra mesafeye göre 250 metreden sonra 0,4'e kadar çıkmıştır. Bu sonuç Bouchet ve Graham ile arkadaşlarının tribometre de madeni baz yağı test ettikleri sınır yağlama rejiminde elde edilen 0,2 sürtünme katsayısı sonuçlarına benzerdir [39, 40]. ZDDP ilaveli yağda ise ortalama sürtünme katsayısı %1, 3 ve 5 ZDDP+baz yağ karışımları için sırasıyla 0,12, 0,09, 0,10 olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar bize ZDDP'nin aşınma önlemenin yanı sıra baz yağa sürtünme katsayısını düşürücü katkı sağladığını göstermektedir. ZDDP oranlarına göre sürtünme katsayısı değişimine bakıldığında %3 ve 5 ZDDP+baz yağ karışımlarında ortalama sürtünme katsayılarının birbirlerine çok yakın oldukları görülmektedir. Ancak %1 ZDDP+baz yağ karışımının sürtünme katsayısının diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, baz yağın içerisindeki ZDDP oranının artması ile sürtünme katsayısının ZDDP'nin yük ve sıcaklık altında bozunması ile oluşan kükürlü bileşiklerin, (ZnS ve FeS₂ vb.) sinerjistik etkisinden dolayı düştüğü literatürdeki çalışmalarda bildirilmiştir [41, 42]. Ancak sürtünme katsayısı literatürde yapılan çalışma sonuçlarına benzer şekilde ZDDP'de 0,09 a kadar düşmektedir ve daha düşük sürtünme katsayısını elde etmek amacıyla ticari yağlama yağlarına sürtünme iyileştirici organik molibden ilavesi yapılmaktadır [43]. Test

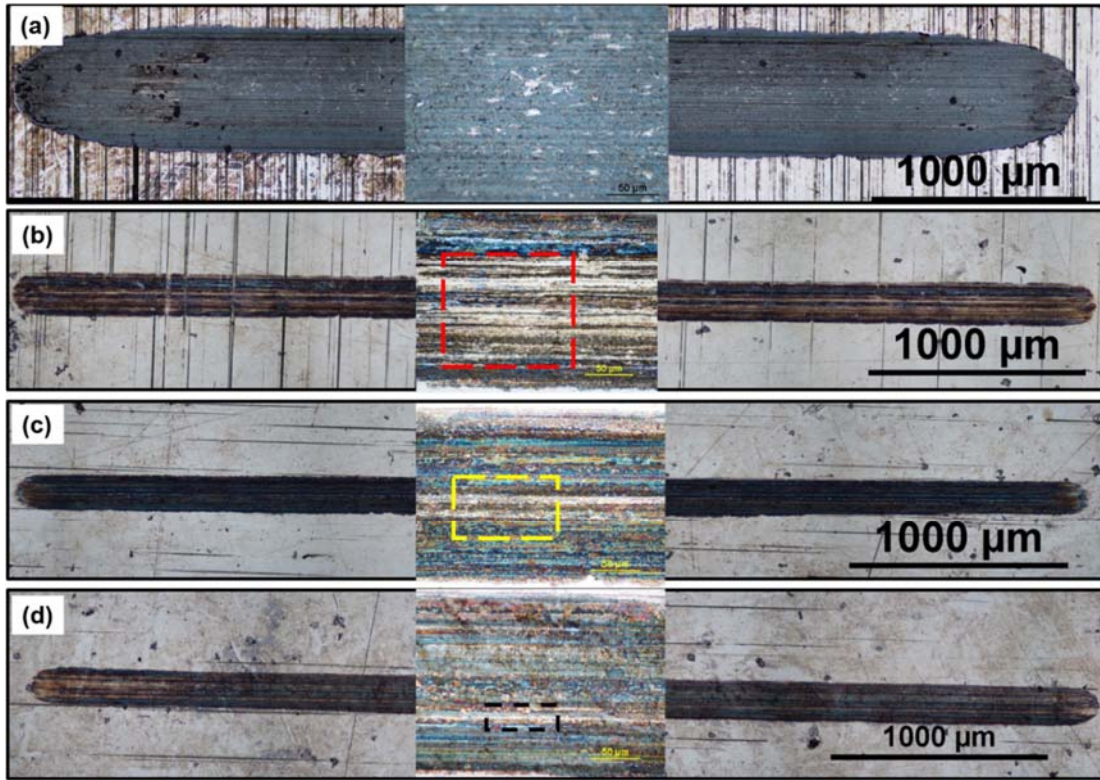
sonuçlarına göre %3 ile %5 karışım oranlarında sürtünme katsayısı değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmektedir.

3.2. Aşınma analiz sonuçları (Wear analysis results)

Sürtünme testleri sonucunda oluşan aşınma izleri optik profilometre ile analiz edilerek aşınma hacimleri çıkarılmıştır. Aşınma hacimlerine istinaden baz yağ ve ZDDP+baz yağ karışım oranlarının aşınma katsayıları denklem 4'te belirtilen Archard'ın aşınma katsayısı formülü ile hesaplanmıştır. Denklemde V aşınma hacmini, L uygulanan dikey yükü, D test sırasında alınan toplam mesafeyi göstermektedir. Şekil 5 optik mikroskop ve Şekil 6 optik profilometre analiz sonuçları ve aşınma hacimleri sonuçlarını göstermektedir.

$$K_{AO} = \frac{V}{L \cdot D} \quad (4)$$

Şekil 5 ve 6'dan görülebileceği üzere baz yağın içerisinde aşınma önleyici katkı maddesi olmamasından dolayı aşınma hacmi $45,6 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ en yüksek değer olarak ölçülmüştür. Özellikle 250 metreden sonra sürtünme katsayısının artması çelik yüzey ile seramik bilye arasındaki tribofilmin koşturğunu buna bağlı olarak iki yüzey arasında temasın yoğun bir şekilde gerçekleşmesi ile plastik deformasyona neden olarak, aşınmanın artmasına sebep olmuştur. Bu sonuç



Şekil 5. Optik mikroskop analizi ve optik profilometre ile aşınma hacimlerinin belirlenmesi a) Baz yağ b) %1 ZDDP+baz yağ c) %3 ZDDP+baz yağ d) %5 ZDDP+baz yağ (optical microscopy analysis and determination of the wear volumes by optical profilometer (a) base oil (b) %1 ZDDP+ base oil (c) %3 ZDDP+base oil (d) %5 ZDDP+base oil)

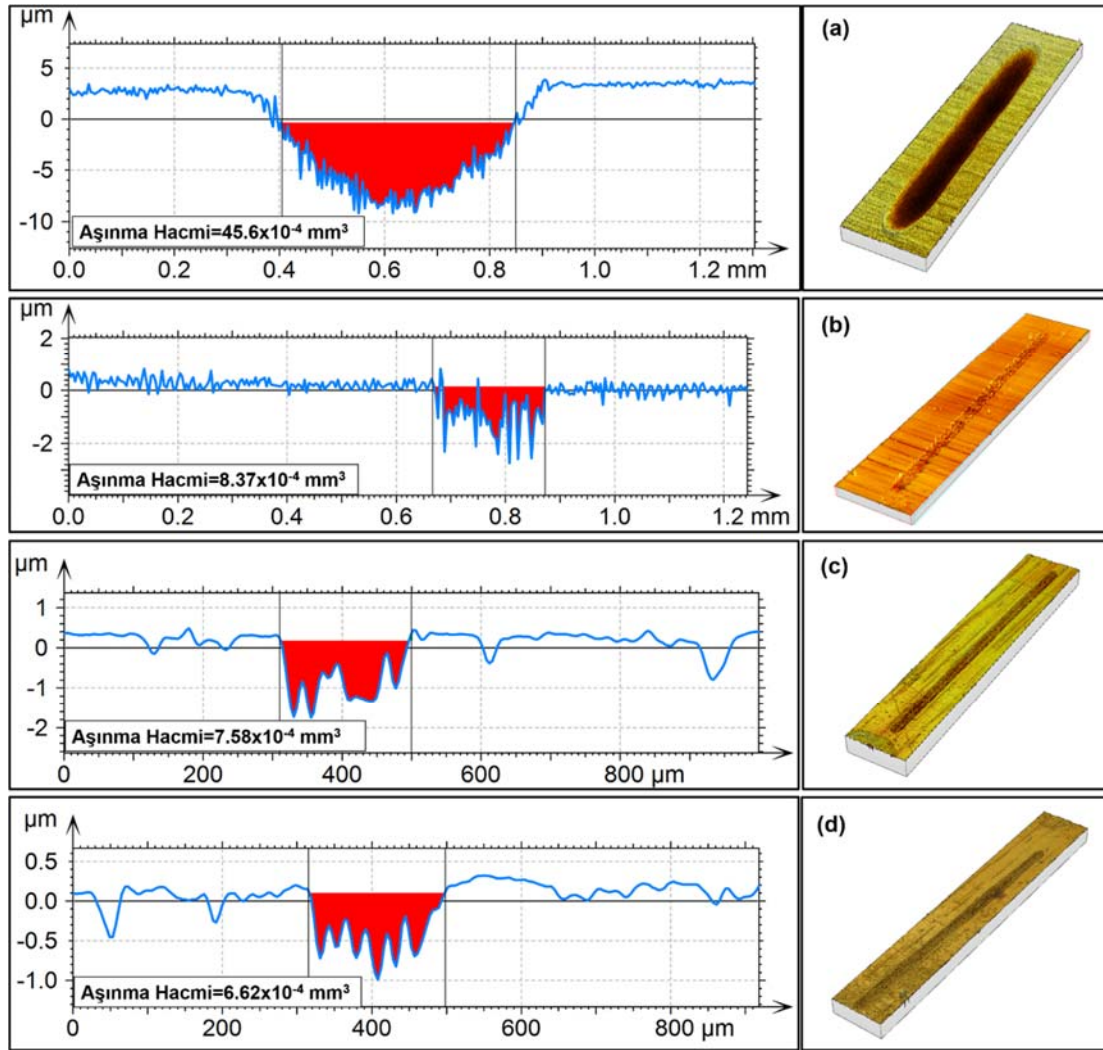
yağlama yağlarının içerisindeki aşınma önleyici katkı maddesinin birbirine karşı sürtünen metalik yüzeylerin korunmasında ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

Şekil-5'teki kesikli çizgili dikdörtgenler tribofilmin oluşmamış alanları göstermektedir. Şekil-5 (b)'deki kırmızı kesikli dikdörtgen ile işaretlenmiş alanın, Şekil-5 (c) ve (d)'deki alanlardan daha geniş olduğu görülmektedir. Şekil-5 (d)'deki siyah kesikli dikdörtgen diğer alanlardan daha küçük olup bu şekilde tribofilmin (renkli alanlar) daha yoğun olarak oluştuğunu göstermektedir. Bu alanların aşınma hacimleri ile azalması tribofilmin oluşumu ile aşınma hacminin bağlantılı olduğunu göstermektedir. Yağlama yağının içerisindeki ZDDP oranı arttıkça aşınma hacminin düştüğü görülmektedir. %1 ZDDP+ baz yağ karışımının aşınma hacmi $8,37 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ (Şekil 6b), %3 ZDDP+ baz yağ karışımının aşınma hacmi $7,58 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ (Şekil 6c) ve %5 ZDDP+ baz yağ karışımının aşınma hacmi $6,62 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ (Şekil 6d) olarak ölçülmüştür. Denklem 4'e göre hesaplanmış aşınma oranları Şekil 7'de gösterilmiştir. Bu sonuçlara göre aşınma oranı bakımından %1 ile %5'lik karışımlar arasında %21'lik bir fark olduğu görülmektedir. %3 ZDDP+baz yağ karışımının aşınma oranı ile %5 ZDDP+baz yağ karışımı aşınma oranı arasında %12'lik bir fark bulunmaktadır. Sürtünme katsayıları sonuçlarında görülen yakın değerler aşınma sonuçlarında da %3 ile %5 karışım oranlarında görülmektedir. ZDDP oranının artması ile aşınma oranının düşme eğilimi göstermesi McQueen vd.'nin belirttikleri yağlama yağının içerisindeki fosfor

oranının arttırıldığı durumda aşınma miktarının düştüğü sonucu ile benzerdir [44]. ZDDP'nin ticari yağlama yağlarında genellikle %10 civarında ilave edilerek kullanıldığı göz önüne alındığında aşınma oranları sonuçları, ZDDP'nin %3 veya %5'lik karışım oranlarında da kullanılarak, sınır yağlama rejiminde aşınmaya karşı direnç sağlanabileceğini göstermiştir. Bu sonuçlar ile yağlama yağının içerisindeki ZDDP miktarı azaltılarak katalitik konvertör zehirlenmesinin daha yavaş gerçekleşmesi sağlanarak katalitik konvertör ömrünün uzatılabilmesi mümkündür [28].

3.3. Tribofilmin analiz sonuçları (Tribofilmin analiz sonuçları)

ZDDP'nin yük ve sıcaklıkla çözünmesi sonucunda oluşan tribofilmin analizi SEM/EDX ve XPS ile yapılmıştır. SEM/EDX analiz sonuçları Şekil 8'de gösterilmiştir. Şekil 8a baz yağ ile test edilmiş numunenin aşınma izi ve dışındaki SEM/EDX analizini göstermektedir. Aşınma izinin dışında kırmızı dikdörtgen ile gösterilen alanın EDX analizinde çelik yüzeyden kaynaklanan karbon (%7,98 atomik oranında), oksijen ve demir pikleri görülmektedir. Aşınma izinin içerisinde yapılan analizde ise (yeşil dikdörtgen ile gösterilen alan) baz yağın hidrokarbon kimyasal yapısının yük ve ısı altında bozunması ile yüzeyde karbon oranı (%14,13 atomik oranda) artmıştır. %1 ZDDP+baz yağ ile test edilmiş numunenin analiz sonuçlarına bakıldığında (Şekil 8b) ZDDP'nin bozunması ile tribofilmin oluştuğu P, Zn ve S elementlerinin yüzeyde varlığı ile tespit edilmiştir.

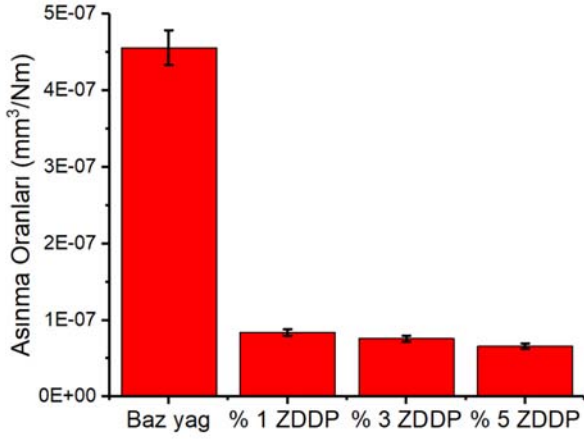


Şekil 6. Aşınma profilleri ve aşınma hacimleri a) Baz yağ aşınma profili ve aşınma hacmi b) %1 ZDDP+baz yağ aşınma profili ve hacmi c) %3 ZDDP+baz yağ aşınma profili ve hacmi d) %5 ZDDP+baz yağ aşınma profili ve aşınma hacmi (Wear profiles and wear volumes (a) wear profile and wear volume of base oil (b) %1 ZDDP+base oil wear profile and wear volume (c) %3 ZDDP+base oil wear profile and wear volume (d) %5 ZDDP+base oil wear profile and wear volume)

Elementlerin tribofilim içerisindeki oranları sırasıyla %0,71, 0,47 ve 0,50 (atomik oranda) olarak tespit edilmiştir. Bu oranların Şekil 8c ile d %3 ve 5 ZDDP+baz yağ karışımı tribofilim analizleri ile karşılaştırıldığında daha düşük olduğu, %3 ve 5 ZDDP+baz yağ karışımlarına göre daha zayıf bir tribofilimin yüzeyde olduğu görülmektedir. Ayrıca %1 ZDDP+baz yağ tribofilim karşılaştırma sonucu aşınma oranlarını desteklemekte olup yüzeyde zayıf tribofilim oluşumunun yüksek aşınma oranına neden olduğunu göstermektedir. Şekil 8c ile d %3 ve %5 ZDDP+baz yağ karışım oranlarının tribofilim analiz sonuçlarını göstermekte olup buradaki tribofilim içerisindeki P, Zn ve S elementlerinin yüksekliği yüzeylerde daha yoğun bir tribofilim oluşumunu göstermektedir. Bu nedenle %3 ve %5 ZDDP+baz yağ karışım oranlarının aşınma oranları %1 ZDDP+baz yağ karışım oranlarının aşınma oranına göre daha düşüktür. Bu sonuçlar ZDDP'yi oluşturan Zn, P ve S elementlerinin metal yüzey ile reaksiyona girerek yüzeyde

aşınma önleyici tribofilim oluşturduğu ve bu elementlerin tribofilim içerisindeki yoğunluğunun artması ile metal-seramik yüzeyler arasındaki temasın azalarak aşınma direncinin arttığını göstermektedir. Bu sonuçlar Kapsa vd.'nin yaptıkları çalışmada bildirdikleri yağlama yağının içerisindeki ZDDP konsantrasyonunun azaltılması ile yüzeylerdeki sürtünme sırasında oluşan kesme gerilmelerinin arttığı ve ağırlıkça %0,01'den az ZDDP konsantrasyonları için yüzeylerde tribofilim oluşmadığı bilgisi ile benzerlik göstermektedir [45]. Şekil 8b, c ve d'deki EDX analiz sonuçları yüzeydeki tribofilim oluşumu açısından Şekil 5 b, c ve d'deki optik mikroskop ile yapılan analiz sonuçları ile uyum göstermektedir. EDX spektrumlarında görülen Ca elementi ZDDP içerisinde deterjan olarak çalışma sırasında yağın içerisine karışan kontaminantları etkisiz hale getirmeye kullanılmaktadır [46]. XPS analizlerinde aşınma izlerinin içerisinde sörvey yapılarak tribofilim içerisindeki kimyasal bağlar ortaya çıkarılmıştır. XPS analizlerinde tribofilim içerisinde Fe, S, P,

Zn, Ca ve O elementlerine bakılmış olup elementlerin pikleri ve piklerin düzeltilmiş biçimleri Şekil 9’da gösterilmiştir. Şekil 9, 10 ve 11’de gösterilen XPS spektrumlarındaki pikler Gaussian-Lorentzian yöntemi ile düzeltilmiş, düzeltme sonucunda tespit edilen piklerin bağ enerjileri ve kimyasal bağ oluşumları Tablo 3’te gösterilmiştir.



Şekil 7. Baz yağ ve ZDDP+baz yağ karışımlarının aşınma oranları
(Wear rates of base oil and ZDDP+base oil mixtures)

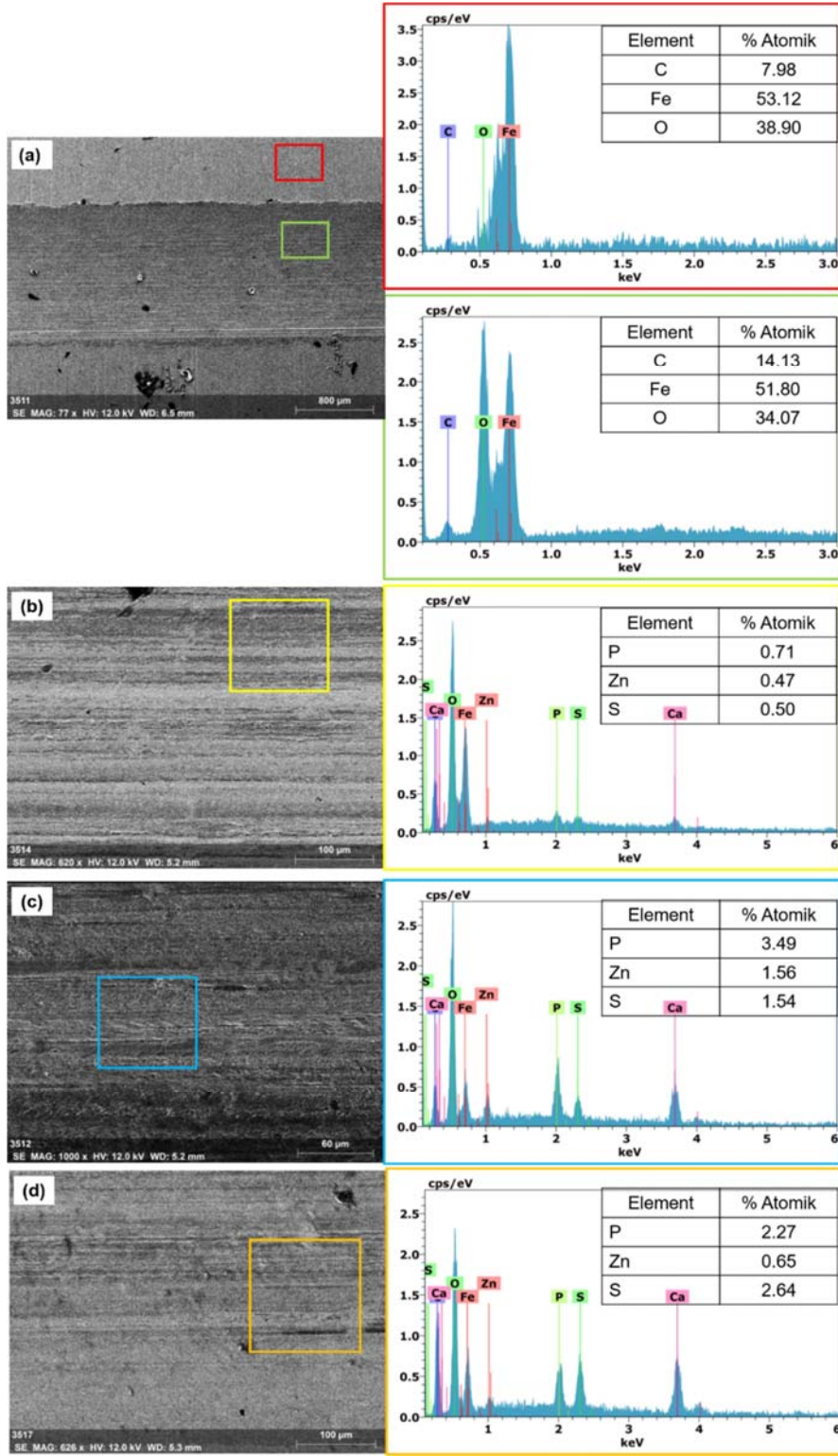
%1, 3 ve 5 ZDDP+baz yağ numunelerine ait tribofilmlerde tespit edilen S2p pikleri tribofilm içerisinde sülfat oksidasyonunu göstermektedir ve çelik yüzey ile bağ yapan sülfatlar sürtünmeyi azaltma ve yük taşıma kabiliyetleri ile sürtünme katsayısının ve aşınma oranının baz yağa göre düşmesini sağlamışlardır [41, 47]. Fe2p3 pikleri ise %1, 3 ve 5 ZDDP+baz yağ çelik numunelerine ait yüzey oksidasyonu olan demir oksitleri göstermektedir [48-50]. O1s pikinin Şekil 9, 10 ve 11 ile Tablo 3’ten görülebileceği üzere pik düzeltilmesi sonucunda üç bağ enerjisi verdiği tespit edilmiştir. 529,94 ile 529,78 eV bağ enerjilerindeki O1s pikleri tribofilm içerisinde çinko oksitleri (ZnO) göstermektedir [51]. 531,9 ve 531,7 bağ enerjilerindeki O1s pikleri tribofilm içerisinde %58,35, 57,22 ile 72,5 atomik oranlarında yüksek miktarda karbon hidroksit (C-OH) bulunduğunu göstermektedir [52].

Tribofilm içerisindeki yüksek miktardaki karbon ve hidroksit, hidro-karbon yapıyla baz yağın yük ve ısı altında bozunarak oksidasyona uğramasıyla meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır [53, 54]. %1 ZDDP+baz yağın tribofilm için 533,3 bağ enerjisindeki O1s piki P-O bağını gösterirken, %3 ve 5 ZDDP+baz yağ tribofilmleri için 533,5 ile 533,6 bağ enerjileri tribofilm içerisindeki aşınma önleyici özelliğe sahip metafosfatın (P₂O₆) varlığını belirten P-O-P bağlarını göstermektedir [3, 55]. Metafosfat oluşumunun %3 ve 5 ZDDP+baz yağ tribofilmlerinde görülmesi konsantrasyon artışı ile tribofilm içerisinde aşınma önleyici metafosfat bileşiklerinin oluşarak aşınma oranının %3 ve 5 ZDDP+baz yağ karışımlarında %1 ZDDP+baz yağ karışımına göre daha düşük olmasına neden olmaktadır. %1 ZDDP+baz yağın tribofilmi içerisinde 133,1 bağ enerjisinde tespit edilen P2p piki C-PO bağını göstermektedir [56]. Ancak yapılan XPS sorveyinde, %3 ve 5 ZDDP+baz yağın tribofilmlerinde P2p piki Şekil 10, 11 ve Tablo 3’ten de görülebileceği üzere ayırt edici bir şiddette pik vermediğinden P2p piki ile ilgili herhangi bir bileşik tespit edilememiştir. Tribofilmler içerisinde 1022,2 ve 1021,9 bağ enerjilerinde tespit edilen Zn2p pikleri aşınma önleyici ZnS bağlarını göstermektedir [57]. %5 ZDDP konsantrasyonunun aşınma oranının Şekil 7’de gösterildiği üzere %3 ZDDP konsantrasyon oranına göre daha düşük olmasının nedeni tribofilmlerin içerisinde benzer oranlarda ZnS ve metafosfat olmasına rağmen yüksek oranda ZnO aşınma önleyici (%19,4 atomik oranında) içermesidir [58]. Tribofilmin kimyasal yapısında mevcut yüksek orandaki oksijen, film içerisinde Zn, P ve S elementleri arasında bağlayıcılık görevi gibi önemli bir işleve sahiptir [59]. Oksijenin bu bağlayıcılık görevini %3 ten sonraki konsantrasyon oranlarında yapmaya başladığı ve bu sayede aşınmaya karşı daha güçlü tribofilmlerin oluşmasını sağladığı görülmektedir. Deterjan olarak ZDDP içerisinde yer alan Ca2p piklerine bakıldığında %1 ve 5 ZDDP+baz yağ tribofilmleri içerisinde Ca-PO bağlarının varlığı görülmektedir [60, 61]. 347,3 bağ enerjisindeki Ca2p piki %3 ZDDP+baz yağ tribofilmi içerisinde kalsiyum karbonat (CaCO₃) varlığını göstermektedir [62]. Deterjan olarak ZDDP içerisine eklenen Ca, asli görevinin yanında yüksek konsantrasyonlarda (≥ %2) ZDDP ile reaksiyona girerek Pawlak ve Dai ile arkadaşlarının bildirdiği yüzeyde aşınmayı azaltıcı Ca-PO ve CaCO₃ bileşiklerinin oluşmasını sağlamaktadır [3, 63].

Tablo 3. %1, 3 ve 5 ZDDP+Baz yağ tribofilmlerinin XPS analiz sonuçları
(XPS analysis results of %1, 3 and 5 ZDDP+base oil tribofilms)

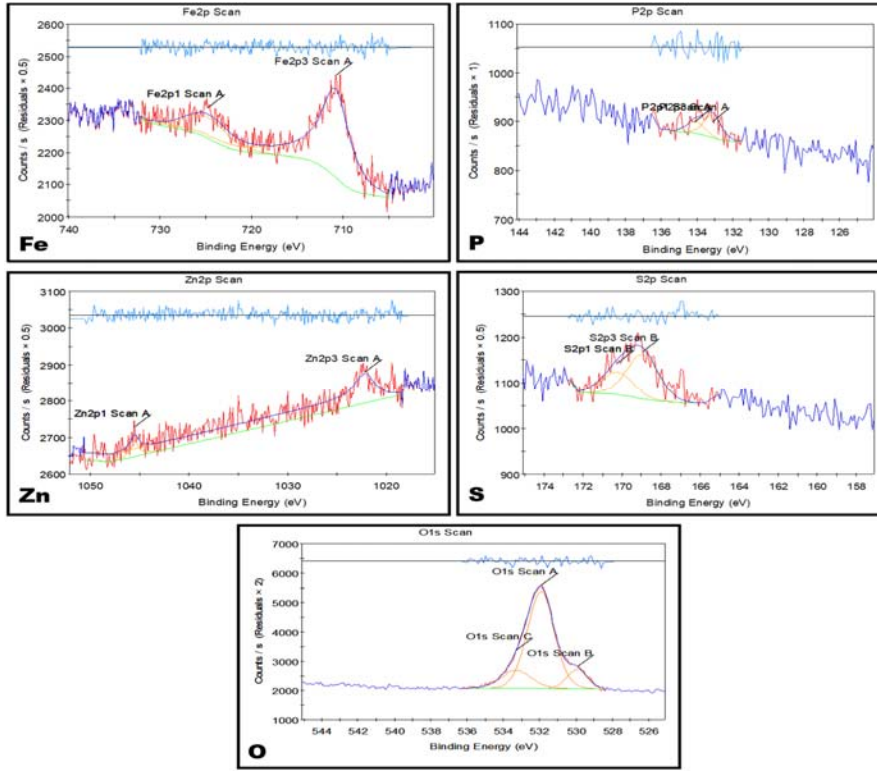
Pik Adı	%1 ZDDP+ Baz Yağ			%3 ZDDP+ Baz Yağ			%5 ZDDP+ Baz Yağ		
	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik	Enerji (eV)	Bileşik	% Atomik
Ca2P	347,6	CaP	9,63	347,3	CaCO ₃	9,39	347,7	CaP	5,18
S2p	168,9	FeSO ₄	3,44	168,7	SO ₃	2,91	168,8	FeS	1,76
Fe2P3	710,11	FeO	4,8	711,4	Fe ₃ O ₄	3,09	710,73	Fe ₂ O ₃	9,2
	529,9/	ZnO/	8,51/	529,7/	ZnO/	4,12/	529,9/	ZnO/	19,41/
O1s	531,9/	COH/	58,35/	531,7/	COH/	72,5/	531,9/	COH/	57,22/
	533,3	P-O	11,97	533,5	P-O-P	6,25	533,6	P-O-P	5,66
P2p	133,1	C-PO	1,38	T,E,	T,E,	T,E,	T,E,	T,E,	T,E,
Zn2p	1022,2	ZnS	1,92	1021,9	ZnS	1,94	1022,2	ZnS	1,56

T.E.:Tespit Edilmedi.

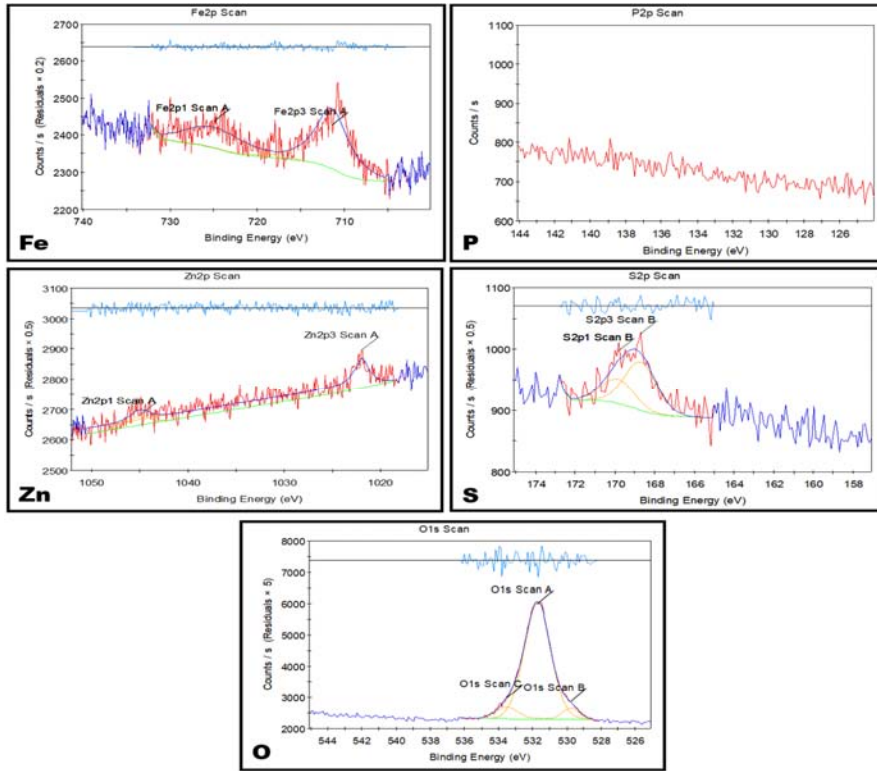


Şekil 8. Tribofilmlerin SEM/EDX analiz sonuçları a) Baz yağ tarafından oluşturulmuş tribofilm analizi b) %1 ZDDP+Baz yağ tarafından oluşturulmuş tribofilm analizi c) %3 ZDDP+Baz yağ tarafından oluşturulmuş tribofilm analizi d) %5 ZDDP+Baz yağ tarafından oluşturulmuş tribofilm analizi

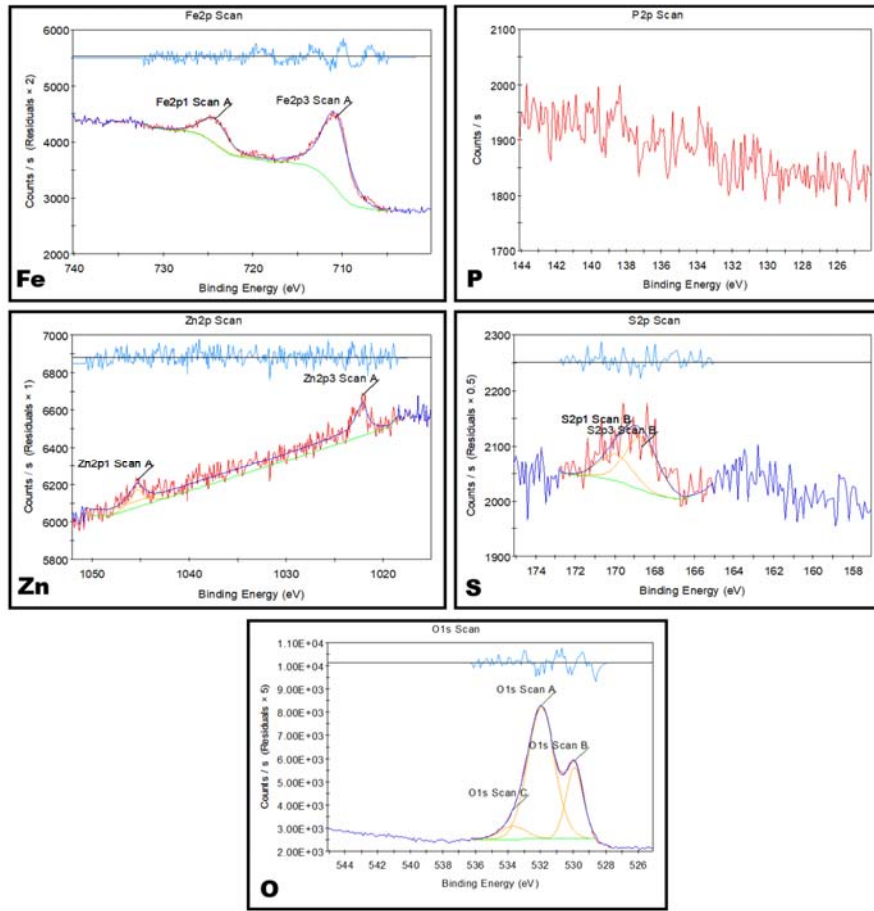
(SEM/EDX analysis results of tribofilms (a) Analysis of tribofilm formed by base oil (b) Analysis of tribofilm formed by %1 ZDDP+Base oil (c) Analysis of tribofilm formed by %3 ZDDP+Base oil (d) Analysis of tribofilm formed by %5 ZDDP+Base oil)



Şekil 9. %1 ZDDP+Baz yağ karışımına ait tribofilmin XPS analizleri sonucunda elde edilen Fe, S, P, Zn ve O pikleri (The Fe, S, P, Zn and O peaks, evaluated by XPS analysis of %1 ZDDP+Base oil derived tribofilm)



Şekil 10. %3 ZDDP+Baz yağ karışımına ait tribofilmin XPS analizleri sonucunda elde edilen Fe, S, P, Zn ve O pikleri (The Fe, S, P, Zn and O peaks, evaluated by XPS analysis of %3 ZDDP+Base oil derived tribofilm)



Şekil 11. %5 ZDDP+Baz yağ karışımına ait tribofilmin XPS analizleri sonucunda elde edilen Fe, S, P, Zn ve O pikleri (The Fe, S, P, Zn and O peaks, evaluated by XPS analysis of %5 ZDDP+Base oil derived tribofilmin)

4. SİMGELER (SYMBOLS)

- λ_{min} : Lambda oranı,
 cc : santimetre küp,
 D : toplam alınan mesafe,
 E' : efektif elastik modülü,
 h_{min} : mininum yağ film kalınlığı,
 K_{AO} : aşınma oranı,
 L : dikey yük,
 P_{maks} : maksimum temas basıncı,
 R : bilye çapı,
 R_{qb} : bilyenin kuadratik pürüzlülük değeri,
 R_{qs} : çelik numunenin kuadratik pürüzlülük değeri,
 U : kayma hızı,
 V : aşınma hacmi,
 α : viskozite katsayısı,
 η_0 : 100 °C'deki kinematik viskozite

5. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

ZDDP'nin katalitik konvertörlere yaptığı gözenek tıkkama etkisini azaltmak, çevreye daha az zararlı yağlama yağları elde etmek ve Avrupa Birliği normlarının kısıtlamalarına uymak amacıyla yapılan yağlama yağının içerisindeki fosfor

ve çinko gibi elementlerin azaltılması çalışmalarına katkıda bulunmak amacıyla % 1, 3 ve 5 gibi düşük içerikli ZDDP'ye sahip madeni baz yağlar tribometer testleri ile test edilmiştir. Yapılan sürtünme ve aşınma testleri ve tribokimyasal analizlerin sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

•ZDDP'nin baz yağ ile birlikte kullanıldığında baz yağa kıyasla sürtünmeyi azalttığı tespit edilmiştir. ZDDP'nin baz yağa göre aşınma oranları göz önüne alındığında aşınmayı önlemede yağlama yağlarının içerisinde çok önemli bir göreve sahip olduğu görülmektedir. ZDDP konsantrasyonları bakımından %3 ve 5 ZDDP konsantrasyonlarının aşınma performanslarının benzer ve %1 ZDDP konsantrasyonuna göre daha iyi olduğu görülmektedir. Tribokimyasal analizler sonucunda fosfor oksitlerin metafosforlara dönüşerek aşınmaya karşı daha güçlü tribofilmlerin oluşmasının %3 ZDDP konsantrasyonu ve daha yüksek konsantrasyon oranlarında meydana geldiği görülmüştür.

Yapılan çalışma sonucunda düşük konsantrasyon oranlarına sahip ZDDP'nin aşınma önleme görevini yaptığı ve bu oranlarda kullanılabileceği tribometer testleri ile görülmüştür. Düşük oranlı ZDDP içeren yağlama yağlarının kullanılması ile efektif katalitik konvertör ömrünün

uzatılabileceği değerlendirilmektedir. Ancak %1, 3 ve 5 ZDDP konsantrasyonlarının aşınma önleyici performanslarının gerçek içten yanmalı motor testleri ile ortaya çıkarılması uygulanabilirlik açısından önemli bir konu olup ileride yapılacak çalışmada motor testleri ile bahse konu ZDDP konsantrasyonlarının aşınma önleme performansları gerçek motor çalışma ortamında elde edilecektir.

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Çalışmaya yaptıkları katkılardan dolayı Opet-Fuchs'a ve Koç Üniversitesi Yüzey Bilimi ve Teknoloji Merkezine ile SEM/EDX, XPS analizleri konusundaki yardımlarından dolayı Dr. M. Barış Yağcı'ya teşekkür ederim.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Srivastava, K.D., Agarwal, A.K., Kumar, J., Effect of liner surface properties on wear and friction in a non-firing engine simulator, *Wear*, 28, 1, 1632-1640, 2007.
2. Taylor, C.M., *Engine Tribology*: Elsevier Science, Elsevier, Melbourne, 1993.
3. Pawlak, Z., *Tribochemistry of Lubricating Oils*. Elsevier Science, 2003.
4. Mang, T., Dresel, W., *Lubricants and Lubrication*, Second Edition, WILEY-VCH GmbH, Weinheim, Germany, 2007.
5. Barnes, A.M., Bartle, K.D. and Thibon, V.R.A., A review of zinc dialkyldithiophosphates (ZDDPS): characterisation and role in the lubricating oil, *Tribology International*, 34, 6, 389-395, 2001.
6. Hsu, S.M., Gates, R.S., Boundary lubricating films: formation and lubrication mechanism, *Tribology International*, 38, 305-312, 2005.
7. Nicholls, M.A., Do, T., Norton P.R., Kasrai, M. ve Bancroft, M.G., Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates, *Tribology International*, 38, 15-39, 2005.
8. Fuller, M.L.S., Kasrai, M., Bancroft, G.M., Fyfe, K., Tan, K.H., *Tribology International*, 31, 627, 1998.
9. Heuberger, R., Rossi, A., Spencer, N.D., XPS study of the influence of temperature on ZnDTP tribofilm composition, *Tribology Letters*, 25, 185-196, 2007.
10. Berkani, S. Dassenoy, F., Minfray, C., Martin, J.M., Cardon, H., Montagnac, G., Reynard, B., Structural Changes in Tribo-Stressed Zinc Polyphosphates, *Tribology Letters*, 51, 489-498, 2013.
11. Warren, O.L., Graham, J.F., Norton, P.R., Houston, J.E., Michalske, T.E., Nanomechanical properties of films derived from zinc dialkyldithiophosphates, *Tribology Letters*, 4(2), 189-98, 1998.
12. Pidduck, A.J., Smith, G.C., Scanning probe microscopy of automotive anti-wear films, *Wear*, 212, 254-264, 1997.
13. Warren, O.L., Graham, J.F., Norton, P.R., Houston, J.E., Michalske, T.A., Nanomechanical properties of films derived from zinc dialkyldithiophosphate, *Tribology Letters*, 4, 189-198, 1998.
14. Graham, J.F., McCague, C., Norton, P.R., Topography and nanomechanical properties of tribochemical films derived from zinc dialkyl and diaryl dithiophosphates, *Tribology Letters*, 6, 149-157, 1999.
15. Aktary, M., McDermott, M.T., Torkelson, J., Morphological evolution of films formed from thermooxidative decomposition of ZDDP, *Wear*, 247, 172-179, 2001.
16. Bancroft, G.M., Kasrai, M., Fuller, M., Yin, Z., Fyfe, K., Tan, K.H., Mechanisms of tribochemical film formation: stability of tribo- and thermally-generated ZDDP films, *Tribology Letters*, 3, 47-51, 1997.
17. Hutchins, I.M., *Tribology-Friction & Wear of Engineering Materials*, Butterworth-Heinemann, London, 158-159, 1992.
18. Taylor, L., Spikes, H.A., Friction-Enhancing Properties of ZDDP Antiwear Additive: Part I—Friction and Morphology of ZDDP Reaction Films, *Tribology Transactions*, 46, 303-309, 2003.
19. Taylor, L., Spikes, H.A., Friction-Enhancing Properties of ZDDP Antiwear Additive: Part II—Influence of ZDDP Reaction Films on EHD Lubrication, *Tribology Transactions*, 46, 310-314, 2003.
20. Kano, M., Mabuchi, Y., Ishikawa, T., Sano, A., The effect of ZDDP in CVT fluid on increasing the traction capacity of belt-drive continuously variable transmissions, Wakiz-ono, T., *Lubrication Science*, 11, 365-379, 1999.
21. Spikes, H.A., The history and mechanisms of ZDDP, *Tribology Letters*, 17 (3), 469-489, 2004.
22. Morina, A., Neville, A., Priest, M., Green, J.H., ZDDP and MoDTC interactions in boundary lubrication—The effect of temperature and ZDDP/MoDTC ratio, *Tribology International*, 39, 1545-1557, 2006.
23. Morina, A., Neville, A., Priest, M., Green, J.H., ZDDP and MoDTC interactions and their effect on tribological performance—tribofilm characteristics and its evolution, *Tribology Letters*, 24 (3), 243-256, 2006.
24. <http://www.oilspecifications.org>. (Erişim tarihi: Mart 2018).
25. Service Fill Oils for Gasoline Engines Light Duty Diesel Engines, Engines with aftertreatment devices and heavy-duty diesel engines. ACEA European Oil Sequences, Bruxelles, 2016.
26. Wilkins, A.J.J., Hannington, N.A., The effect of fuel and oil additives on automobile catalyst performance, *Platinum Metals*, 34, 16-24, 1990.
27. Katafuchi, T., Shimizu, N., Evaluation of the antiwear and friction reduction characteristics of mercaptocarboxylate derivatives as novel phosphorous-free additives, *Tribology International*, 40, 1017-1024, 2007.
28. Xui, L., Guo, G., Uy, D., O'Neill, A.E., Weber, W.H., Rokosz, M.J., McCabe, R.W., Cerium Phosphate in Automotive Exhaust Catalyst Poisoning, *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, 113-125, 2004.
29. Shelef, O. K., Otto, N.C., Poisoning of Automotive Catalysts, *Advances in Catalysis*, 27, 311-365, 1978.

30. Özkan, D., Sulukan, E., The anti-wear efficiency of boron succinimide on engine cylinder liner and piston ring surfaces, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 40 (1), 1-20, 2018.
31. Özkan, D., Yağcı, M.B., Birer, Ö., Kaleli, H., Comparison of tribological performances of sulfur based and boron succinimide containing antiwear additive with ZDDP by engine bench tests, *Industrial Lubrication and Tribology*, 68 (4), 482 – 496, 2016.
32. Akbari, S., Kovac, J., Kalin, M., Effect of ZDDP concentration on the thermal film formation on steel, hydrogenated non-doped and Si-doped DLC, *Applied Surface Science*, 383, 191-199, 2016.
33. Aktary, M., McDermott, M.T., Torkelson, J., Morphological evolution of films formed from thermooxidative decomposition of ZDDP, *Wear*, 247, 172-179, 2001.
34. ASTM International, Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear, G133-05, 1-9, 2016.
35. Dowson, D., Elastohydrodynamic and micro-elastohydrodynamic lubrication, *Wear*, 190, 125-138, 1995.
36. Morina, A., Neville, A., Green, J. H., Priest, M., Additive/additive interactions in boundary lubrication - a study of film formation and tenacity, *Tribology and Interface Engineering Series*, 48, 757-767, 2005.
37. Lubrecht, A.A., HVenner, C., Colin, F., Film thickness calculation in elasto-hydrodynamic lubricated line and elliptical contacts: the Dowson, Higginson, Hamrock contribution, *Journal of Engineering Tribology*, 223, 511-115, 2009.
38. Suarez, A.N., Grahn, M., Pasaribu, R., Larsson, R., The influence of base oil polarity on the tribological performance of zinc dialkyl dithiophosphate additives, *Tribology International*, 43, 2268-2278, 2010.
39. Bouchet, M.I.B., Martin, J.M., Mogne, T., Vacher, Le-B., Boundary lubrication mechanisms of carbon coatings by MoDTC and ZDDP additives, *Tribology International*, 38, 257–264, 2005.
40. Graham, J., Spikes, H., Korcek, S., The Friction Reducing Properties of Molybdenum Dialkylthiocarbamate Additives: Part I — Factors Influencing Friction Reduction, *Tribology Transactions*, 44, 4, 626-636, 2001.
41. Barros, M.I.D., Bouchet, J., Raoult, I., Mogne, T.L., Martin, J.M., Kasrai, M., Yamada, Y., Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses, *Wear*, 254, 863-870, 2003.
42. Rudnick, L.R., *Lubricant additives chemistry and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 40-43, 2003.
43. Miklozic, T., Forbus, K., Reg, T., Hugh, S.A., Performance of Friction Modifiers on ZDDP-Generated Surfaces, *Proceedings of IJTC2006*, 1-9, 2006.
44. McQueen, J.S., Gaoa, H., Black, E.D., Gangopadhyay, A.K., Jensen, R.K., Friction and wear of tribofilms formed by zinc dialkyl dithiophosphate antiwear additive in low viscosity engine oils, *Tribology International*, 38, 289–297, 2005.
45. Kapsa, P.H., Martin, J.M., Blanc, C., Georges, J.M., Antiwear mechanism of ZDDP in the presence of calcium sulfonate detergent, *Journal of Tribology*, 103, 486-494, 1981.
46. Pirro, D.M., Webster, M., Daschner, E., *Lubrication Fundamentals*, Third Edition, CRC Press, New York, 2015.
47. Zhang, Z., Yamaguchi, E. S., Kasrai, M. and Bancroft, G. M. Interaction of ZDDP with Borated Dispersant Using XANES and XPS, *Tribology Transactions*, 47 (4), 527-536, 2004.
48. Leostean, C., Pana, O., Turcu, R., Soran, M. L., Macavei, S., Chauvet, O., Payen, C., Comparative study of core-shell iron/iron oxide gold covered magnetic nanoparticles obtained in different conditions, *J. Nanopart. Res.*, 13, 6181–6192, 2011.
49. Karama, S., Rawat, R.S., Lee, P., Tan, T.L., Ramanujan, R.V. Structural, elemental, optical and magnetic study of Fe doped ZnO and impurity phase formation, *Progress in Natural Science: Materials International*, 24, 142–149, 2014.
50. Holst, B. and Bracco, G. *Surface Science Technique*, Springer Series in Surface Sciences, London, 51, 233-235, 2013.
51. Yang, Y., Wang, X., Sun, C., Li, L., Photoluminescence of ZnO nanorod-TiO₂ nanotube hybrid arrays produced by electrodeposition, *Journal of Applied Physics*, 105, 094304, 2009.
52. Suzuki, A., *Carbon related materials*, Springer, New York, 20-22, 2017.
53. Vasil'kov, A. Y., Naumkin, A. V., Volkov, I. O., Podshibikhin, V. L., Lisichkin, G. V., Khokhlov, A.R., XPS/TEM characterisation of Pt – Au/C cathode electrocatalysts prepared by metal vapour synthesis, *Surface and Interface Analysis*, 42, 559-563, 2010.
54. Donnet, C., Erdemir, A., *Tribology of Diamond-like Carbon Films: Fundamentals and Applications*, Springer, New York, 622-624, 2008.
55. Majjane, A., Chahine, A., Et-tabirou, M., Echchahed, B., Do, T.O., Breen, P.M., X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and FTIR studies of vanadium barium phosphate glasses, *Materials Chemistry and Physics*, 143, 779-787, 2014.
56. Zhao, L., Natural phosphorus-doped honeycomb carbon materials as oxygen reduction catalysts derived from *Pulsatilla chinensis* (Bunge) Regel, *RSC Adv.*, 7, 13904, 2017.
57. Al Mahmud, K.A.H., Varman, M., Kalam, M.A., Masjuki, H.H., Mobarak, H.M., Zulki, N.W.M., Tribological characteristics of amorphous hydrogenated (a-C:H) and tetrahedral (ta-C) diamond-like carbon coating at different test temperatures in the presence of commercial lubricating oil, *Surface and Coatings Technology*, 245, 133-137, 2014.
58. Haque, T., Morina, A., Nevilla, A., Effect of Friction Modifiers and Antiwear Additives on the Tribological Performance of a Hydrogenated DLC Coating, *Journal of Tribology*, 132, 032101-1.

59. Mourhatch, R., Aswath, P.B., Tribological behavior and nature of tribofilms generated from fluorinated ZDDP in comparison to ZDDP under extreme pressure conditions—Part 1: Structure and chemistry of tribofilms, *Tribology International*, 44, 187-200, 2011.
60. Shin, H.S., Jung, J.Y., Kim, S.W., Lee, K.W., XPS Analysis on Chemical Properties of Calcium Phosphate Thin Films and Osteoblastic HOS Cell Responses, *J.Ind.Eng.Chem.*, 12 (3), 476-483, 2006.
61. Long, J., Sim, L., Xu, S., Ostrikov, K., Reactive Plasma-Aided RF Sputtering Deposition of Hydroxyapatite Bio-implant Coatings, *Chem. Vap. Deposition*, 13, 299–306, 2007.
62. Zhongyi, H., Liping, X., Sheng, H., Aixi, C., Jianwei, Q., et al. Tribological and Antioxidation Synergistic Effect Study of Sulfonate-Modified Nano Calcium Carbonate, *PLoS ONE*, 8 (5), e62050, 2013.
63. Dai, W., Kheireddin, B., Gao, H., Kan, Y., Clearfield, A., Liang, H., Formation of Anti-Wear Tribofilms via α -ZrP Nanoplatelet as Lubricant Additives, *Lubricants*, 4 (28), 403002, 2016.

