www.nm.iau-shahrood.ac.ir
نانومواد: ۴۲:۱۲ (۱۳۹۹) ۸۲-۶۹

مقاله پژوهشی

بررسی رفتار و تاثیر دی سولفید مولیبدن MoS_2 پوشش‌دار شده با پلی اتیلن گلیکول در مشخصات روانکاری روغن موتور

مرزبان شکری[۱] و یاسر ملایی برزی*[۲]

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مکانیک، واحد کاشان، دانشگاه آزاد اسلامی، کاشان، ایران
۲- گروه مهندسی مکانیک، واحد کاشان، دانشگاه آزاد اسلامی، کاشان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۸/۲۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۸/۱۱/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۱۲/۱۵

چکیده

در این مطالعه، تاثیرات سولفید مولیبدن بدون پوشش و پوشش‌دار شده (با پلی اتیلن گلیکول) با غلظت‌های مختلف روی مشخصه‌های روانکاری یک روغن موتور پایه به روش تجربی مورد بررسی قرار می‌گیرد. برای انجام این کار روغن موتور ایرانول ریسینگ 10W40 به عنوان روغن پایه در نظر گرفته شده و سپس روغن نانو با غلظت‌های مختلف شامل ۰/۰۲۵، ۰/۰۱ و ۰/۰۵ درصد وزنی به روش آلتراسونیک تهیه و ساخته شد. ویژگی‌ها و اندازه ذرات نانو در روغن با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی مانند TEM و XRD بررسی شده و همچنین جهت، شدت، اندازه و حجم معلق در روغن به کمک روش‌های طیف‌سنجی FTIR و DLS مورد تحلیل قرار گرفت. به منظور بررسی عملکرد روغن و تاثیر روی مشخصه‌های اصطکاک و سایش روغن موتور، تست استاندارد چهار ساچمه روی روغن پایه و روغن‌های نانو با غلظت‌های فوق انجام شده و نتایج آن ثبت شد. نتایج آزمایش‌های طیف‌سنجی روی روغن با پوشش‌دار و بدون پوشش با غلظت‌های مختلف نشان داد که میزان ته‌نشینی و رسوب ذرات پوشش‌دار با درصد وزنی ۰/۰۱ درصد سولفید مولیبدن کمترین میزان را دارا بوده و بهترین همگنی را ایجاد می‌کند. همچنین نتایج تست چهار ساچمه حداکثر حدود ۲۰ درصد کاهش خواص سایشی روغن را برای نانوذره بدون پوشش با غلظت ۰/۰۵ درصد نسبت به روغن پایه نشان داد.

***واژه‌های کلیدی:* مولیبدن سولفید، پوشش‌دار، روغن موتور، سایش، اصطکاک.**

۱- مقدمه

مولیبدن سولفید به دلیل کاربردهای بالقوه خود در حوزه‌هایی مانند الکتروشیمی، روانکاری [۵-۱]، تجزیه [۶] و همچنین به عنوان مواد میزبان شیمی افزایشی [۷] همواره مورد توجه بوده است. در سال‌های اخیر توجه زیادی به بهبود کیفیت سوخت در موتور خوردروها شده است. بنابراین، در فرمولاسیون روغن موتور به روانکارهایی توجه شده که باعث کاهش

* **عهده‌دار مکاتبات:** یاسر ملایی برزی
نشانی: بلوار قطب راوندی، خیابان استادان، صندوق پستی۴۳۳-۸۷۱۳۵ کد پستی ۸۷۱۵۹۹۸۱۵۱
تلفن: ۵۵۵۴۰۰۵۵ -۰۳۱، **دورنگار:** ۰۳۱-۵۵۵۴۰۰۵۶، **پست الکترونیکی:** y.molaee@iaukashan.ac.ir

گرانروی و اصطکاک می‌شوند [۸]. مولیبدن سولفید یک روان کننده مهم است که برای کاهش سایش، اصطکاک و افزایش تحمل‌پذیری روغن تحت شرایط لغزندگی مرزی به کار می‌رود. این ترکیب، پودری سیاه رنگ و نامحلول در محیط‌های آبی معمولی و حلال‌های آلی است و یک روانکار عالی در دمای بالاست که در خلاء یا در اتمسفر تا ۱۲۰۰ ^{o}C و در هوا تا ۳۵۰ ^{o}C پایدار است. ساختار بلوری MoS_2 طبیعی شش وجهی است. ویژگی‌های روانکاری ذاتی آن مربوط به فضای گسترده و نیروهای ضعیف و S-Mo-S واندروالسی پیوندی بین لایه‌های ساندویچی بار مثبت خالص روی سطح است که سبب گسترش دافعه الکترواستاتیکی است [۹]. روش‌های متفاوتی برای ساخت این ترکیب در ابعاد نانو و با ریخت‌های گوناگون ارائه شده است که برخی از آن‌ها عبارتند از: تجزیه گرمایی آمونیم تتراموليبدات [۱۰]، واکنش استوکیومتری مخلوط پودرهای مولیبدن و گوگرد در خلاء و دمای بالا [۱۱] واکنش در فاز گازی اکسیدهای مولیبدن با H_2S در محیط احیا کننده [۱۲،۱۳]، لیزر [۱۴]، پرتو الکترونی [۱۵] و تابش گاما [۱۶]. که در حال حاضر، سنتز کنترل شده مولیبدن سولفید به لحاظ کارایی خاص آن در نقش کاتالیست ناهمگن اهمیت ویژه‌ای یافته است [۱۷]. آزمایش‌ها نشان داده‌اند طیف گسترده‌ای از ترکیبات مانند سورفکتانت‌ها، پلیمرها و حتی گونه‌های اتمی (مانند یون‌های فلزی) می‌توانند در کنترل اندازه و سطح ویژه ذرات مؤثر باشند [۱۸،۱۹] روش‌های فوق همگی مستلزم دما/فشار بالا و یا استفاده از دستگاه‌های ویژه هستند. بنابراین، روش‌های ساده و راحت‌تر مانند روش‌های ساخت در محیط‌های محلول بسیار مورد توجه هستند. تهیه این ماده با روش سونوشیمیایی منجر به تولید ذرات مولیبدن سولفید در ابعاد نانو می‌شود که در این حالت مساحت سطح لبه‌ها افزایش یافته و ویژگی کاتالیستی آن بهبود می‌یابد. این روش شامل تشکیل، رشد و شکستن حباب‌های گاز در محلولی است که از امواج صوتی برای هم زدن و اختلاط آن استفاده می‌شود [۲۰].

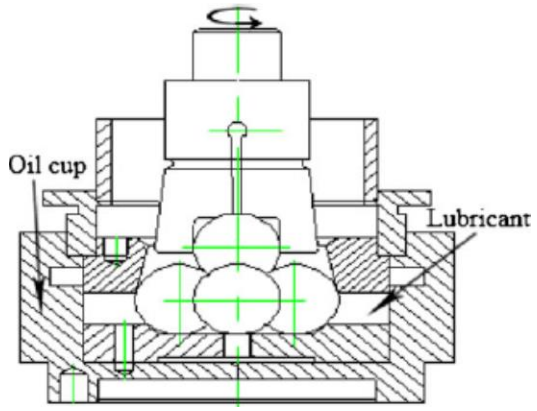
در این روش مخلوطی شامل مولیبدن هگزاکربنیل و گوگرد در حلال آلی و اتمسفر آرگون تحت امواج قوی و مافوق صوت قرار می‌گیرند. ادعا شده است که ترکیب نانو بدست آمده با این روش ۱۰ درصد فعال‌تر بوده و حتی در مقایسه با روتنیم دی سولفاید، که کاتالیستی بسیار گران قیمت و متداول است بهتر عمل می‌کند [۲۱]. در سال‌های اخیر ساخت این ماده در محیط آبی با استفاده از آمونیوم مولیبدات و تیواستامید در حضور سدیم دودسیل سولفات گزارش شده است [۲۲]. مشکلی که این ترکیب برای کاربرد در روانکاری دارد این است که بسیاری از ترکیب‌های مولیبدن، قدرت پراکندگی کمی در روغن‌های روان کننده داشته و باید سطح آنها توسط یک لیگاند مناسب پوشش داده شود تا مانع چسبیدن ذرات و افزایش انحلال و پایداری آن‌ها را در روغن شود. افزون بر این، پوشش ایجاد شده می‌تواند خاصیت ضد خوردگی و ضد اکسایش آن‌ها را بهبود بخشیده، قابلیت تحمل فشار بالا را به آن‌ها داده و ویژگی‌های ضد اصطکاک آنها برای روغن‌ها را افزایش دهد [۲۳،۲۷-۳۱]. ترکیب MoS_2 به راحتی قادر به تشکیل کمپلکس با ترکیباتی مانند آمین‌های آلی، کربوکسیلیک اسیدها، دی الکیل دی تیو فسفریک اسید و مشتقات آن و دی الکیل دی تیو کاربامیک اسیدها و مشتقاتش بوده و به این ترتیب سبب پایداری تعلیق و معلق ماندن آن‌ها و نیز انحلال آن‌ها در حلال آلی غیرقطبی مانند هیدروکربن‌ها و روغن‌های روان کننده نفتی می‌شوند [۲۴]. حضور و افزایش عوامل پوشش دهنده سطح تاثیری بر روند اسپکتروفتومتر طیف‌سنج، واکنش شیمیایی در طی فرآیند ساخت نداشته و طیف مولیبدن سولفید نانو بدست آمده، در عمل مشابه نمونه‌های بدون پوشش است [۲۵،۲۶]. مطالعات زیادی روی تکنولوژی‌های تهیه پودر به صورت جداگانه و یا روش‌های پراکنده کردن آن‌ها در روغن به تنهایی انجام شده و کمتر به تاثیر آن‌ها در عملکرد روانکاری بر اساس تست‌های استاندارد با آنالیزهای ریزساختاری و پراکندگی به صورت همه جانبه پرداخته شده است.

در مطالعه حاضر، با توجه به روشن شدن اهمیت و کارایی سولفید مولیبدن جهت بهبود خواص روانکاری روغن‌ها در مطالعات قبلی، تحلیل آزمایشگاهی جامعی بر روی خواص عملکردی خود بر اساس روش سنتز آن‌ها و ضمنا مشخصه‌های پراکندگی این ذرات در روغن پایه و همچنین تاثیر هر یک از این مراحل و پارامترهای مختلف آن‌ها برای دو شکل سولفید مولیبدن بدون پوشش و پوشش‌دار شده (با پلی اتیلن گلیکول) با غلظت‌های مختلف روی مشخصه‌های روانکاری یک روغن موتور پایه به روش تجربی صورت می‌گیرد. از روش سنتز پودر برای تهیه نانوپودرهای سولفید مولیبدن استفاده می‌شود به طوری که دارای شکل کروی بوده و قابلیت پخش‌شوندگی خوبی در روانکار (روغن موتور) داشته باشد و از ته‌نشینی و کلوخه شدن در روغن موتور جلوگیری شود. جهت پراکنده کردن پودر نانوی سولفید مولیبدن در روغن از سه روش همزن مغناطیسی، همزن پلیترون و حمام آلتراسونیک استفاده شده و توانایی هر یک از این روش‌ها در پایداری روغن نانو بدست آمده بررسی می‌شود. سپس وضعیت پراکندگی و پایداری در روغن در هر یک از روش‌ها از طریق آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته بهترین روش پراکندگی و پارامترهای آن مشخص گردید. همچنین نمونه‌های مختلف پوشش‌دار و بدون پوشش روغن نانو سولفید مولیبدن جهت بررسی میزان قطر سایش از طریق تست چهار ساچمه مورد بررسی قرار گرفته و نتایج ارائه می‌شود.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- روغن پایه و خواص و مشخصات روانکاری

روغن پایه در نظر گرفته شده برای این مطالعه روغن موتور 10W40 با مشخصات استاندارد می‌باشد. برای بررسی مشخصات روانکاری این روغن از تست استاندارد چهار ساچمه و دیگر تست‌های مربوطه استفاده شده است. شکل ۱ شماتیکی از دستگاه تست چهار ساچمه را نشان می‌دهد.



شکل ۱: شماتیک ساختار آزمون چهار ساچمه.

در این تست سه ساچمه در پایین قرار گرفته و در یک محفظه محکم به یکدیگر نگه داشته می‌شود و ساچمه دیگر روی این سه ساچمه، روی یک محور می‌چرخد. ساچمه‌ها داخل روغن مورد آزمایش قرار می‌گیرند. از این آزمایش برای اندازه‌گیری توانایی روغن دنده و سایر روانکارها در جلوگیری از سایش قطعات استفاده می‌شود. آزمایش در یک سرعت، درجه حرارت و بار مشخص انجام می‌شود. پس از پایان آزمایش میانگین قطر اثر سایش روی سه ساچمه ثابت به عنوان نتیجه آزمایش گزارش می‌شود. همچنین این آزمایش برای ارزیابی راندمان روغن در بارهای خیلی زیاد نیز می‌باشد. برای این منظور، ساچمه بالایی با سرعت ۱۷۷۰±۶۰ دور در دقیقه، روی سه ساچمه‌ی ثابت پایینی می‌چرخد (ولی درجه حرارت آزمایش کنترل شده نیست). زمان هر آزمایش ده ثانیه می‌باشد. اگر در این بازه زمانی ساچمه‌ها به هم جوش نخورند، مقدار بار افزایش می‌یابد (وزنه دیگری گذاشته می‌شود) تا زمانی که ساچمه‌ی دوران کننده به سه ساچمه ثابت جوش بخورد. آزمون مورد نظر براساس استاندارد ASTM D-2783 تحت شرایط ۳۵ °C، سرعت ۱۷۶۰ rpm، زمان یک ساعت و تحت بار ۴۰ کیلوگرم نیرو (معادل با ۳۹۲ نیوتن) انجام می‌گیرد.

بطور کلی نتیجه این آزمایش به صورت مشخصه نقطه جوش خوردن (مقدار باری که باعث جوش خوردن ساچمه‌ها می‌شود) و شاخص بار سایش گزارش می‌شود. شاخص بار

سایش برابر است با متوسط بارهای به کار برده شده برای ده آزمایش، قبل از رسیدن به نقطه جوش خوردن چهار ساچمه به یکدیگر. نتایج بدست آمده از این تست‌ها که توسط پژوهشگاه صنعت نفت تهران روی یک نمونه از این روغن انجام شده در جدول ۱ آورده شده است. همچنین خواص فیزیکی و روانکاری روغن پایه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱: نتایج آزمایشات چهار ساچمه، نقطه جوش، بار سایشی، و تست فالکس روغن پایه.

خواص	نمونه ارسالی	واحد	روش آزمون
تست چهار ساچمه نقطه جوش خوردگی (kg) شاخص سایش بار (کیلوگرم فوت)	۲۵۰ ۷۶/۳۲	kgf	ASTEM D 2783
قطر خراش (میلی‌متر) (40 kg Load, 1200 rpm, 1 h)	۰/۳۴	mm	ASTEM D 4172
ویسکوزیته دما پایین (۳۰-درجه)	۳۶۳۰۰	MPa.s	ASTEM D 4684
ویسکوزیته دما بالا و نرخ برشی بالا (درجه) (HTHS)	۴/۱	MPa.s	ASTEM D 4741
تست فالکس (Falex Test) بار شکست (Failure Load)	۱۱۶۰	1bf	ASTEM D 2233

۲-۲- تهیه و ساخت نانوذرات سولفید مولیبدن

سنتز مولیبدن سولفید به روش‌های متفاوتی امکان‌پذیر است. با توجه به اینکه جهت پراکندگی مناسب در روغن باید به شکل کروی بدست آید تا قابلیت پخش‌شوندگی خوبی در روانکارها (روغن موتور) داشته باشد باید از روش سنتزی استفاده کرد که مشخصات فوق را داشته و از ته‌نشینی و کلوخه شدن در روغن موتور جلوگیری شود. این به تنهایی توانایی پخش شدن در روغن موتور را ندارند. به عبارت دیگر جهت پراکنده شدن مناسب در سیالات آلی مانند روغن لازم است با ماده و روش سنتز مناسب پوشش‌دهی شوند و ضمنا این پوشش با اجزای روغن موتور همخوانی داشته باشد. در این مطالعه، جهت تهیه نانوپودر سولفید مولیبدن ابتدا در یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری سه دهانه، ۱۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده، افزوده شد و با یک سامانه گرمکن مجهز به تنظیم کننده گرما، همراه با همزن تا $70\ ^oC$ به مدت ده دقیقه گرما داده شد. سپس ۱۰ میلی‌مول (۲/۴ گرم) سدیم مولیبدات به آن افزوده و پس از انحلال کامل، مقدار ۲۰ میلی‌مول (۱/۴ گرم) آمین هیدروکسیل هیدروکلراید حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدایی شده به ظرف واکنش افزوده شد. پس از افزایش آمین هیدروکسیل رنگ مخلوط واکنش تیره و تیره‌تر می‌شود تا در خاتمه به رنگ سبز متمایل به آبی درمی‌آید. پس از یک ساعت، ۳۰ میلی‌لیتر استن به مخلوط واکنش افزوده شد. سپس ۱ میلی‌مول (۰/۷ گرم) نمک پیریدینیم دی الکیل دی تیوفسفات (DDPPy) به عنوان عامل پوشش‌دار کننده افزوده و باعث می‌شود مخلوط واکنش چسبناک و هاله‌ای از رنگ بنفش در آن بوجود آید. سرانجام ۲۰ میلی‌مول (۴/۳ گرم) سدیم سولفید حل شده در آب یون‌زدایی شده افزوده شد و واکنش به مدت سه ساعت ادامه یافت. مخلوط واکنش تا ۶۵ درجه سانتیگراد سرد و با استفاده از کلریدریک اسید اسیدیته مخلوط کنترل شد (pH در گستره ۶ تا ۷/۵). سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط خنک، فیلتر و رسوب با آب یون‌زدایی شده شسته شد. نهایتا فرآورده به صورت پودر سیاه مولیبدن سولفید بدست آمد. نانوذرات سولفید مولیبدن به دو صورت بدون پوشش و پوشش‌دار با پلی اتیلن گلیکول با درصد وزنی ۰/۰۵ و ۰/۰۱ به روش سنتز ساخته شد. شکل ۲ نمونه‌ای از نانوپودر تهیه شده به روش فوق را نشان می‌دهد. تمام مواد و حلال‌های بکار رفته از Merck تهیه شده است.

جدول ۲: مشخصات و خواص روغن پایه.

خاصیت	VI ویسکوزیته	VIS@40 ویسکوزیته در دمای ۴۰ °C	VIS@100 ویسکوزیته در دمای ۱۰۰ °C	Noack% درصد فراریت	CCS@-25 تست گرانروی در سرما (دمای ۲۵- °C)
مقدار	۱۶۳/۶۲	۱۰۲/۷۱	۱۵/۷۵۴	۱۱/۷۵	۵۹۵۹

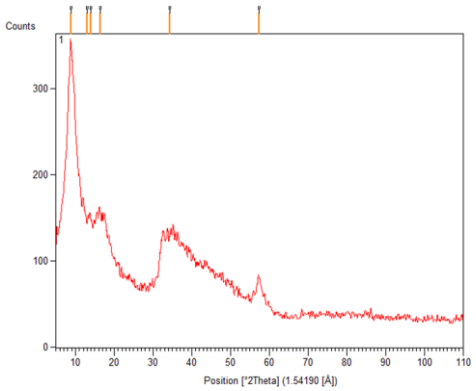
شکل ۲: سولفید مولیبدن ساخته شده پوشش‌دار با پلی اتیلن گلیکول (PEG) و بدون پوشش تهیه شده به روش سنتز شیمیایی.

سدیم مولیبدات، سدیم سولفید،آمین هیدروکسیل و هیدرو کلراید بدون آب به کار گرفته شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- طیف پراش پرتو ایکس (XRD)

برای تعیین فاز کریستالی و اندازه ذرات نانو در نمونه‌های ساخته شده از آنالیز طیف XRD استفاده شده که نتیجه تحلیل برای یک نمونه در نمودار شکل ۳ (شدت تابش بر حسب زاویه تابش اشعه) نشان داده شده است. همانطورکه در شکل مشاهده می‌شود، پیک شدت تابش در مقادیر 2θ برابر ۸/۸۹، ۱۶/۴۲، ۳۴/۳۸ و ۵۷/۴۴ ظاهر شده که الگوی پراش به ترتیب پیک برای صفحات کریستالی ۰۰۲، ۱۰۰، ۱۰۳ و ۱۱۰ را نشان می‌دهد و مشخص کننده فرم کریستالی نانوذرات سولفید مولیبدن و ساختار لایه‌های شش ضلعی آن می‌باشد. با استفاده از معادله شرر و سطح زیر پیک، می‌توان اندازه ذرات را نیز بدست آورد.



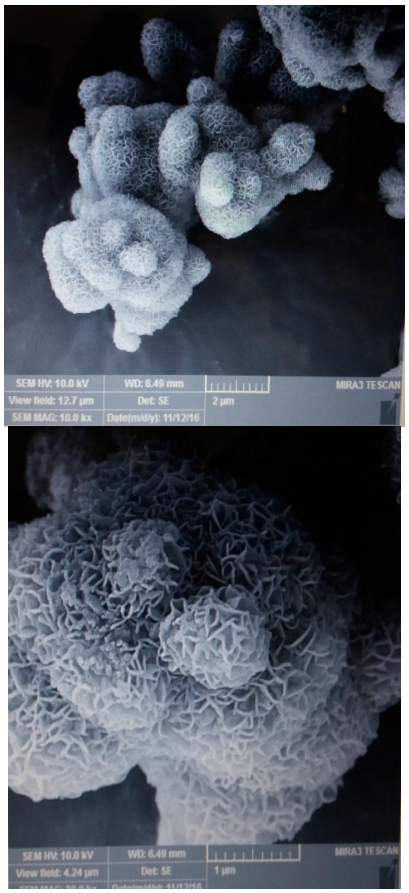
Peak List: (Bookmark 3)

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
8.881519	137.110800	2.624888	9.95695	100.00
8.896099	68.555420	2.624888	9.95695	50.00
13.054020	0.001000	0.621000	6.78226	0.00
13.075500	0.000500	0.621000	6.78226	0.00
13.918100	0.001000	0.001088	6.36308	0.00
13.941020	0.000500	0.001088	6.36308	0.00
16.399300	17.947480	2.763931	5.40551	13.09
16.426360	8.973738	2.763931	5.40551	6.54
34.322430	22.142580	4.241072	2.61285	16.15
34.380410	11.071290	4.241072	2.61285	8.07
57.339680	17.780900	1.553313	1.60694	12.97
57.442350	8.890449	1.553313	1.60694	6.48

شکل ۳: الگوی طیف پراش‌سنج پرتو ایکس XRD نانوذرات مولیبدن سولفید پوشش داده شده با پلی اتیلن گلیکول و لیست مشخصات نقاط پیک برای تعیین شکل و اندازه.

۳-۲- بررسی ساختار نانوپودر تهیه شده به کمک روش SEM و آنالیز EDX

شکل ۴ تصویری از توپوگرافی سطح مواد (SEM) نانوذرات مولیبدن سولفید پوشش‌دار با پلی اتیلن گلیکول را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، آرایش نانوذرات سولفید مولیبدن به شکل منظم خوشه‌ای به وضوح نمایان می‌باشد. همچنین زنجیره‌های پلی اتیلن گلیکول (PEG) که اطراف نانوذرات را احاطه نموده‌اند به صورت پوشش رشته‌ای به وضوح مشاهده می‌شوند. در جدول ۳، ایدکس (EDX) نانوذره سولفید مولیبدن پوشش‌دار شامل درصد اتمی و درصد وزنی عناصر موجود آورده شده است.



شکل ٤: تصویری از توپوگرافی سطح مواد (SEM) نانوذرات مولیبدن سولفید پوشش‌دار با پلی اتیلن گلیکول.

جدول ۳: نتیجه ایدکس (EDX) نانوذره سولفید مولیبدن پوشش‌دار پلی اتیلن گلیکول.

Element عنصر	Weight% درصد وزنی	Atomic% درصد اتمی
کربن	۲۱/۱۵	۴۸/۴۲
اکسیژن	۸/۸۹	۱۵/۲۹
گوگرد	۲۸/۴۴	۲۴/۳۹
اکسید مولیبدن	۴۱/۵۲	۱۱/۹۰
مجموع	۱۰۰	۱۰۰

۳-۳- روش پراکنده‌سازی نانوپودر در روغن پایه جهت تهیه نانو روغن

جهت پراکنده کردن پودر نانوی سولفید مولیبدن در روغن از سه روش همزن مغناطیسی، همزن پلیترون و حمام آلتراسونیک استفاده شده و توانایی هر یک از این روش‌ها در پایداری روغن نانو بدست آمده مطابق جدول ۴ بررسی شد. شرایط دمایی و زمان انجام فرآیند در هر روش ثبت و ضمنا میزان پراکندگی ذرات و یکنواختی آن‌ها در هر حالت توسط عکس‌های TEM (روش‌های دیگر که در بخش بعد در مورد آنها توضیح داده شده است.) مورد بررسی قرار گرفت. همزن مغناطیسی هیچ گونه تاثیری از لحاظ پراکندگی در روغن نداشت ولی در دستگاه همزن پلیترون با وجود پراکندگی خوبی که روغن ایجاد شده بود اما نتوانست بطور کامل ذرات نانو را بطور یکسان از هم جدا کرده و یکنواختی ایجاد کند. بنابراین بعد از گذشت زمان کوتاه دوباره در ته ظرف رسوب کردند. اما در حمام اولتراسونیک تمام ذرات چه پوشش داده شده و چه بدون پوشش بطور مطلوب پراکنده شده و سرعت ته‌نشینی آن‌ها بالا رفت. در مجموع استفاده از حمام اولتراسونیک عملکرد بهتری از دستگاه همزن پلیترون و دستگاه همزن مغناطیسی از خود نشان داد.

جدول ٤: اثر زمان همزدن، دما و سازوکار همزدن در آزمون پراکنده شدن.

نانوذره MoS_2	دما (°C)	زمان همزدن (دقیقه)	سازوکارهمزن	وضعیت پراکنده شدن
پوشش‌دار	۵۵	۱۲۰ ۲۴۰	همزن مغناطیسی همزن مغناطیسی	در همان لحظه اول رسوب در ته ظرف لایه سیاهی تشکیل داده پس از گذشت ۵ دقیقه رسوب در ته ظرف مشاهده شد.
بدون پوشش	۵۵	۱۲۰ ۲۴۰	همزن مغناطیسی همزن مغناطیسی	در همان لحظه اول رسوب در ته ظرف لایه سیاهی تشکیل داد. در همان لحظه اول رسوب در ته ظرف لایه سیاهی تشکیل داد.
پوشش‌دار	۴۵	۴۵	همزن پلیترون (۱۲۰۰۰) دور بر دقیقه	۰/۰۵ درصد بعد از ۱۴ روز رسوب در ته ظرف مشاهده شد. ۰/۰۱ درصد بعد از ۱۸ روز رسوب در ته ظرف مشاهده شد.
بدون پوشش	۴۵	۴۵	همزن پلیترون (۱۲۰۰۰) دور بر دقیقه	۰/۰۵ درصد بعد از۳ روز رسوب در ته ظرف مشاهده شد. ۰/۰۱ درصد بعد از ۷ روز رسوب در ته ظرف مشاهده شد.
پوشش‌دار (بدون پوشش)	دمای محیط	۱۰	حمام اولتراسونیک	پس از ۲۰ روز رسوبی در ته ظرف بصورت عینی مشاهده نشد.

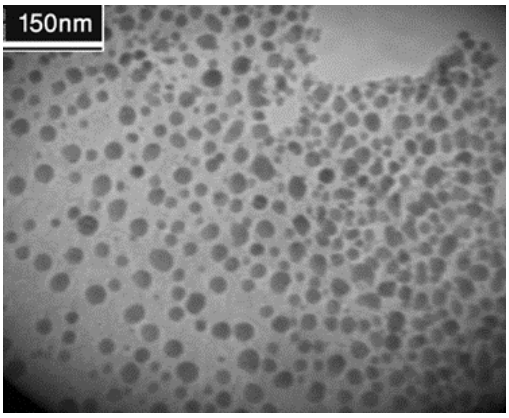
همانطور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود برای هر دو نوع ذره بدون پوشش و پوشش‌دار سولفید مولیبدن روش حمام آلتراسونیک نتایج پراکندگی بهتری را نشان می‌دهد. در روش نهایی مورد استفاده، ابتدا نمونه روغن موتور ریسینگ ایرانول 10W40 به مدت یک ساعت با همزن مغناطیسی با دمای ۸۰ °C هم زده شد. سپس به این نمونه، نانوذرات MoS_2 با غلظت‌های مختلف ۰/۰۵، ۰/۰۲۵ و ۰/۰۱ درصد وزنی (شکل ۵) اضافه شده و با دستگاه آلتروسونیک طی سه زمان ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ min انجام گرفت که بهترین زمان دستگاه برای پراکندگی ذرات در روانکار ۱۰ min مشاهده شد.

شکل ٥: نمونه‌های نانو روغن با درصدهای متفاوت پوشش‌دار و بدون پوشش.

۳-٤- بررسی وضعیت پراکندگی و پایداری در روغن

۳-٤-۱- شناسایی شکل و اندازه قطر سولفید مولیبدن در روغن به روش عکس‌برداری TEM

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) یکی از ابزارهای بسیار مفید برای تشخیص شکل، اندازه، و توزیع ذرات نانوسیال می‌باشد. این روش به این شکل است که پس از آماده شدن سوسپانسیون، از آن طی زمان‌های مختلف عکس گرفته می‌شود و میزان رسوب در مایع مشخص می‌شود. برای بررسی پایداری ذرات در روغن و قرار گرفتن در حالت کلوئیدی، نمونه‌ها در زیر میکروسکوپ الکترونی (TEM) مشاهده و بررسی شد. هر چه حالت توده‌ای و خوشه‌ای شدن در شکل‌ها کمتر باشد نشان‌دهنده پایداری بهتر در روغن می‌باشد. جهت بررسی این موضوع در نمونه روغن‌های تهیه شده، پس از تهیه روغن نانوی با ذرات پوشش‌دار با درصدهای وزنی مختلف با زمان‌های آلتراسونیک ۱۰، ۳۰ و ۴۵ دقیقه، نمونه‌ها جهت انجام آنالیز TEM ارسال شد. ابتدا روی نمونه ۰/۰۵٪ پوشش‌دار در ۱۰ دقیقه اولتراسونیک در دمای کنترل شده محیط TEM گرفته شد که شکل ذرات کاملا مشخص و پراکندگی مناسب مشاهده شد. ولی در مقاطع زمانی ۳۰ و ۴۵ دقیقه TEM نمونه ۰/۰۵ درصد، نمونه به دلیل خوشه‌ای شدن ذرات به صورت صفحه سیاه رنگ درآمد. سپس روی نمونه ۰/۰۱٪ پوشش دار مقاطع زمانی ۱۰ و۲۰ و ۳۰ دقیقه اولتراسونیک و بعد TEM گرفته شد. پس از بررسی زمان‌های مختلف آلتراسونیک برای نمونه‌های مختلف پوشش‌دار و بدون پوشش، نمونه روغن نانوی MoS_2 پوشش‌دار با PEG و درصد ۰/۰۵ با زمان اولتراسونیک ۱۰ دقیقه از لحاظ پراکندگی و یکنواختی ذرات بهترین نتیجه مشاهده شد. شکل ۶ توزیع پوشش‌دار شده و شکل کروی بدست آمده را نشان می‌دهد. همان گونه که در شکل ۶ مشاهده می‌شود ذرات دارای شکل کروی بوده و چون ذرات از نوع پوشش‌دار می‌باشند به خوبی از هم جدا شده است.



شکل ٦: عکس TEM گرفته شده از مولیبدن سولفید پوشش‌دهی شده با پلی اتیلن گلیکول در روغن.

۳-٤-۲- تست DLS جهت تحلیل توزیع و اندازه ذرات نانو در روغن

جهت بررسی اندازه و توزیع ذرات معلق در روغن از تست DLS استفاده شد. پراکندگی نور دینامیکی (DLS) روشی فیزیکی است که برای تعیین توزیع ذرات موجود در محلول‌ها و سوسپانسیون استفاده می‌شود. این روش غیرمخرب و سریع برای تعیین اندازه ذرات در محدوده چند نانومتر تا میکرون بکار می‌رود. در فناوری‌های اخیر، ذراتی با قطر کمتر از نانومتر نیز با این روش قابل اندازه‌گیری هستند. این روش به برهمکنش نور با ذره بستگی دارد. نور پراکنده شده بوسیله ذرات موجود در سوسپانسیون با زمان تغییر می‌کند که می‌تواند به قطر ذره ارتباط داده شود. نتایج این تست در جدول ۵ ارائه شده است. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود قطر ذرات در نمونه روغن موتور ریسینگ ۰/۰۵ درصد وزنی بدون پوشش درگسترده ۴/۱۸۷ تا ۱۰/۱۰ nm می‌باشند که با قطر ۵/۶۱۵ nm بیشترین تعداد را در روغن دارند.

۳-٤-۳- بررسی پتانسیل زتا جهت پایداری در روغن

یکی از مهمترین روش‌های یافتن کیفیت پایداری نانوسیال از طریق رفتار الکتروفورتیک (حرکت ذرات یک محلول کلوئیدی بر اثر جریان الکتریسیته) آن است.

جدول ۵: توزیع اندازه بدست آمده از آزمایش DLS گرفته شده از روغن نانویی ۰/۰۵٪ بدون پوشش جهت سایز نانوذرات سولفید مولیبدن.

اندازه ذرات (d.nm)	۴/۱۸۷	۴/۸۴۹	۵/۶۱۵	۶/۵۰۳	۷/۵۳۱	۸/۷۲۱	۱۰/۱۰
درصد تعداد	۷/۶	۲۵/۲	۳۲/۲	۲۲/۷	۹/۰	۲/۱	۰/۲

بر اساس یک تئوری پایداری، اگر پتانسیل زتا دارای مقدار مطلق بالایی باشد، دافعه الکتروستاتیک بین ذرات افزایش می‌یابد که این منجر به پایداری خوب سوسپانسیون می‌شود. ذراتی که بار سطحی بالایی دارند تمایلی به تشکیل خوشه ندارند. معمولا سوسپانسیون‌های با مقدار مطلق پتانسیل زتای بالای ۳۰ mV از لحاظ پایداری سوسپانسیون خوبی به شمار می‌روند. در این مطالعه نیز برای بررسی دقیق‌تر پایداری ذرات از تست پتانسیل زتا استفاده شده و نتایج آن در جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ٦: نتایج تست پتانسیل زتا و توزیع اندازه ذرات سولفید مولیبدن.

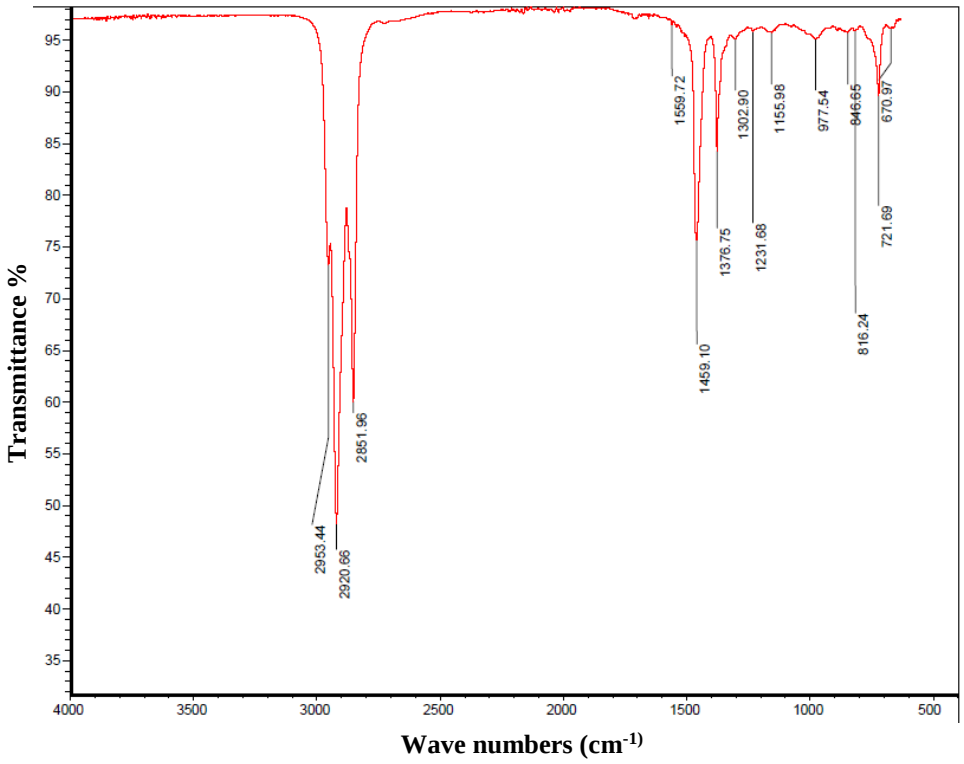
	نانوذره بدون پوشش ۰/۰۵٪	**نانوذره پوشش‌دار ۰/۰۵٪**	**نانوذره پوشش‌دار ۰/۰۱٪**
اندازه	۱۰-۴ نانومتر	۴/۸-۳ نانومتر	۱۸-۵/۶ نانومتر
پتانسیل زتا	-۱۹/۵	+۲۰/۲	+۳۴/۷
وضعیت پایداری	ناپایدار	ناپایدار	پایدار

برای مثال مقدار پتانسیل زتای نمونه ۰/۰۱ درصد وزنی پوشش‌دار حدود ۳۴/۷ mV+ بدست آمده که این نمونه پایدار می‌باشد (ذراتی که پتانسیل زتای آن‌ها از ۳۰ mV بیشتر و یا از ۳۰ mV- کمتر باشد، پایدارند). مقدار پتانسیل زتای ۰/۰۵ پوشش دار ۲۰/۲ mV+ است که ذرات در این حالت ناپایدارند. در نانوذرات ۰/۰۵ بدون پوشش پتانسیل زتا ۱۹/۵ mV- است و ذرات در این حالت ناپایدار هستند.

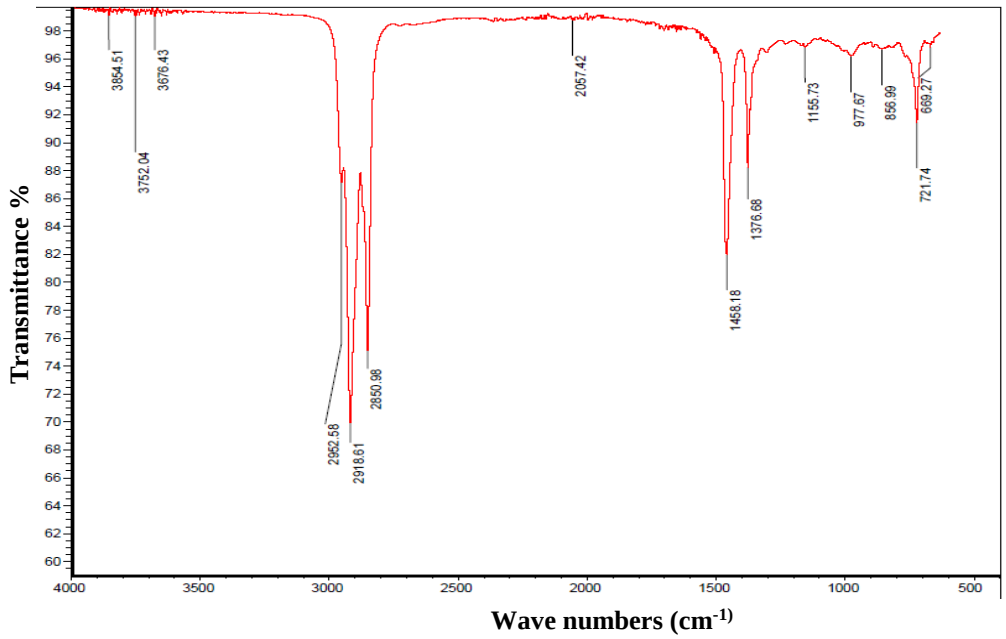
۳-٤-٤- تست اندازه‌گیری طیف عبور یا جذب نوری در ناحیه طیفی مادون قرمز FTIR

آزمون FTIR (Fourier Transform Infrared) روشی برتر در اسپکتروسکوپی یا طیف‌سنجی مادون قرمز است. در روش طیف‌سنجی مادون قرمز، پرتو IR از نمونه عبور می‌کند. بخشی از آن توسط نمونه جذب و بخشی دیگر از داخل آن عبور می‌کند. طیف حاصل نشان‌دهنده جذب و عبور مولکولی است و اثر مولکولی نمونه را ایجاد می‌کند. مشابه با اثر انگشت، ساختار مولکولی مواد نیز کاملا منحصربفرد می‌باشد. این شاخصه، طیف‌سنجی مادون قرمز را برای آنالیز انواع مختلف مواد مفید می‌سازد.

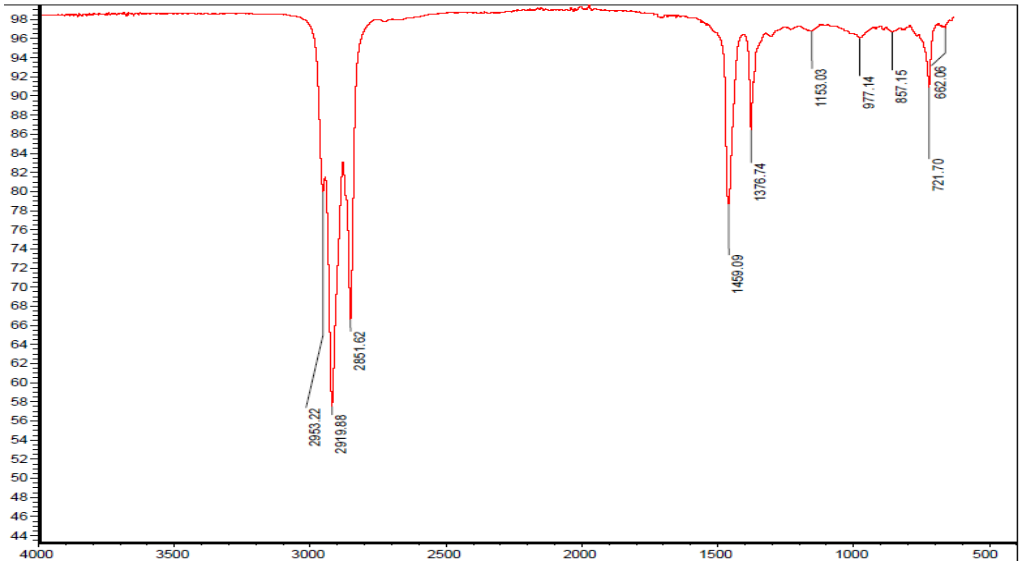
جهت بررسی دقیق‌تر شاخص‌های پراکندگی سولفید مولیبدن در روغن پایه تست FTIR انجام شد. در شکل‌های ۷ تا ۹ نتیجه تست به صورت طیف IR نمونه‌های روغن پایه و روغن نانو با ۰/۰۵ درصد وزنی ذرات پوشش‌دار و بدون پوشش را نشان داده شده است. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود پیک‌های ناحیه ۳۸۵۴/۵۱ تا ۳۶۷۶/۴۳ مربوط به OH می‌باشد چون در این ناحیه جذب رطوبت داریم. پیک ۳۶۷۶/۴۳ مربوط به NH و پیک پهن شده ناحیه ۲۹۵۲/۵۸ تا ۲۸۵۰/۹۸ مربوط به پیوند هیدروژنی و هیدروژن‌های آلیفاتیک CH است. پیک ناحیه ۱۶۰۰ تا ۱۶۴۰ مربوط به ساختار PEG و مولیبدن (Mo) در روی سطح است. پیک‌های ۱۴۵۸/۱۸ و ۱۳۷۶/۶۸ و ۱۱۵۵/۷۳ مربوط به ارتعاشات کششی و خمشی الکیل بلند زنجیره‌های پوششی هستند از جمله پیک ۱۴۵۸/۱۸ مربوط به پیوند الکیل=آلیفاتیک می‌باشد. همچنین پیک ۹۷۷/۶۷ وجود پیوند P=S را نشان می‌دهد.



شکل ۷: نتیجه تست FTIR روغن پایه بدون نانو.

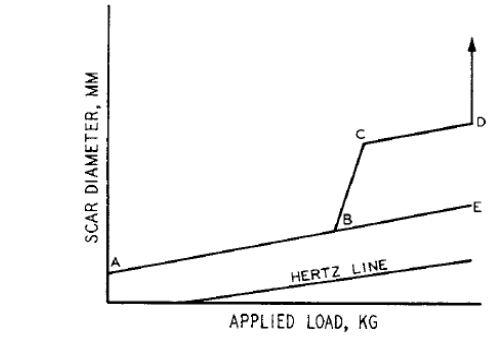


شکل ۸: نتیجه تست FTIR روغن نانوی ۰/۰۵٪ درصد وزنی بدون پوشش.



شکل ۹: نتیجه تست FTIR روغن نانوی ۰/۰۵٪ درصد وزنی پوشش‌دار با پلی اتیلن گلیکول PEG.

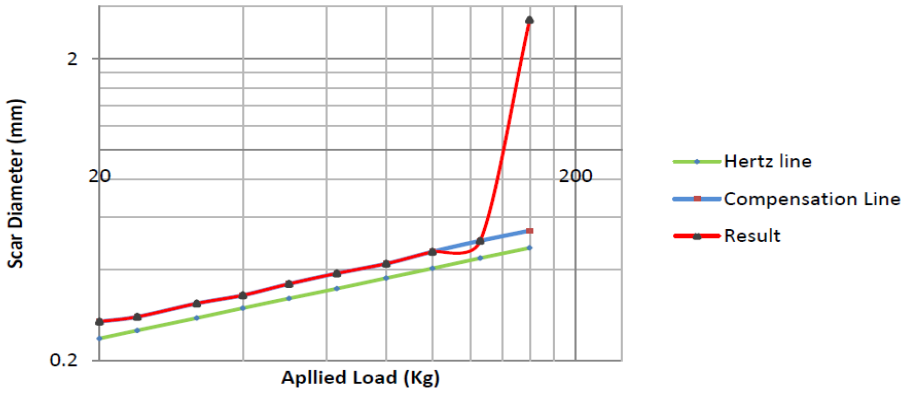
جهت بررسی خواص روانکاری روغن نانو و مقایسه آن با روغن پایه مجددا تست استاندارد چهار ساچمه (استاندارد ASTM D 2783) روی نمونه‌های روغن بهبود یافته انجام شد. شکل ۱۰ الگوی استاندارد ASTM D 2783 مربوط به تست چهار ساچمه را نشان می‌دهد که خط مورب پایینی خط هرتز نامیده شده و خط ABE خط تعادل، خط BC مرحله ابتدایی قفل، خط CD منطقه قفل فوری و نقطه D نقطه جوش می‌باشد.



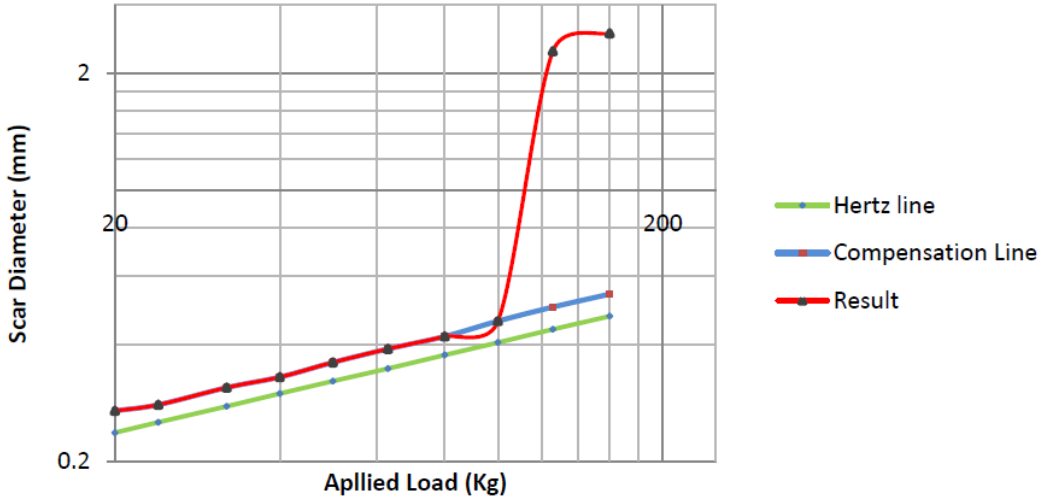
ABE—Compensation line.
B—Point of last nonseizure load.
BC—Region of incipient seizure.
CD—Region of immediate seizure.
D—Weld point.

شکل ۱۰: الگوی استاندارد ASTM D 2783 مربوط به چهار ساچمه.

شکل ۱۱ نتیجه بدست آمده از تست چهار ساچمه مطابق الگوی استاندارد برای روغن موتور نانو با غلظت ۰/۰۵ گرم در نانوذرات پوشش‌دار سولفید مولیبدن MoS_2 را نشان می‌دهد. مطابق الگوی استاندارد ASTM D، خط سبز خط هرتز، خط آبی خط تعادل، و خط قرمز مربوط به روغن نانویی می‌باشد که بین دو خط سبز و آبی می‌بایست قرار داشته باشد. در شکل ۵ نقطه ۱ تا ۸ نمودار قرمز مطابق الگوی استاندارد روی خط تعادل قرار دارد. اما نقطه ۸ تا ۹ نمودار قرمز که باید در مرحله ابتدایی قفل قرار داشته باشد هنوز در منطقه خط تعادل قرار دارد. همچنین نقطه ۹ تا ۱۰ نمودار قرمز منطقه قفل فوری است و در نقطه ۱۰ جوش اتفاق افتاده است. شکل ۱۲ نتیجه بدست آمده از تست چهار ساچمه مطابق الگوی استاندارد برای روغن موتور نانو با غلظت ۰/۰۵ گرم در نانوذرات بدون سولفید مولیبدن MoS_2 را نشان می‌دهد. در شکل ۶ خط ۱ تا ۸ نمودار قرمز روی خط تعادل و نقطه ۸ تا ۹ نمودار قرمز در مرحله ابتدایی قفل قرار دارد. همچنین خط ۹ تا ۱۰ نمودار قرمز منطقه قفل فوری قرار داشته و در نقطه ۱۰ جوش اتفاق افتاد.



شکل ۱۱: قطر خراش در برابر بار اعمال شده در روغن موتور ایرانول ریسینگ با غلظت‌های ۰/۰۵ گرم در نانوذرات پوشش‌دار سولفید مولیبدن MoS_2.



شکل ۱۲: قطر خراش در برابر بار اعمال شده در روغن موتور ایرانول ریسینگ با غلظت‌های ۰/۰۵گرم در نانوذرات سولفید مولیبدن بدون پوشش MoS_2.

جدول ۷: نقطه جوش خوردگی و شاخص سایش بار و قطر خراش روغن موتور با غلظت‌های مختلف از نانوذرات پوشش‌دار و بدون پوشش با روغن موتور ایرانول ریسینگ.

نمونه	قطر خراش (میلی‌متر) Wear scar (mm)	شاخص سایش بار (کیلوگرم فوت) Load-wear index (kgf)	نقطه جوش خوردگی (کیلوگرم) Welding point (kg)
روغن موتور ایرانول ریسینگ 10W40 با غلظت ۰/۰۵ درصد از نانوذرات پوشش‌دار سولفید مولیبدن	۰/۳۵۱	۵۰/۲۹	۲۰۰
روغن موتور ایرانول ریسینگ 10W40 با غلظت ۰/۰۵ درصد از نانوذرات بدون پوشش‌دهی سولفید مولیبدن	۰/۲۸۲	۴۱/۸۴	۲۰۰
روغن موتور ایرانول ریسینگ	۰/۳۴۰	۷۶/۳۲	۲۵۰

در جدول ۷ شاخص‌های قطر خراش، سایش بار و نقطه جوش خوردگی را برای ۳ نمونه روغن پایه، روغن نانو با ۰/۰۵ درصد وزنی پوشش‌دار و بدون پوشش مقایسه شده است. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود میزان قطر خراش روغن موتور با غلظت ۰/۰۵گرم از نانوذرات پوشش‌دار سولفید مولیبدن ۰/۳۵۱ mm بدست آمده که استاندارد قطر خراش زیر ۰/۴ mm مورد تایید می‌باشد. این میزان در روغن موتور با غلظت ۰/۰۵گرم از نانوذرات بدون پوشش سولفید مولیبدن ۰/۲۸۲ mm و در روغن موتور ایرانول ریسینگ پایه بدون نانو ۰/۳۴ mm بدست آمده است.

٤- نتیجه‌گیری

در این مطالعه روغن نانو با درصدهای مختلف (چه پوشش‌دار و چه بدون پوشش) از لحاظ مدت زمان ته‌نشینی و پایداری سولفید مولیبدن بررسی شد. برای تهیه نانوپودرهای سولفید مولیبدن از یک روش سنتز پودر استفاده شد به طوری که دارای شکل کروی بوده و قابلیت پخش‌شوندگی خوبی در روانکار (روغن موتور) داشته باشد و از ته‌نشینی و کلوخه شدن در روغن موتور جلوگیری شود. جهت پوشش‌دار کردن ذرات سولفید مولیبدن از پلی اتیلن گلیکول استفاده شد. در نهایت مشخصات پودر به کمک تست‌های XRD، SEM و EDX مورد تحلیل و تایید قرار گرفت. جهت پراکنده کردن پودر نانوی سولفید مولیبدن در روغن از سه روش همزن مغناطیسی، همزن پلیترون و حمام آلتراسونیک استفاده شده و توانایی هر یک از این روش‌ها در پایداری روغن نانو بدست آمده بررسی شد. سپس وضعیت پراکندگی و پایداری در روغن در هر یک از روش‌ها از طریق آنالیزهای مختلف مورد بررسی قرار گرفته بهترین روش پراکندگی و پارامترهای آن مشخص گردید.

بر اساس نتایج بدست آمده، در بدون پوشش، با درصد بیشتر سرعت ته‌نشینی بالاتری نسبت به درصد کمتر مشاهده شد. در پوشش‌دار هم رفتار مشابهی از لحاظ سرعت ته‌نشینی با ذرات بدون پوشش مشاهده شد. در نهایت روغن با غلظت ۰/۰۱٪ سولفید مولیبدن (در هر دو حالت پوشش‌دار و بدون پوشش) بهترین نتیجه از لحاظ ته‌نشینی و پایداری دریافت شد. این نتیجه در طی آزمایشات DLS و پتانسیل زتا نیز تایید شد. همچنین نمونه‌های مختلف پوشش‌دار و بدون پوشش روغن نانو سولفید مولیبدن جهت بررسی میزان قطر سایش از طریق تست چهار ساچمه مورد بررسی قرار گرفت. در بهترین حالت، قطر سایش برای نمونه ۰/۰۵٪ بدون پوشش ۰/۲۸۲ میلی‌متر و برای با پوشش ۰/۳۵۱ میلی‌متر بدست آمد. در صورتی که این میزان در روغن موتور پایه ۰/۳۴ میلی‌متر تعیین شده بود. بنابراین کاهش حدود ۲۰/۸۵٪ قطر سایش در روغن با نانوذرات بدون پوشش سولفید مولیبدن نسبت به روغن موتور پایه مشاهده می‌شود.

مراجع

[1] O. Parenago, G. Kuzmina; V. Terekhin, K. Basharina, *Scientific Problems of Machines Operation and Maintenance*, **45**, 2010, 161.
[2] B. Shen, P. Kalita, A.Malshe, A. Shih, *Transactions of NAMRI/SME*, **36**, 2008, 357.
[3] Y. Liu, S. Liu, W. Hild, J. Luo, J.A. Schaefer, *Tribology International*, **39**, 2006, 1674.
[4] X. Zhou, D. Wu, H. Shi, Fu, X. Hu, Z. Wang, X. Yan, *Tribology International*, **40**, 2007, 863.
[5] L. Rapoport, N. Fleischer, R. Tenne, *Journal of Materials Chemisty*, **18**, 2005, 151782.
[6] M. Breysse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, *Catal. Today*, **130**, 2008, 3.
[7] N. Dinter, M. Rusanen, P. Raybaud, S. Kasztelan, P.D. Silva, *J. Catal.*, **267**, 2000; 67.
[8] R. Bissessur, P.K.Y. Liu, *Solid State Ionics*, **177**, 2006, 191.
[9] J. Stewart, D. Spearot, *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **21**, 2013, 45003.
[10] I. Mukchortov, E. Zadorozhnaya, I. Levanov, K. Pochkaylo, *FME Transactions*, **43**, 2015, 218.
[11] M. Nath, A. Govindaraj, C. Rao, *J. Adv. Mater.*, **13**, 2001, 283.
[12] R. Viswanath, S. Ramasamy, *J. Mater. Sci.*, **25**, 1990, 5029.
[13] D.Y. Jang, J. Jung, J. Seok, *Int. J. of P. Eng. and Manufacturing-Green Tech.*, **3**, 2016, 5.
[14] Y. Feldman, G. Frey, M. Homyonfer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **118**, 1996, 5362.
[15] Y. Feldman, E. Wasserman, *Science*, 1995, **267**, 222.
[16] H. Wu, R. Yang, B. Song, Q. Han, J. Li, Y. Zhang, Y. Fang, R. Tenne, C. Wang, *ACS Nano*, **5**, 2011, 1276.
[17] M. Yacaman, H. Lopez, P. Santiago, D. Galvan, I. Garzon, A. Reyes, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 1996, 1065.
[18] Y. Tian, X. Zhao, L. Shen, *Mater. Lett*, **60**, 2006, 527.
[19] K.E. Marchand, M. Tarret, J.P. Lechaire, L. Normand, S. Kasztelan, T. Cseri, *Surf. A.*, **214**, 2003, 239.
[20] R.T. Andrea, H. Susan, Y. Peidong, *Small*, **4**, 2008, 310.
[21] M. Mdleleni, T. Hyeon, K. Suslick, *Chem. Soc.*, **120**, 1998, 6189.
[22] D. Dophil, S. Bastide, C. Clement, *Journal of Materials Chemisty*, **12**, 2002, 2430.

[23] P. Panigrahi, A. Pathak, *Journal of Nanoparticles*, **13**, 2013, 812.
[24] L.E. Erickson, R.T. Koodali, *Journal of the American Chemical Society*, **1045**, 2010, 137.
[25] C. Migdal, P. Stott, V. Bakunin, O. Parenago, G. Kuzmina, L. Vedeneeva, A. Suslov, S. Mizrahi, 2012, *US Patent*, US, 8153257.
[26] Z.J. Zhang, J. Zhang, J.X. Qun, *Jounal of Physics and Chemisty*, **98**, 1994, 12973.
[27] R. Yu, J. Liu, Yang Zhou, *J. Tribol*, **141**, 2019, 1122.
[28] G. Kumar, H.C. Garg, A. Gijawara, *Journal of Industrial Lubrication and Tribology*, **14**, 2019, 196.
[29] P.D. Srivyasa, M. Charoo, *Jounal of Tribology in Industry*, **40**, 2018, 594.
[30] I.E. Uflyand, V.A. Zhinzhilo, V.E. Burlakova, *Jounal of Friction and wear*, **7**, 2018, 93.
[31] M.M. Nikam, S.B. Shedage, B. Mane, *International Journal of Engineering and Technology*, **5**, 2018, 148.