

Sentez Farklılıklarının ZnS Nanopartiküllerin Yağlayıcı Katkısı Olarak Kullanımında Tribolojik Özelliklere Etkisi

Alper Uğur*¹, İlker Avan²

*¹Eskişehir Teknik Üniversitesi, Ulaştırma Meslek Yüksekokulu

²Eskişehir Teknik Üniversitesi

(Alınış / Received: 29.06.2024, Kabul / Accepted: 13.11.2024, Online Yayınlanma / Published Online: 30.12.2024)

Anahtar Kelimeler

*Katkılar,
ZnS,
1-Oktanitiol,
Yağlayıcı,
Aşınma*

Öz: Aşınma ve sürtünme nedenli ekonomik kayıpların azaltılması için yağlayıcıların kullanılması etkili çözüm yöntemlerinden biridir. Yağlayıcılara eklenen katkı malzemeleri ile yağlayıcının tribolojik ve termofiziksel özelliklerinin gelişmesi amaçlanmaktadır. Bu çalışmada çinko sülfür (ZnS) nanopartiküllerin (NP) farklı sıcaklıkta (10 ve 70 °C) ve farklı çözücüde (1-Propanol ve etil alkol) sentez parametrelerinin değiştirilerek farklı tanecik yapılarında ZnS NP'ler elde edilmiştir. Bu nanopartiküllerin motor yağına eklenmesiyle elde edilen ZnS NP katkılı yağlayıcıların tribolojik özelliklerindeki değişimler incelenmiştir. Bulgularımız, ZnS NP lerin 10 °C de Etil alkol (EtOH) içerisinde sentezlenmesiyle daha küçük boyutlu taneciklerin oluştuğunu ve bunların 0–200 °C aralığında yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Bu nanopartiküllerin 10W motor yağına eklenmesiyle yağın vizkozitesinde bir artışa ve bu ZnS NP katkılı yağlayıcının sürtünen metal yüzeyler arasındaki aşınmayı %39'a varan oranda azalttığı belirlenmiştir.

Effect of Synthesis Differences on Tribological Properties of ZnS Nanoparticles as Lubricant Additives

Keywords

*Additives,
ZnS,
1-Octanethiol,
Lubricant,
Wear*

Abstract: The use of lubricants to reduce economic losses caused by wear and friction is one of the effective solution methods. The additives added to the lubricant aim to improve the tribological and thermophysical properties. In this study, zinc sulfide (ZnS) nanoparticles (NPs) with various particle structures were synthesized by altering the synthesis parameters at different temperatures (10 and 70 °C) and using solvents (1-propanol and ethyl alcohol). The tribological properties of lubricants were investigated after ZnS nanoparticles were added to the base oil. Our findings indicated that smaller-sized particles were formed by the synthesis of ZnS NPs in ethyl alcohol (EtOH) at 10 °C. These particles exhibited high thermal stability in the range of 0–200 °C. It was determined that adding nanoparticles to the 10W engine oil increased the viscosity and reduced the wear between the rubbing metal surfaces by up to 39%.

1. Giriş

Uluslararası Enerji Ajansı verilerine göre ulaştırma sektörünün enerji tüketim payı %28'dir [1]. Bu oranın %11'i ise yolcu araçlarına aittir ve bu araçlarda yakıt enerjisinin %33'ünün sürtünme kayıplarına harcandığı belirtilmiştir [2]. Sürtünmenin etkisiyle hareketli parçaların temas yüzeylerinde deformasyon oluşması ve mekanik malzeme kaybı olarak tanımlanan aşınma sonucunda, yıpranmış ya da işlevini yitirmiş mekanik parçaların değişimi ekonomik kayıpları da beraberinde getirmektedir [3]. Yağlama ile sürtünme ve aşınma kayıplarına çözüm getirilebilmektedir [4]. Günümüzde her ne kadar elektrikli araçlara olan ilgi artsa da yataklama ve dişli bölgelerinde daha az miktarlarda olsa da gelişmiş yağlayıcılara ihtiyaç olacaktır. Küresel otomotiv yağları pazarı gelişme beklentileri 2024–2032 yılları arasında %4'lük bir bileşik yıllık büyüme oranını (CAGR) öngörmektedir [5]. Yağlama tekniğinde uygulanan yağlayıcı maddelerin büyük çoğunluğu hidrokarbon bileşikleridir ve %80 baz yağ ve %12–20 yağ katkı malzemelerinin karışımından oluşmaktadır [6–8]. Yağ katkı

malzemeleri yağın tribolojik ve termofiziksel özelliklerinin gelişmesini sağlamaktadırlar [9-11]. Nano partikül (NP) yağ katkıları; yapı özellikleri ve düşük partikül boyutları ile temas arayüzeyinde oluşturdukları yüksek yüzey alanı ve kimyasal etkileşimlerle tribolojik davranışların iyileştirilmesi için kullanılmaktadır [12-15]. Nanometal temelli yağ katkıları genellikle saf metaller (Cu, Ag, Fe, Pd, Ni) metal oksitler (CuO, ZnO, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂), metal sülfürler (WS₂, MoS₂, CuS, FeS, ZnS), metal hidroksitler ve metal tuzlarını içerirler [16-18]. Bunların arasında sülfürlü nanopartiküller ve özellikle yağ ile etkileşimi arttıran organik ligand kaplı NP'lerin yağ katkısı olarak kullanımı ön plana çıkmaktadır [19-21]. ZnS NP'ler yüksek yüzey/hacim oranı [22], termal kararlılık, ve sentezlerindeki düşük maliyet nedenleriyle tribolojik performansı geliştirmek üzere katkı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır [23-26]. Örneğin, 2000 yılında Chen ve Liu di-n-heksadesilditiyofosfat (DDP) kaplı ZnS NP'leri sıvı parafin içerisine 0.1 (ağırlıkça %) oranında eklenmesiyle elde edilen katkılı yağın organik ligandsız ZnS NP'lere göre aşınmayı düşürdüğünü, ve NP'lerin termal kararlılığı arttırdığını belirlemişlerdir [27, 28]. 2015'de Wang ve ark., yüzeyi polietilen glikol monometil eter ditiyofosfat ile modifiye edilmiş ZnS NP'lerinin %0,6 oranında polietilen glikol içinde eklendiğinde oluşan yağlayıcının tribolojik özelliklerini önemli ölçüde geliştirdiğini göstermişlerdir [29]. Lu ve ark. 2019 yılında etilendiamin bağlı ZnS nanoparçacığını üretmiş ve lityum gresi içerisine katkılayarak yağlama değişimini incelemeleri sonucunda yağın tribolojik özelliklerinin iyileştiğini belirlemişlerdir [30]. 2023 yılında Kumara ve ark. Dodekanol ile modifiye edilmiş ZnS NP'lerin Polialfaolefin (PAO) yağlayıcısına eklendiğinde; ticari katkı maddesi çinkoditiyofosfat (ZDDP)'dan üstün aşınma engelleyici performans gösterdiğini belirtmişlerdir [31]. Yağ katkısı olarak çeşitli NP'lerin sentezi ve bunların yağlara eklenmesiyle değişen tribolojik özelliklerin belirlenmesi konusunda araştırmalar yapan grubumuz, önceki çalışmalarımızda yüzey fonksiyonlama ajanı olarak oktantiyol (OT) (C₈H₁₈S) ve çeşitli polimerleri içeren ZnS ve ZnO NP lerin sentezini ve bunların 10W ve 5W-30 motor yağlarına eklenmesiyle elde edilen nano katkılı yağlayıcıların tribolojik özelliklerini ortaya koymuştur [32, 33]. Adı geçen organik ligandları içeren NP ler ile elde edilen yağlayıcılar, bu ligandları içermeyen türlerine göre aşınmanın azaltılmasında daha yüksek performans göstermişlerdir. Yağ katkısı olarak NP'lerin sentezi ve kullanılmasına dönük çalışmalarımızın devamı olarak bu çalışmamızda, sıcaklık ve çözücü gibi sentez parametrelerinin değiştirilmesiyle farklı tanecik yapısında ZnS NP'lerin sentezlenmesi ve bunların yağ katkısı olarak kullanılmasıyla oluşturulan motor yağlarının tribolojik özelliklerindeki değişimler ortaya koyulmuştur.

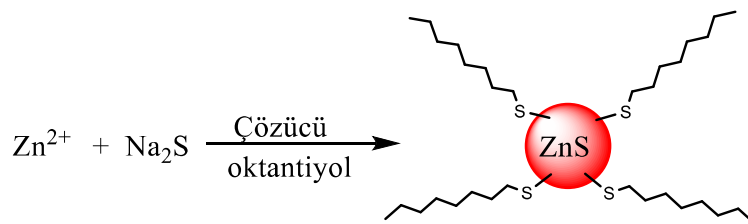
2. Materyal ve Metot

2.1. OT-ZnS Nanopartiküllerin hazırlanışı

ZnS NP'ler daha önce prosedürü verildiği şekilde sentezlenmiştir [32]. İlk olarak çinko asetat (10 mmol) çözücü 100 mL etil alkol (EtOH) veya 1-propanol (1-PrOH) içerisinde 70 °C'ye ısıtılarak çözülmüştür. 1-oktantiyol (OT) (1,46 g, 10 mmol) içeren 50 mL (EtOH veya 1-PrOH) çözeltisi üzerine, 10 mL 1,0 M NaOH sulu çözeltisi ilave edilerek kapatma ajanı çözeltisi hazırlanmıştır. Kapatma ajanı çözeltisi, belirtilen sıcaklıkta çinko çözeltisine eklendi ve bu karışım 30 dk karıştırıldı. Başka bir kaptaki 2,40 g Na₂S.9H₂O (10 mmol S²⁻), 100 mL (EtOH veya 1-PrOH) içerisinde 60-70 °C'ye ısıtılarak çözüldü. Sıcak ekleme yönteminde hazırlanan karışımlar bu sıcaklıkta eklenirken, soğuk ekleme yönteminde ise karışımlar belirtilen sıcaklıklarda ve çözücülerde Na₂S çözeltisi, kuvvetli bir şekilde karıştırılan Zn²⁺ çözeltisine eklenerek OT kaplı ZnS nanopartiküllerin oluşumunu sağlanmıştır (**Şekil 1**). Elde edilen nanopartiküller EtOH ile birkaç defa yıkandı, çözünen kısımları santrifüj ile uzaklaştırıldı ve kalan nanopartiküller vakum altında kurutulmuştur. **Tablo 1**'de belirtilen şartlarda sentezlenen A, B ve C kısaltmalı ZnS NP numuneleri sentez parametreleri verilmiştir.

Tablo 1. ZnS NP sentez parametreleri.

Numune	Çözücü	Sıcaklık (°C)
A	1-PrOH	70
B	1-PrOH	10
C	EtOH	10



Şekil 1. Oktantiyol kaplı ZnS nanopartikül eldesinin şematik gösterimi

2.1. Karakterizasyon

2.1.1. FTIR analizleri

Kapatma ajanı ile işlem görmemiş ve işlem görmüş numune ZnS nanopartikülüne ait Fourier Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektrumları Spectrum 100 (PerkinElmer , USA) cihazında 4000–600 cm^{-1} dalga sayısı aralığında KBr peletleri hazırlanarak elde edilmiştir.

2.1.2. DTA/TG/DTG analizleri

Diferansiyel Termal Analiz (Differential Thermal Analysis, DTA), Termogravimetri (Thermogravimetry, TG) ve DTG (Diferansiyel Termal Termogravimetrik) analizleri termal analizör STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH) cihazı kullanılarak, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızında N_2 atmosferinde 550 $^{\circ}\text{C}$ sıcaklık şartlarında yapılmıştır.

2.1.3. DLS partikül boyutu analizleri

Partikül boyut dağılımı, Zetasizer Nano-ZS (ZEN 3600, Malvern Panalytical Ltd., UK) cihazı kullanılarak toz numunelerin 1-propanol çözücüsü içinde 1 dk. dağıtılması ardından yapılmıştır.

2.1.4. Mikroyapı analizleri

2.1.4.1 SEM-EDX analizleri

Numunelerin morfolojik karakterizasyonu yüksek çözünürlüklü SEM Ultra plus (Carl Zeiss Microscopy GmbH., Almanya), mikroyapıların element analizi ise Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDX) (Oxford Instruments, UK) kullanılarak yapılmıştır. Morfolojik karakterizasyondan önce numune, yüzey yüklemelerini azaltmak için ince Au/Pd katmanlarıyla püskürtmeyle kaplanmıştır (Agar Scientific Ltd, UK).

2.1.5. OT-ZnS katkılı yağlayıcıların hazırlanması

Tablo 1'de belirtilen şartlarda sentezlenen A, B ve C kısaltmalı ZnS NP numuneleri; 10W motor yağı içine % 0,0125 (ağırlıkça) katılarak 12 s manyetik karıştırıcıda karıştırılarak AY, BY ve CY kısaltmalı yağlayıcılar hazırlanmıştır. Tek dereceli 10W motor yağı; diğer motor yağlarına göre içeriğinde az katkı maddesi içermektedir. Yağ katkısı olarak sonradan eklenen NP'lerin etkinliğinin daha belirgin bir şekilde incelenebilmesi için 10W motor yağı seçilmiştir.

2.1.6. Vizkozite ölçümleri

Dinamik vizkozite ölçümleri Brookfield RV DV3T (Brookfield, USA) tip reometre ile 21 nolu spindle kullanılarak 200 d/d, 25 $^{\circ}\text{C}$ şartlarında yapılmıştır.

2.2. Aşınma testleri

Aşınma testlerinde Timken metodu prensibine göre ASTM D2509 [34] ve ASTM D2782 [35] standartları kapsamında tasarlanan aşınma test cihazı, aşınma malzeme çifti olarak sabit C40 pimleri ve dönen 1.2379 alaşımlı çelik alaşım silindirler kullanılmıştır. Aşınma testlerinde yükler pnömatik piston vasıtasıyla elde edilmiş yük hücresi vasıtasıyla uygulanan yükün (80 kg) homojenliği anlık olarak kontrol edilmiştir. Piston koluna bağlı pim ($\text{Ø}20 \times 16$, sertlik ort. 25 HRC) numuneler, motordan tahrik alan 1000 d/d hızında dönen silindire ($\text{Ø}21 \times 15$, sertlik ort. 62 HRC) doğru bastırılarak, 10 dk süresince yağlı ortamda numunelerin aşınma davranışları incelenmiştir. Aşınma kaybı miktarları numunelerin test öncesi ağırlığından - test sonrası (g) ağırlığı çıkartılarak hesaplanmıştır.

2.2.1. Optik mikroskop analizleri

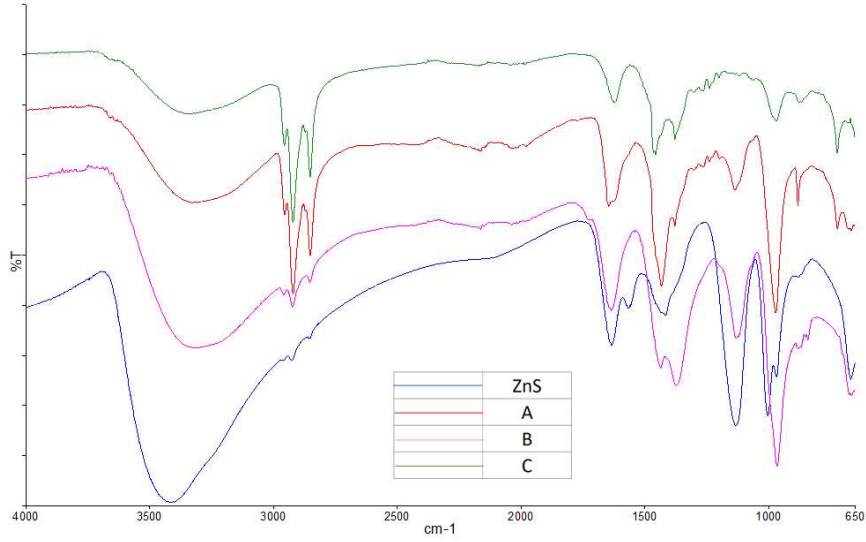
Aşınmış yüzeylerin görüntü incelemesinde optik mikroskop Discovery V12 SteREO model mikroskop (Carl Zeiss Microscopy GmbH., Almanya), ve PlanApoS 0.63x FWD 81 mm. objektif kullanılmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. OT-ZnS sentez sonuçları

3.1.1. FTIR

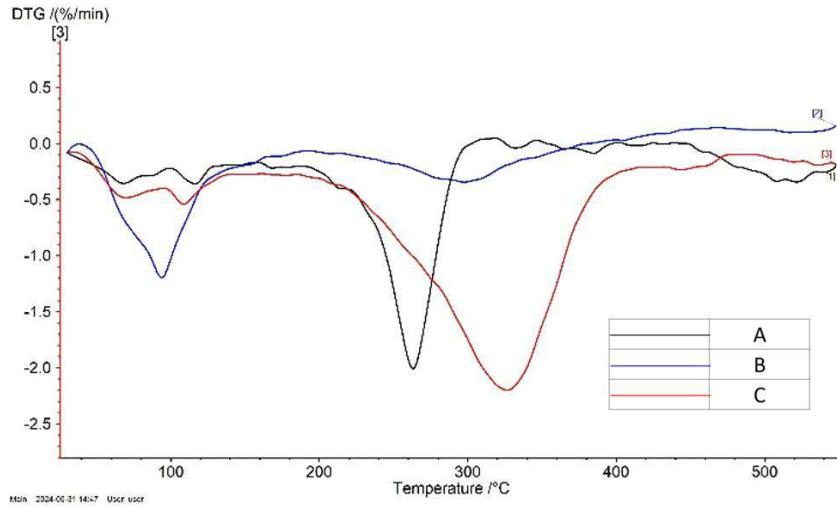
FTIR spektroskopisi sonuçları **Şekil 2**'de verilmiştir. 3500 – 3300 cm^{-1} aralığındaki pikler NP'lerin yüzeyine tutunan su moleküllerine ait O-H gruplarının sinyalidir. OT alifatik gruplarındaki CH_3 ve CH_2 asimetrik ve simetrik gerilme pikleri sırasıyla 2955 cm^{-1} ve 2922 cm^{-1} ile 2852 cm^{-1} de belirgin bir biçimde tespit edilmiştir [36, 37]. 1646 – 1622 cm^{-1} ve 1456 – 1417 cm^{-1} aralığındaki sırasıyla C=O (karbonil) grubu ve $-\text{CH}_3$ asimetrik eğilme pikleri olup [37, 38] yıkama sonrası yüzeyde kalan asetat bileşiklerine aittir. C numunesi NP'lerinin IR sinyallerinden, asetat kalıntısından kaynaklanan 1620 ve 1130 sinyallerinin, A ve B numunelerine göre daha zayıf ortaya çıkması ve 2950 – 2820 cm^{-1} civarındaki alifatik sinyallerin gücünün artması C numunesi üzerinde daha fazla oktantiyol bağlandığının bir göstergesidir. Benzer şekilde, C numunesinin IR analizleri EDX analizlerinde de daha yüksek miktarda kükürt elementini içeriğiyle uyumludur. Zn-S bağına ait karakteristik pikler 1002 – 965 cm^{-1} ve 660 – 640 cm^{-1} 'deki ZnS bandına ait sülfütlere karşılık gelen pikler olarak tespit edilmiştir [39-41].



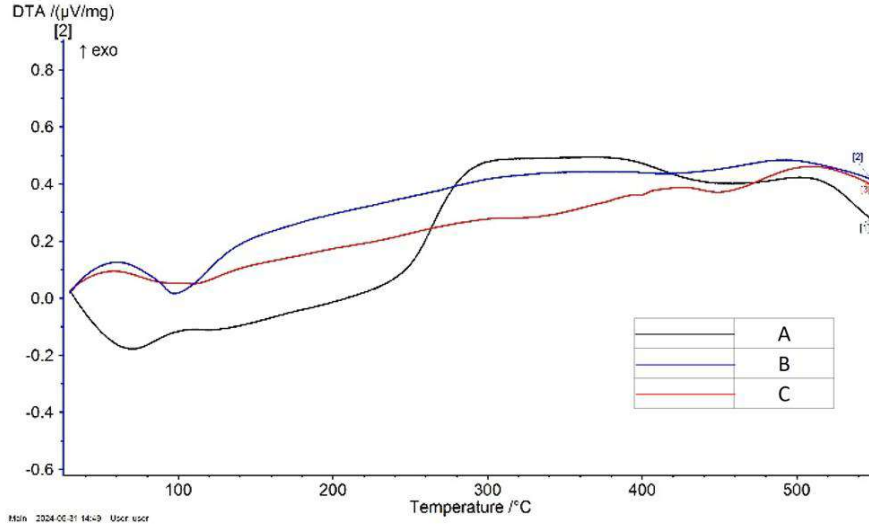
Şekil 2. FTIR spektrumları.

3.1.2. Termal analiz sonuçları (TG, DTG, DTA)

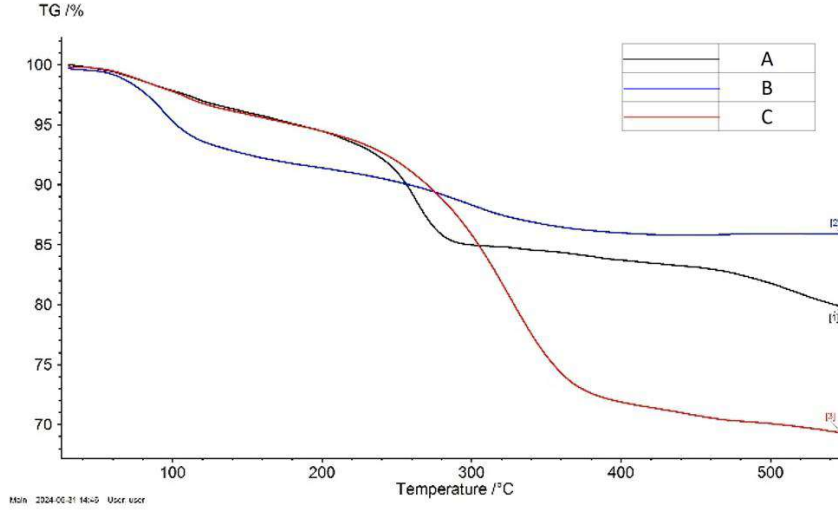
Termal analizler mekanik bir sistemin en genel anlamda maruz kaldığı 0–200 °C gibi normal çalışma sıcaklığı [42] ve 200–500 °C gibi aşırı çalışma sıcaklığı olmak üzere iki farklı sıcaklık aralığında incelenmiştir (Şekil 3 a, b, ve c). DTG ve DTA eğrilerinde A, B ve C numuneleri için 0–200 °C aralığında sırasıyla 68,2 °C, 116,2 °C, 93,9 °C, ve 68,2 °C ile 108,7 °C ve 200–500 °C aralığında ise 263,1 °C, 297,9 °C, ve 327,2 °C’de kütle kaybını gösteren endotermik pikler tespit edilmiştir. 0–200 °C aralığında A, B ve C örneklerinin ağırlık kaybı (%) değişimi sırasıyla 5,63, 8,29, ve 5,40 olarak ölçülmüştür (Şekil 4). 0–200 °C aralığında en düşük ağırlık kaybı (%) değeri 5,4 ile C numunesine aittir. Maksimum endotermik pik C numunesinde 327,2 °C olarak aşırı çalışma aralığında oktantiyol ligandlarının eliminasyonu ile en yüksek kütle kaybına uğramıştır (Şekil 5).



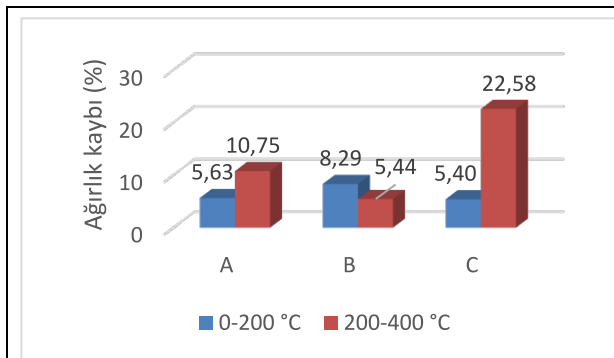
Şekil 3. a. Diferansiyel termal termogravimetrik (DTG) analiz sonucu.



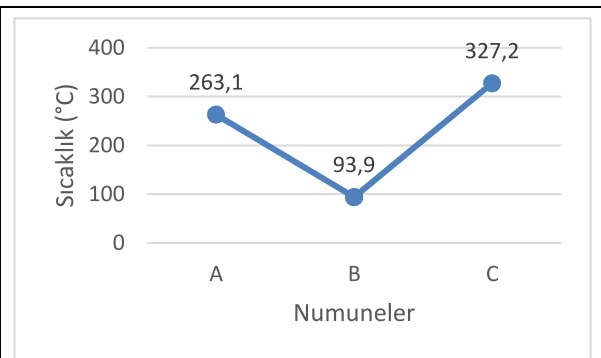
Şekil 3. b. Diferansiyel termal analiz (DTA) sonucu.



Şekil 3. c. Termogravimetrik (TG) analiz sonucu.



Şekil 4. Ağırlık kaybı (%) değişimi sonuçları.



Şekil 5. En yüksek endotermik pik sıcaklık değerleri değişimi analiz sonucu.

3.1.3. DLS sonuçları

DLS ile partikül boyutları incelendiğinde, EtOH içerisinde soğukta sentezlenen C numunesinin 178 nm ile en düşük NP boyutlarında elde edildiğini görülmektedir. 1-PrOH çözücüsünde 70 °C de yapılan sentezde 318 nm boyutunda NP ler elde edilirken sentez sıcaklığının düşürülmesiyle B numunesinde 195 nm’de daha küçük parçacık boyutu oluşturulmasını sağlamıştır. Bu durum düşük sıcaklıklarda OT kapatma ajanları ZnS yüzeylerinin daha fazla etkileşime girerek NP topaklaşmanın engellenmesiyle daha küçük tanecikli yapıların oluşumunu

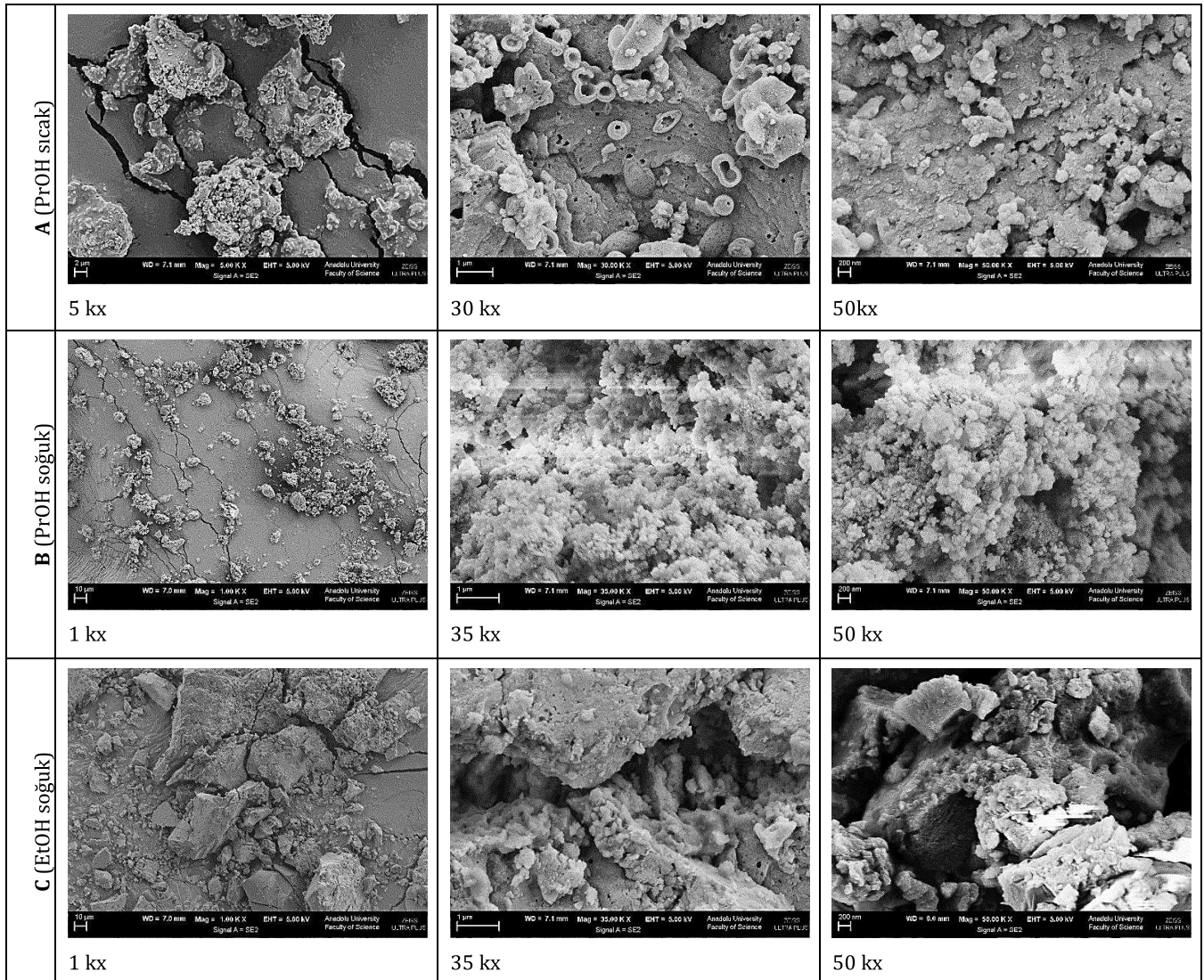
sağlamıştır. Yine düşük sıcaklıkta 1-PrOH yerine daha yüksek polariteli EtOH kullanılmasıyla, OT ile kaplı ZnS NP ler bu çözücüde 1-PrOH ye göre daha fazla askıda kalamayıp yaklaşık 178 nm boyutunda NP ler oluşturmuştur (**Tablo 2**). Bu bulgularımıza benzer şekilde, Bahena-Martinez ve ark. ZnS NP'lerin sentez sıcaklığının (120-180 °C) NP tanecik boyutlarına etkisini inceledikleri çalışmalarında artan sıcaklıkla partikül boyutlarının arttığını belirtmişlerdir [40].

Tablo 2. Partikül boyutu ölçüm sonuçları

Numune ismi	Partikül boyutu (nm)
A	318
B	195
C	178

3.1.4. SEM

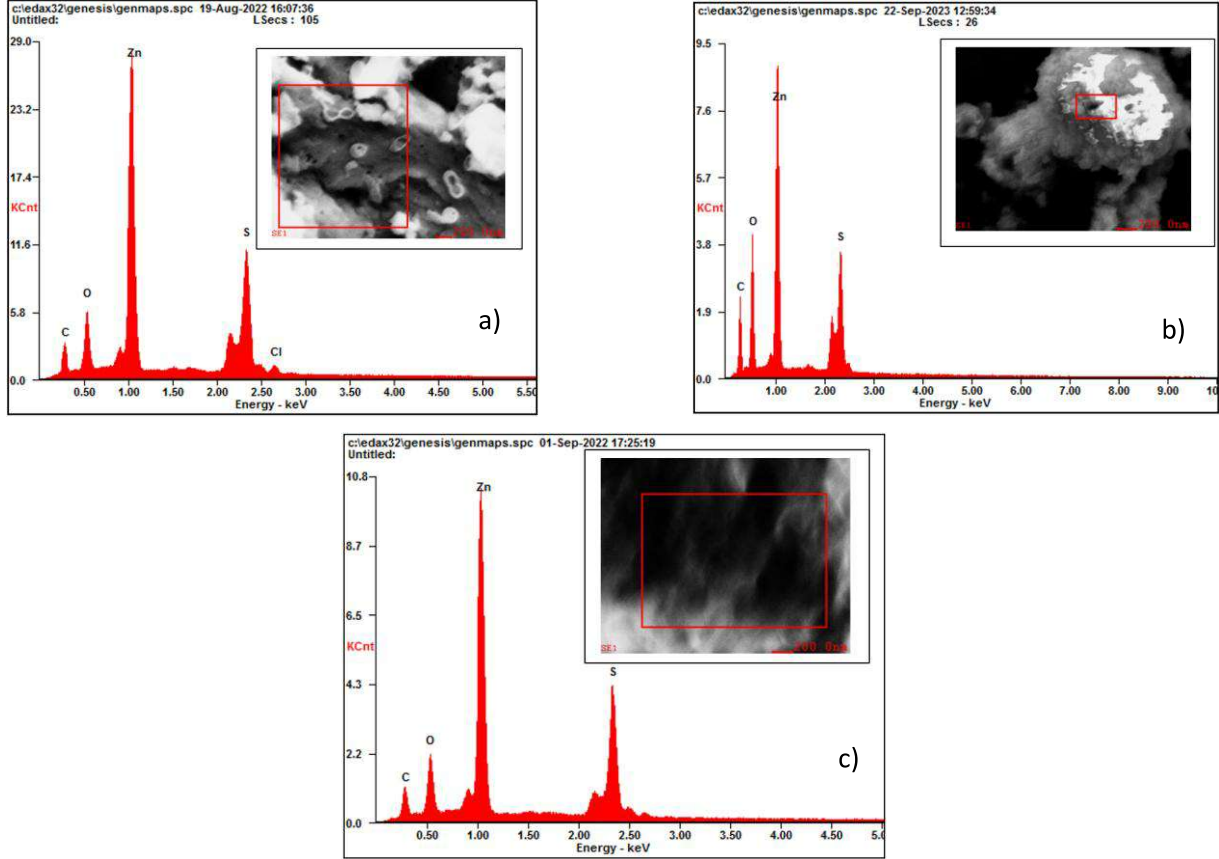
SEM analizi sonuçları **Şekil 6**'da verilmiştir. Görüntüler incelendiğinde sentezlenen ZnS NP'lerin birbirine kümelenmiş formlarda olduğu gözlemlenmiştir. ZnS NP'lerin sentezinde sıcaklık ve çözücünün değiştirilmesi tanecik morfolojisini büyük ölçüde değiştirmiştir. 1-PrOH çözücüsü içerisinde 70 °C de yapılan sentezde 318 nm boyutunda yığın halinde NP ler elde edilirken, sentez sıcaklığının 10 °C düşürülmesiyle **Şekil 6, B** numunesinde görüldüğü üzere daha küçük boyutta küresel yapılar oluşturulmasına neden olmuştur. Ancak, yine düşük sıcaklıkta C örneğindeki gibi çözücü polaritesinin artırılması kürecikli formdan ziyade C numunesi yapısındaki gibi rastgele yığıntılı yapılar formuna geçmiştir.



Şekil 6. SEM görüntüleri.

3.1.4.1. EDX

Elementsel analiz sonucunda elde edilen sonuçlar sırasıyla A, B ve C numuneleri için **Şekil 7** a, b ve c'de aşağıda verilmiştir. Elementlerin ağırlıkça ve atomik yüzde olarak miktarları **Tablo 3**'de görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre S (% ağırlıkça) miktarları sırasıyla A, B ve C numuneleri için 26,59, 22,63 ve 27,83 olarak ölçülmüştür. Düşük sıcaklıkta ve yüksek polariteli çözücü kullanılarak sentezlenen C numunesinin IR spektrumunda $-CH_2-$ ve $-CH_3$ sinyallerinin daha belirgin olması ve EDX analizlerinde bu numunede daha fazla oranda kükürt ihtivası (% 27,83) bu NP'ler üzerinde daha fazla OT ligandı bulunduğuna dair bulguları güçlendirmektedir. SEM-EDX numunelerinin yapışkan karbon bantlar üzerinde hazırlanması ve bu bantların karbon analizlerinde yer alması nedeniyle EDX analizlerinde karbon elementi yüzdesine bağlı değerlendirmelerin yapılmasını güçleştirmektedir.



Şekil 7. Numuneler a) A, b) B, ve c) C için EDX spektrumları sonuçları

Tablo 3. EDX analiz sonuçları

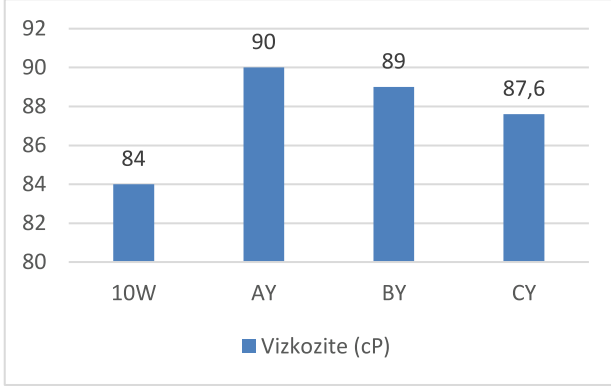
Element	A		B		C	
	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %	Ağırlık %	Atomik %
C	13,24	33,92	22,62	46,23	12,75	33,42
O	7,81	15,02	13,71	21,04	7,17	14,11
Zn	50,09	23,58	41,04	15,41	52,25	25,16
S	26,59	25,51	22,63	17,32	27,83	27,32
Cl	2,27	1,97	-	-	-	-

3.1.5. Vizkozite ölçüm sonuçları

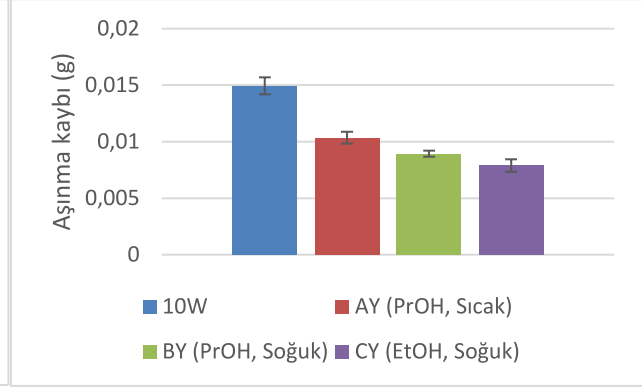
Yağın lipofilik unsurlarıyla etkileşime giren ve onların hareketini kısıtlayan oktantiyol kaplı ZnS NP'lerinin yağ içerisinde dağılımları nedeniyle ortaya çıkan ZnS katkılı yağlayıcıların viskozitesi temelde viskozitesi 84 cP olan yağın viskozitesini arttırmıştır. NP katkılı yağlayıcıların viskozite ölçümleri Şekil 8'dedir. Sırasıyla yağlayıcı numuneler; AY, BY ve CY yağları için viskozite değerleri sırasıyla 90, 89 ve 87,6 cP olarak ölçülmüştür.

3.2. Aşınma test sonuçları

Aşınma testi sonuçlarına (**Şekil 9**) göre en düşük aşınma oranı C numunesinde çıkmıştır. Sentez işleminde 10 °C proses şartlarında ve EtOH kullanıldığında elde edilen NP'lerin aşınma kaybını 10W yağ ile karşılaştırıldığında ortalama %39 oranında azalttığı hesaplanmıştır. IR ve EDX analizleri, C numunesinde OT ligandının diğer ZnS NP'lere göre daha fazla miktarda OT ligandını ihtiva ettiğini işaret etmektedir. OT ligandının gösterdiği lipofilik etki ile bu ligandı daha fazla içeren C gibi ZnS NP örneklerinin yağ içerisinde diğer NP lere göre daha fazla dağılmasını sağlamaktadır. Fazla OT ligandı ihtivasi nedeniyle yağ içerisine daha fazla dağılma gösteren C numunesinin yağ katkısı olarak kullanılmasıyla elde edilen yağlar (CY) ile yapılan aşınma testlerinde temas eden yüzeylerinde aşınmayı daha fazla azaltıcı yönde etki sağladığı görülmüştür (**Şekil 9**).



Şekil 8. Viskozite ölçüm sonuçları




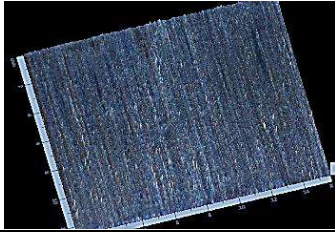

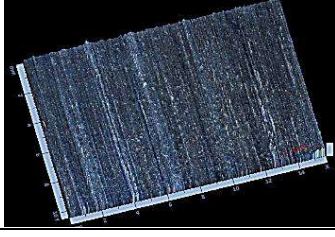
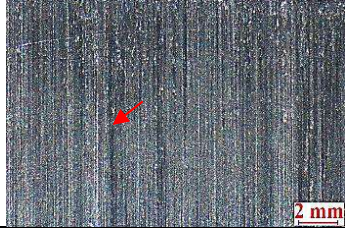
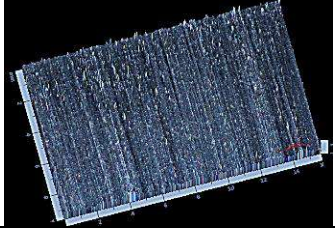
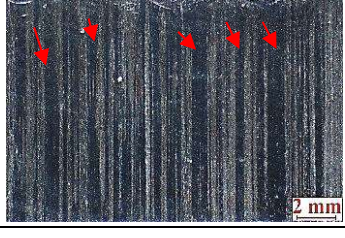
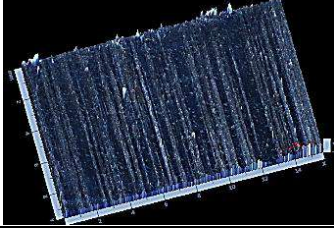
Şekil 9. Aşınma kaybı (g) sonuçları

3.2.1. Optik mikroskop analiz sonuçları

Aşınma testi sonrası aşınmış yüzeylerin genel görüntüleri **Şekil 10**'da görülmektedir. Aşınma izi boyutlarının ölçümünde; yatay eksen: x ve dikey eksen: y ile ifade edildiğinde yatay ölçülerin hemen hemen aynı olduğu ölçülmüştür bu oluşturulan yük etkileşiminde baskının kontak noktasında homojen olarak her ölçümde oluşturulduğunu göstermektedir. Dikey eksendeki y ölçülerinde ise sentez parametreleri değişen AY, BY ve CY yağlayıcılarıyla sırasıyla aşınma izinin boyutlarının düştüğü ve en iyi sonucun 1.86 mm ölçüsü ile CY yağlayıcısıyla elde edildiği belirlenmiştir. **Şekil 11**'de ise büyütülmüş optik mikroskop görüntülerinin yanında 2.5D profil görüntüleri de verilmiştir. Yüzey profilleri incelendiğinde 10W yağa göre diğer numunelerde OT kaplı ZnS NP'lerin malzeme çiftleri arasında kontak noktasındaki yük kaynaklı basınç, sürtünme kaynaklı oluşan ısı sonucunda tribokimyasal reaksiyonu sonucu yüzeylerde bir şerit şeklinde tribofilm oluşumu [25, 43-45] gözlemlenmiş ve kırmızı oklarla gösterilmiştir. Özellikle en iyi sonuçlar CY yağlayıcısında, sınır yağlama koşullarında belirgin bir şekilde adeziv aşınma kaynaklı aşınma oluklarının azalması ve tribofilm bölgelerinin artması şeklinde gözlemlendiğinden, sentez parametrelerinin aşınmayı azaltıcı yönde etkisi görülmektedir.

Yağlayıcı	Optik mikroskop görüntüleri	x (mm)	y (mm)
10W		14,99	2,62
AY		14,92	2,29
BY		14,89	2,06
CY		14,85	1,86

Şekil 10. Aşınmış yüzey görüntüleri

Yağlayıcı	Optik mikroskop görüntüsü	2.5D Profil görüntüsü
10W		
AY		
BY		
CY		

Şekil 11. Aşınmış yüzey görüntüleri.

4. Sonuç

Bu çalışmada, farklı iki sıcaklıkta (10 ve 70 °C) ve farklı iki çözücü (PrOH, EtOH) gibi NP sentez parametrelerinin değiştirilmesiyle ZnS NP'lerin tanecik özelliklerinin değiştiği ve bu NP'ler ile hazırlanan yağlayıcıların tribolojik özelliklerindeki farklılaşma nedeniyle aşınma testlerindeki etkinliklerinin değiştiği bildirilmiştir. ZnS NP'lerin tanecik özelliklerinin incelendiği SEM, EDX, DLS ve IR analizlerinden elde edilen bulgulara göre 1-PrOH çözücüsü içerisinde 70 °C de yapılan sentezde 318 nm boyutunda rast gele yığıntılar ve büyük kürecikli yapılar halinde NP ler elde edilirken sentez sıcaklığının düşürülmesiyle B örneği gibi 195 nm de daha küçük parçacık boyutlu kürecikli oluşturulmasını sağlamıştır. Yine düşük sıcaklıkta 1-PrOH yerine daha yüksek polariteli EtOH kullanılmasıyla, OT ile kaplı ZnS NP ler bu çözücüde 1-PrOH ye göre daha fazla askıda kalamayıp yaklaşık 178 nm boyutunda rastgele kümelenmiş NP ler oluşturmuştur. Sentez sıcaklığının düşürülmesiyle OT ligandlarının ZnS yüzeylerinin daha fazla tutunarak NP topaklaşmasını engellediği ve çözücünün polaritesinin de artışının lipofilik karakterdeki NP lerin daha hızla çözücü ortamından uzaklaşarak daha küçük tanecikli yapıların oluşumunu sağlamıştır. Sentezlenen ZnS NP'ler, 0–200 °C aralığı gibi birçok mekanik sistemin çalıştığı sıcaklık bölgesinde oldukça kararlı olduğu termal analizlerde ortaya çıkmıştır. A ve C numuneleri en fazla %5,6 kütle kaybı ile B numunesinden daha kararlı yapıda olduğu görülmüştür. Sentezlenen OT-ZnS NP'lerin ağırlıkça % 0,0125 oranında 10W özellikli temel yağa katılmasıyla oluşan yağlayıcının akışkanlığı düşürülerek temel yağın vizkozitesinden (84 cP) daha yüksek yağlayıcılar elde edilmiştir. Vizkozitesi artmış ZnS NP katkılı yağlarla yapılan aşınma testlerinde temas eden metal yüzeylerde bu yağlayıcıların kullanılmasıyla aşınmanın azaldığı tespit edilmiştir. En düşük aşınmaya %39 ile en küçük boyutta ZnS içeren CY yağlayıcısının kullanılmasıyla ulaşılmıştır. Optik mikroskopla yapılan aşınma yüzeyi incelemelerinde, ZnS NP katkılı yağların kullanılmasıyla aşınma çizgilerinde azalma ve dağılma ile birlikte yüzeylerde aşınmayı azaltıcı şekilde tribofilm bölgelerinin oluştuğu izlenmiştir. Sonuç olarak, düşük sıcaklıkta yüksek polariteli çözücüler ile yapılan ZnS sentezlerinde daha küçük yapıda ve üzerinde daha fazla lipofilik OT grupları içeren OT-ZnS NP ler elde edilmiş ve bu NP nin temel yağlara eklenmesiyle oluşan yağlayıcıların yağlayıcılık özelliklerinde büyük gelişme olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma, Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (ESTÜ BAP) komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 21GAP120). Termal analizler Seramik Araştırma Merkezi (SAM) A.Ş.'de yapılmıştır. Sağlanan desteğe teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Holmberg, K. and Erdemir, A. 2017. Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions. *Friction* 5, 3, 263-284.
- [2] Holmberg, K., Andersson, P. and Erdemir, A. 2012. Global energy consumption due to friction in passenger cars. *Tribol Int* 47, 221-234.
- [3] Holmberg, K. and Erdemir, A. 2019. The impact of tribology on energy use and CO2 emission globally and in combustion engine and electric cars. *Tribol Int* 135, 389-396.
- [4] Hutchings, I. and Shipway, P. 2017. *Tribology, Friction and Wear of Engineering Materials*. Editon Edition, Butterworth-Heinemann, United Kingdom.
- [5] Nagrale, P., *Automotive Lubricants Market Research Report Information By Material (Mineral Oil, Fully Synthetic Oil, Semi-Synthetic Oil and Bio-Based Oil), Product Type (Engine Oil, Brake Oil, Gear Oil, Grease, and Other Fluids), Application (Two Wheelers, Three Wheelers, Passenger Cars, Light-Weight Commercial Vehicles, and Heavy-Weight Commercial Vehicles), and By Region (Asia-Pacific, North America, Europe, And Rest Of The World) –Market Forecast Till 2032* <https://www.marketresearchfuture.com/reports/automotive-lubricants-market-1225>, (Erişim tarihi: 17.06.2024).
- [6] Betton, C. I. 2010. *Lubricants and Their Environmental Impact*. Editon Edition, Springer Netherlands, Dordrecht.
- [7] Speight, J. and Exall, D. I. 2014. *Refining Used Lubricating Oils*. Editon Edition, CRC Press., Boca Raton.
- [8] Lacroix-Andrivet, O., Hubert-Roux, M., Loutelier Bourhis, C., Moualdi, S., Mendes Siqueira, A. L. and Afonso, C. 2023. Characterization of Base Oil and Additive Oxidation Products from Formulated Lubricant by Ultra-High Resolution Mass Spectrometry. *Lubricants* 11, 8, 345.
- [9] Akbulut, M. 2012. Nanoparticle-based lubrication systems. *J. Powder Metall. Min* 1, 1, 1-3.
- [10] Mousavi, S. B., Heris, S. Z. and Estellé, P. 2020. Experimental comparison between ZnO and MoS2 nanoparticles as additives on performance of diesel oil-based nano lubricant. *Sci Rep-Uk* 10, 1, 5813.
- [11] Duan, L., Li, J. and Duan, H. 2023. Nanomaterials for lubricating oil application: A review. *Friction* 11, 5, 647-684.
- [12] Zhao, J., Huang, Y. Y., He, Y. Y. and Shi, Y. J. 2021. Nanolubricant additives: A review. *Friction* 9, 5, 891-917.
- [13] Singh, A., Chauhan, P. and Mamatha, T. G. 2020. A review on tribological performance of lubricants with nanoparticles additives. *Materials Today: Proceedings* 25, 586-591.
- [14] Wang, B., Qiu, F., Barber, G. C., Zou, Q., Wang, J., Guo, S., Yuan, Y. and Jiang, Q. 2022. Role of nano-sized materials as lubricant additives in friction and wear reduction: A review. *Wear* 490-491, 204206.
- [15] Chen, Y., Renner, P. and Liang, H. 2023. A review of current understanding in tribochemical reactions involving lubricant additives. *Friction* 11, 4, 489-512.
- [16] Liu, Y.-D., Wang, C.-B., Yuan, J.-J. and Liu, J.-J. 2010. Investigation on anti-wear properties of sulfide layer on bearing steel lubricated by oil-containing FeS particles. *Surface and Coatings Technology* 205, 2, 470-474.

- [17] Hatami, M., Hasanpour, M. and Jing, D. 2020. Recent developments of nanoparticles additives to the consumables liquids in internal combustion engines: Part II: Nano-lubricants. *Journal of Molecular Liquids* 319, 114156.
- [18] Ogenesova, E. Y., Lyadov, A. S. and Parenago, O. P. 2018. Nanosized Additives to Lubricating Materials. *Russ J Appl Chem+* 91, 10, 1559-1573.
- [19] Dai, W., Kheireddin, B., Gao, H. and Liang, H. 2016. Roles of nanoparticles in oil lubrication. *Tribol Int* 102, 88-98.
- [20] Shafi, W. K. and Charoo, M. S. 2021. An overall review on the tribological, thermal and rheological properties of nanolubricants. *Tribol-Mater Surf In* 15, 1, 20-54.
- [21] Yu, H., Chen, H., Zheng, Z., Qiao, D., Feng, D., Gong, Z. and Dong, G. 2023. Effect of functional groups on tribological properties of lubricants and mechanism investigation. *Friction* 11, 6, 911-926.
- [22] Kaur, N., Kaur, S., Singh, J. and Rawat, M. 2016. A Review on Zinc Sulphide Nanoparticles : From Synthesis , Properties to Applications. *Journal of Bioelectronics and Nanotechnology* 1, 1, 1-5.
- [23] Wang, H., Xu, B. and Liu, J. 2012. *Micron-nano ZnS Solid Lubrication Film*. Editon Edition, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- [24] Zhang, S., Yang, J., Chen, B., Guo, S., Li, J. and Li, C. 2017. One-step hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide/zinc sulfide hybrids for enhanced tribological properties of epoxy coatings. *Surface and Coatings Technology* 326, 87-95.
- [25] Zhao, F., Li, G., Zhang, G., Wang, T. and Wang, Q. 2017. Hybrid effect of ZnS sub-micrometer particles and reinforcing fibers on tribological performance of polyimide under oil lubrication conditions. *Wear* 380-381, 86-95.
- [26] Liu, H., Qi, Z., Wang, H., Huang, J., Zhao, Y., Yang, Y. and Zhao, Z. 2024. 'Ball-on-plane' ZnS@RGO compound filler: effect on tribological properties of thermosetting polyimide film. *Composite Interfaces*, 1-18.
- [27] Liu, W. and Chen, S. 2000. An investigation of the tribological behaviour of surface-modified ZnS nanoparticles in liquid paraffin. *Wear* 238, 2, 120-124.
- [28] Chen, S. and Liu, W. 2001. Characterization and antiwear ability of non-coated ZnS nanoparticles and DDP-coated ZnS nanoparticles. *Mater Res Bull* 36, 1, 137-143.
- [29] Wang, L., Gao, Y., Li, Z., Zhou, A. and Li, P. 2015. Preparation and tribological properties of surface-modified ZnS nanoparticles. *Lubrication Science* 27, 4, 241-250.
- [30] Lu, A., Niu, W., Dai, Y., Xu, H. and Dong, J. 2019. Tribological Properties of ZnS(NH₂CH₂CH₂NH₂)_{0.5} and ZnS as Additives in Lithium Grease. *Lubricants* 7, 3, 26.
- [31] Kumara, C., Armstrong, B., Lyo, I., Lee, H. W. and Qu, J. 2023. Organic-modified ZnS nanoparticles as a high-performance lubricant additive. *Rsc Adv* 13, 10, 7009-7019.
- [32] Uğur, A. and Avan, İ. 2023. Investigation of 1-octanethiol capped ZnS nanoparticles as lubricant additives and tribological behavior of oil-based nanolubricant. *Wear* 530-531, 205029.
- [33] Uğur, A. and Avan, İ. 2024. Anti-wear behavior of 1-octanethiol and tween-80 capped ZnO nanoparticles as lubricating oil additives. *Surfaces and Interfaces* 46, 104018.
- [34] International, A. 2003. Standard Test Method for Measurement of Load-Carrying Capacity of Lubricating Grease (Timken Method), Test no. D-2509-03. International, A., West Conshohocken.
- [35] International, A. 2020. Standard Test Method for Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Timken Method), Test No: D2782-20. International, A., West Conshohocken.

- [36] Hu, P., Cao, Y., Lou, Y., Lu, B., Shao, M., Ni, J. and Cao, M. 2013. A New Simple Route to ZnS Quantized Particles with Tunable Size and Shape, and Size/Shape-Dependent Optical Properties. *Advances in Materials Physics and Chemistry* Vol.03No.01, 9.
- [37] Qu, H., Cao, L. X., Su, G., Liu, W., Gao, R. J., Xia, C. H. and Qin, J. J. 2014. Silica-coated ZnS quantum dots as fluorescent probes for the sensitive detection of Pb²⁺ ions. *J Nanopart Res* 16, 12.
- [38] Yan, L., Yue, W., Wang, C., Wei, D. and Xu, B. 2012. Comparing tribological behaviors of sulfur- and phosphorus-free organomolybdenum additive with ZDDP and MoDTC. *Tribol Int* 53, 150-158.
- [39] Viswanath, R., Naik, H. S. B., Somalanaik, Y. K. G., Neelanjeneallu, P. K. P., Harish, K. N. and Prabhakara, M. C. 2014. Studies on Characterization, Optical Absorption, and Photoluminescence of Yttrium Doped ZnS Nanoparticles. *Journal of Nanotechnology* 2014, 1-8.
- [40] Bahena-Martínez, C. J., Torres-Gómez, N. and Vilchis-Néstor, A. R. 2020. Study of the temperature effect on the morphology and structure of ZnS nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *MRS Advances* 5, 63, 3379-3388.
- [41] Jrad, A., Naouai, M., Ammar, S. and Turki-Kamoun, N. 2022. Chemical composition, structural, morphological, optical and luminescence properties of chemical bath deposited Fe:ZnS thin films. *Optical Materials* 123, 111851.
- [42] Yu, H.-l., Xu, Y., Shi, P.-j., Xu, B.-s., Wang, X.-l. and Liu, Q. 2008. Tribological properties and lubricating mechanisms of Cu nanoparticles in lubricant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18, 3, 636-641.
- [43] Chen, Y., Yang, K., Lin, H., Zhang, F., Xiong, B., Zhang, H. and Zhang, C. 2022. Important contributions of multidimensional nanoadditives on the tribofilms: From formation mechanism to tribological behaviors. *Composites Part B: Engineering* 234, 109732.
- [44] Li, H., Zhang, Y., Li, C., Zhou, Z., Nie, X., Chen, Y., Cao, H., Liu, B., Zhang, N., Said, Z., Debnath, S., Jamil, M., Ali, H. M. and Sharma, S. 2022. Extreme pressure and antiwear additives for lubricant: academic insights and perspectives. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 120, 1, 1-27.
- [45] Chen, H., Chow, C. L. and Lau, D. 2023. Recycling used engine oil in concrete: Fire performance evaluation. *Journal of Building Engineering* 64, 105637.