



Doctoral Thesis

In situ attenuated total reflection tribometry A new approach for the chemical analysis of tribological films

Author(s):

Piras, Federica Maria

Publication Date:

2002

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004409657> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

***In situ* Attenuated Total Reflection Tribometry**

A new approach for the chemical analysis of tribological films

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH
for the degree of
DOCTOR OF NATURAL SCIENCE

presented by
FEDERICA MARIA PIRAS

Degree in Chemistry
University of Cagliari, Italy
Born on February 29th 1972
citizen of Italy

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. N.D. Spencer, examiner
Prof. Dr. A. Rossi, co-examiner
Prof. Dr. J.M. Martin, co-examiner

Abstract

This thesis describes the development of *in situ* attenuated total reflection (ATR) tribometry, a new technique based on ATR infrared spectroscopy combined with tribological experiments. ATR spectroscopy has the unique advantage for tribological experiments in that the sample can be analysed from “underneath”, through a thin metallic film representing one surface of the tribopair. In this way, the metal surface/lubricant interface can be continuously monitored, *in situ*, and in a non-destructive manner during a tribological experiment. Furthermore, in the ATR tribometer, changes in the lubricant chemistry and the growth of reaction films can be studied as a function of sliding time, normal load, and temperature.

In the ATR tribometer, the tribological system consists of a fixed steel cylinder, sliding across the surface of an iron-coated germanium ATR crystal, in the presence of the lubricants/additives. By means of this new instrument, the first *in situ* chemical characterization of boundary lubricant layers between iron and steel surfaces has been carried out.

The usefulness of *in situ* ATR tribometry has been demonstrated by performing ATR tribological experiments in the presence of a well-studied system: zinc dialkyldithiophosphates (ZnDTPs) on iron/steel. Model compounds, a commercial secondary ZnDTP (pure and dissolved in synthetic oil), and commercial, ashless organophosphate lubricant additives have been tested in the ATR tribometer. Changes in the additive chemistry due to adsorption, as well as reaction film growth, have been studied as a function of sliding time and temperature.

ATR spectra were acquired periodically during thermal and tribological experiments, in order to obtain information about the kinetics of thermal and tribological film formation.

In situ ATR experiments performed both under purely thermal and under tribological conditions at several temperatures allow the relative roles of tribochemical and thermochemical processes to be investigated.

Tributylphosphate and tributylthiophosphate were chosen as model compounds for organophosphate lubricant additives. The ATR thermal and tribological experiments carried out in the presence of tributylphosphate and tributylthiophosphate indicate that tributylphosphate does not react with iron at the temperatures investigated (100°C and 120°C). In contrast, a reaction between tributylthiophosphate and iron was observed at 100°C, both under purely thermal and under tribological conditions. By ATR and XPS analysis, similar thermal and tribological reaction products were detected.

Different mechanisms and kinetics have been found for the thermal and tribochemical reactions between the ZnDTP and the iron surface under the experimental conditions used in this thesis. The ATR spectra reported in this thesis show the decomposition of ZnDTP with the formation of P-O-P species following thermal testing at 150°C. A phosphate film has been detected on the iron surface following tribological testing at the same temperature. The ATR results are fully consistent with the existing ZnDTP literature.

In order to get a better understanding of the role played by the substrate, the same thermal and tribological experiments have been carried out on uncoated germanium ATR crystals. The results obtained show that iron is not involved in the thermal reaction of ZnDTP, while the tribofilm formation is affected by the presence of iron.

Ex situ imaging X-ray photoelectron spectroscopy (*i*-XPS) and small-area XPS analyses were carried out in order to obtain independent information about the chemical compositions of ZnDTP thermal and tribological films formed on iron-coated germanium ATR crystals.

Finally, feasibility studies have demonstrated the capability of *in situ* ATR tribometry to investigate the mechanism of interaction of vegetable oils with iron surfaces, and the kinetics of the polytetrafluoroethylene (PTFE) transfer process.

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung der *in situ Attenuated Total Reflection* (ATR) Tribometrie, einer neuen, auf ATR-Infrarotspektroskopie basierenden Technik, die mit tribologischen Experimenten kombiniert wird.

Die ATR-Spektroskopie hat den für tribologische Experimente einzigartigen Vorteil, dass die Probe von “unten” durch eine dünne Metallschicht analysiert werden kann, die einen Teil des Tribopaars darstellt. Dadurch kann die Grenzfläche zwischen der Metalloberfläche und dem Schmiermittel während eines tribologischen Experiments kontinuierlich und nicht destruktiv (“*in situ*”) beobachtet werden. Zusätzlich lassen sich Veränderungen in der Schmiermittelchemie und das Wachstum von Reaktionsfilmen im ATR-Tribometer in Abhängigkeit von Belastungszeit, Normalkraft und Temperatur studieren.

Im ATR-Tribometer besteht das tribologische System aus einem gleitenden Stahlzylinder, der in Gegenwart von Schmiermittel und Additiven über die Oberfläche des mit Eisen beschichteten ATR-Germaniumkristalls bewegt wird. Mit diesem neuen Instrument konnte die erste “*in situ*”-Untersuchung von Grenzflächenschmierfilmen zwischen einer Eisen- und einer Stahloberfläche durchgeführt werden.

Der Nutzen der *in situ* ATR-Tribologie wurde durch tribologische Experimente an einem bekannten System demonstriert: Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDTP) und Eisen/Stahl-Modellverbindungen, ein kommerzielles sekundäres ZnDTP (rein und in synthetischem Oel gelöst) und ein kommerzielles aschefreies Organophosphat-Schmiermitteladditiv wurden im ATR Tribometer untersucht. In Abhängigkeit von Belastungszeit und Temperatur wurden Veränderungen in der Additivchemie durch Adsorption und Filmwachstum beobachtet.

ATR-Spektren wurden periodisch während thermischen und tribologischen Experimenten aufgenommen, um Information über die Kinetik des thermischen und tribologischen Filmwachstums zu erlangen.

Mit *in situ* ATR-Experimenten ist es möglich, tribochemische und thermochemische Prozesse sowohl unter rein thermischer als auch unter tribologischer Belastung zu untersuchen. Für thermische und tribochemische Reaktionen wurden unterschiedliche Mechanismen und Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen ZnDTP und der Eisenoberfläche gefunden, abhängig von den in dieser Arbeit untersuchten experimentellen Bedingungen.

Die ATR-Spektren, die in dieser Arbeit gezeigt werden, sind konsistent mit existierender Literatur zu ZnDTP. Sie zeigen die Zersetzung von ZnDTP und die Bildung von P-O-P-Verbindungen nach thermischer Beanspruchung bei 150°C, während dagegen bei tribologischer Beanspruchung bei derselben Temperatur ein Phosphatfilm entsteht. Dieselben thermischen und tribologischen Experimente wurden auch auf nicht beschichteten ATR-Germaniumkristallen durchgeführt, um ein besseres Verständnis der Rolle des Substrates zu erlangen. Dadurch konnte die Funktion des Eisens in der Oberflächenreaktion von ZnDTP aufgeklärt werden. Das Eisen ist nicht direkt an den thermischen Reaktionen von ZnDTP beteiligt, beeinflusst dagegen aber das Wachstum des Tribofilms.

Mit abbildender Photoelektronenspektroskopie (*i*-XPS) und hochauflösender XPS, wurden *ex situ* Analysen durchgeführt, um unabhängige Informationen über die chemische Zusammensetzung der ZnDTP-Filme zu erhalten, die thermisch und tribologisch auf mit Eisen beschichteten ATR-Germaniumkristallen erzeugt wurden.

Schliesslich wurde in einer Machbarkeitsstudie gezeigt, dass die *in situ* ATR-Tribometrie eine geeignete Methode ist, um beispielsweise die Wechselwirkung pflanzlicher Öle mit der Oberfläche von Eisen oder die Erzeugung von Polytetrafluorethylen(PTFE)-transferfilmen zu untersuchen.