

Development of a combinatorial approach to lubricant additive characterization

Doctoral Thesis

Author(s):

Eglin, Michael

Publication date:

2003

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004594483>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Diss. ETH No. 15054

**DEVELOPMENT OF A COMBINATORIAL APPROACH TO
LUBRICANT ADDITIVE CHARACTERIZATION**

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of
DOCTOR OF SCIENCES

presented by

MICHAEL EGLIN

Diploma in Materials Engineering (ETH Zürich) 1999
born on May 27, 1973
citizen of Känerkinden BL

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. N. D. Spencer, examiner
Prof. Dr. A. Rossi, co-examiner
Prof. Dr. H. A. Spikes, co-examiner

Zürich 2003

ABSTRACT

During the interaction of a lubricant additive with the rubbing surfaces in a tribological system a large number of parameters are involved (e.g. contact pressure, temperature, relative velocity). To date, it has been very time consuming to analyze the performance of a lubricant additive as a function of the parameters defining the tribological contact. The present work focuses on the application of a combinatorial approach to tribotesting that speeds up and rationalizes tribological testing. In these experiments a set of spatially separated areas are produced on one sample (called a parameter library) under various tribological test conditions (contact pressure, test duration, and temperature). The parameter libraries are analyzed post-mortem by spatially resolved surface analytical and topographical methods and the results are related to the frictional results and the tribological conditions used to produce the library. A ball-on-disc tribometer that allows load, radius, and rotational velocity to be programmed was used to produce the samples. Two different types of combinatorial experiments are presented: the first set focuses on the surface analytical investigation of parameter libraries and the second one on the tribological results (friction, wear).

In the first example, a parameter library was built by varying the applied load between 0.05 N and 5 N. Two sets of tribotests were run, one in presence of a 1 wt-% solution of zinc diisopropyl dithiophosphate in decane at room temperature and a second one at 150°C in presence of a 1 wt-% solution of a commercial secondary zinc dialkyl dithiophosphate in PAO. The parameter library was analyzed by imaging and small-area X-ray photoelectron spectroscopy. The interpretation of the spectroscopic results shows that at room temperature the species originating from the additive adsorb in the non-contact area, inducing a change in the chemical state of the iron oxide compared to the oxide layer prior to the analysis. An inhomogeneous (iron/zinc) phosphate film is formed in the tribostressed area, the amount of phosphate increasing with increasing load. The increasing amount of phosphate in the surface film can explain the decrease in the coefficient of friction measured at higher loads. A different mechanism is involved in the film formation at higher temperature. The experiments at 150°C showed a thermally formed (iron free) poly(thio)phosphate layer on top of the iron surface prior to the tribostress. While tribologically stressing this layer, it has been partially removed and partially modified to form a shorter-chain-length poly(thio)phosphate film. Also in this case a decrease in the coefficient of friction with increasing load was found.

In the second type of experiments a parameter library was produced by oscillating the applied load in a synchronized manner with the angular position on the disc, while on different wear tracks the duration of the test was varied. The test was performed in pure PAO and in a 1 wt-% solution of a commercial purified zinc dialkyl dithiophosphate in PAO. The coefficient of friction, measured during the experiment, showed a strong stick-slip behavior in pure PAO that led to the formation of "pockets" in the wear scar. An increase of the coefficient of friction with increasing load was found. Less stick-slip was observed in the experiments with additive and no "pockets" could be detected in the wear-scars. The coefficient of friction decreased with increasing load, which is in excellent agreement with tribological results from the first type of experiments described above. The worn area, analyzed by laser profilometry, showed an increase with increasing load and duration. The wear results have a lower reproducibility compared to the other tribological results, and thus they could only be interpreted qualitatively on the same sample.

Very good agreement was found by comparing the tribological and surface analytical results of these new experiments with results of standard ball-on-disc tests produced under the same conditions. It can be assessed that the approach developed in the presented thesis and based on the combinatorial experiments appears to be a very promising method for the screening of lubricant additives in a more rapid and consistent way.

ZUSAMMENFASSUNG

Schmiermittel Additive können unter hoher Beanspruchung, wenn die hydrodynamische Schmierung zusammenbricht, Reibung und Verschleiss vermindern. Eine grosse Anzahl von Parametern (z.B. Anpressdruck, Temperatur, relativ Geschwindigkeit) beeinflusst die Reaktionen von Schmiermittel Additiven mit den sich aneinander reibenden Oberflächen in einem tribologischen Kontakt. Bis anhin war es sehr Zeitaufwändig die Leistungsfähigkeit eines Additives in Abhängigkeit dieser Parameter zu ermitteln. In dieser Arbeit wird die Nützlichkeit von kombinatorischen Methoden bei tribologischen Problemstellungen untersucht. Solche kombinatorischen Methoden beinhalten die Herstellung von Proben, auf denen die Oberfläche ortsabhängig mit unterschiedlichen tribologischen Beanspruchungen (Anpressdruck, Dauer, Temperatur) belastet wird. Die Oberfläche bildet eine Parameter Bibliothek und kann mittels ortsaufgelösten oberflächenanalytischen und topographischen Methoden untersucht werden. Die tribologischen, oberflächenanalytischen und topographischen Resultate werden mit den Bedingungen korreliert, bei denen die Bibliothek hergestellt wurde. Zwei unterschiedliche Arten von kombinatorischen Experimenten werden in dieser Arbeit untersucht: eine erste Methode konzentriert sich auf die oberflächenanalytische Untersuchung der Parameter Bibliotheken, die zweite auf die tribologischen Resultate (Reibung und Verschleiss). Zur Herstellung der Bibliotheken dient ein Kugel auf Scheibe Tribometer, bei welchem die Belastung, der Radius und die Drehgeschwindigkeit der Scheibe frei programmiert werden können.

In der ersten Art von Experimenten wurde eine Parameter Bibliothek hergestellt, in dem auf unterschiedlichen Radien die Probe mit Normalkräften von 0.05 N bis 5 N tribologisch beansprucht wurden. Zwei Reihen von Experimenten wurden durchgeführt, eine in Gegenwart einer Lösung aus Zink diisopropyl dithiophosphat in Dekan bei 25°C und eine zweite bei 150°C in einer Lösung aus einem kommerziell erhältlichen, gereinigten Zink dithiophosphat in PAO. Die Parameter Bibliothek wurde mit ortsaufgelöster Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) untersucht. Die spektroskopischen Resultate zeigen, dass bei den bei 25°C durchgeführten Experimenten in den nicht beanspruchten Gebieten eine dünne Schicht detektiert werden kann, welche aus Molekülfragmenten besteht die vom Additiv stammen. In den tribologisch beanspruchten Gebieten wurde ein inhomogener (Eisen/Zink) Phosphat Film gebildet, wobei der Gehalt an Phosphat mit zunehmender Belastung steigt. Der steigende Phosphatgehalt kann die mit zunehmender Belastung beobachtete Reduktion des Reibungskoeffizienten erklä-

ren. Bei erhöhten Temperaturen werden andere Mechanismen beobachtet welche zur Bildung eines tribologischen Films führen. In den bei 150°C durchgeführten Versuchen wurde eine durch thermische Reaktionen gebildete Poly(thio)phosphat Schicht auf der Eisenoberfläche gefunden. Während der tribologischen Beanspruchung wurde diese Schicht teilweise entfernt und teilweise zu einem Poly(thio)phosphat Film mit kürzeren Kettenlängen modifiziert. Auch in diesen Experimenten wurde eine Abnahme des Reibungskoeffizienten mit zunehmender Belastung gefunden.

In der zweiten Art von kombinatorischen Experimenten wurde eine Parameter Bibliothek hergestellt, indem die Normalkraft zyklisch, synchron mit der Winkelposition auf der Scheibe variiert wurde. Auf unterschiedlichen Radien wurde zudem die Dauer der Beanspruchung geändert. Das Experiment wurde in reinem PAO und in einer Lösung eines kommerziell erhältlichen, gereinigten Zink dithiophosphats in PAO durchgeführt. Im reinen PAO zeigte der Reibungskoeffizient eine Zunahme bei höheren Normalkräften. Zudem wurde starkes Ruckgleiten festgestellt, welches zur Bildung von Einbuchtungen entlang der Verschleissspur führte. In den Experimenten mit Additiv wurde mit zunehmender Belastung eine Verminderung des Reibungskoeffizienten festgestellt, was in guter Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Experimenten ist. Es wurde ebenfalls eine starke Verminderung des Ruckgleitens festgestellt, wodurch in der Verschleissspur keine Einbuchtungen entstanden. Der Verschleiss, welcher mit Laser Profilometrie gemessen wurde, nahm mit zunehmender Normalkraft und Belastungsdauer zu. Die Verschleisswerte zeigten eine schlecht Reproduzierbarkeit, wodurch die Resultate nur qualitativ innerhalb eines Experiments ausgewertet werden konnten.

Die Resultate dieser neuen Experimente wurden mit tribologischen und oberflächen analytischen Resultaten von normalen Kugel auf Scheibe Experimenten verglichen, wobei eine sehr gute Übereinstimmung festgestellt wurde. Diese Resultate zeigen, dass die kombinatorischen Experimente, welche in dieser Arbeit entwickelt wurden, eine vielversprechende, effiziente Methode für die Selektion von Schmiermittel Additiven ist.