

DISS. ETH No. 19677

Reactivity of Environmentally
Compatible Lubricant Additives:
an *In Situ* and *Ex Situ* Investigation

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by
FILIPPO MANGOLINI
Diploma in Materials Science and Engineering
Politecnico di Milano (Italy)
born on 17th October, 1982
citizen of Italy

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. N.D. Spencer, examiner
Prof. Dr. A. Rossi, co-examiner
Dr. P. Cann, co-examiner

2011

Abstract

Modern engine-lubricant specifications are progressively limiting the permissible levels of sulphated ash, phosphorus and sulphur (SAPS) in oil formulations due to their harmful effect on the exhaust after-treatment systems employed in gasoline and diesel automobile engines. Among the several low- and zero-SAPS additives that have been recently proposed to partially or fully replace ZnDTPs—which contain large amounts of all three catalyst-poisoning agents (phosphorus, sulphur and zinc)—a class of ashless anti-wear agents, namely alkylated triphenyl phosphorothionates (TPPTs), has been investigated in the present thesis.

The mechanism of action of these environmentally friendly additives has been studied through the investigation of their thermo-oxidative reactivity in synthetic oil, their reactivity on air-oxidized bearing steel surfaces under purely thermal conditions and their reactivity on an air-oxidized iron-coated Ge ATR crystal under thermal conditions and tribological conditions in the boundary-lubrication regime.

The reactivity of alkylated TPPTs in synthetic oil (poly- α -olefin, PAO) at high temperatures (423 and 473 K) has been studied by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The influence of temperature, heating time, metallic and oxidized iron/steel and substituent attached on the phenyl rings on the thermo-oxidative reactions of alkylated TPPTs in synthetic oil has also been investigated.

The results showed that the alkylated TPPT molecules are not as effective oxidation inhibitors as ZnDTPs and, being not completely decomposed upon heating at 423 K for 168 hrs and at 473 K for 72 hrs even in the presence of metallic and oxidized iron/steel, have a higher thermal stability than ZnDTPs, which are known to completely react at high temperatures (403-503 K) in a few hours in oil solutions to form a precipitate consisting of poly(thio)phosphates. The thermo-oxidative degradation of the ashless anti-wear additives employed in the thesis was found to start with the scission of the P=S bond to give alkylated triphenyl phosphates (TPPs). The reaction pathway is independent on the presence of steel filings/iron particles (either metallic or oxidized) in the lubricant. No oil-insoluble compounds are formed during the heating experiments performed with alkylated TPPTs, even when steel filings or iron particles (either metallic or oxidized) are added to the oil solutions.

The study of the surface reactivity of anti-wear additives on iron oxide under purely thermal conditions constitutes basic knowledge for the interpretation of the data obtained during tribological tests. In the present work, the chemistry of the reaction layers (*thermal films*) formed on air-oxidized bearing steel discs has been

studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and infrared reflection-absorption spectroscopy (IRRAS). The surface-reaction mechanism leading to the formation of a reaction layer, whose composition is completely different from that of the substrate, was found to strongly depend on the architecture of the molecule—even within the same class of additives. While in the case of TPPT (unsubstituted with any alkyl chain), the thermal films consisted of phosphates and sulphates, only phosphates were present on the surface of the bearing steel immersed in oil solution containing TPPT molecules having alkyl chains bound to the phenyl rings (either *t*-butyl (b-TPPT) or *p*-nonyl (n-TPPT)). The oxidation of the base oil during the heating experiments produced aggressive polar species that could adsorb and react with the iron oxide surface to yield iron complexes.

The mechanical stability of the thermal films formed at 423 K for 6 hrs on 100Cr6 steel discs was investigated by running tribological tests at room temperature in additive-free base oil, which showed that the ashless anti-wear additives employed in the present work are not as effective as ZnDTP in forming boundary films able to protect the surfaces against wear.

The surface reactivity of triphenyl phosphorothionate (TPPT) on air-oxidized iron surfaces has also been studied by *in situ* attenuated total reflection Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR/FT-IR) and *ex situ* XPS. The *in situ* ATR/FT-IR results, which indicated that a reaction took place at 423 K on the iron-coated germanium ATR crystal to yield pyrophosphates, organo-phosphates and sulphates together with carbonates and carboxylates, were substantiated by the subsequent *ex situ* angle-resolved XPS (ARXPS) analysis. Modelling the ATR/FT-IR system allowed the correlation of the changes observed in the experimental ATR/FT-IR spectra with the reflectivity alterations caused by the formation of reaction products on the iron-coated germanium ATR crystal.

To investigate the chemical changes occurring at metal/oil interfaces under tribological conditions in the boundary-lubrication regime, a new *in situ* tribological test system has been developed by merging an attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR/FT-IR) spectrometer with a reciprocating tribometer. By periodically acquiring ATR/FT-IR spectra, the chemical changes due to thermal and/or tribochemical reactions occurring at the metal/oil interface could be monitored and correlated with friction data. The usefulness of the tribological test system was demonstrated by performing ATR tribological experiments in the presence of synthetic oil (poly- α -olefin) at high temperature (423 K) on iron-coated germanium ATR crystals.

The *in situ* ATR/FT-IR tribometer has been used for studying the surface reactivity of triphenyl phosphorothionate (TPPT) on air-oxidized iron surfaces under tribological conditions in the boundary-lubrication regime. The ATR/FT-IR results suggested that a tribofilm consisting of pyrophosphate, organo-phosphate and sulphate species together with carbonates and carboxylates was formed at 423 K on the air-oxidized iron surface. The rate of tribofilm formation was lower than that of tribofilm removal. The subsequent *ex situ* XPS analysis corroborated the formation

of short-chain iron polyphosphates, organo-phosphates and iron sulphates, together with carbonates and carboxylates. Long-chain polyphosphates and sulphoxides were also generated in the boundary lubricant layers formed by TPPT at 423 K.

The *in situ* ATR/FT-IR tribometer has also been employed for having an insight into the mechanical stability of the thermal films formed by TPPT on iron-coated Ge ATR crystal as well as studying the chemical changes occurring within the film and induced by the sliding process. The tribological tests performed on the layers grown for 18 hrs at 423 K under purely thermal conditions, indicating that the films formed on air-oxidized iron were not mechanically stable, correlated well with the ATR/FT-IR results, which showed a progressive decrease in intensity of the characteristic absorption bands of the films and did not provide any evidence of chemical changes occurring within the film and induced by the sliding process.

Riassunto

Le specifiche internazionali relative ai lubrificanti per applicazioni motoristiche stanno progressivamente riducendo il contenuto di ceneri solfatate, fosforo e zolfo nella formulazione degli oli a causa del loro effetto dannoso sui sistemi di post-trattamento dei gas di scarico utilizzati nei motori diesel e a benzina. Numerosi lubrificanti in grado di generare ceneri solfatate in quantità ridotta e con basso contenuto di fosforo e zolfo sono stati recentemente sintetizzati e studiati al fine di sostituire parzialmente o completamente i ditiofosfati di zinco, che possiedono un elevato contenuto di tutti gli elementi nocivi per i sistemi di post-trattamento dei fumi, cioè fosforo, zolfo e zinco. In questo lavoro è stata studiata una classe di additivi anti-usura non contenenti alcun metallo, i fosforotionati.

Il meccanismo di funzionamento di questi additivi a basso impatto ambientale è stato studiato attraverso l'indagine della loro reattività termica in olio sintetico, su superfici di acciaio per cuscinetti ad alta temperatura nonché su strati sottili di ferro depositati su cristalli ATR (riflessione totale attenuata) di germanio ad elevata temperatura e in condizioni di lubrificazione limite.

La reattività di fosforotionati alchilati TPPT in olio sintetico (poli- α -olefina, PAO) a elevate temperature (423 e 473 K) è stata studiata tramite spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR) e spettroscopia a risonanza magnetica nucleare (NMR). Gli esperimenti termici sono stati effettuati per studiare l'influenza della temperatura, del tempo di riscaldamento, delle particelle di ferro (sia metallico che ossidato) presenti nelle soluzioni di olio durante gli esperimenti di riscaldamento e del sostituente presente sull'anello fenilico sulle reazioni termo-ossidative delle molecole di fosforotionato alchilato.

I risultati hanno mostrato che i fosforotionati non hanno proprietà antiossidanti comparabili a quelle dei ditiofosfati di zinco. Essi, inoltre, hanno una stabilità termica superiore a quella dei tiofosfati di zinco, che reagiscono completamente ad elevate temperature (403-503 K) in poche ore in soluzione d'olio formando un precipitato di poli(tio)fosfato. I fosforotionati, infatti, non si degradano neppure a seguito di riscaldamento della soluzione di lubrificante a 423 K per 168 ore o a 473 K per 72 ore in presenza o assenza di truciolo d'acciaio per cuscinetti o di particelle di ferro (metallico od ossidato). Il meccanismo di reazione non dipende dalla presenza di truciolo d'acciaio per cuscinetti o di particelle di ferro, sia metallico che ossidato, nelle soluzioni di olio durante gli esperimenti di riscaldamento.

Lo studio della reattività degli additivi anti-usura su superfici di ferro ossido ad elevata temperatura costituisce una fase fondamentale per l'interpretazione dei dati ottenuti in condizioni tribologiche. In questo lavoro, la chimica di superficie dei film di reazione formati sui dischi è stata studiata tramite spettroscopia fotoelettronica ai raggi X (XPS) e spettroscopia infrarossa in riflessione (IRRAS). La reazione

superficiale—che porta alla formazione di uno strato di reazione la cui composizione è completamente differente da quella del substrato—dipende fortemente dalla struttura molecolare dell'additivo, anche all'interno della stessa classe di molecole (fosforotionati). Nel caso della molecola non sostituita (TPPT, trifenil fosforotionato), i film di reazione sono costituiti da fosfati e solfati, mentre sulla superficie dei dischi di acciaio, in soluzioni contenenti fosforotionati alchilati (b-TPPT e n-TPPT), sono presenti solo fosfati. L'ossidazione dell'olio di base durante gli esperimenti di riscaldamento porta alla formazione di specie polari che possono assorbirsi e reagire con la superficie di ferro ossido, e creare complessi di ferro.

La stabilità meccanica degli strati sottili formati a 423 K per sei ore su acciaio per cuscinetti in presenza di fosforotionati alchilati è stata studiata conducendo esperimenti tribologici a temperatura ambiente in olio non contenente alcun additivo. I risultati hanno dimostrato che gli additivi non contenenti alcun metallo utilizzati nella tesi non sono efficaci come il ditiofosfato di zinco nella formazione di strati sottili in grado di proteggere le superfici dall'usura.

La reattività della molecola di trifenil fosforotionato (TPPT) su superfici di ferro ossido è stata anche studiata *in situ* tramite spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier in riflessione totale attenuata (ATR) ed *ex situ* tramite spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS). I risultati ATR/FT-IR, che hanno indicato l'occorrenza di una reazione di superficie con la formazione di pirofosfati, organo-fosfati e solfati insieme a carbonati e carbossilati, sono confermati dalle successive analisi XPS ad angolo variabile (ARXPS) eseguite *ex situ*. La modellazione del sistema ATR ha inoltre permesso la correlazione delle variazioni osservate negli spettri ATR con le variazioni di riflettività indotte dalla formazione di un film di reazione sulla superficie di ferro depositato sul cristallo ATR di germanio.

Per studiare le variazioni chimiche che hanno luogo all'interfaccia fra l'olio lubrificante e la superficie metallica in condizioni di lubrificazione limite, nel presente lavoro è stato sviluppato un nuovo tribometro *in situ* basato sulla spettrometria a trasformata di Fourier in riflessione totale attenuata (ATR/FT-IR). L'acquisizione periodica di spettri ATR/FT-IR permette lo studio delle variazioni chimiche dovute a reazioni termiche o tribochimiche che hanno luogo all'interfaccia olio/superficie metallica nonché di correlare tali variazioni con i dati tribologici. L'utilità del sistema tribologico è stata dimostrata eseguendo esperimenti tribologici in presenza di olio sintetico (poli- α -olefina, PAO) ad elevata temperatura (423 K) su un cristallo ATR di germanio su cui è stato depositato uno strato sottile di ferro.

La reattività della molecola di trifenil fosforotionato (TPPT) su superfici ossidate di ferro in condizioni di lubrificazione limite è stata studiata *in situ* utilizzando il tribometro ATR/FT-IR. I risultati ATR/FT-IR indicano la formazione, a 423 K, di uno strato tribologico costituito da pirofosfati, organo-fosfati e solfati insieme a carbonati e carbossilati sulla superficie ossidata di ferro. I risultati ATR/FT-IR dimostrano, inoltre, che la cinetica di formazione del film tribologico è inferiore alla velocità di rimozione dello stesso. Le successive analisi XPS eseguite *ex*

situ danno conferma della formazione di polifosfati a catena corta, organo-fosfati e solfati di ferro, nonché di carbossilati e carbonati. In condizioni di lubrificazione limite, polifosfati a catena lunga e sulfossidi sono formati a 423 K dalla molecola di TPPT.

Il tribometro *in situ* ATR/FT-IR è stato, inoltre, utilizzato per lo studio della stabilità meccanica dei film termici generati dalla molecola di trifetil fosforotionato (TPPT) su ferro depositato su cristalli ATR di germanio e per investigare le variazioni chimiche indotti dal processo tribologico nel film stesso. Gli esperimenti tribologici sugli strati formati a 423 K per 18 ore, dimostrando che i film termici non sono stabili meccanicamente, sono in accordo con i risultati ATR/FT-IR, che mostrano una progressiva diminuzione dell'intensità delle bande caratteristiche dello strato sottile formato termicamente e non evidenziano alcuna variazione chimica indotta dal processo tribologico.