

Diss. ETH No. 18049

Investigation of the Interaction between Diamond-Like Carbon Coatings and Lubricant Additives

A dissertation submitted to
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
Sébastien Equey
Diploma in Materials Science Engineering (EPFL, 2004)

born July 16th, 1979
citizen of Vuarmarens (FR, Switzerland)

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. N.D. Spencer, examiner
Dr. R. Crockett, co-examiner
Prof. Dr. J.-M. Martin, co-examiner
Prof. Dr. A. Rossi, co-examiner
Dr. R. Hauert, co-examiner

Zurich, 2008

Abstract

Environmental considerations are leading to the substitution of the widely used oil additive zinc dialkyl dithiophosphate (ZnDTP) by zinc-free, low-phosphorus and low-sulfur additives. Many studies are now being performed to find a replacement for this highly effective additive, ZnDTP, with more environmentally friendly alternatives. The increasing use of diamond-like carbon (DLC) coatings in oil-lubricated, mechanical systems has led to a great deal of interest in optimizing the interactions between lubricant additives and coatings.

In the present work, the ability of ashless anti-wear additives to form protective tribofilms on DLC and steel surfaces was investigated and compared to the reactions of ZnDTP. Reciprocating sliding tests were performed under mild tribological conditions for steel/steel and DLC/DLC contacts to avoid wearing through the DLC coating. A temperature of 80°C was used for all oil-lubricated experiments as this is a standard operating temperature in engines and is too low for thermal decomposition of the additives. DLC self-mated tribocontacts were used to analyze the behavior of the additives in absence of iron. A comparison of the friction behavior of ZnDTP with two ashless additives, a butylated triphenyl phosphorothionate (b-TPPT) and an amine phosphate (AP), indicated that the latter additive behaved in a different manner of the first two. b-TPPT showed the lowest friction coefficient for DLC/DLC contacts whereas the AP gave the lowest friction coefficient for steel sliding against steel. b-TPPT was selected as a typical metal-free additive and AP, as an additive that is both metal-free and sulfur-free.

Atomic force microscopy and environmental scanning electron microscopy were performed to analyze the rubbing tracks and compare the tribofilms formed from the different additives. ZnDTP and b-TPPT showed a similar tribological behavior for steel/steel and DLC/DLC contacts. Both built up pad-like structure on steel and a tribofilm was also formed on DLC coatings from the two additives, with a larger film thickness on steel. Ex-situ scratch tests showed the weaker adhesion of the ZnDTP tribofilm built up on DLC compared with that built up on steel. No AP film was detected on DLC with AFM.

Chemical analyses of the tribofilms and thermal films built up by these three additives on steel and on DLC surfaces were performed with x-ray photoelectron spectroscopy and time-of-flight secondary ion mass spectrometry. ZnDTP built up a tribofilm on steel made of a

mixture of short chain poly(thio)phosphates with a higher presence of zinc phosphate on top and iron phosphates further down. Short chain zinc poly(thio)phosphates were formed on DLC even in the absence of iron. Iron poly(thio)phosphates were also formed on steel from b-TPPT, while the polymerization reaction of the additive was more difficult on DLC in the absence of metallic counter-ions. Polyphosphates were also present in the tribofilm built up from AP on steel. Although no tribofilm from AP was detected with AFM on DLC, products from tribochemical reactions were detected in the rubbing track. Mainly orthophosphates were detected and, additionally, significant concentrations of protonated alkylamines were detected.

Further experiments were performed to characterize the oxidation of sulfur-containing compounds on steel and DLC surfaces. Although it is well-known that thiols are oxidized by iron oxide, it was more surprising that the thiols were also oxidized on DLC. Dialkylamines were also found to react on DLC during tribological experiments.

Résumé

Des préoccupations environnementales conduisent actuellement au remplacement du très largement répandu additif pour lubrifiant moteur, le dialkyl dithiophosphate de zinc (ZnDTP), par des additifs ne contenant pas de zinc et uniquement de basses concentrations en phosphore et en soufre. De nombreuses études sont actuellement menées afin de permettre le remplacement de ce très efficace additif, le ZnDTP, par des additifs ayant un impact environnemental plus favorable. L'utilisation croissante de couches de carbone amorphe hydrogéné (DLC) dans des systèmes mécaniques lubrifiés à l'aide d'huile provoque un grand intérêt afin d'optimiser les interactions entre les additifs pour lubrifiants et les couches minces.

Dans ce travail, la capacité des additifs anti-usure sans teneur en cendre à former un tribofilm protecteur à la surface d'une couche DLC ou à la surface d'un élément en acier fut étudiée et comparée aux réactions obtenues avec le ZnDTP. Des tests de friction à mouvement alternatif ont été effectués sous des conditions tribologiques modérées dans les cas de contacts acier/acier et DLC/DLC. Ces conditions modérées ont permis d'éviter l'usure complète de la couche DLC. Les tests tribologiques ont été effectués à une température de 80°C qui est une température typique de fonction et qui se situe en-dessous du seuil de décomposition thermique des additifs. Des tribocontacts DLC/DLC ont été utilisés afin d'analyser le comportement des additifs sans interaction avec du fer. Une comparaison du comportement en friction du ZnDTP fut effectuée avec deux additifs sans teneur en cendre: un triphénylphosphorothionate butylé (b-TPPT) et un phosphate d'amine (AP). Le b-TPPT a montré le coefficient de friction le plus bas pour les contacts DLC/DLC alors que l'AP a obtenu le coefficient de friction le plus bas lors de contacts acier/acier. Le b-TPPT a été choisi car il ne contient pas de métal alors que l'AP ne contient ni métaux ni soufre.

La microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage environnementale ont été utilisées afin d'analyser les traces de friction et de comparer les tribofilms formés par les différents additifs. Le ZnDTP et le b-TPPT ont montré un comportement tribologique semblable pour les contacts acier/acier d'une part, ou DLC/DLC d'autre part. Les deux additifs ont formé sur l'acier une structure composée d'îlots. Un tribofilm a aussi été formé par les deux additifs sur la couche DLC, mais avec une épaisseur moins importante. Des tests de rayure ex-situ ont montré une plus faible adhésion du tribofilm de ZnDTP formé sur une

couche DLC que sur une surface d'acier. Aucun film d'AP n'a été détecté par AFM sur une couche DLC.

Des analyses chimiques des tribofilms et des films thermiques formés par ces trois additifs sur des surfaces métalliques ou DLC ont été réalisées par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et par spectroscopie d'ions secondaires avec détecteur de masse à temps de vol (ToF-SIMS). Le tribofilm de ZnDTP formé sur l'acier est composé d'un mélange de poly(thio)phosphates à chaîne courte avec une présence plus importante de zinc en surface et de phosphate de fer en-dessous. Des poly(thio)phosphates de zinc ont aussi été formés sur la couche DLC, même en l'absence de fer. Des poly(thio)phosphates de fer ont aussi été formés à la surface d'un acier à partir de b-TPPT, alors que la réaction de polymérisation sur une surface DLC en l'absence de contre-ion était plus difficile. Des polyphosphates étaient aussi présents dans le tribofilm formé à partir d'AP sur l'acier. Même si aucun tribofilm d'AP n'a été détecté par AFM sur une surface DLC, des produits de réactions tribochimiques ont été détectés dans les traces de frottement. Des orthophosphates ont principalement été détectés avec, de plus, une concentration significative d'alkylamines protonées.

Des expériences supplémentaires ont été réalisées afin de caractériser l'oxydation de composés contenant du soufre sur des surfaces DLC ou en acier. Bien qu'il soit reconnu que les thiols sont oxydés par l'oxyde de fer, il a été plus étonnant que des thiols sont oxydés sur des surfaces DLC. Des réactions de dialkylamines ont aussi été observées sur des surfaces DLC lors de tests tribologiques.