

DISS. ETH No. 20251

# **Synthesis, Characterization and Tribocchemical Behavior of Polyphosphate Glasses**

A dissertation submitted to:

ETH ZURICH

for the degree of:

Doctor of Sciences

presented by:

**MAURA CROBU**

Diploma in Chemical Engineering

University of Cagliari, Italy

Born on August 2, 1982

Citizen of Italy

Accepted on the recommendation of:

Prof. Dr. Nicholas D. Spencer, examiner

Prof. Dr. Antonella Rossi, co-examiner

Prof. Dr. Markus Niederberger, co-examiner

Prof. Dr. Richard K. Brow, co-examiner

2012

# Abstract

The formation of glass-like poly(thio)phosphate glasses of different chain-lengths under tribological conditions is considered to be the key factor for the useful antiwear properties of phosphorus-based engine-oil antiwear additives. Among several techniques applied to investigating the structure, composition and thickness of these films, nano-indentation measurements have shown that the mechanical properties vary with the chemical composition and the morphological structure. The antiwear surface protection mechanism is, therefore, a combination of the chemical and mechanical properties of the tribofilms. Understanding the mechanical and tribochemical properties of such glasses turns out to be a key step for inferring their underlying mechanisms of action. However, so far no analytical technique has been able to identify the composition unambiguously or to determine the polyphosphate chain-length in the tribological films formed on the sliding surfaces, mainly due to the lack of well-defined polyphosphate glass samples.

In the first part of this thesis zinc, iron and mixed zinc and iron bulk phosphate glasses with different chain lengths were synthesized. The samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), micro-elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and, for the first time, with time-of-flight secondary ion mass spectroscopy (ToF-SIMS).

The Vickers' hardness and reduced Young's modulus measured by micro-indentation and nano-indentation were found to decrease with increasing chain length for both zinc- and iron- polyphosphates. Iron polyphosphates were found to be harder than zinc polyphosphates with the same chain length.

Several parameters in the XPS spectra of tribofilms are found to be sensitive to the chain length: the integrated intensity ratio of the bridging (P-O-P) and non-bridging (P=O and P-O-M) oxygen peaks used for fitting the oxygen 1s signal, the shift of the P2p<sub>3/2</sub> signal, the modified Auger parameter and the P3s signal in the valence-band region. Supported by the investigation of pure and well-characterized compounds, a more robust method based on a two-dimensional plot of the BO/NBO ratio versus the binding-energy difference of Zn3s- P2p<sub>3/2</sub> could be achieved for the identification of the chain length of zinc polyphosphates. For the first time also ToF-SIMS is proposed as a suitable technique for the identification of polyphosphate glasses of different chain lengths. The discrimination is achieved by comparing the intensity of the relevant ToF-SIMS peaks. Principal-component analysis was used, in

order to identify the peaks whose intensity is sensitive to the chain length. XPS and ToF-SIMS data were correlated using a partial-least-square regression.

In the second part of the thesis, the tribological tests on the polyphosphate discs were carried out using steel and quartz balls as counterparts in a poly- $\alpha$ -olefin (PAO) bath at room temperature. The coefficient of friction and the wear rate measured in the case of zinc-containing polyphosphates were lower than those of iron polyphosphates and were found to decrease with decreasing chain length. The composition of the contact area in the wear track of the discs and of the balls was monitored by small-area and imaging X-ray photoelectron spectroscopy (i-XPS). The XPS analysis showed that the composition of the short-chain-length polyphosphates remained unchanged after tribological stress. The long-chain-length polyphosphates are depolymerized in the wear track as a consequence of the tribochemical reaction. Pressure and shear stress control the depolymerization of the glass, but the counterpart material was also found to influence this reaction: iron oxide from the steel balls reacts with the polyphosphates and promotes their depolymerization.

XPS analyses of the steel balls after the mechanical tests on polyphosphate discs showed the formation of a glassy phosphate transfer film in the contact area, reducing friction and wear of the steel ball. For zinc polyphosphates, the transfer film is well adherent and compact, and in the case of iron phosphates the glass transferred from the disc to the ball during the test is accumulating towards the border rather than adhering to the contact area. This corresponds to a higher wear of the ball. The formation of an adhesive transfer film explains the low values of the coefficient of friction and of the wear rates of the steel ball, with best results for zinc polyphosphates. These findings suggest that a third-body mechanism is governing the wear in the steel-versus-polyphosphate tribopair.

These results allow a better understanding of the antiwear efficiency of ZnDTP additives. The tribological stress leads to depolymerization reactions and the formation of short-chain-length polyphosphates, which are harder and thus more wear-resistant. The presence of iron oxide (steel ball) promotes this depolymerization and might also assist good adhesion of the tribofilm to the steel substrate. Ashless P-based additives (without Zn) provide a less effective antiwear resistance because their tribofilms only contain iron polyphosphates. In this work it was shown that iron polyphosphates do not form adhesive transfer films on the steel ball, in contrast to zinc-bearing glasses. The presence of zinc in the polyphosphate network is thus crucial for the antiwear efficiency of the tribofilms.

# Riassunto

La formazione di strati sottili costituiti da vetri poli(tio)fosfati a diversa lunghezza di catena è considerata il fattore chiave per l'acquisizione di ottime proprietà antiusura da parte degli additivi per applicazioni motoristiche a base di fosforo. Tra le numerose tecniche utilizzate per lo studio di struttura, composizione e spessore di questi strati sottili, misure di nano-penetrazione hanno mostrato che le loro proprietà meccaniche variano con la composizione e la morfologia. Il meccanismo grazie al quale le superfici sono protette dall'usura, dipende, pertanto, dalle proprietà chimiche e meccaniche dei film tribologici. Lo studio delle proprietà meccaniche e tribo-chimiche di questi vetri è il passo fondamentale per capirne il meccanismo d'azione. Sino ad ora, tuttavia, principalmente a causa della mancanza delle sostanze pure di riferimento, nessuna tecnica analitica è stata in grado di identificare in maniera non ambigua la lunghezza di catena dei polifosfati nei film tribologici formati all'interfaccia tra le due superfici in moto relativo.

Nella prima parte della tesi, sono stati sintetizzati i polifosfati di zinco, ferro e i misti di zinco e ferro con diverse lunghezze di catena. La caratterizzazione dei campioni è stata eseguita tramite diffrazione a raggi X (XRD), analisi micro-elementare, spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (FT-IR), spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) e spettroscopia di massa a tempo di volo (ToF-SIMS).

La durezza Vickers e il modulo di Young ridotto, misurati con il durimetro e il nano-durimetro, diminuiscono all'aumentare della lunghezza di catena per entrambi i polifosfati di zinco e ferro. A parità di lunghezza di catena i polifosfati di ferro sono più duri di quelli di zinco.

Sono stati individuati molti parametri sensibili alla lunghezza di catena negli spettri XPS dei film tribologici: il rapporto tra le intensità dei segnali dell'ossigeno a ponte (P-O-P) e non a ponte (P=O e P-O-M), lo spostamento del segnale  $P2p_{3/2}$ , del parametro Auger modificato e del segnale P 3s nella banda di valenza. Grazie allo studio sistematico delle sostanze pure di riferimento, è stato sviluppato un metodo di identificazione della lunghezza di catena dei polifosfati di zinco molto affidabile (o efficace) basato su un grafico bidimensionale dove in ascissa si trova il rapporto di intensità tra i segnali dell'ossigeno a ponte e quelli non a ponte, ed in ordinata la differenza tra le energie di legame dello Zn 3s e del P  $2p_{3/2}$ . Per la prima volta anche il ToF-SIMS è stato proposto come tecnica analitica per l'identificazione della lunghezza di catena dei polifosfati. Dal confronto delle intensità dei picchi rilevanti

negli spettri ToF-SIMS è possibile distinguere tra diverse lunghezze di catena. L'analisi delle componenti principali è stata utilizzata per individuare i picchi la cui intensità è sensibile alla lunghezza di catena mentre si è fatto ricorso all'analisi di regressione ai minimi quadrati parziali per stabilire se esiste una relazione tra i valori misurati con l'XPS con quelli ottenuti dal ToF-SIMS.

Nella seconda parte della tesi sono state eseguite le prove tribologiche utilizzando dischi di polifosfato e palline di acciaio e quarzo come controparti in un bagno di poli-alfa-olefine a temperatura ambiente. Il coefficiente di attrito ed il tasso di usura misurati sui dischi di polifosfato di zinco sono più bassi di quelli ottenuti sui dischi di polifosfato di ferro. Inoltre, i dischi di polifosfato di zinco a catena corta mostravano attrito e usura più bassi rispetto a quelli a catena lunga. La composizione dell'area di contatto sulla traccia di usura sui dischi è stata monitorata tramite XPS. I risultati mostrano che la composizione dei polifosfati a catena corta rimane invariata dopo le prove tribologiche. I polifosfati a catena lunga, invece, sono depolimerizzati nella pista di usura conseguentemente alla reazione tribo-chimica. Sono la pressione e lo stress di taglio ad attivare la depolimerizzazione del vetro, ma anche la composizione della controparte influenza la reazione: l'ossido di ferro reagisce con i polifosfati e promuove la polimerizzazione.

L'analisi XPS delle palline d'acciaio dopo i test tribologici sui dischi di polifosfato ha mostrato che un film di trasferimento di polifosfato è presente nell'area di contatto e ha l'effetto di ridurre l'attrito e l'usura delle medesime. Nel caso dei polifosfati di zinco il film di trasferimento è ben aderente e compatto, mentre nel caso dei polifosfati di ferro il vetro trasferito dal disco alla pallina durante la prova si accumula sul bordo anziché aderire all'area di contatto. Di conseguenza l'usura della pallina è maggiore in questo caso. La formazione di un film di trasferimento aderente al substrato spiega i bassi valori del coefficiente di attrito e del tasso di usura della pallina d'acciaio nel caso dei polifosfati di zinco. Questi risultati suggeriscono che l'usura nella coppia acciaio su polifosfato avvenga secondo un meccanismo che coinvolge un 'terzo corpo': lo strato di polifosfato trasferito dal disco alla sfera.

Questi risultati consentono una migliore comprensione del meccanismo grazie al quale il dialchil-ditiofosfato di zinco (ZnDTP) è un efficace additivo antiusura. Lo stress tribologico provoca la reazione di depolimerizzazione dei vetri conducendo alla formazione di polifosfati a catena corta che sono più duri e quindi più resistenti all'usura. La presenza di ossido di ferro (sulla superficie delle palline di acciaio) facilita la depolimerizzazione e potrebbe anche conferire una buona adesione del film tribologico all'acciaio. Additivi contenenti fosforo ma non zinco sembrano possedere una resistenza all'usura meno efficace verosimilmente dovuta alla formazione di film tribologici composti da soli polifosfati di ferro che non aderiscono alle palline di

acciaio. La presenza di zinco nel polifosfato di ferro appare dunque essenziale per garantire l'efficienza del film antiusura.