

Jarosław MOLENDĄ*, Marian GRĄDKOWSKI*

**TRIBOCHEMICZNE ODDZIAŁYWANIA
POMIĘDZY DIALKILODITIOFOSFORANEM
CYNKU ORAZ 3-ALLILOKSY-1,2-PROPANDIOLEM**

**TRIBOCHEMICAL INTERACTIONS BETWEEN
ZINC DIALKYLDITHIOPHOSPHATE
AND 3-ALLYLOXY-1,2-PROPANDIOL**

Słowa kluczowe

Dodatki przeciwzużyciowe, przemiany tribochemiczne, synergizm

Key-words

Antiwear additives, tribochemical changes, synergism

Streszczenie

Zbadano przemiany tribochemiczne binarnego układu dodatków uszlachetniających: dialkiloditiofosforanu cynku i 3-alliloksy-1,2-propanodiolu w modelowej węglowodorowej bazie olejowej. Zaobserwowano synergizm ich działania przeciwzużyciowego, który wynika z charakteru powstających warstw granicznych. Zidentyfikowano budowę chemiczną związków

* Instytut Technologii Eksploatacji w radomiu, ul. Pułaskiego 6/10, 26-600 Radom, tel. (048) 36-442-41.

wchodzących w skład warstwy granicznej. Stwierdzono obecność w nich m.in. alkoholi, kwasów karboksylowych, karboksylanów, kompleksów fosforanowych a także związków nieorganicznych, w szczególności tlenków i węglików żelaza.

WPROWADZENIE

Dialkilditiofosforan cynku jest często stosowanym dodatkiem uszlachetniającym do olejów smarowych. Wykazuje on właściwości przeciwutleniające, przeciwozryziowe, przeciwkorozyjne już przy niewielkich stężeniach (1-2% m/m) a także dobrą stabilność termiczną [L. 1–5]. Nie bez znaczenia jest jego względnie niska cena. Stwierdzono [L. 6–8], że 3-allyloksy-1,2-propanodiol wykazuje się wysoką zdolnością redukcji zużycia elementów wężła tarcia. Jest więc potencjalnym nietoksycznym dodatkiem przeciwozryziowym należącym do grupy tzw. dodatków CHO, nie zawierających pierwiastków szkodliwych ekologicznie. Jednak jego właściwości tribologiczne badano w postaci indywidualnego roztworu w rozpuszczalniku węglowodorowym. Celowe jest zatem zbadanie interakcji 3-allyloksy-1,2-propanodiol z typowymi dodatkami (np. dialkilditiofosforanem cynku), które mogą zmieniać efektywność tribologiczną związku aktywnego.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W eksperymentach stosowano kompozycje smarowe, zawierające 1% m/m 3-allyloksy-1,2-propanodiolu i 2% m/m ZDDP w n-heksadekanie (C16), jako modelowej bazie olejowej. Skład kompozycji modelowej ustalono w oparciu o analizę danych literaturowych [L. 8] oraz rezultatów prac własnych [L. 9].

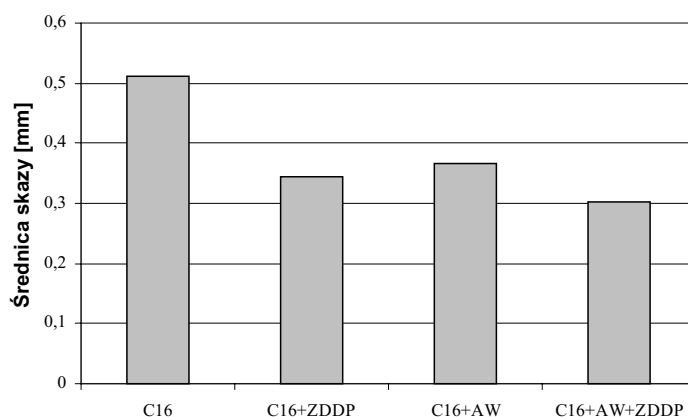
Badania smarności kompozycji modelowych przeprowadzono za pomocą testera T-11, prod. ITeE w Radomiu [L. 10], w następujących warunkach: struktura wężła tarcia – kula-tarcza (L?), układ materiałowy – stal-stal (UH 15, 60 HRC), obciążenie wężła – 9,81 N, prędkość poślizgu – 0,25 m/s, droga tarcia – 500 m. Testy tribologiczne przeprowadzono w temperaturze 80°C. W tych warunkach, oprócz inicjowania reakcji tribochemicznych przez egzoelektry, mogą zachodzić procesy podtrzymywane termicznie [L. 11–13]. Właściwości przeciwozryziowe kompozycji smarowej określano na podstawie wielkości śladu zużycia na kulkach. Jako

wynik przyjmowano średnią arytmetyczną z trzech testów, nie obciążonych błędem grubym.

Do badania struktury chemicznej produktów triboreakcji zastosowano skaningową mikroskopię elektronową (SEM) sprzężoną z mikroanalityzatorem rentgenowskim (EDS) – powiększenie 40x lub 2000x, napięcie przyspieszające 40 keV, kąt odbioru 25o, mikrospektrofotometrię w podczerwieni (FTIR) – rozdzielczość 4 cm^{-1} , widma odbiciowe, 30 skanów dla każdego punktu oraz rentgenowską spektroskopię fotoelektronów (XPS) – źródło Al monochromatyczne, o nominalnej mocy 300 W. Elementy wężła tarcia przed analizami przemywano n-heksanem, a następnie suszono pod obniżonym ciśnieniem.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

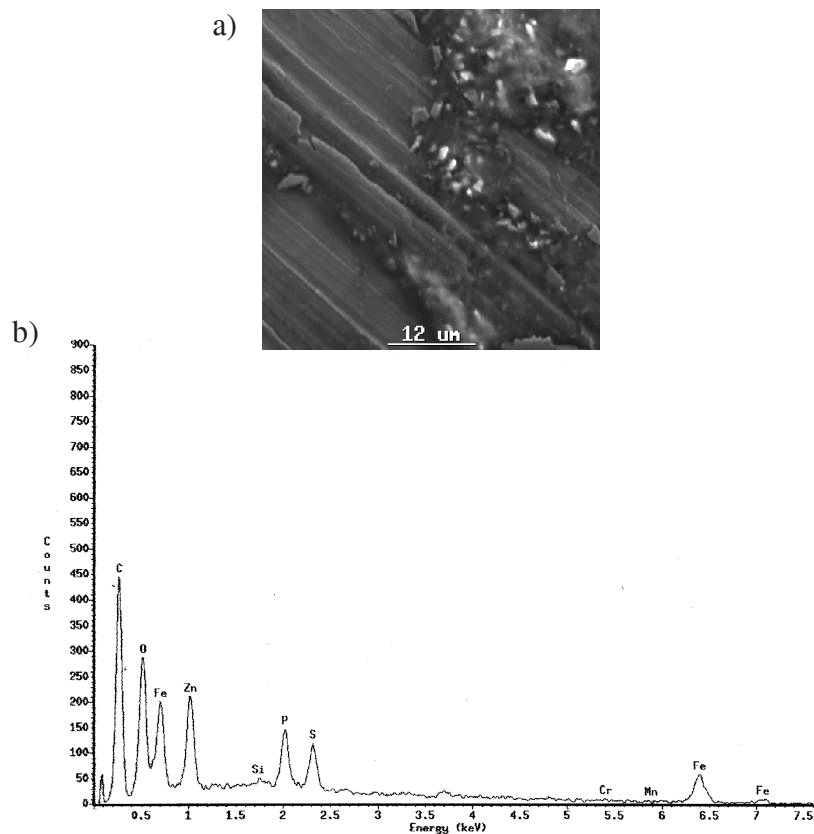
Rezultaty badań tribologicznych przedstawiono na **Rys. 1**.



Rys. 1. Wpływ składu kompozycji smarowej na zużycie kulki w temperaturze 80°C
Fig. 1. Influence of lubricant composition on the ball wears at 80°C

Jak wynika z danych przedstawionych na **Rys. 1**, w temperaturze 80°C obserwuje się wyższe oddziaływanie przeciwzużyciowe kompozycji binarnej w n-heksadekanie niż pojedynczych dodatków. Efekt synergiczny może wynikać ze zintensyfikowania przemian tribochemicznych, w wyniku których powstają produkty stabilizujące warstwę graniczną. Powstawanie warstw ochronnych na powierzchni tarcia potwierdza obraz SEM fragmentu powierzchni tarczy, przedstawiony na **Rys. 2a**. Skład pierwiastko-

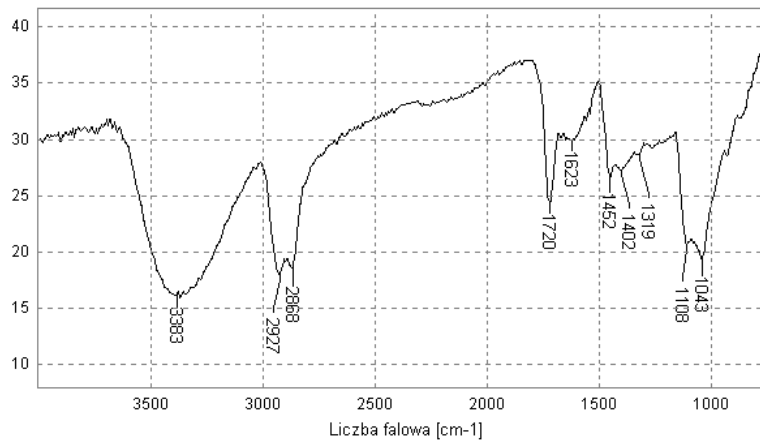
wy tej warstwy zbadano za pomocą EDS, a uzyskane widmo przedstawiono na **Rys. 2b**.



Rys. 2. Wyniki badań SEM/EDS produktów przemian tribochemicznych przebiegających z udziałem ZDDP+AW a) obraz SEM (pow. 2000x), b) widmo EDS
 Fig. 2. SEM/EDS analysis of tribochemical products forming during friction lubricated with AW+ZDDP: a) SEM image (2000x), b) EDS spectrum

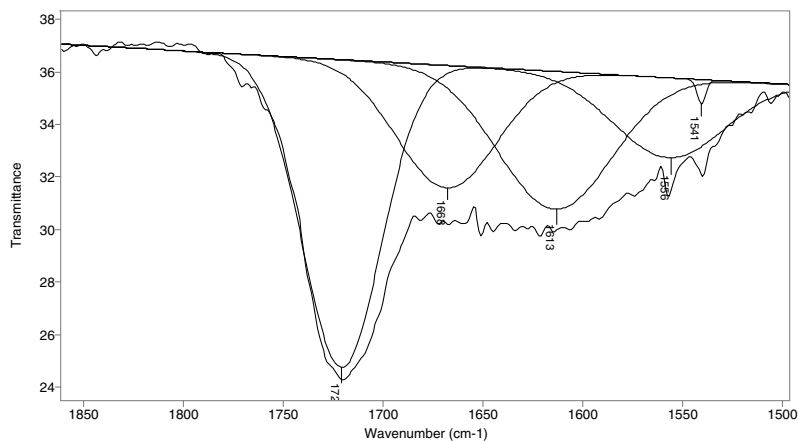
W warstwie zdeponowanej na powierzchni tarcia stwierdzono obecność: żelaza, cynku, chromu, krzemu, węgla, tlenu, fosforu i siarki – widmo EDS, **Rys. 2b**. Tak więc w warstwie tej znajdują się pierwiastki pochodzące z dialkilditiofosforanu cynku i 3-alliloksy-1,2-propanodiolu oraz metalu podłoża (krzem, żelazo, chrom). Wysoka intensywność sygnału węgla wskazuje na obecność także produktów organicznych. Potwierdzają to wyniki badania widma FTIR (**Rys. 3**) warstwy zdeponowanej na powierzchni tarcia. Przedstawione widmo charakteryzuje się rozmytymi pa-

smami, co sugeruje nakładanie się sygnałów, pochodzących od drgań zbliżonych struktur cząsteczkowych. W związku z tym przeprowadzono matematyczną dekonwolucję pasm [L. 14] w zakresie 1860–1500 cm^{-1} (Rys. 4) i 1160–880 cm^{-1} (Rys. 5).



Rys. 3. Widmo FTIR produktów przemian tribochemicznych, zdeponowanych na powierzchni tarcia w obecności kompozycji C16+AW+ZDDP w temp. 80°C

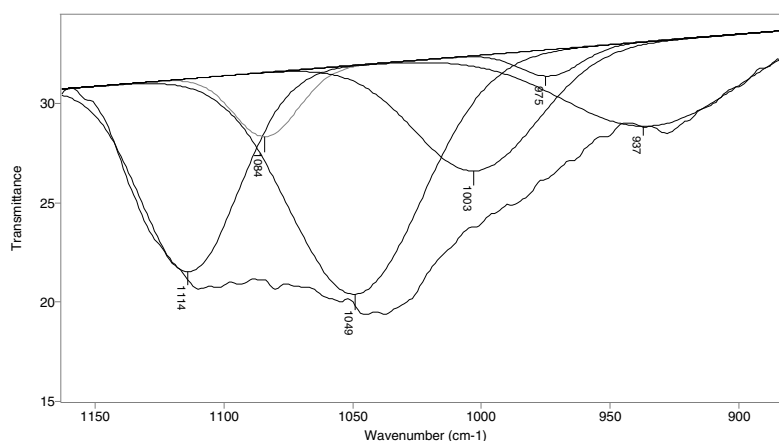
Fig. 3. FTIR spectrum of tribochemical products layered on the friction surface lubricated with C16+AW+ZDDP at 80°C



Rys. 4. Rezultat dekonwolucji pasma w zakresie liczb falowych 1860-1500 cm^{-1}

Fig. 4. Deconvolution of 1860-1500 cm^{-1} band

Analiza rozdzielonych pasm widma FTIR wykazuje obecność związków karbonylowych: aldehydów i kwasów karboksylowych (1720 cm^{-1}). Brak jest natomiast ketonów. Oznacza to, że nastąpiło rozerwanie wiązania C-C w 3-alliloksy-1,2-propanodiolu przy węglu związanym z grupą hydroksylową w pozycji 2. W warstwie produktów triboreakcji obecne są karboksylany – pasmo przy 1556 cm^{-1} (asymetryczne drgania walencyjne anionu karboksylanowego). Występujący w nich atom metalu może być chelatowany, na co wskazuje szeroki sygnał przy liczbie falowej 1613 cm^{-1} [L. 15, 16].

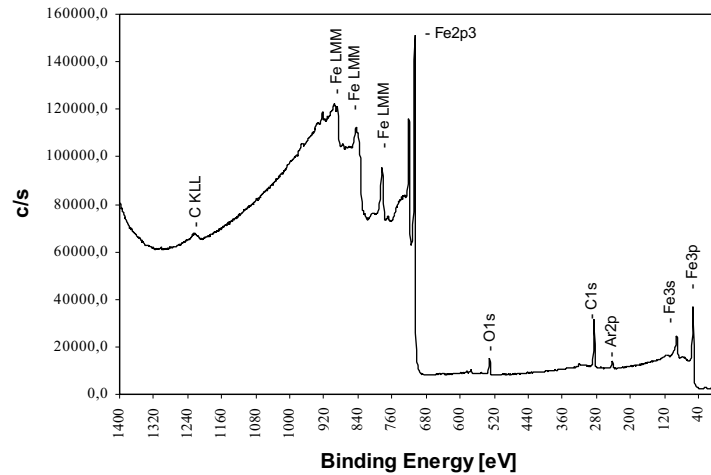


Rys. 5. Dekonwolucja pasma w zakresie liczb falowych $1160\text{--}880\text{ cm}^{-1}$

Fig. 5. Deconvolution of $1160\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ bands

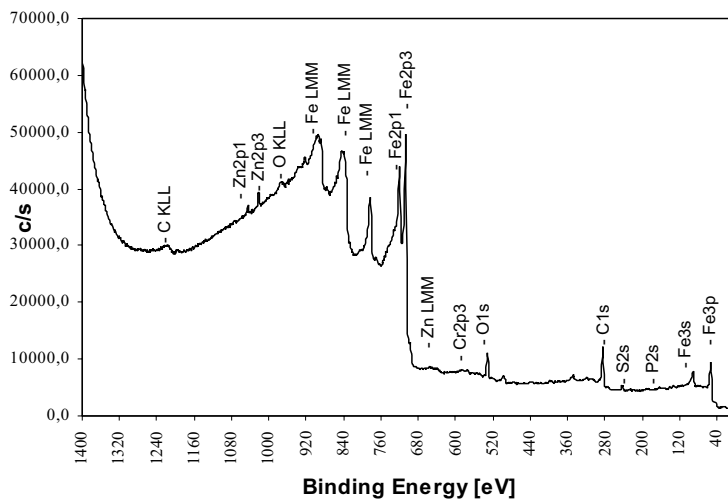
W przedstawionym na **Rys. 5** widmie występują m.in. pasma związane z drganiami struktur C-O (1114 cm^{-1}), P-O-C (1049 cm^{-1} oraz 1003 cm^{-1}), C-O-C (1084 cm^{-1}), a także pasma drgań struktur fosforanowych P-O-P (975 cm^{-1}) [L. 15]. Bardziej szczegółowe informacje o strukturze cząsteczkowej produktów triboreakcji uzyskano w wyniku badań XPS.

W widmie przeglądowym (**Rys. 6**), pochodzącym z powierzchni poza strefą tarcia, oprócz sygnału żelaza występują sygnały tlenu, węgla i argonu (obecność argonu jest wynikiem trawienia jonowego powierzchni próbki za pomocą jonów argonu). Znacznie „bogatsze” jest widmo XPS ze strefy tarcia (**Rys. 7**). Oprócz żelaza, tlenu, węgla i argonu, obecne są w nim sygnały cynku, siarki oraz fosforu – pierwiastków wchodzących w skład dialkiloditiofosforanu cynku.



Rys. 6. Widmo przeglądowe XPS zarejestrowane poza obszarem skumulowania produktów przemian tribochemicznych

Fig. 6. XPS spectrum recorded outside area of tribochemical products

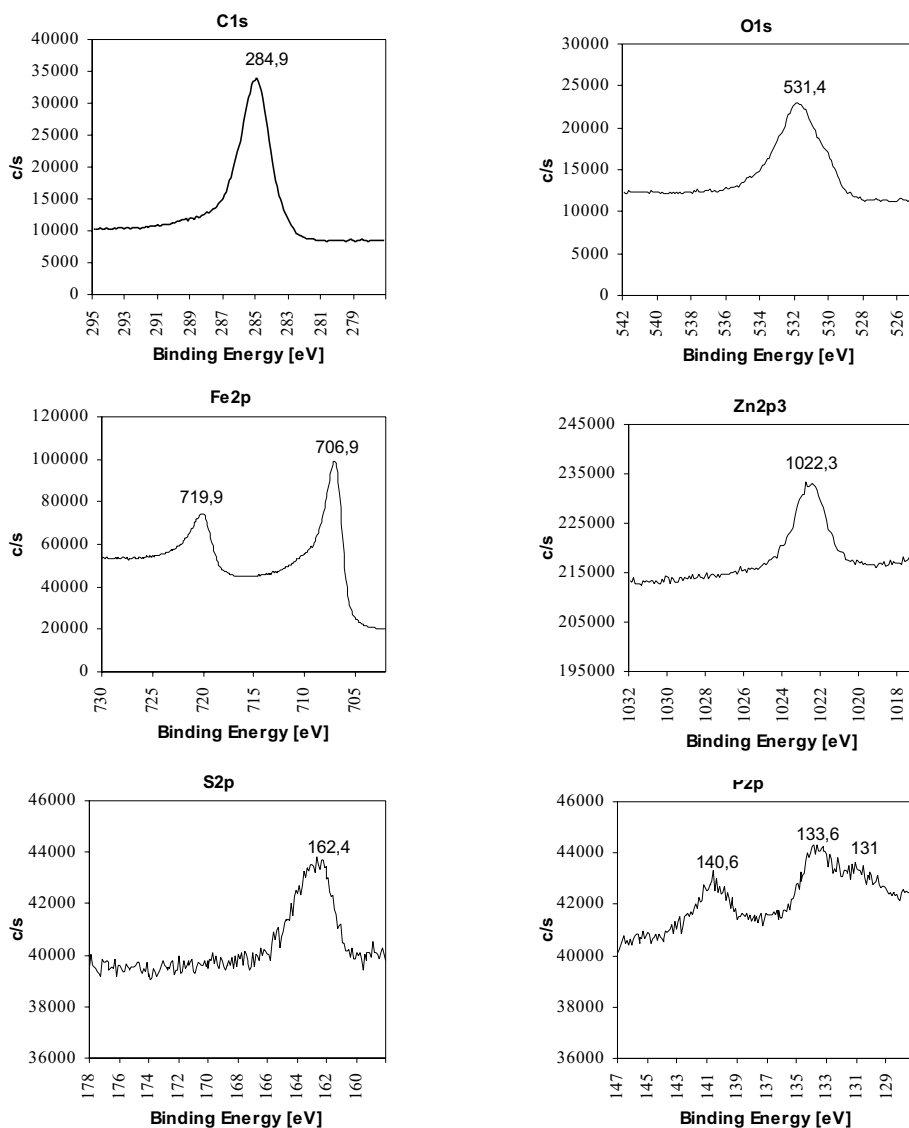


Rys. 7. Widmo przeglądowe XPS zarejestrowane w obszarze skumulowania produktów przemian tribochemicznych

Fig. 7. XPS spectrum of tribochemical products

Rodzaj połączeń chemicznych poszczególnych pierwiastków, wchodzących w skład produktów przemian tribochemicznych identyfikowano w oparciu o analizę energii wiązań, indykowanych na podstawie charakte-

rystycznych fotoelektronów. Widma charakterystyczne, wraz z przypisanymi energiami zamieszczono na **Rys. 8**. W wyniku przeprowadzonej dekonwolucji pasma C1s (**Rys. 9a**) można dopasować cztery linie. Najwyż-

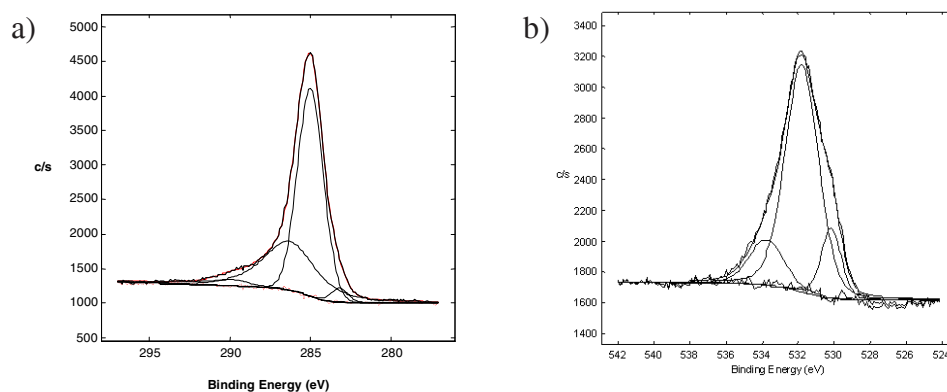


Rys. 8. Widma fotoelektronów pierwiastków wchodzących w skład produktów przemian tribochemicznych kompozycji dilalkiloditifosforanu cynku i 3-alliloksy-1,2-propanodiolu w n-heksadekanie

Fig. 8. XPS spectra of elements including in products of C16+AW+ZDDP tribochemical changes

szą intensywnością sygnału charakteryzują się pasma przy 285 eV i ok. 287 eV. Sygnał przy energii ok. 285 eV może pochodzić od atom węgla występującego w łańcuchach węglowodorowych związków zdeponowanych na powierzchni. Pomiar wykonano po trawieniu jonowym, a więc detektowany sygnał pochodzi od węgla substancji związanych z powierzchnią. Natomiast sygnał przy 287 eV odpowiada atomom węgla organicznych struktur typu $-\text{CH}_2\text{O}-$ (np. w alkoholach, eterach lub estrach). Obecność struktur estrowych potwierdza występowanie sygnału, zlokalizowanego przy 290 eV. Energia 290 eV jest charakterystyczna dla węgla występującego w grupie karboksylanowej, a więc związanego z dwoma atomami tlenu [L. 17]. Natomiast sygnał o małej intensywności, zlokalizowany przy 283 eV, może wynikać z obecności w mieszaninie produktów przemian tribochemicznych węglików metali [L. 18].

Obecność związków tlenoorganicznych o strukturze karboksylanów oraz estrów wynika również z analizy widm XPS w zakresie energii, charakterystycznych dla fotoelektronów O1s. Na Rys. 9b przedstawiono wynik dekonwolucji pasma fotoelektronów tlenu. Dopasowano trzy linie. Można przypisać im różne stany chemiczne tlenu. Linia w 530,2 eV odpowiada tlenkom metalu, np. Fe_2O_3 . Sygnał przy 531,8 eV związany jest z obecnością atomów tlenu w grupie karboksylanowej, zdolnej do tworzenia struktur chelatowych. Natomiast pasmo przy energii 533,8 może odpowiadać tlenkowi krzemu.



Rys. 9. Dekonwolucja pasma fotoelektronów: a) C1s oraz b) O1s

Fig. 9. Deconvolution of C1s and O1s photoelectrons bands

PODSUMOWANIE

W oparciu o wyniki przeprowadzonych badań stwierdzono, iż w wyniku przemian tribochemicznych kompozycji 3-alliloksy-1,2-propanodiol oraz ZDDP powstają produkty, tworzące warstwy graniczne zdolne do redukcji zużycia. W strefie tarcia przebiegają reakcje prowadzące do skrócenia łańcuchów węglowodorowych komponentów środka smarowego oraz ich wolnorodnikowego utleniania. Powstające w ich wyniku produkty uczestniczą w reakcjach tribochemicznych, przebiegających na granicy faz medium smarowe-robocza powierzchnia węzła tarcia. Na granicy faz przebiegają także reakcje prowadzące do powstawania struktur kompleksowych a także związków nieorganicznych, w szczególności tlenków i węglików żelaza.

LITERATURA

1. Jahanmir S.: Wear reduction and surface layer formation by ZDDP additive. *J. of Trib.*, 1986, 46, 1–10.
2. Willermet P.A. et al.: Mechanism of formation of antiwear films from zinc dialkyldithiophosphates. *Trib. Int.*, 1995, 28, 3, 177–187.
3. Molenda J., Makowska M.: Udział dialkiloditiofosforanu cynku w kształtowaniu warstwy wierzchniej elementów węzła tarcia. *Problemy Eksploatacji*, 2000, 4, 113–119.
4. Tuszyński W., Molenda J., Makowska M.: Tribochemical conversions of zinc dialkyldithiophosphate under extremely different pressure conditions. *Trib. Lett.*, 2002, 13, 2, 103–109.
5. Yamaguchi E.S., Ryason P.R.: Structures of adsorbed zinc ditiophosphates and their relationship to engine wear. *Tribotest*, 1996, 3, 123–136.
6. Igari S., Takigawa Y., Mori S., Yashimoto M.: Tribochemical reactions of 1-dodecene with aluminium. *Jap. J. of Trib.*, 1993, 38, 12, 1587–1596.
7. Kajdas C., Molenda J., Makowska M., Grądkowski M.: Investigation of tribochemical behaviour of some unsaturated organic additives in steel-steel contact. *Proc. of Symp. on Lubricating Materials and Tribochemistry*, Lanzhou, China, 1998, 83–94.
8. Bushan B.: *Modern tribology handbook. Principles of tribology*. CRC Press, LLC, USA, 2001.
9. Molenda J., Grądkowski M.: Wpływ budowy i stężenia nienasyconych związków eterowych na właściwości przeciwwużyciowe modelowych cieczy smarowych. *Problemy Eksploatacji*, 1999, 4, 135, 144.
10. Piekoszewski W., Szczerek M., Wulczyński J.: Urządzenie typu trzpień-tarcza do badań tribologicznych w podwyższonych temperaturach. *Tribologia*, 5–6, 1997, 826–832.

11. Hsu S.M. et al: Tribochemistry induced by nano-mechanical scratches. Proc. of Int. Trib. Congr. Nagasaki (Japan), 2000, 25–30.
12. Nakayama K.: Triboemission of charged particles and resistivity of solids. Trib. Lett., 1999, 6, 37–40.
13. Molenda J., Grądkowski M., Kajdas C., Makowska M.: Wpływ temperatury na antyzużyciowe oddziaływania tribochemiczne. Problemy Eksploatacji, 1998, 2, 207–216.
14. Griffiths P.R., Haseth J.A: Fourier transform infrared spectrometry. J. Wiley&Sons, NY-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore 1986.
15. Zieliński W., Rajca A.: Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych. WNT, Warszawa, 2000.
16. Brzyska W.: Sposoby koordynacji grupy karboksylowej w kompleksach metali z kwasami karboksylowymi. LAB, 2002, 1, 20–26.
17. Briggs D., Seah M.P.: Practical surface analysis. J. Wiley&Sons, New York (USA), 1996.
18. Geib K.M., Wilmsen C.W.: Iron carbide formed by reacting surface hydrocarbons with an iron film. Surf. Sci. Spec., 1992, 1, 3, 297–300.

Recenzent:
Ryszard MARCZAK

Summary

It was investigated tribochemical reactions of binary package (zinc dialkyldithiophosphate and 3-allyloxy-1,2-propanndiol) in hydrocarbon base oil. It was observed an antiwear synergetic effect between the additives which take part in formation boundary layer. The layers consist of alcohols, carboxylic aids, carboxylates, phosphates, complex compounds, especially oxides and iron carbides.