

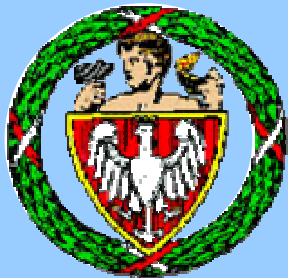


**Instytut Paliw i Energii
Odnawialnej**



w Warszawie

Instytut Chemii PW w Płocku



Czesław Kajdas



**BIEŻĄCE KIERUNKI BADAWCZE W
ZAKRESIE TRIBOCHEMII I
TRIBOKATALIZY**

**Warsztaty Tribologiczne: TRIBOCHEMIA
29.05. 2008 ITeE w Radomiu**





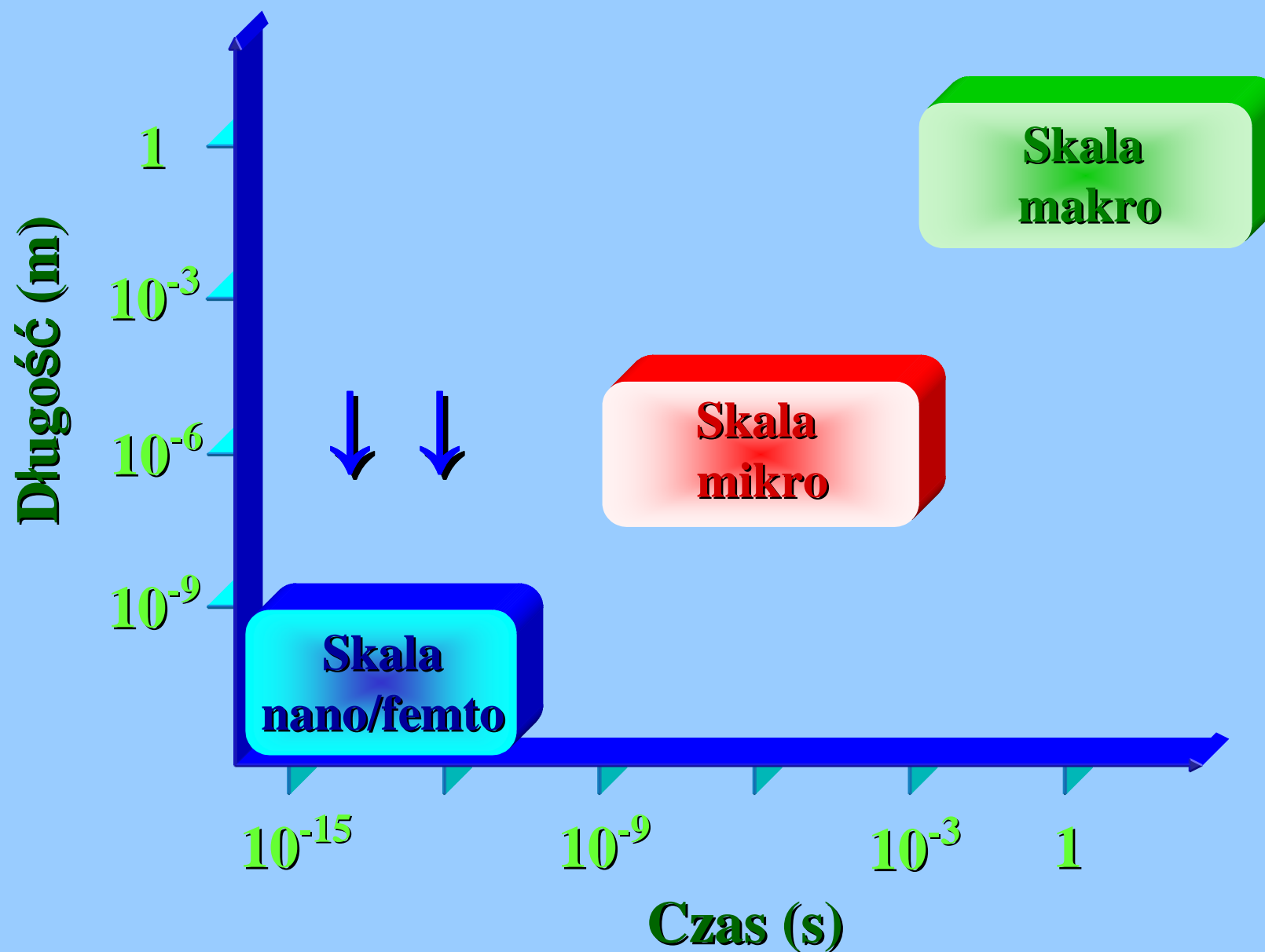
Instytut Technologii Eksploatacji



Wprowadzenie

- **Chemia** zmiany składu warstwy wierzchniej w warunkach tarcia wiąże się z **tribochemią** → podobnie jak **fizyka** inicjowania takich przemian wchodzi w zakres **tribofizyki**.
- Historia **tribochemii** jest bardzo długa i liczy około **25-ciu STULECI** [Takacs, L.: The First Documented Mechanochemical Reaction?. JOM, Jan (2000) 12-13]. Dokumentuje to książka Theophrastusa „**On Stones**”, napisana w **IV wieku przed naszą erą** → written in the fourth century B.C.

Jest zatem oczywiste, że tribochemia wywodzi się z mechanochemii i z punktu widzenia wielkości i czasu jest ulokowana w zakresie skali



Wprowadzenie

Prezentowana informacja jest zatem ukierunkowana na:

*tribochemię → czyli reakcje
chemiczne inicjowane procesem tarcia
oraz*

*tribokatalizę → czyli przyspieszenie
reakcji katalitycznych
(reakcji z udziałem katalizatora)*

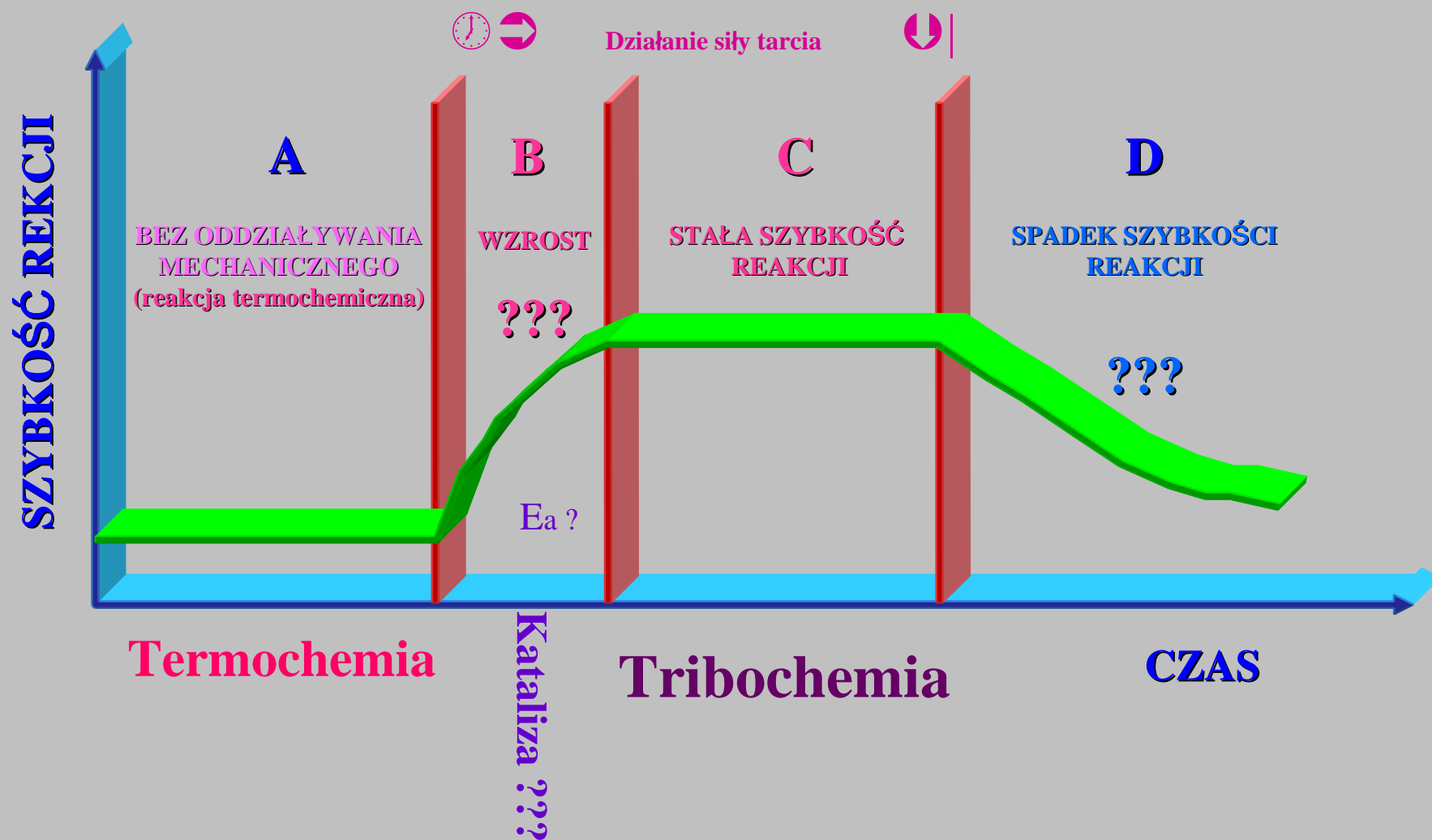
Wprowadzenie

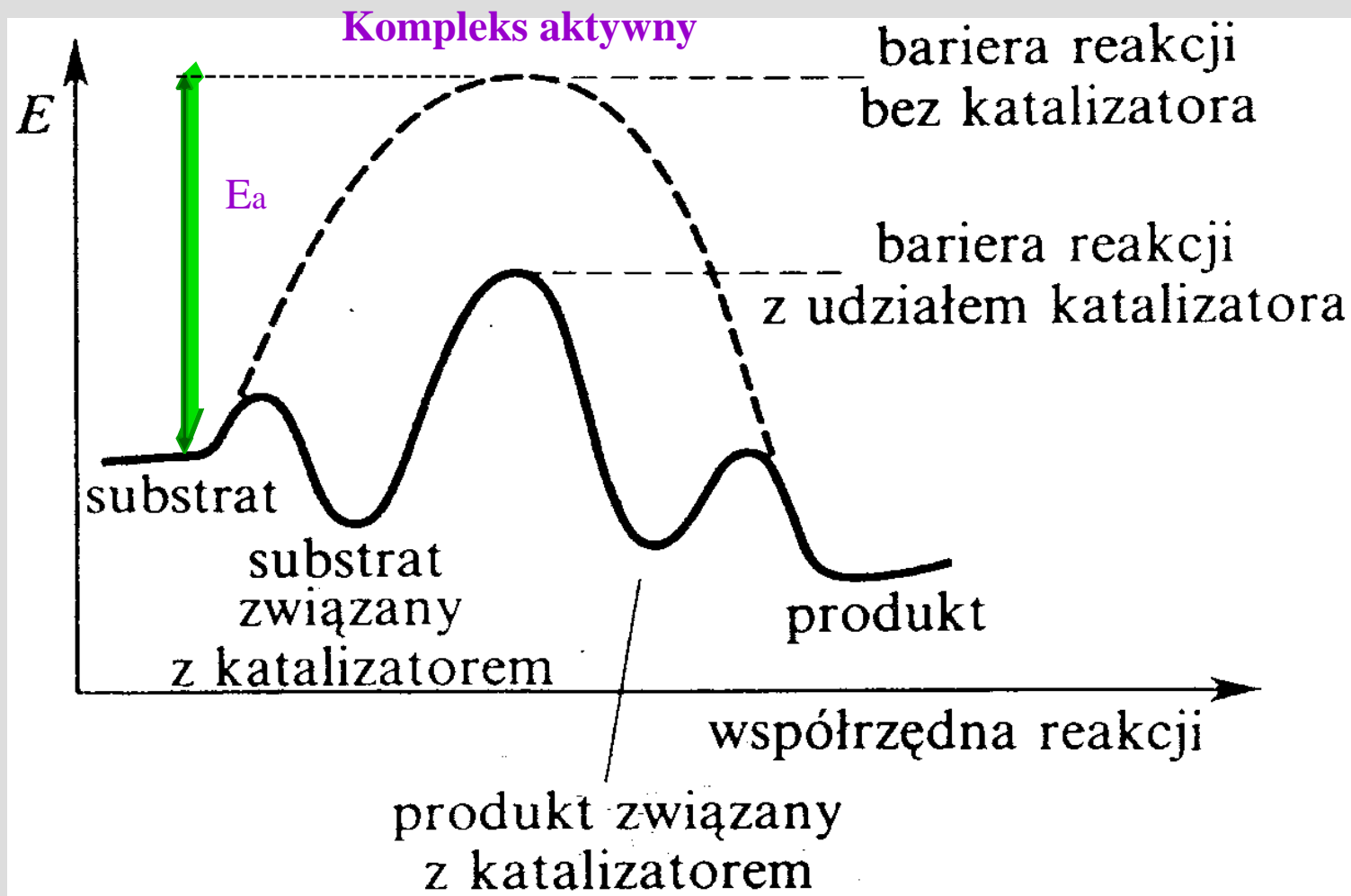
Tribochemia zajmuje się badaniem reakcji chemicznych w warunkach oddziaływania sił mechanicznych, przebiegających w systemach tribologicznych pod wpływem tarcia granicznego i/lub suchego.

Reakcjom tribochemicznym, mającym miejsce głównie na granicy faz ciało stałe/ciecz lub ciało stałe/gaz, ulegają zarówno składniki **środka smarowego** jak też i **materiał warstw wierzchnich** roboczych powierzchni węzła tarcia.

Ogólny charakter oddziaływania sił mechanicznych na szybkość reakcji chemicznych, znany jest od dawna (Heinicke, 1966) ↓ ↓ ▽ ▽

Ogólna charakterystyka wpływu energii mechanicznej na przebieg reakcji tribochemicznej





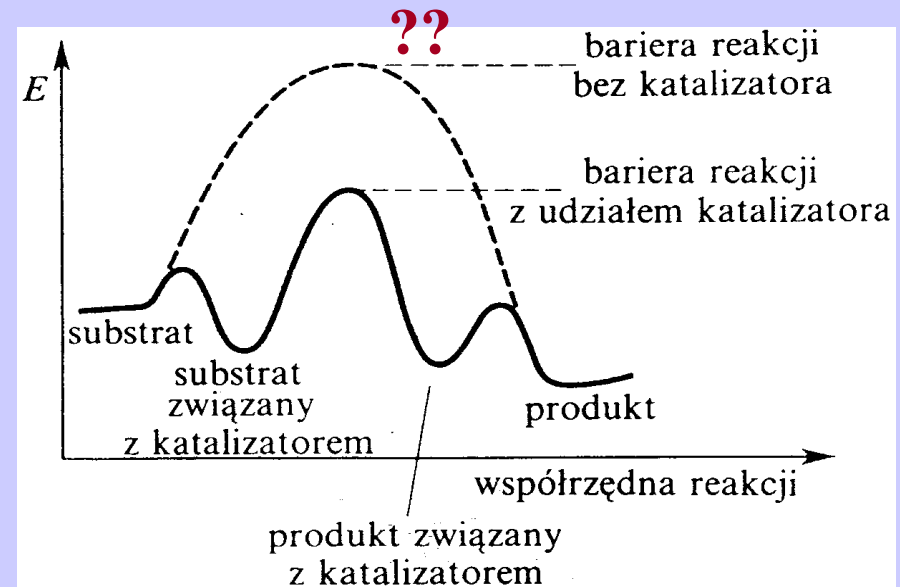
Bariery energetyczne reakcji katalitycznej

(L. Sobczyk, A. Kisza. Chemia fizyczna dla przyrodników.
PWN, Warszawa 1975)

→ Literatura specjalistyczna zwykle *definiuje katalizę*, natomiast rzadziej **katalizator**.

→ *Na przykład, według* [F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus. *Basic inorganic chemistry*. Wiley&Sons, NYK 1987] **katalizatorem jest substancja, która powoduje, że reakcja szybciej osiąga stan równowagi,**

przy czym katalizator nie zmienia wartości stałej równowagi i sam nie ulega zmianie.

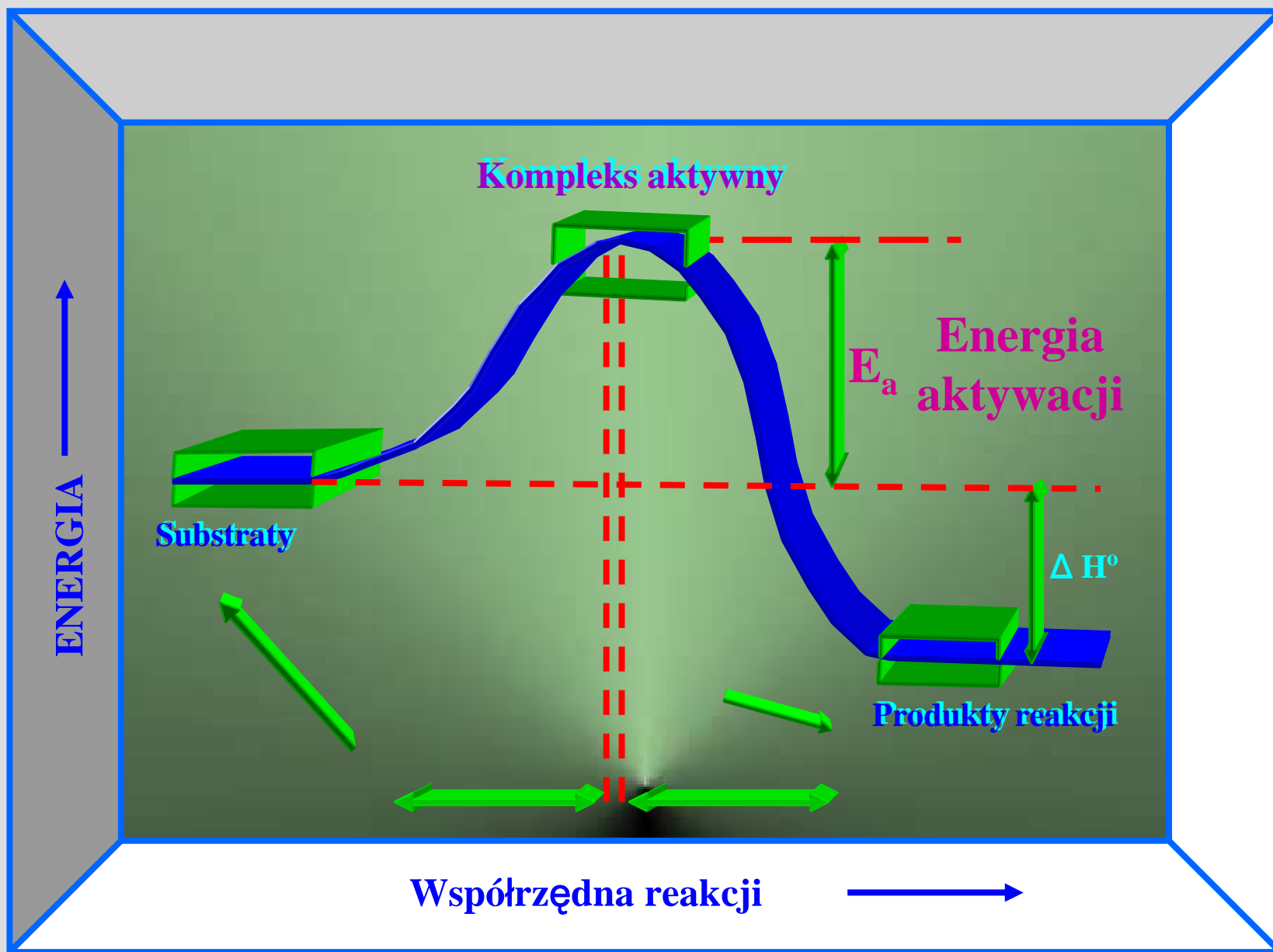


→ Najczęściej mówi się o zmianie szybkości reakcji chemicznej pod wpływem katalizatorów, które zwiększają szybkość reakcji, a same pozostają po reakcji nie zmienione.

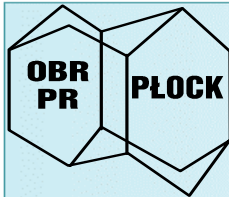
→ Czasami **katalizator po prostu utożsamia się z katalizą.**

→ Niekiedy reakcje katalityczne są rozumiane jako przemiany chemiczne z udziałem **składnika (*katalizatora*)**, który bierze udział w przemianie tylko w stadium pośrednim (**kompleks aktywny**).

.



Mechanizmy rozkładu katalitycznego kwasu mrówkowego (HCOOH) były przedstawione na 15-tej Konferencji Tribologicznej w TAE



**RESEARCH & DEVELOPMENT CENTER
FOR PETROLEUM INDUSTRY**
PŁOCK, POLAND



Agnieszka KARPIŃSKA

CENTRAL PETROLEUM LABORATORY
WARSAW, POLAND and AC2T AUSTRIA

Czesław KAJDAS

Decomposition mechanisms of formic acid under friction conditions

15th International Colloquium Tribology Automotive and Industrial
Lubrication

January 17-19, 2006, Ostfildern, Germany

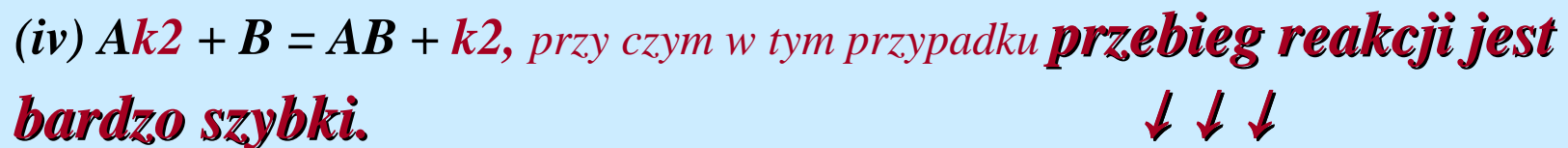
Czy istnieje możliwość i czy jest celowe łącznie rozpatrywanie mechanizmów reakcji tribochemicznych z mechanizmami reakcji katalitycznych i/lub tribokatalitycznych ??

→ Zwykła reakcja chemiczna wyrażona równaniem: $A + B = AB$ (termochemia) ma *przebieg powolny*.

→ Reakcja *katalityczna* określona równaniami:

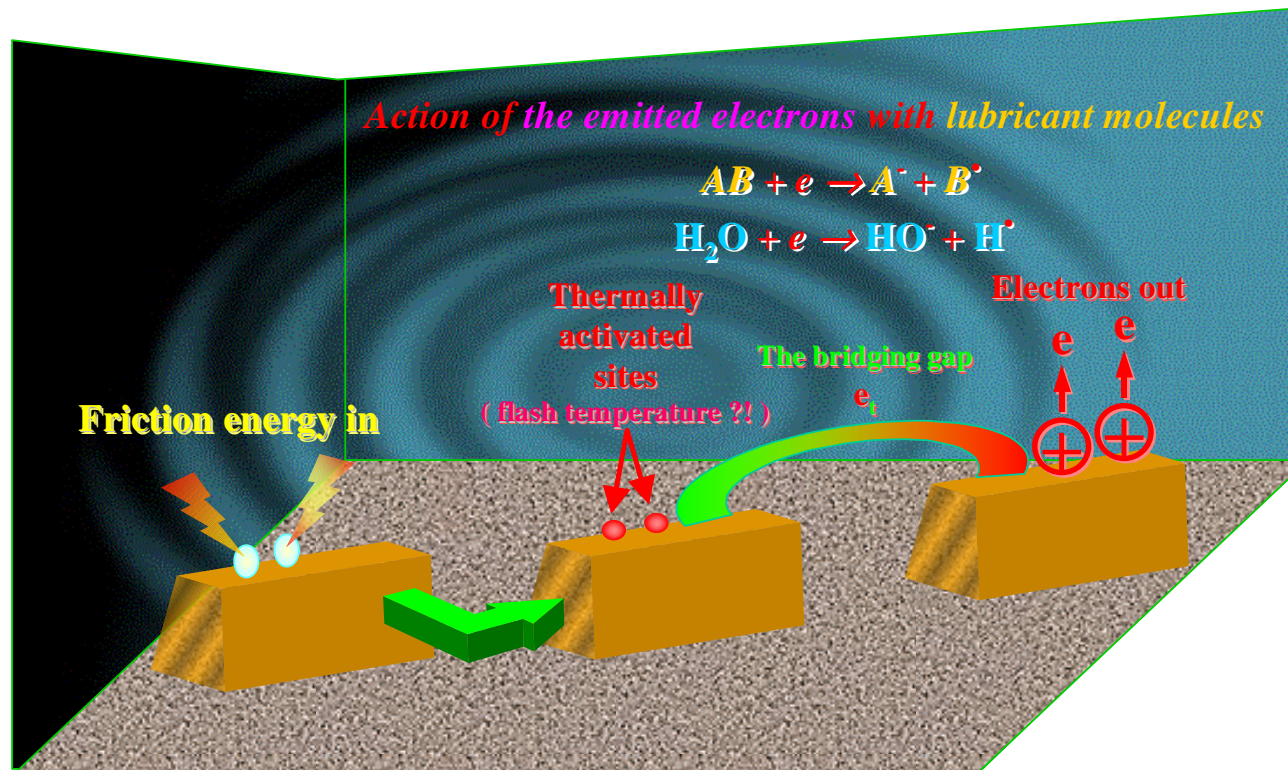


Katalizę w **warunkach tarcia**, czyli **tribokatalizę**, można rozpatrywać jako *specyficzny kontakt* powodowany stykiem tarciovym. Oznaczając w tym **przypadku katalizator** symbolem **k2** i biorąc pod uwagę znany fakt przyspieszenia reakcji katalitycznej w warunkach tarcia granicznego (*Ken'ichi Hiratsuka*), można reakcję tę zapisać podobnie jak dla *reakcji heterogennej katalizy zwykłej*:



NIRAM

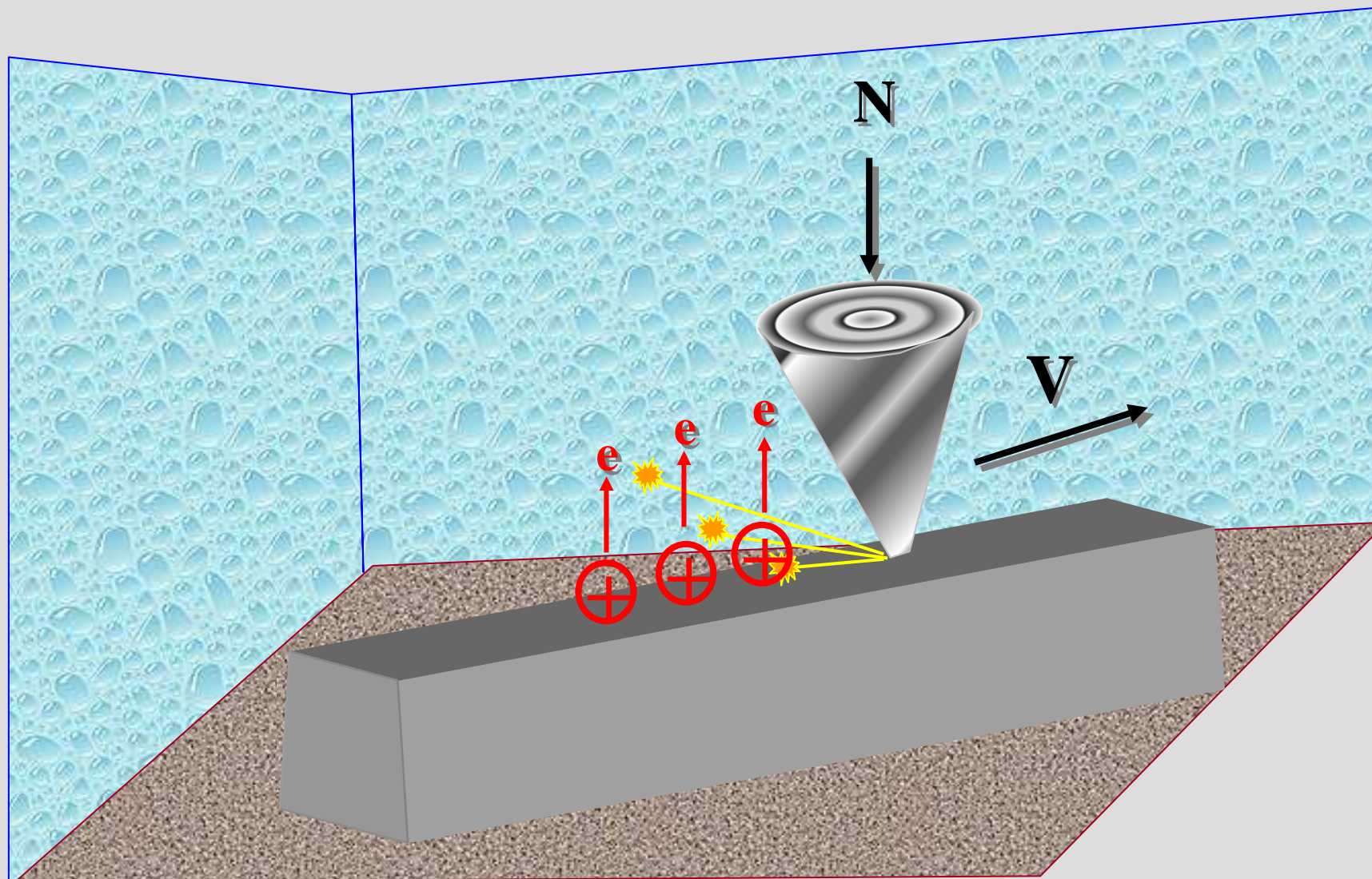
Initiation Process of Tribochemical Reactions by the Mechanical Action



HipotezaNIRAM

Hipoteza NIRAM TRIBOCHEMIA I TRIBOKATALIZA

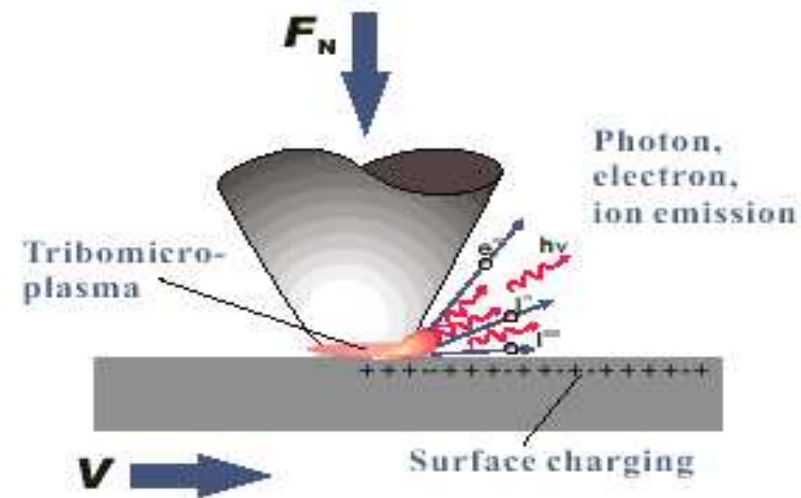
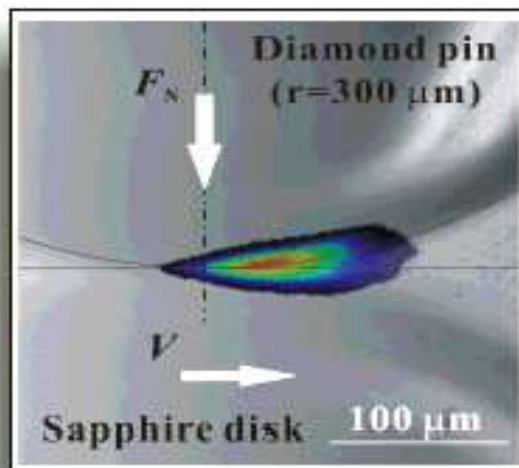
- Rola katalizatora polega na dostarczeniu *elektronów emitowanych* pod wpływem temperatury; *emitowane elektrony* inicjują reakcję katalityczną.
- Rozpoczęcie reakcji ma miejsce *po osiągnięciu określonej temperatury.*
- Proces *tribokatalizy* jest inicjowany za pomocą *triboelektronów*. Reakcja ma miejsce natychmiast po rozpoczęciu *procesu tarcia.*



*Najprostszy sposób przedstawienia triboemisji **elektronów***

⇒ *Powinien zatem istnieć określony związek reakcji tribochemicznych z procesami katalizy heterogennej.*

Jeżeli tak, to specyficzny obszar badań naukowych powinien być ukierunkowany na tribofizykę, głównie w odniesieniu do zjawisk procesu triboemisji.

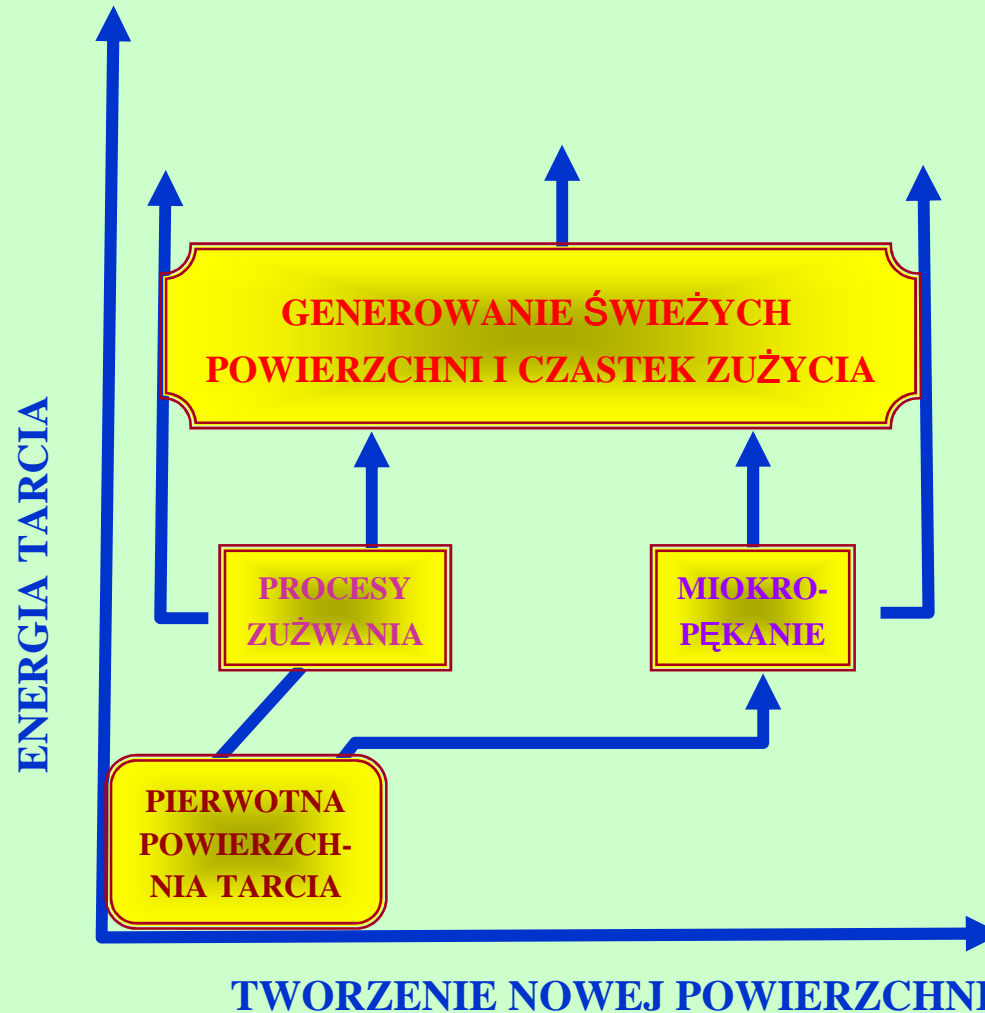


Components of tribomicroplasma:

- Electrons
- Ions
- Photons
- Radicals
- Neutral molecules
- Radio waves
- etc.

Nakayama & Nevshupa 2002

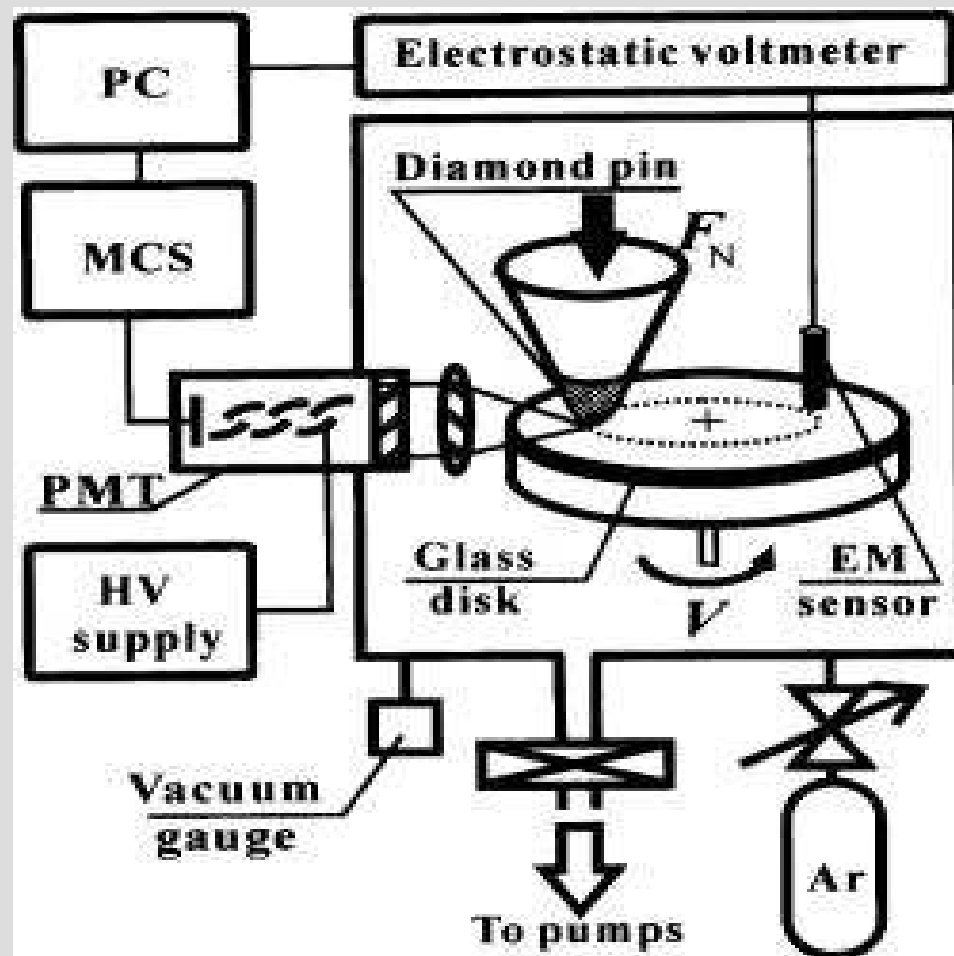
PROCES TRIBOEMISJI



SKŁADOWE PROCESU TRIBOEMISJI:

- ◎ TRIBOELEKTRONY
- ◎ FOTONY
- ◎ JONY
- ◎ PROMIENIE X
- ◎ GAZY, np. O₂
- ◎ CZĄSTKI OBOJĘTNE
- ◎ FONONY

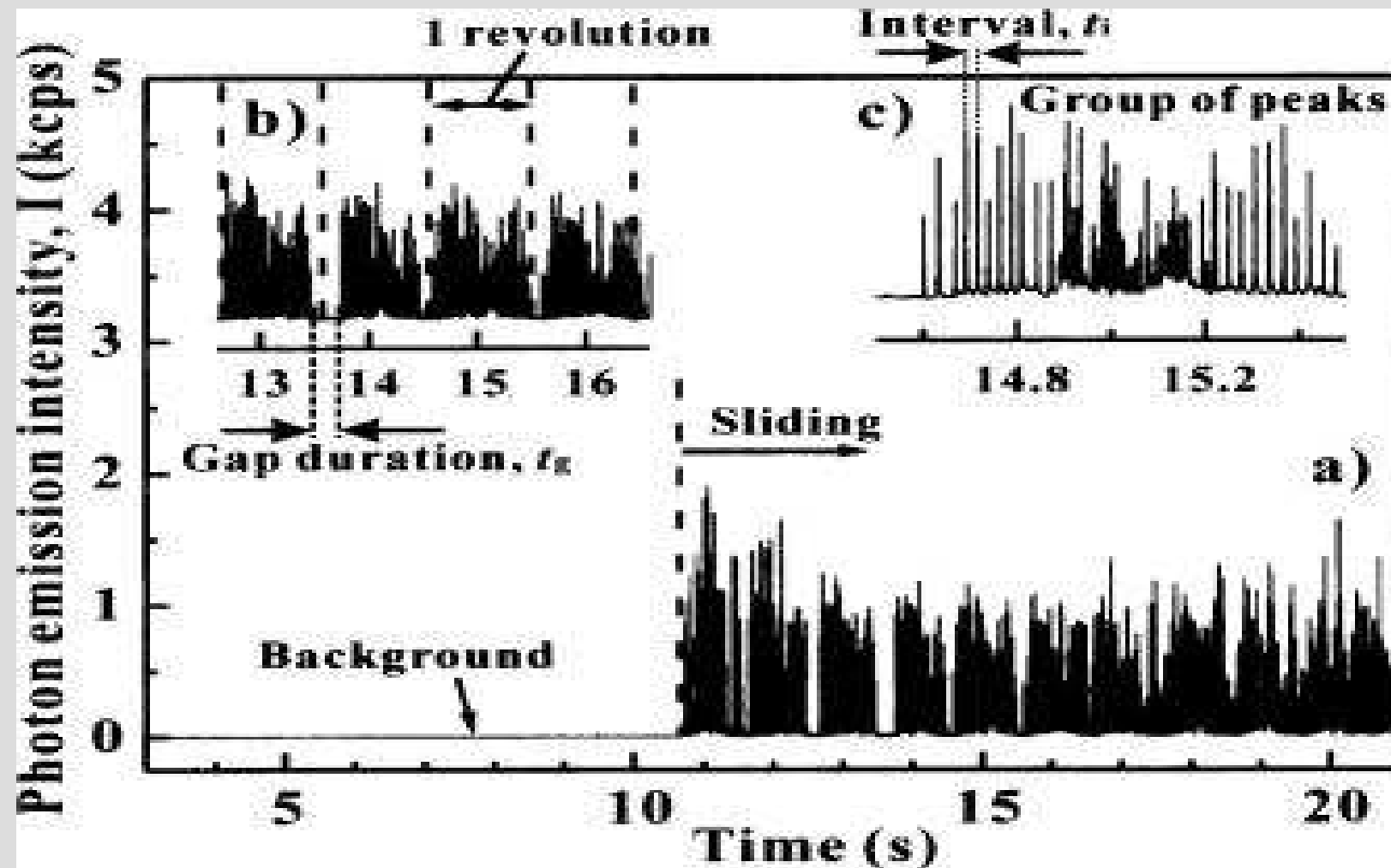
Procesy fizyczne związane z tarciem i zużyciem



Aparatura dostosowana
do pomiaru tribo-fotoemisji

←DIAMENT (trzpień) /
←SZKŁO (dysk)

Scheme of the experimental vacuum tribometer with a pin-on-disk arrangement. A diamond pin slid on a soda-lime glass disk under a constant normal load $F_N = 0.49 \text{ N}$ and a constant sliding velocity $V = 4.4 \text{ cm/s}$ (1 rps). Photons emitted at the contact region were detected by a PMT. Electric impulses at the anode of a PMT were acquired by a MCS then processed by a PC. Surface potential was measured by an electrostatic voltmeter using an EM sensor [Nakayama & Newshupa, 2003]



Przykładowe spektrum tribo-fotoemisji

[Nakayama & Newshupa, 2003]

Uwzględniając teraz:

Tribochemię

Termochemię

Tribo- and fraktoemisję elektronów

Temperaturę błyску

Katalizę i tribokatalizę

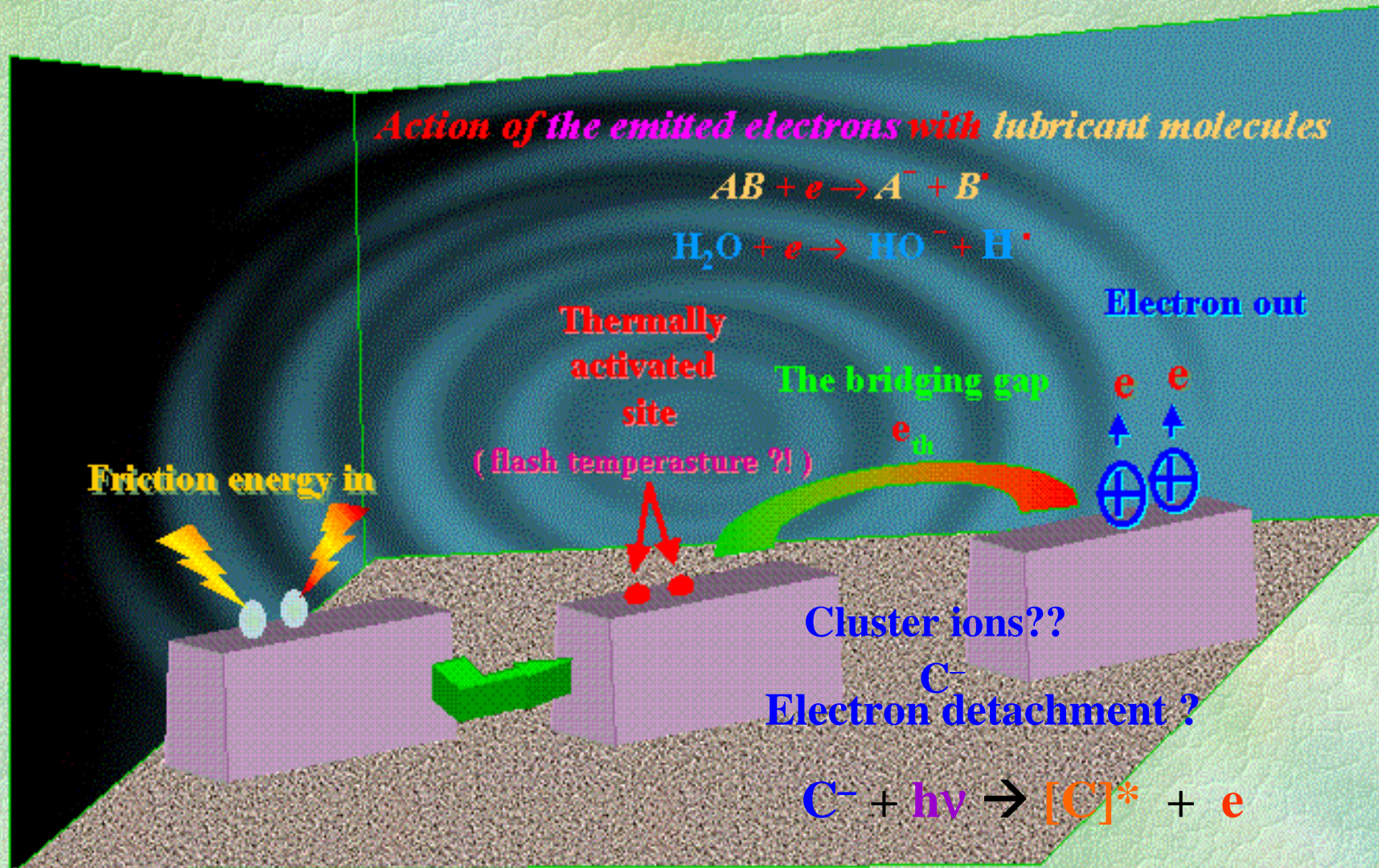
Emisję termojonową

Fotoemisję, głównie UV

należy zmodyfikować uprzednio postawioną ogólną hipotezę



INITIATION PROCESS OF TRIBOCHEMICAL REACTIONS BY THE MECHANICAL ACTION



Exoelectrons plus thermal electrons

Ogólna teza referatu jest następująca:

→ Emitowane w warunkach tarcia granicznego niskoenergetyczne elektrony inicjują reakcje tribochemiczne;

→ Takie same lub podobne reakcje termochemiczne zwykle przebiegają w znacznie wyższych temperaturach lub też w obecności katalizatorów.

→ Niskoenergetyczne elektrony inicjują reakcje katalizy heterogennej.

→ Wspólnym mianownikiem wydaje się być

hipoteza **NIRAM** (Negative-Ion-Radical Action Mechanism)

Współzależność reakcji tribochemicznych i wybranych reakcji katalizy heterogenicznej

Typ reakcji:

TRIBOCHEMICZNA

KATALITYCZNA
(heterogenna)

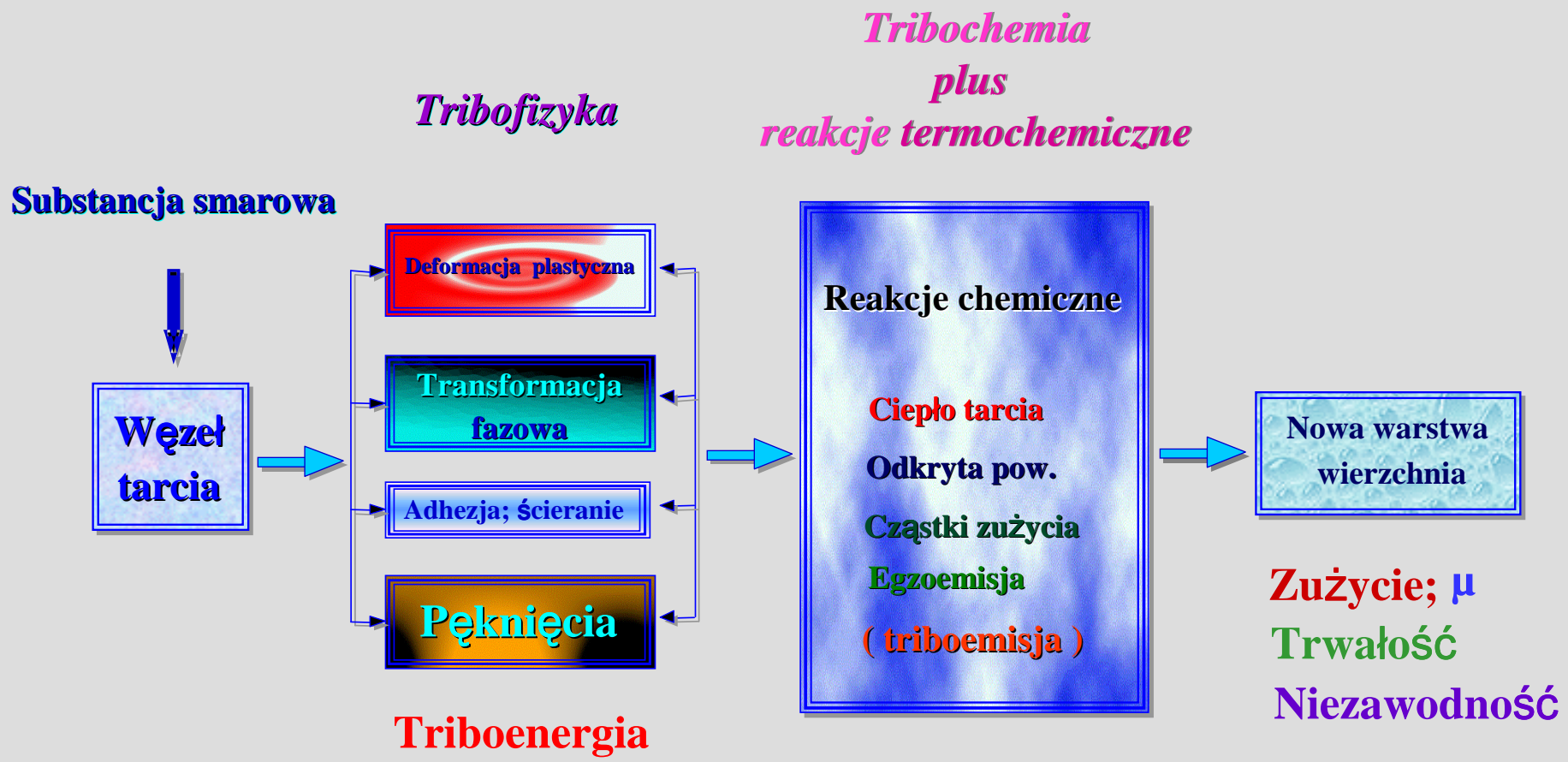
TRIBOKATALITYCZNA
(heterogenna)

Sposób inicjowania:

TRIBOELEKTRONY plus
ELEKTRONY TERMALNE

ELEKTRONY TERMALNE

ELEKTRONY TERMALNE
I TRIBOELEKTRONY



Główne zjawiska fizyczne i chemiczne w strefie styku tarciovego

Z punktu widzenia złożonych procesów związanych z tribochemią – **triboemisja** odgrywa **szczególną rolę**. **Wiąże się to bowiem z hipotezą NIRAM**, zaproponowaną 25 lat temu, **zakładającą inicjowanie reakcji triboelektronami 1-4 eV**.

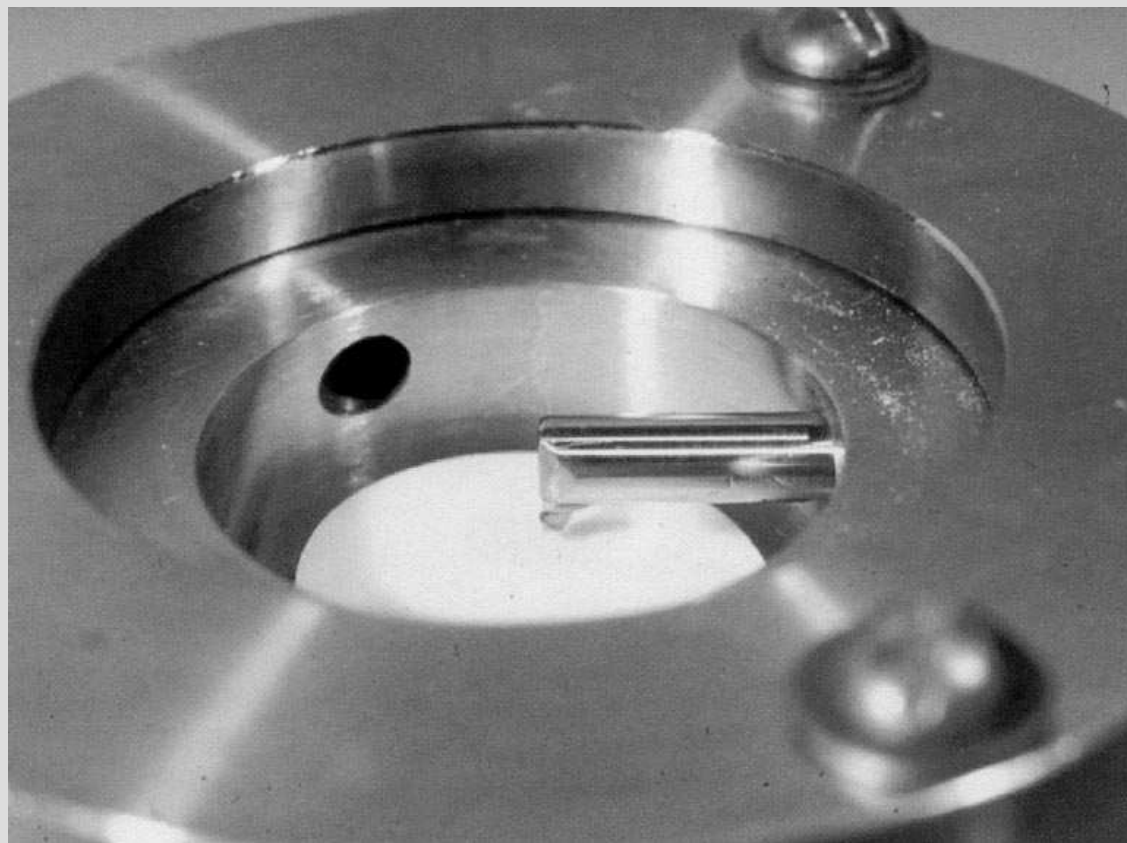
Tak jak kinetyka reakcji tribochemicznych różni się od kinetyki reakcji termochemicznych, **podobne różnice wynikają z porównania wybranych reakcji katalizy heterogennej i procesów tribokatalizy, na takich samych katalizatorach**.

Różnica przejawia się w procesie inicjowania tych reakcji. Tak więc **dokładny pomiar zakresu energii emitowanych triboelektronów był istotny dla potwierdzenia hipotezy NIRAM**.

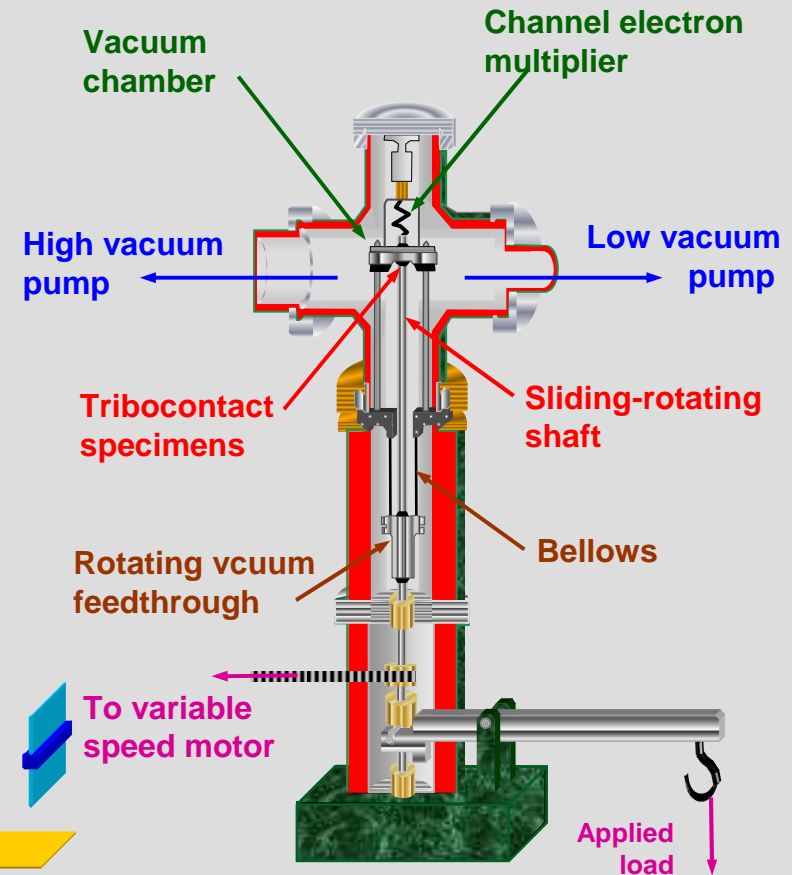
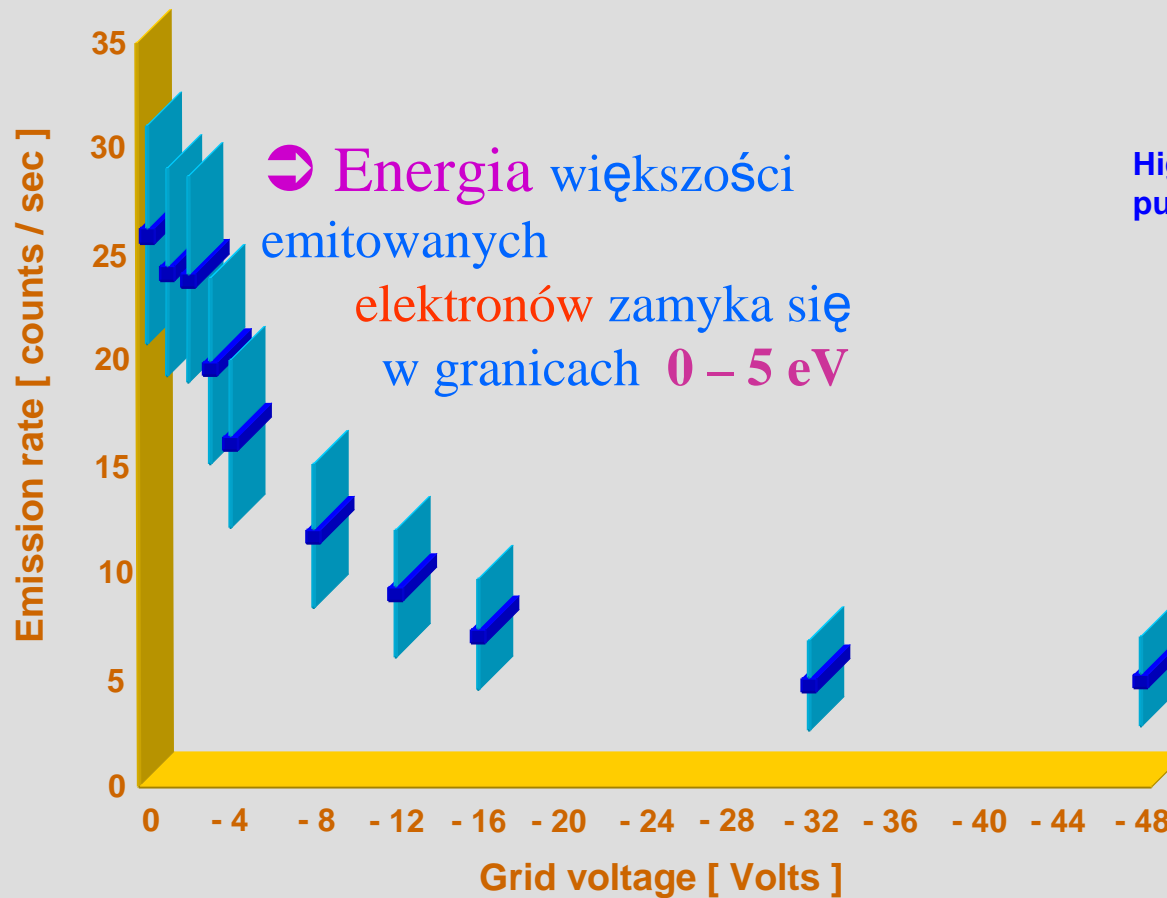
Początkowe badania podjęto we współpracy z USA ↓ ↓

*Eksperymenty wcześniejsze → wyniki są już
opublikowane (G. Molina, M. Furey, C. Kajdas i inni)*

Diament na korundzie



Energia emitowanych elektronów w styku tarciovym diament/szafir. Emisja w funkcji przyłożonego napięcia



Schemat urządzenia do badania procesu triboemisji (Molina, Furey, Ritter, Kajdas, 2000)

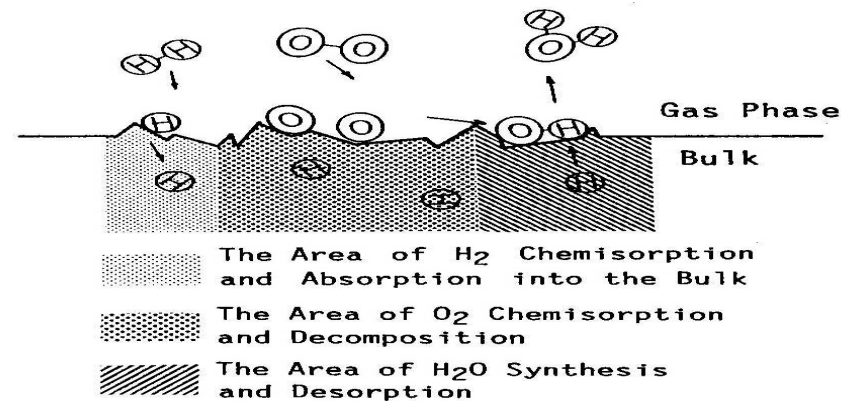
Uzyskane wyniki → potwierdzające hipotezę NIRAM, pozwoliły zaproponować jej zastosowanie do badania mechanizmów procesu tribokatalizy we współpracy z Japonią, np:

MECHANISM OF WATER SYNTHESIS UNDER Pt/Pt TRIBOLOGICAL SYSTEM IN VACUUM

C. Kajdas, *Warsaw University of Technology, Poland*

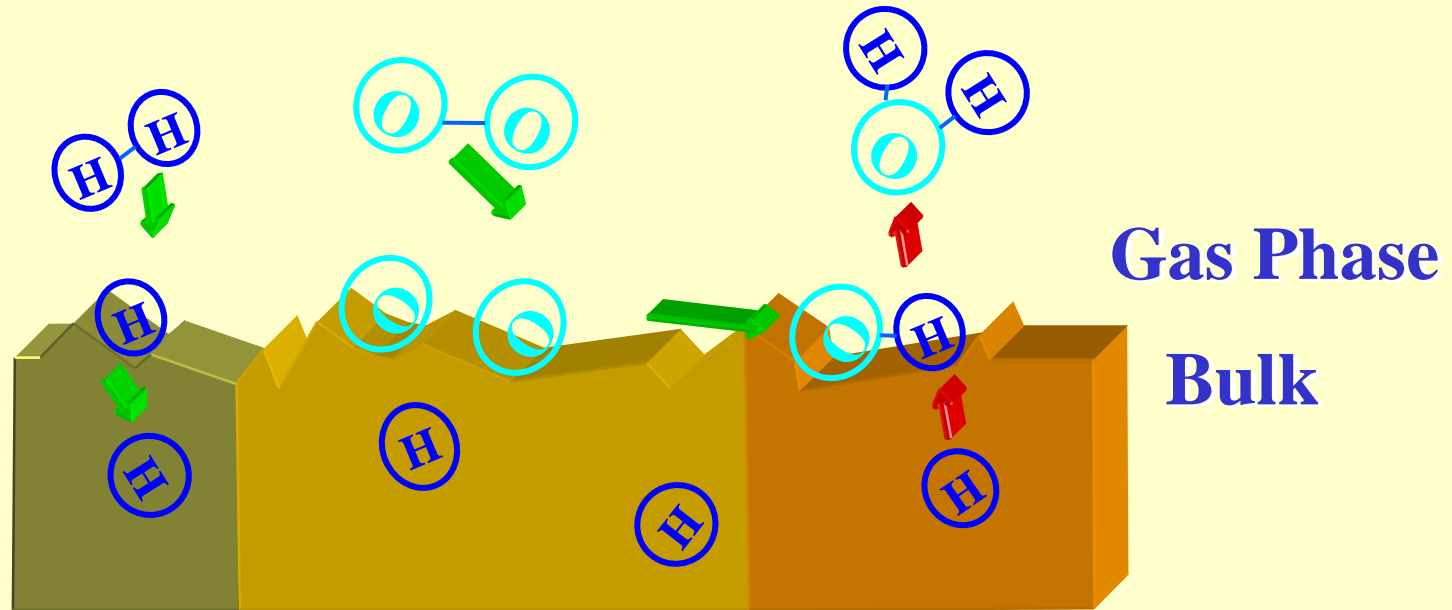
K. Hiratsuka & M. Hashimoto,




Chiba Institute of Technology, Japan



Taki był punkt wyjścia

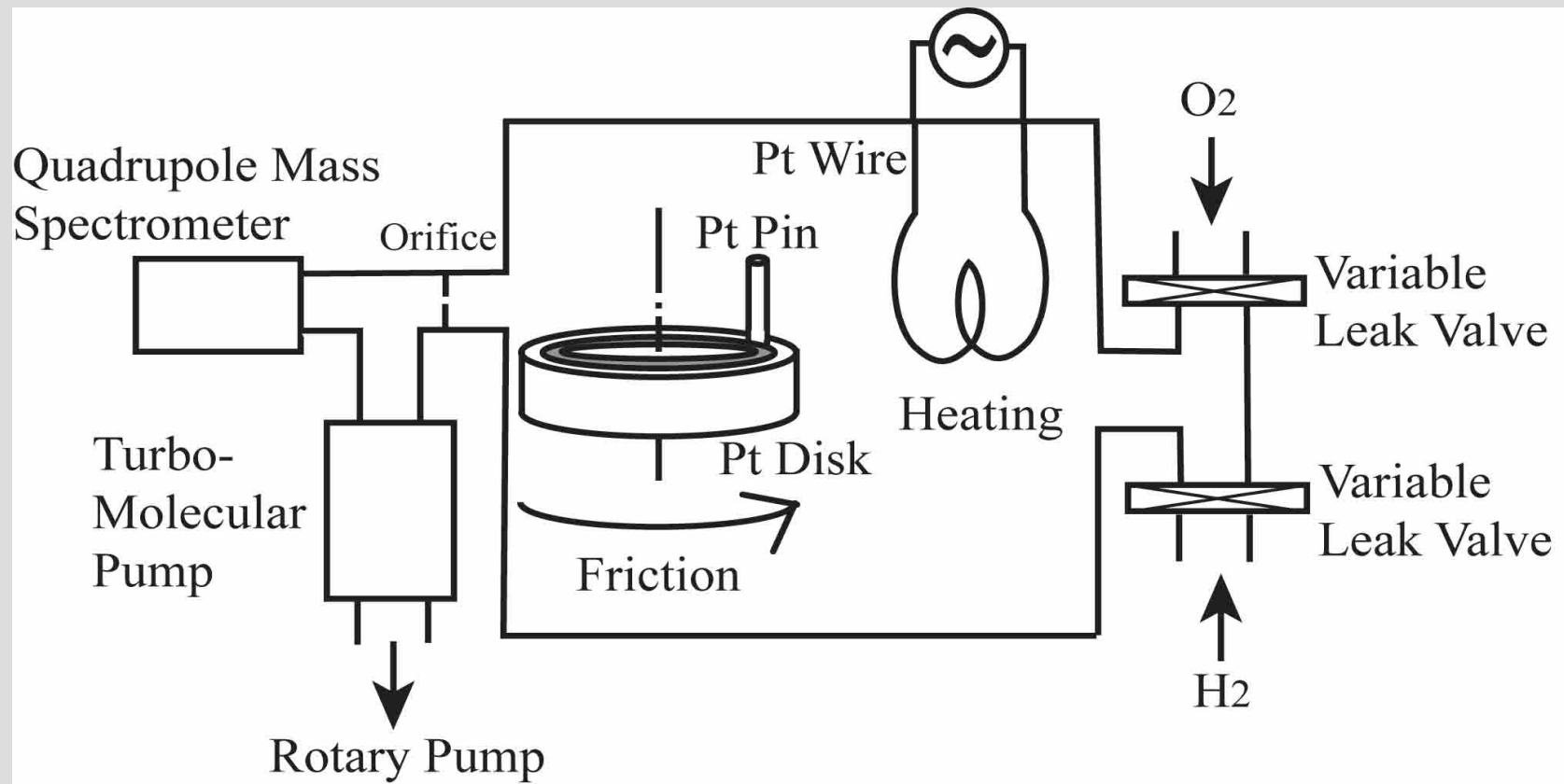




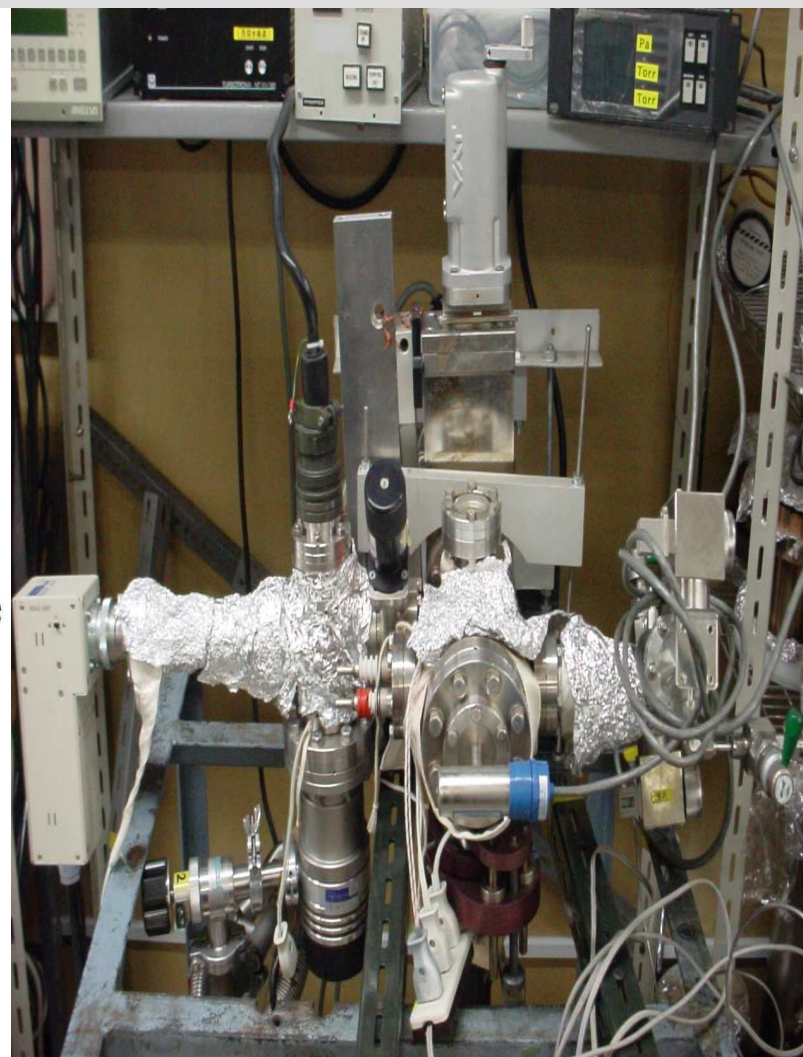
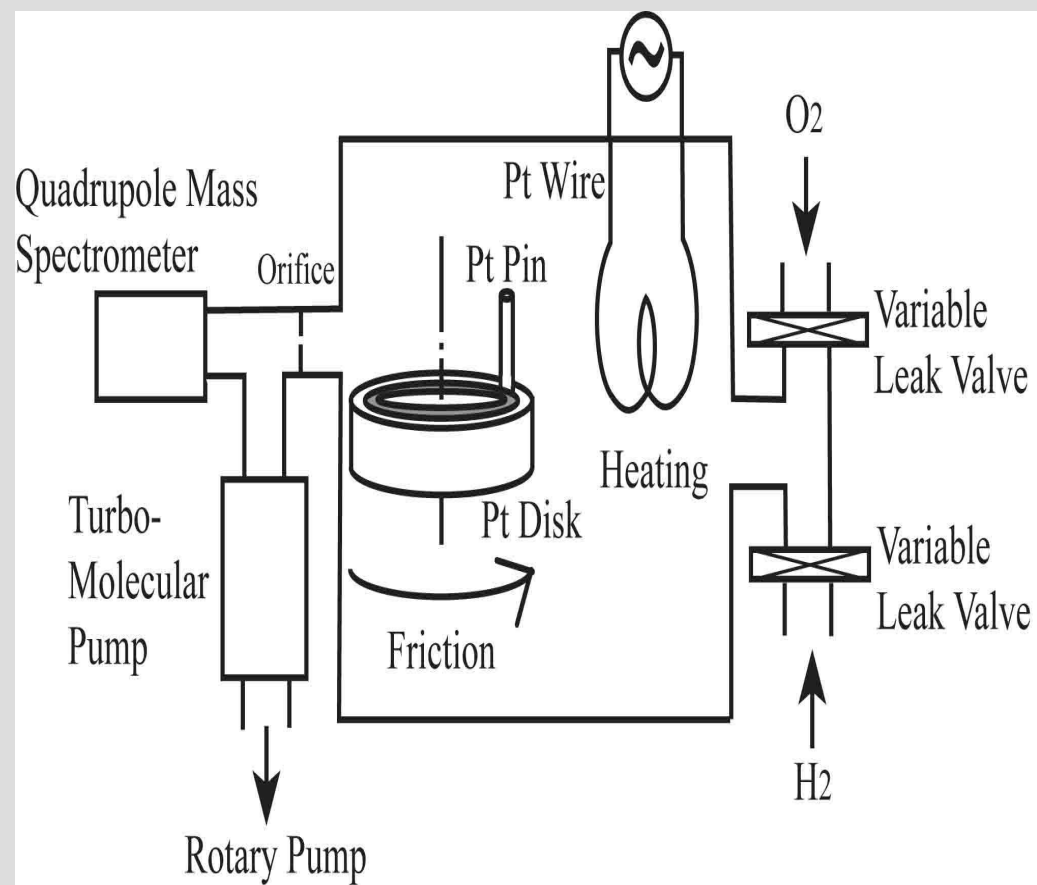
-  The Area of H₂ Chemisorption and Absorption into the Bulk
-  The Area of O₂ Chemisorption and Decomposition
-  The Area of H₂O Synthesis and Desorption

Experimental set-up.

Schematic of the experimental tribological system is illustrated below.

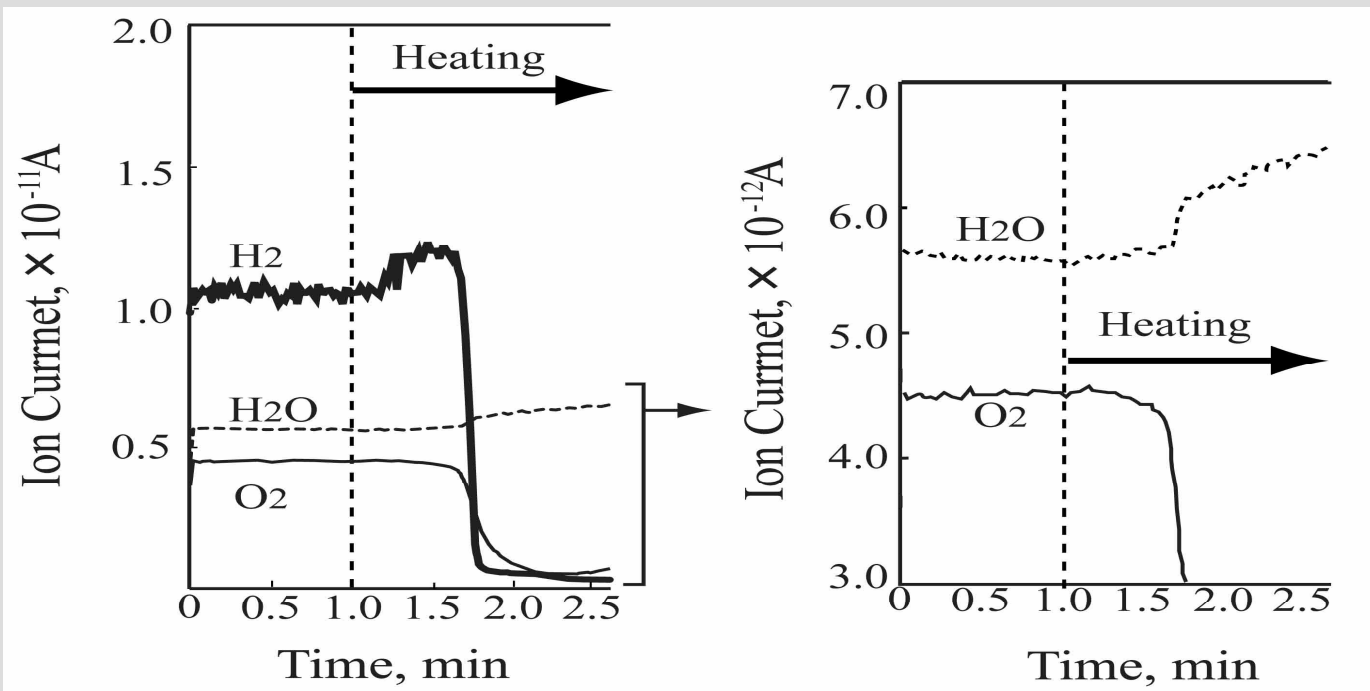


Kajdas & Hiratsuka (2004)



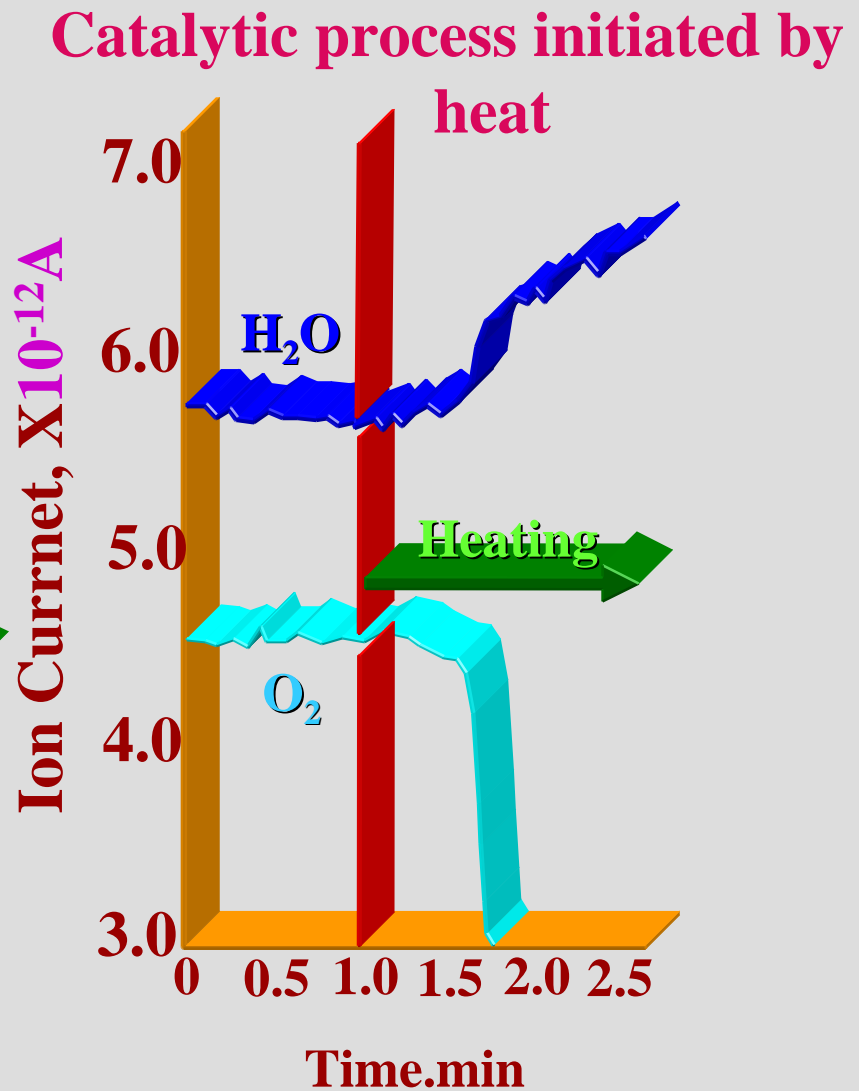
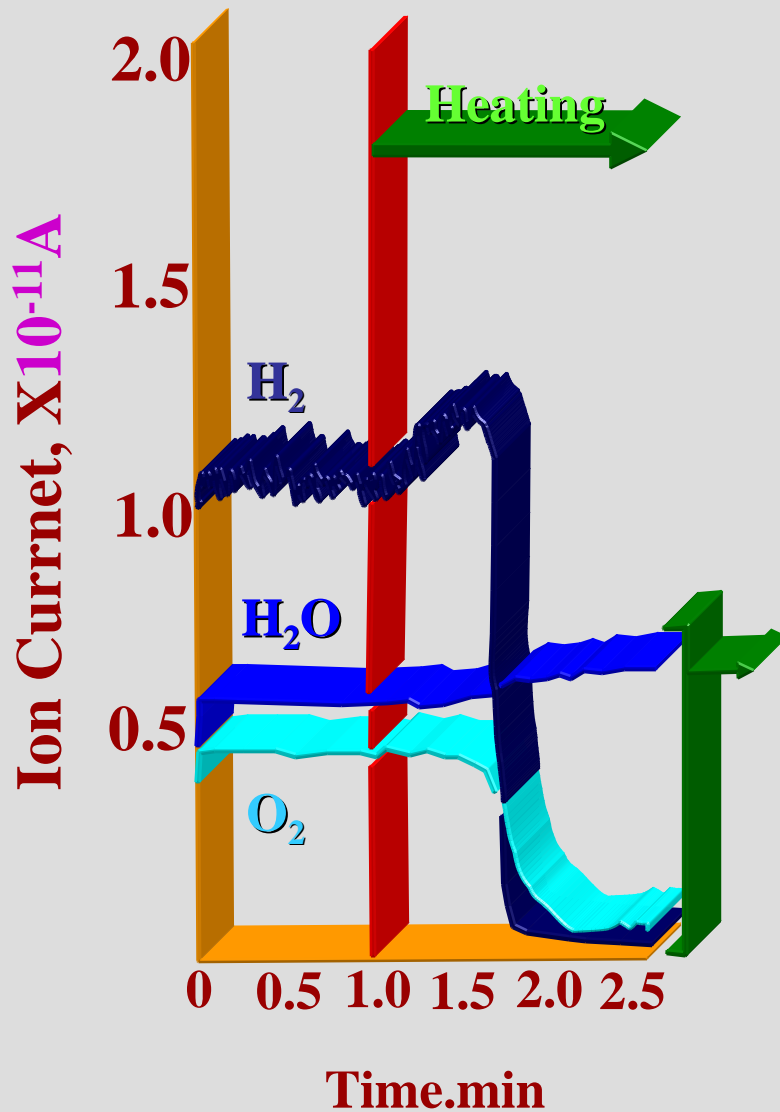
Experimental set-up

This kind of desorption, *shown below*, provides evidence that the platinum wire kept for at least 20 minutes in *the hydrogen/oxygen mixture absorbs significant amount of hydrogen*. Therefore, the chemisorbed oxygen molecules react very fast with hydrogen atoms available in the platinum wire.

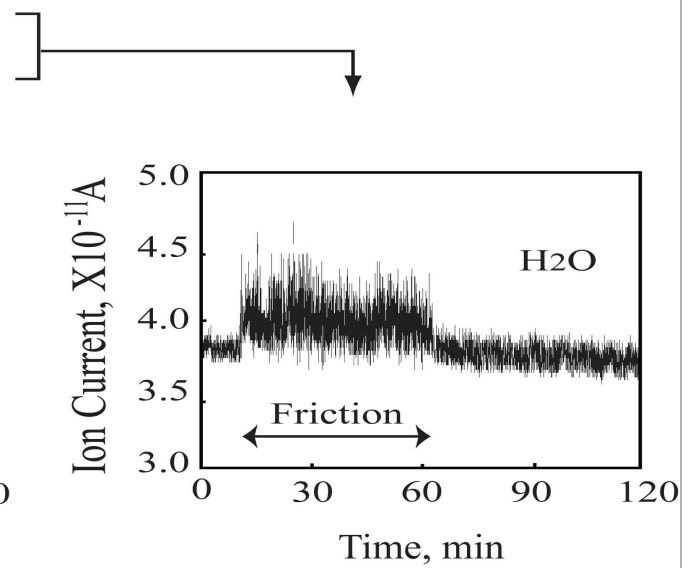
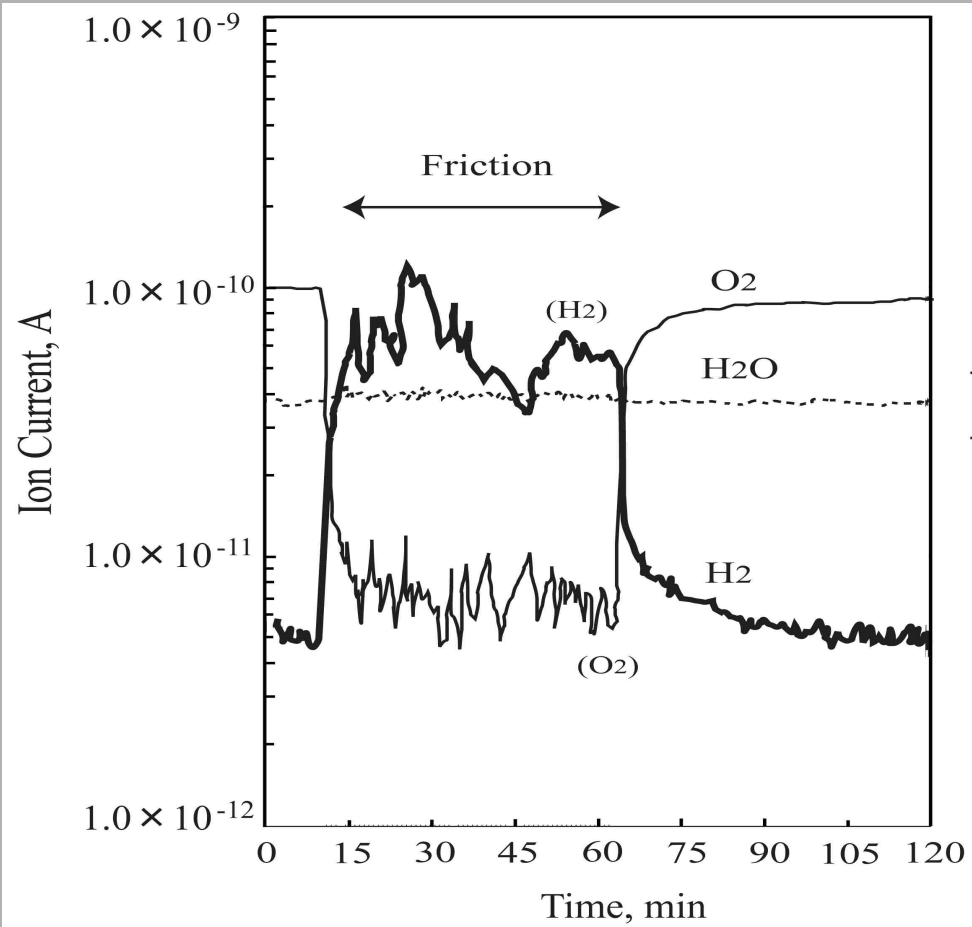


Proces katalizy heterogennej

Kajdas & Hiratsuka (2004)

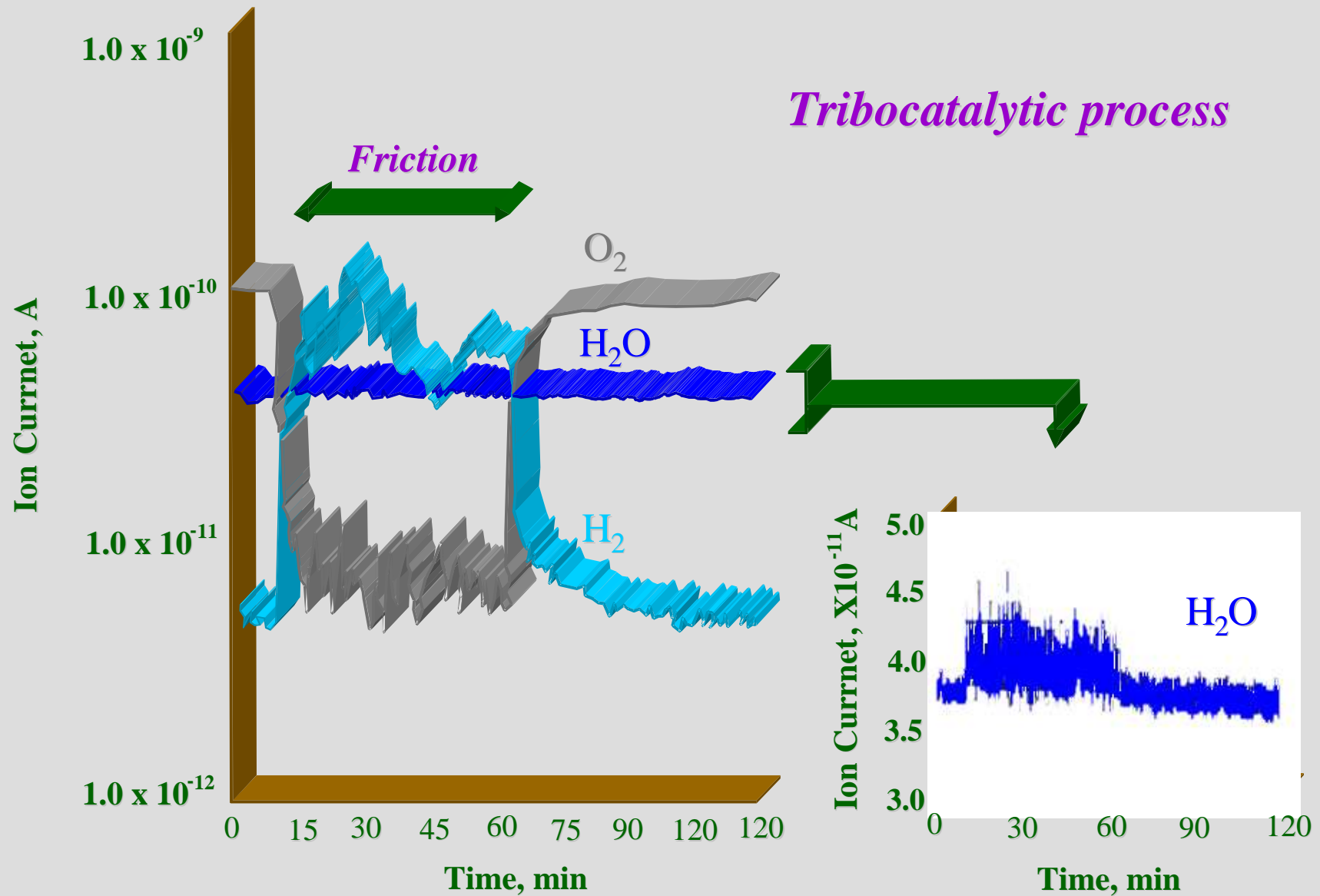


Ion current change of hydrogen, oxygen and water during the platinum wire heating under static conditions

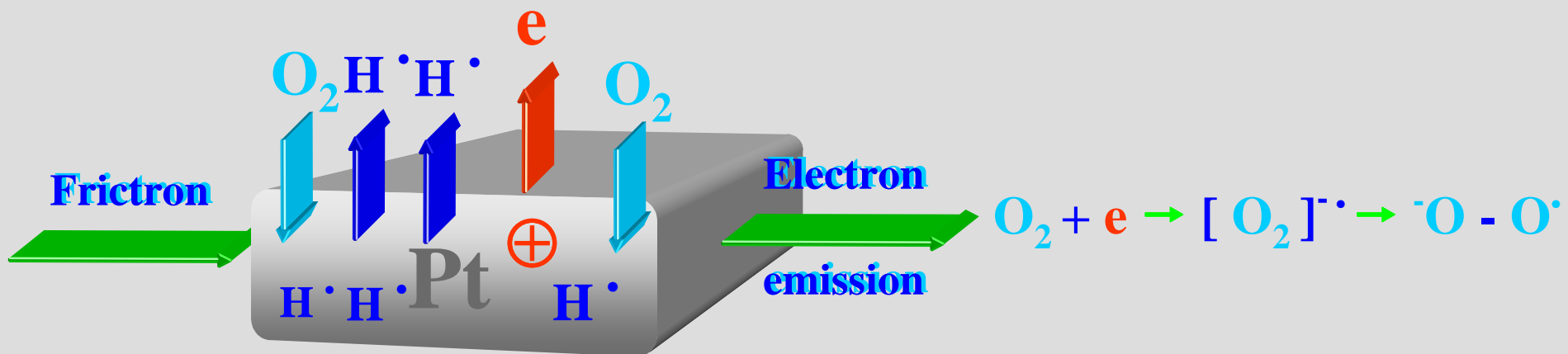
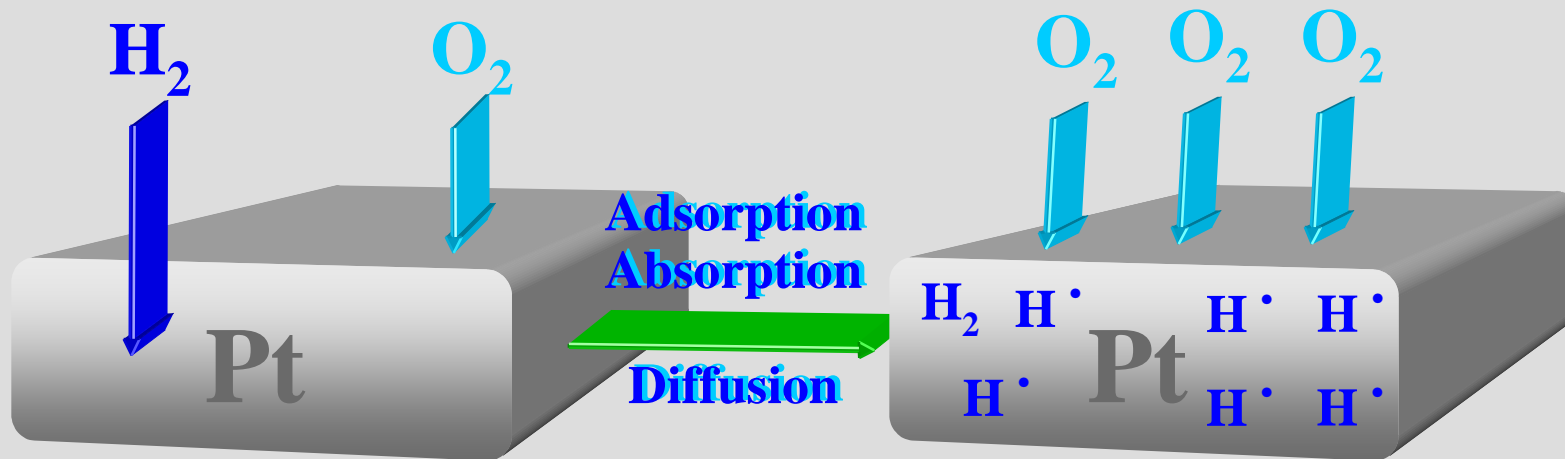


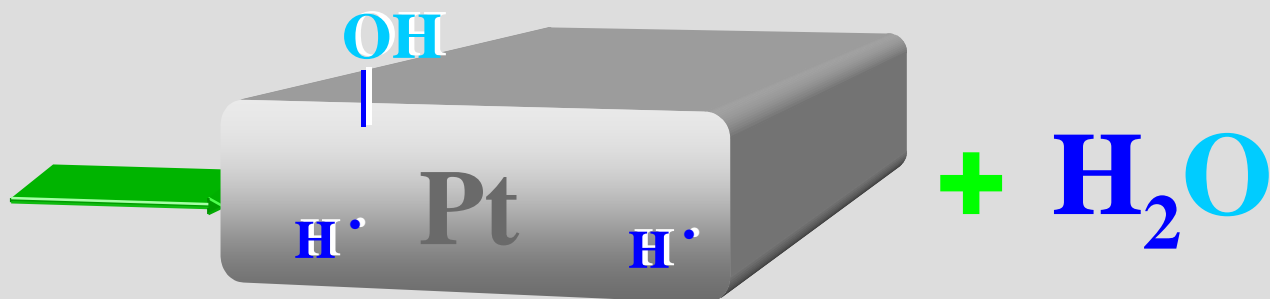
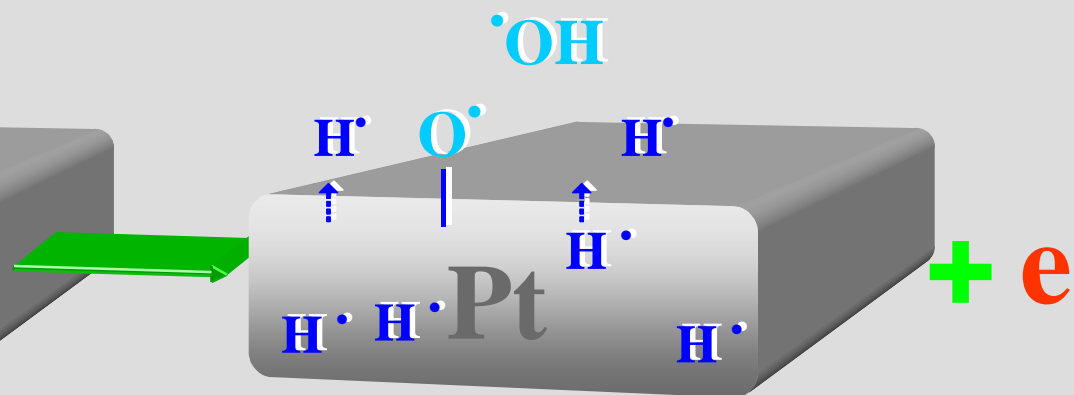
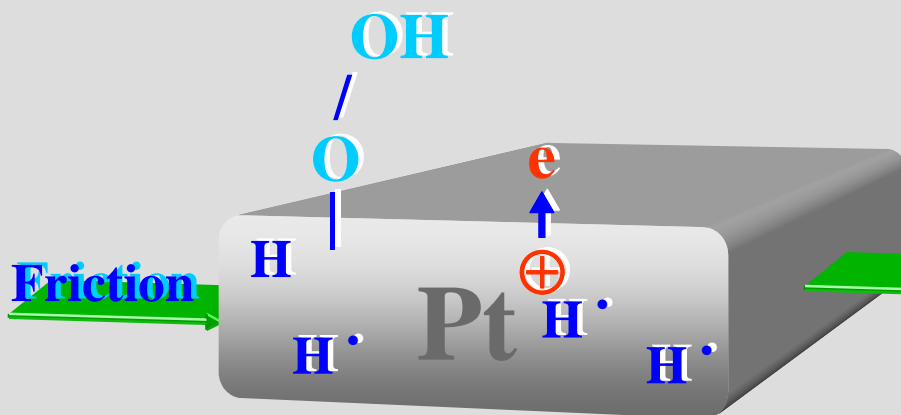
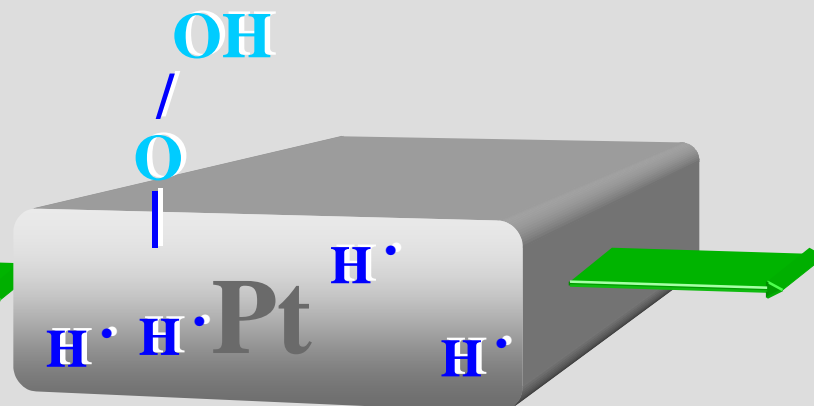
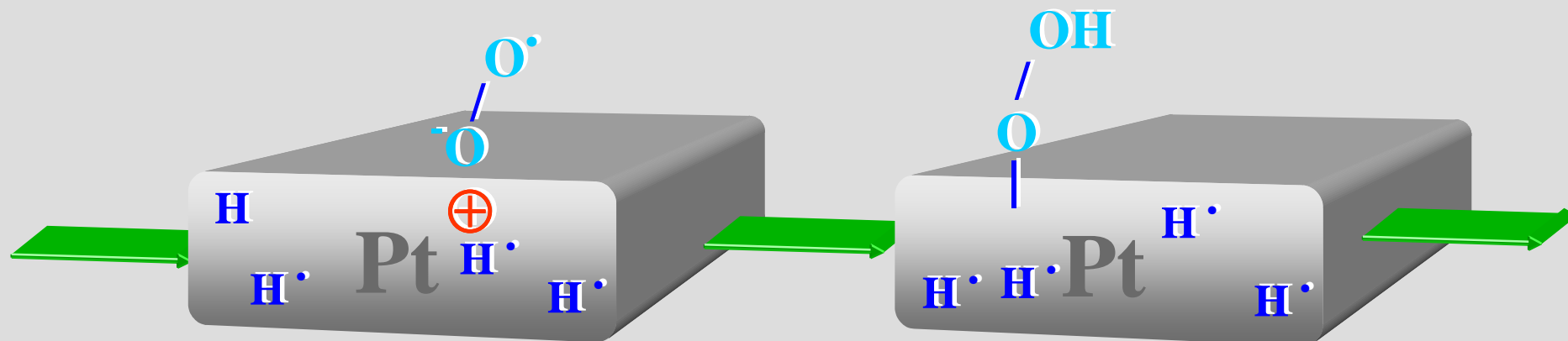
Proces tribokatalizy

Kajdas & Hiratsuka (2004)

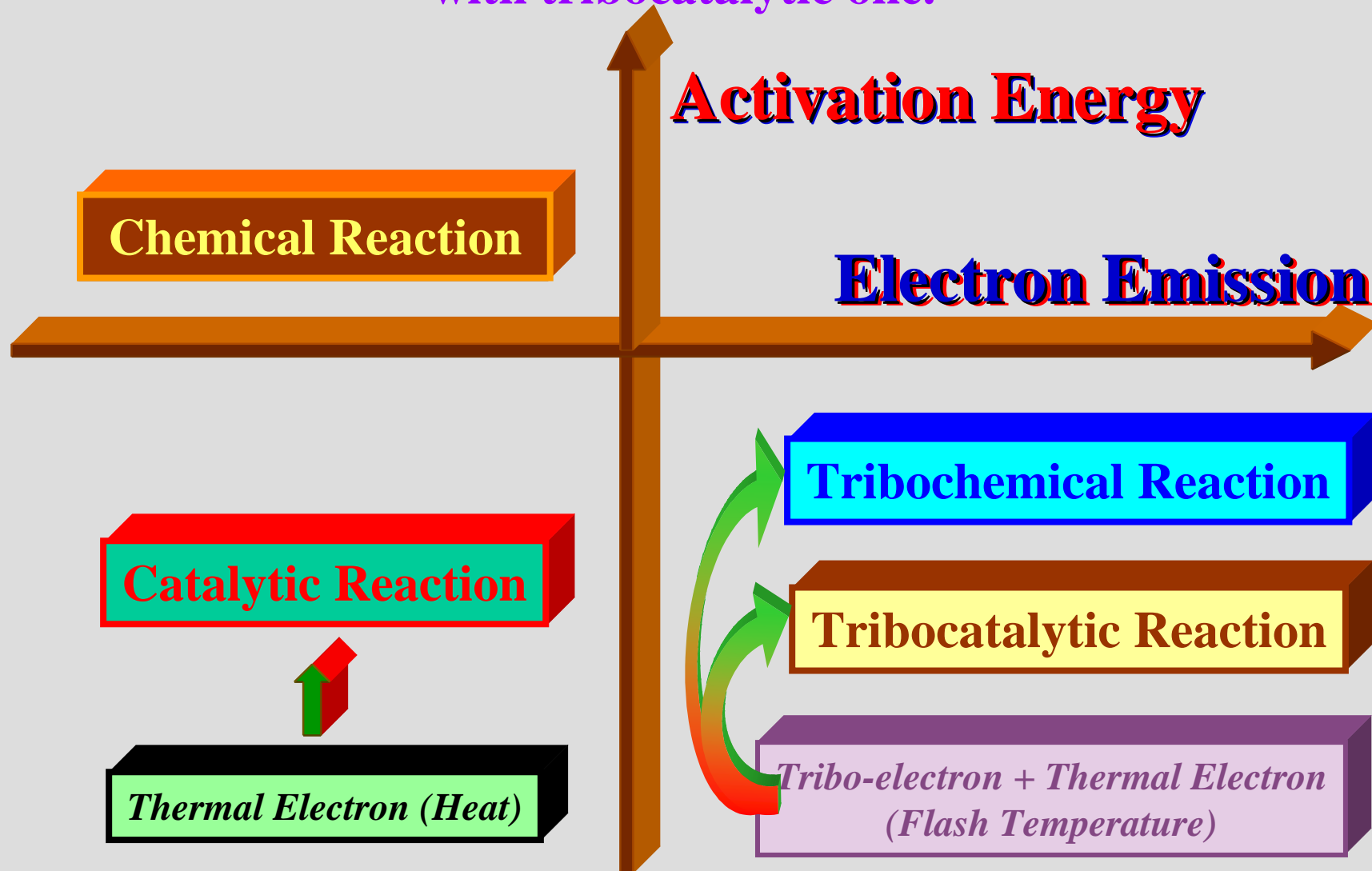


Ion current for each gas during the friction process of Pt/Pt triboelements in the pin-on-disk system





This schematic depicts a general interdependence of (i) chemical reaction with catalytic reaction, and (ii) tribochemical reaction with tribocatalytic one.



AKTUALNE KIERUNKI BADAWCZE W ZAKRESIE TRIBOCHEMII, TRIBO-ELEKTRYZACJI i MECHANOLIZY

- **Tribogeneracja „mechano-anionów”
w polimerach i tribo-elektryzacja**
- **Generacja wodoru z destylowanej wody
(mechanoliza)**
 - *mechano-catalytic water-splitting*

Comparison of the NIRAM approach with a generation process of polymer mechano-anions

Tribo-generation of mechano-ions in polymers

⇒ Generation process of polymer mechano-anions is combined with the polymer triboelectricity phenomenon caused by mechanical scission of the polymer main chain on a friction surface.

⇒ *It is generally known that the friction between dielectrics results in the buildup of electric charge.*

⇒ The energy of electrons emitted from polymers amounts to *scores of kiloelectron-volts (keV)*, with the emission itself being a lengthy, slowly decaying process; such electrons are called mechano-electrons (Vladkina et al., 1980).

Many studies to identify the triboelectricity nature of polymers had been performed, e.g., starting from 1928 [*Shaw PE, Jex CS. Tribo-electricity and friction. III. Solid elements and textiles. Proc. Roy.Soc. 1928; A-118: 108-113*] till present years.

The electronic theory proposes an electron transfer across the interface of contacting bodies with different electronic band structures (*Derjaguin & Smilka, 1969*). *This electron transfer results in the formation of double layer electrical charge at the interface.*

The transfer of electrons across the interface depends on the nature of the contacting bodies.

A **metal** in contact with a **polymer** acts as *donor of electrons* and *the polymer* is **negatively charged**[⊖] when the compound is separated (*Bely et al., 1982*).

At this point it's good to ask the question „Where is **the positive charge**?”

Some other experiments (*Schnabel, 1969; Derjaguin et al., 1972; Krupp, 1972*) demonstrated that **the UV irradiation can change the charge and can influence the strength of adhesion.**

⇒ According to my knowledge (*CK*), major work related to the generation process of **polymer mechano-anions[⊖]** has been performed by very special Sakaguchi's research group from Nagoya, Japan.

Work (Sakaguchi M. et al. *Journal of Electrostatics* 2004; 62; 35-50) lists adequate references along with the statement saying “*a number of quantitative and theoretical studies suggest that a formulation concerning triboelectricity is possible*”, however, the formulation of a satisfactory theory to account for the triboelectricity of polymers has yet to be established.

It was emphasized that *the frictional action* between *two polymers* should induce macroscopic fracture of the polymers and simultaneously *induce microscopic fracture, i.e., scissions of carbon-carbon (C-C) bonds of the polymer main chain on the frictional surface.*

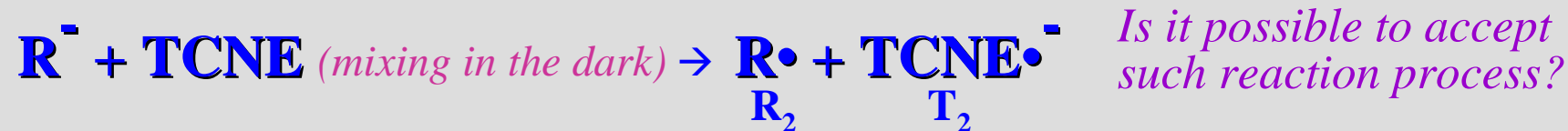
Two types of the C-C scission were considered ↓↓↓↓↓↓

Mechanism of mechano-ions and mechano-anion-radical species generation under *milling* (dark vacuum at 77K) in the presence of TCNE (radical scavenger) according to Sakagutchi et al.. (2004)



where $\mathbf{R - R}$, $\mathbf{R}\bullet$, \mathbf{R}^- , and \mathbf{R}^+ are polymer, *mechano-radical*, *mechano-anion*, and *mechano-cation*, respectively.

The electron transfer reaction in the dark at 77K is promoted by physical mixing of fractured sample in the vibration glass ball mill during milling.

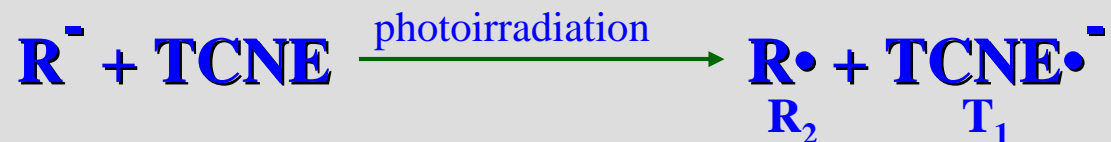


(electron transfer reaction promoted by physical mixing in the mill)
($\mathbf{R}_2 = \mathbf{T}_2$)

After milling, the fractured sample was dropped into the ESR sample tube under vacuum in the dark at 77K and photoirradiated using an IR lamp with a glass filter corresponding to visible light:

1.24 < photon energy range passed < **3.10**

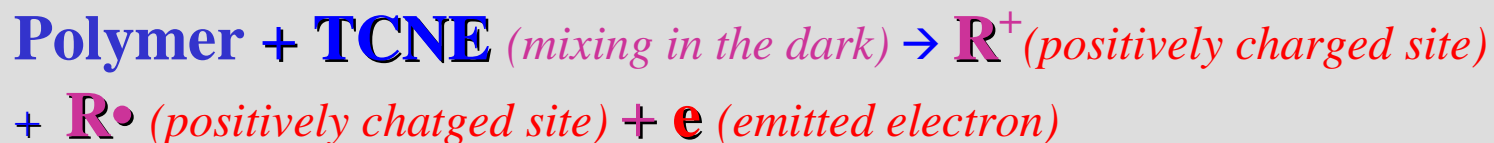
According to my (CK) point of view, everything is clear for the irradiation effect due to electron detachment:



however, for the reaction



I am proposing an alternative mechanism, as follows:



and thus, according to the NIRAM approach, the electron attachment to

TCNE replaces the heterogeneous C-C bond cleavage $\{\text{R} - \text{R} \rightarrow \text{R}^- + \text{R}^+\}$

AKTUALNE KIERUNKI BADAWCZE W ZAKRESIE TRIBOCHEMII I TRIBOKATALIZY

→ Rozkład N_2O → redukcja NO_x
(współpraca z Japonią)

Znana reakcja prowadzi do N_2 i $1/2O_2$ →
najnowsze badania tribokatalityczne doprowadziły
do odkrycia dotąd nieznannej reakcji,
w tym generowania wody



*krótka informacja na ten
temat ▽▽▽*

N₂Oの分解反応に対する 摩擦触媒効果

三輪雅人^{*1}, 平塚健一^{*1} Czesław Kajdas^{*2}

^{*1} Department of Mechanical Science and Engineering,
Chiba Institute of Technology,
2-17-1 Tsudanuma, Narashino, Chiba 275-8588, Japan

^{*2} Institute for Fuels and Renewable Energy

摩擦触媒に関する過去の研究

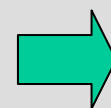
水の合成反応

1)

二酸化炭素の合成反応

2)

エチレンの酸化反応³⁾



酸化反応



N_2O の分解反応

摩擦材の組み合わせが影響する。

活性

触媒 / 触媒 < セラミックス / 触媒

1) C.KAJDAS : Tribology International, 38 (2005) 337-353

2) K.HIRATSUKA, C.KAJDAS, M.YOSHIDA : Tribology Transactions, 47 (2004) 86-93

3) C.KAJDAS, K.HIRATSUKA, Y.YAMANAKA and K.HOSHINO :

Presented at STLE's 59th Annual Meeting, Toronto (2004)

目次

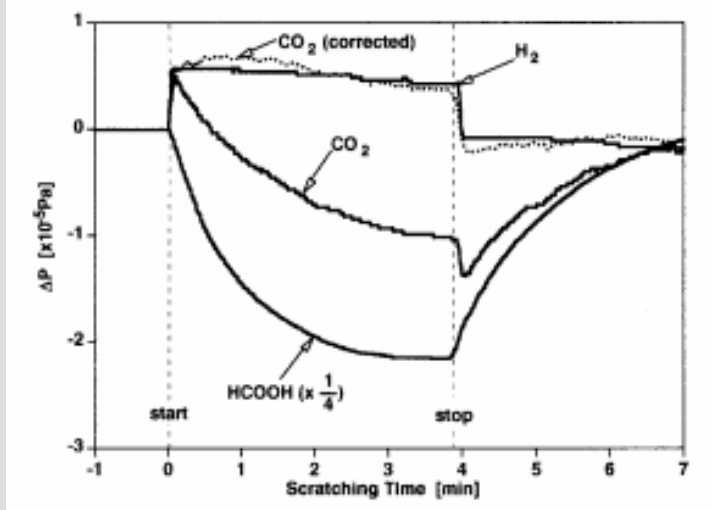
- 緒言
- 実験方法
- 実験結果

- Pt / Pt
- Al_2O_3 / Pt
- Al_2O_3 / Al_2O_3
- Al_2O_3 / Cu

- 考察
- 結論

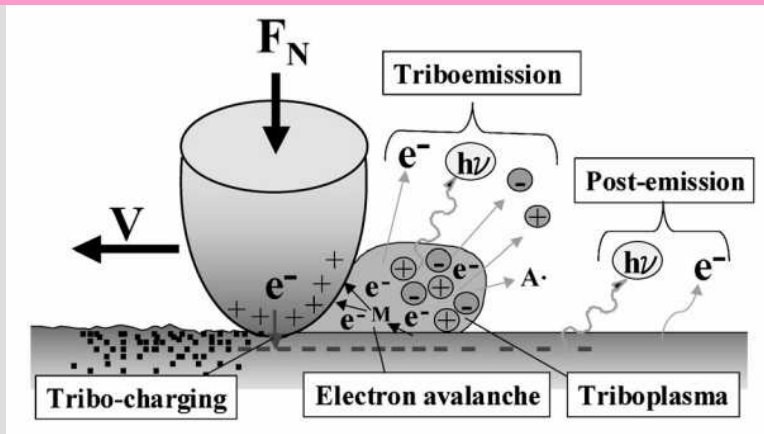
Mechanisms of tribochemical reaction

Active nascent surface



S. Mori et al, Applied Surface Science, 108 (1997) 391-397

Triboelectromagnetic phenomena



K.Nakayama, Microplasma Generated in a Gap of Sliding Contact (2006)

NIRAM

(Negative-ion-radical Action Mechanism)

Exo-electron emission

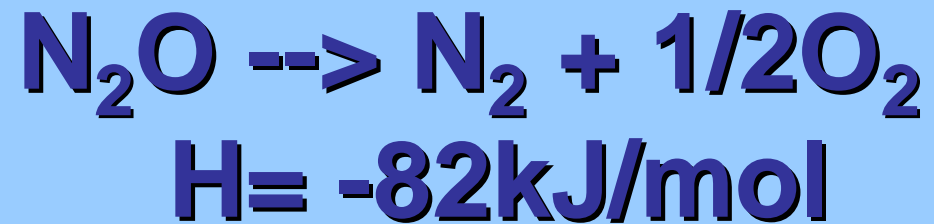
Negative ion radical formation

Reaction between negative ion and positive site

Enhancement of chemical reaction

C.Kajdas, Lubrication Science, 6-3 (1994) 203-228

N_2O は単純な分解反応を生ずる.



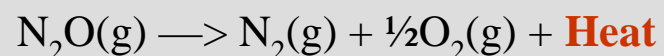
※一般的に N_2O は、医療用の麻酔(笑気ガス)として知られている.

触媒

Pt, Cuなどが使用される.

N₂O Decomposition

The decomposition of nitrous oxide (N₂O) results in formation of nitrogen and oxygen according to the following reaction equation:

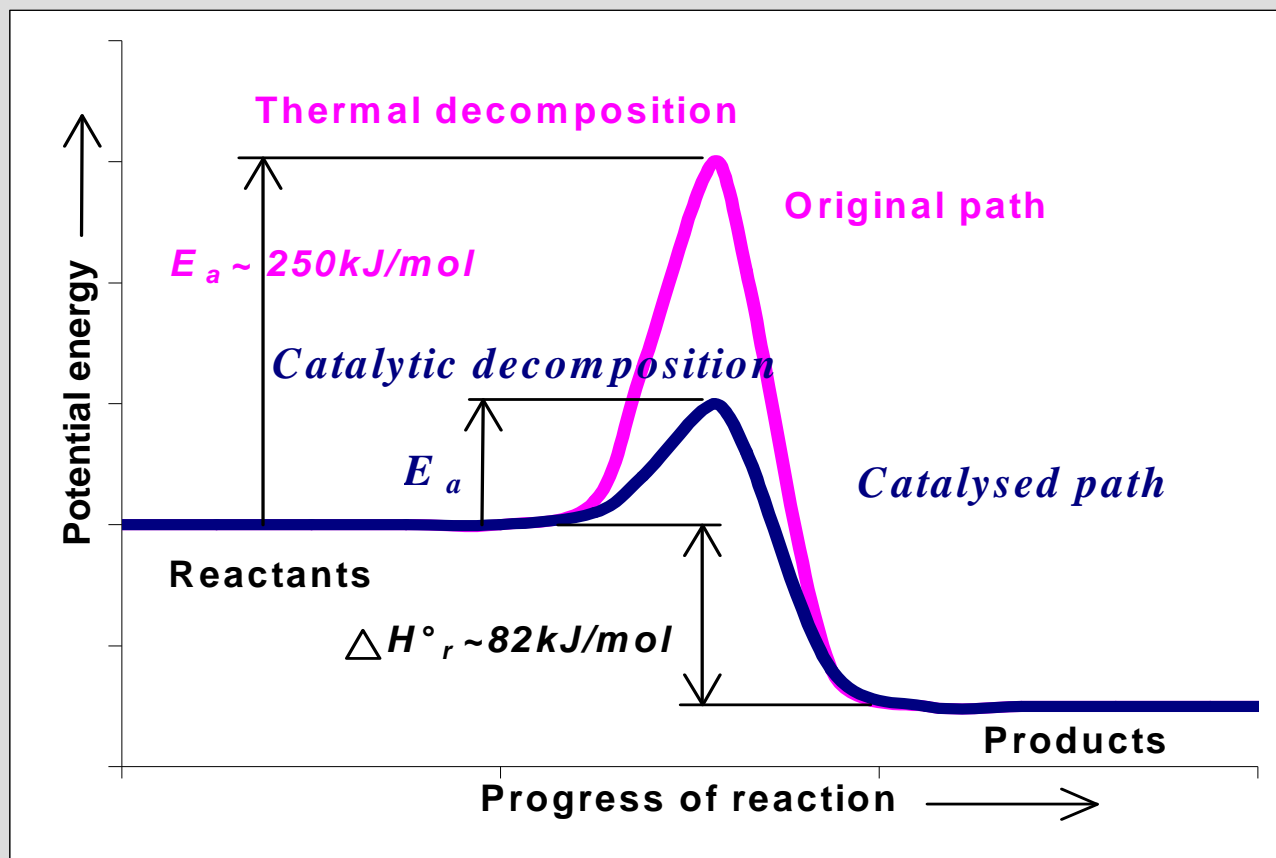


At standard conditions this **exothermic reaction generates ~82kJ of heat** per mole of nitrous oxide.

However, **heat input is required to initiate the reaction.**

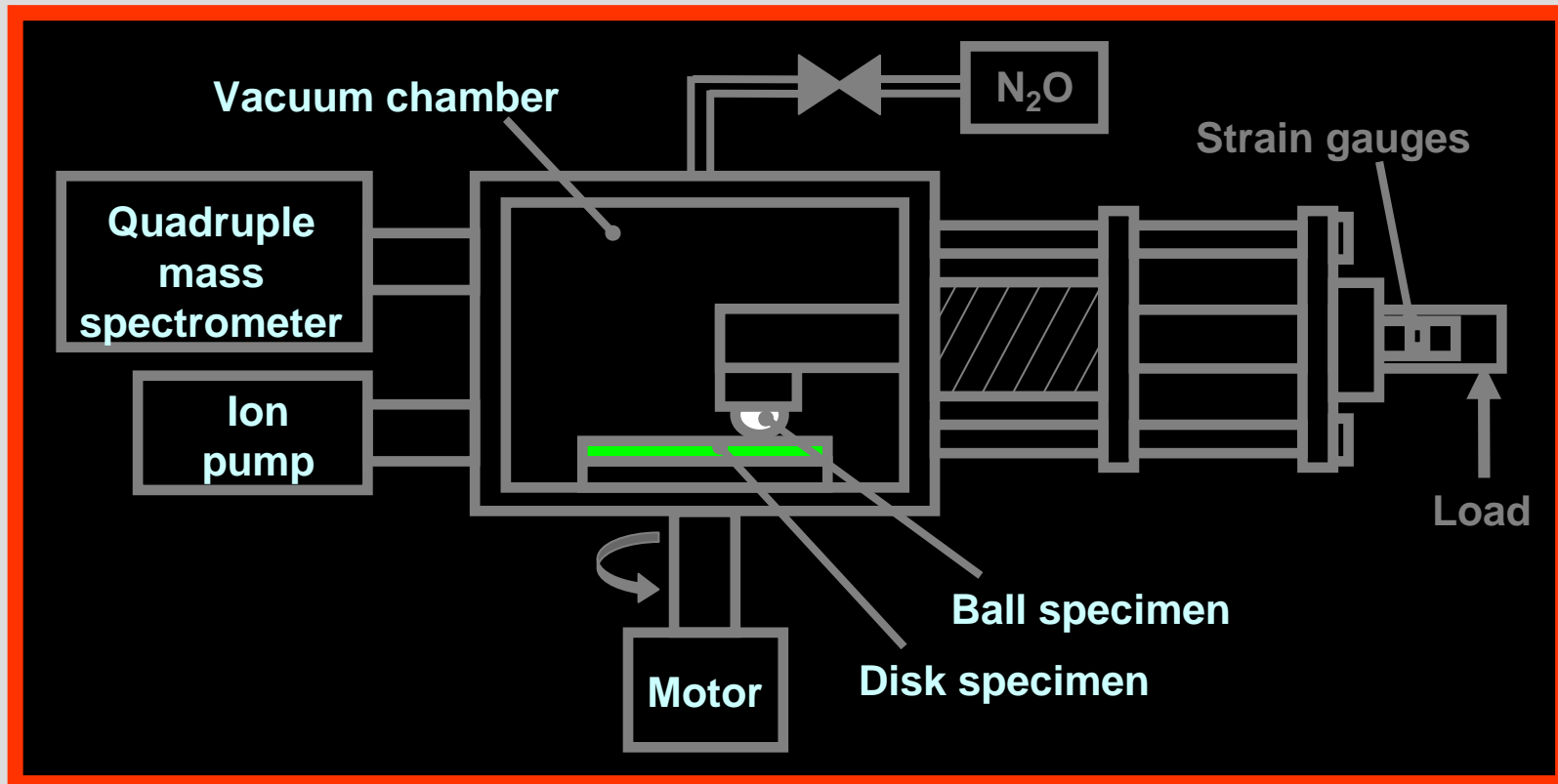
In the case of **thermal decomposition** **the activation energy barrier for nitrous oxide is about 250kJ/mole.** Therefore, in order to attain the required reaction rates, the gas **must be heated to above 1000°C.**

A **catalyst lowers the activation energy barrier**, and thus the decomposition occurs at much lower temperatures (**>200°C**). Figure below illustrates the advantage of catalytic over thermal decomposition.



Nitrous oxide decomposition. (E_a – activation energy; ΔH°_r – reaction enthalpy)

実験装置と実験条件

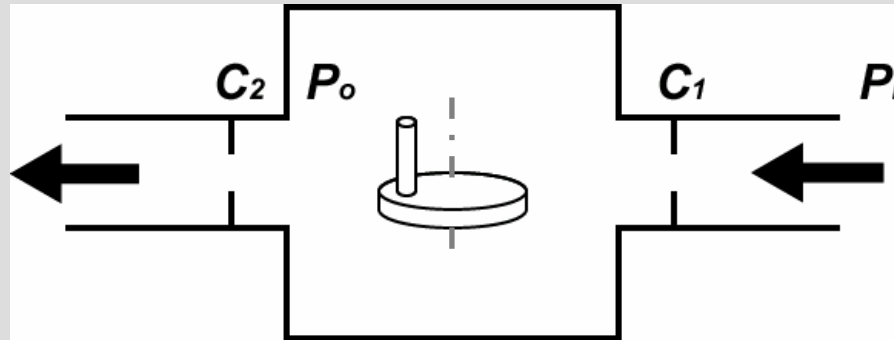


Specimen	Ball: Al ₂ O ₃ (Diameter: 3.2mm, Purity: 99%)
	Pin: Pt (Diameter: 4.0mm)
	Disk: Pt (Diameter: 25mm)
	Cu (Diameter: 25mm, Purity: 99.99%)
	Al ₂ O ₃ (Diameter: 25mm)
Load (N)	1 ~ 10
Sliding velocity (mm/s)	10 ~ 210
Initial pressure (N ₂ O (Pa))	$4.0 \times 10^{-6} \sim 2.0 \times 10^{-3}$

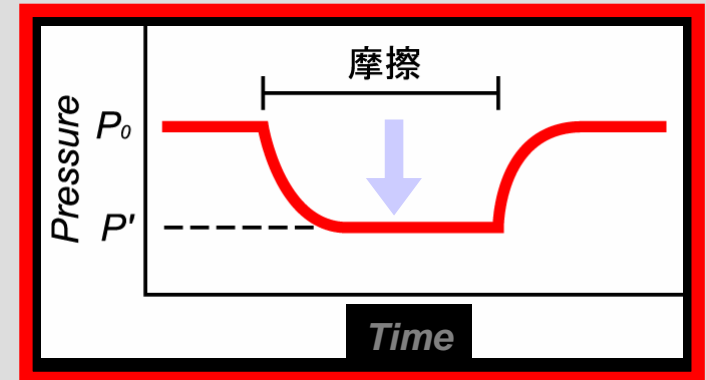
Pt / Pt
 Al₂O₃ / Pt
 Al₂O₃ / Al₂O₃
 Al₂O₃ / Cu

実験の概要

質量分析計



気体の吸着



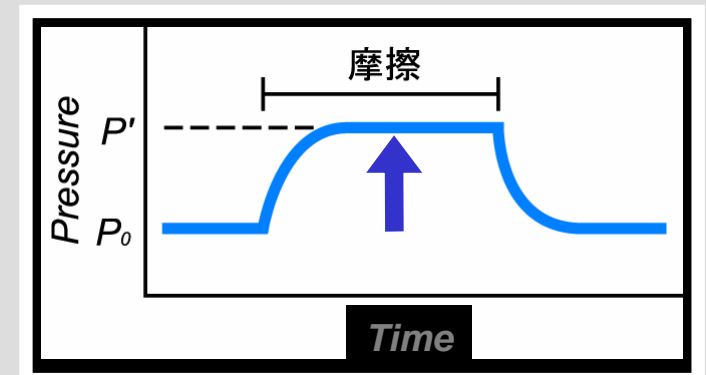
1) 気体の流入量と流出量をつり合わせる

2) 摩擦させる

気体の消費 → 圧力減少

気体の発生 → 圧力増加

気体の発生



質量分析計で，フラグメントイオン (m/e) をイオン電流値として測定．得られた値を分圧へ変換．

Pt / Pt

Al₂O₃ / Pt

Al₂O₃ / Al₂O₃

Al₂O₃ / Cu

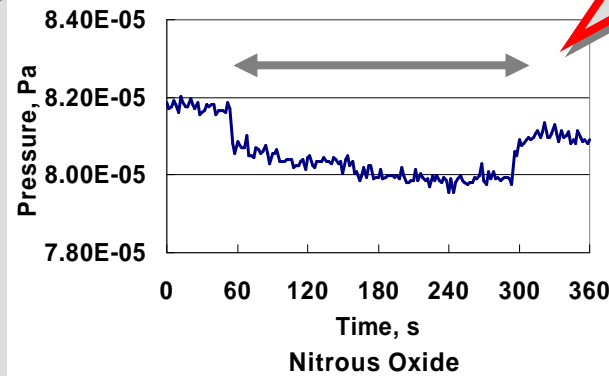
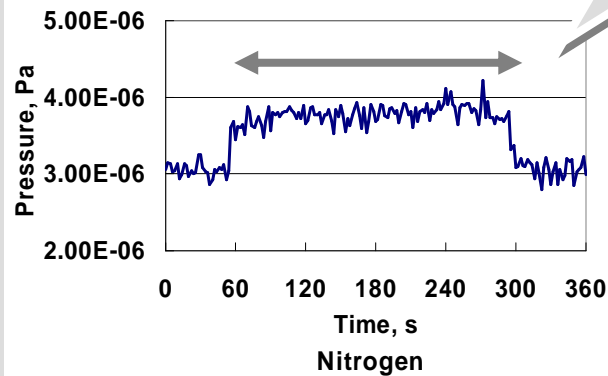
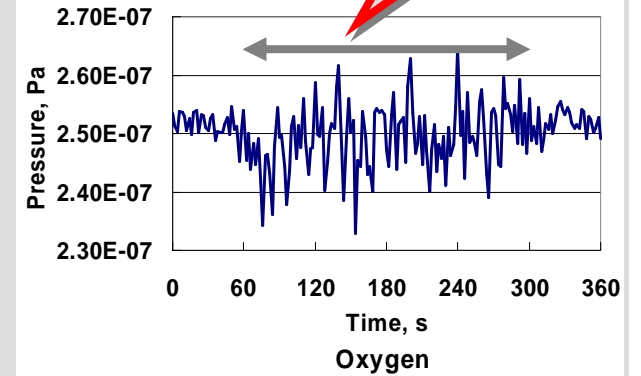
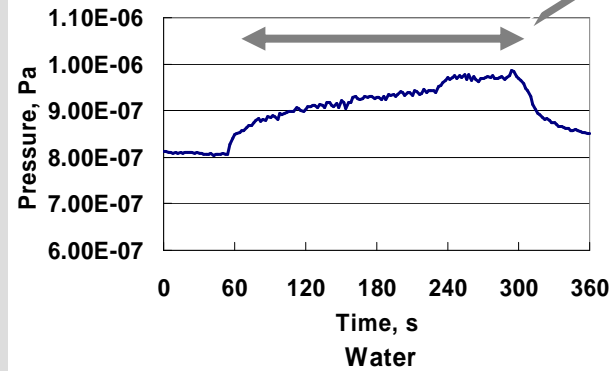
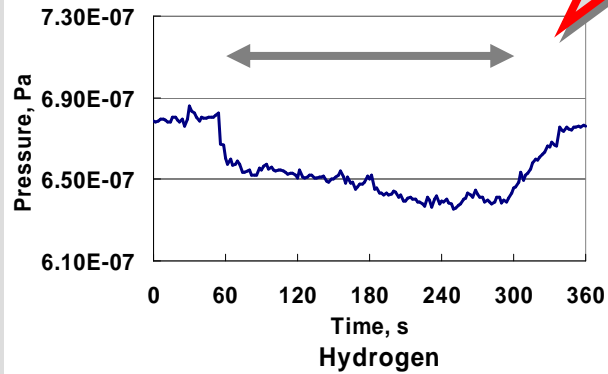
Pt / Pt

TAK

↓ ↓

H₂O ↓

O₂ ↓ ↑



Pt / Pt, Load: 5N, Sliding Velocity: 100mm/s,
Initial pressure of Nitrous Oxide: 8.0×10⁻⁵Pa

Pt / Pt

Al₂O₃ / Pt

Al₂O₃ / Al₂O₃

Al₂O₃ / Cu

Al₂O₃ / Pt

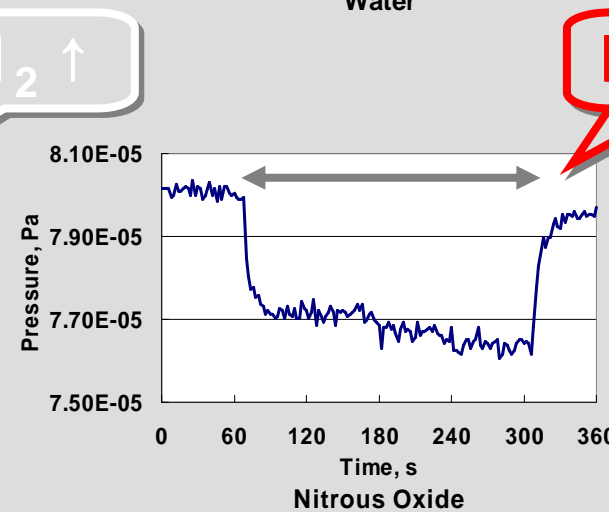
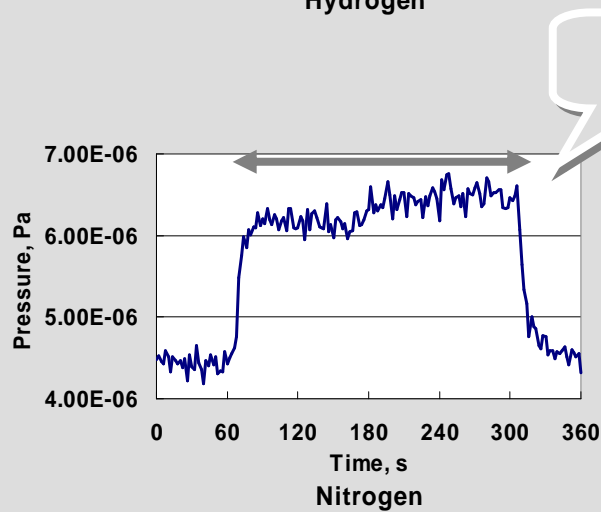
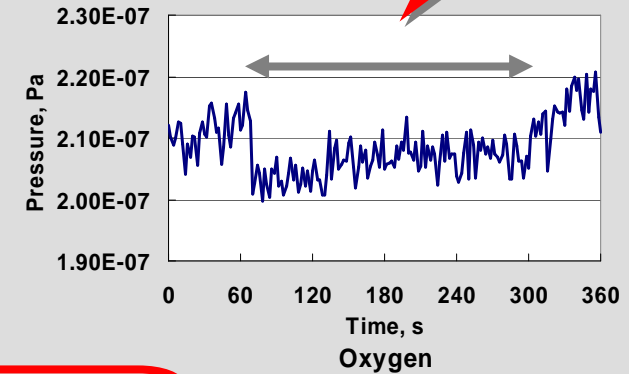
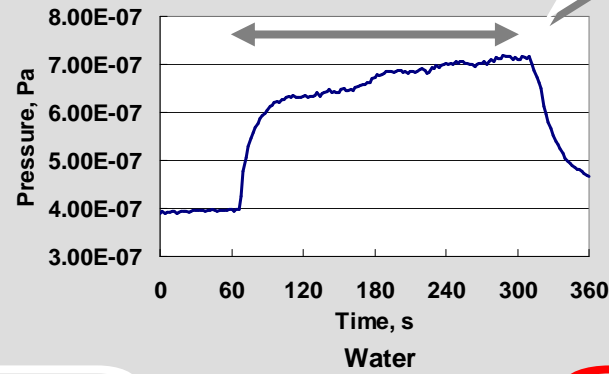
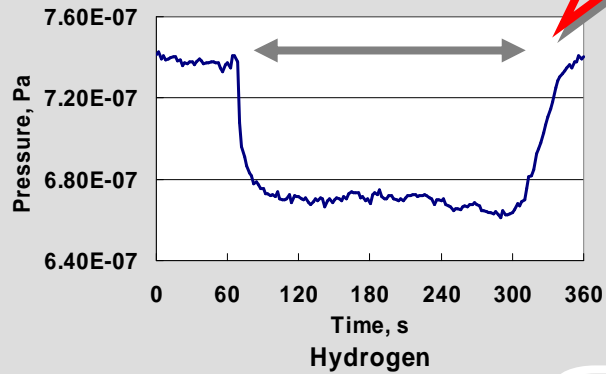
TAK

↓↓

H₂ ↓

H₂O ↑

O₂ ↓



Al₂O₃ / Pt, Load: 5N, Sliding Velocity: 100mm/s,
Initial pressure of Nitrous Oxide: 8.0×10⁻⁵Pa

Pt / Pt
Al₂O₃ / Pt
Al₂O₃ / Al₂O₃
Al₂O₃ / Cu

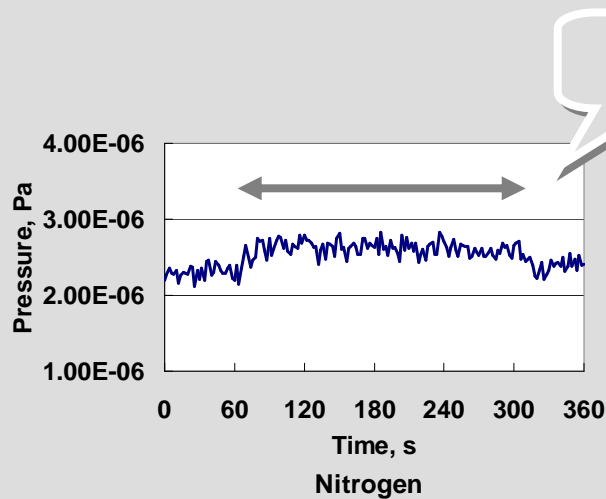
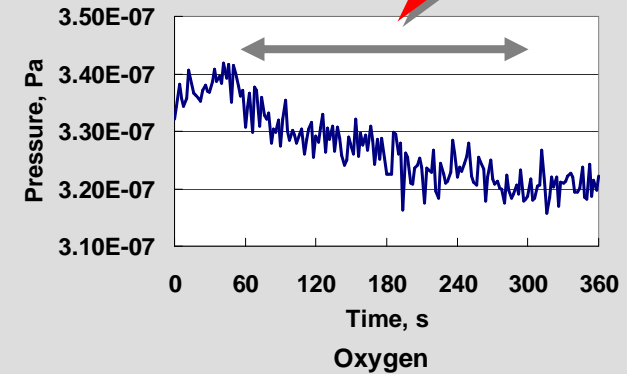
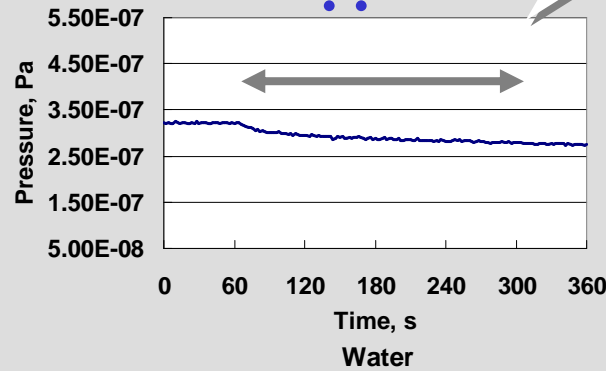
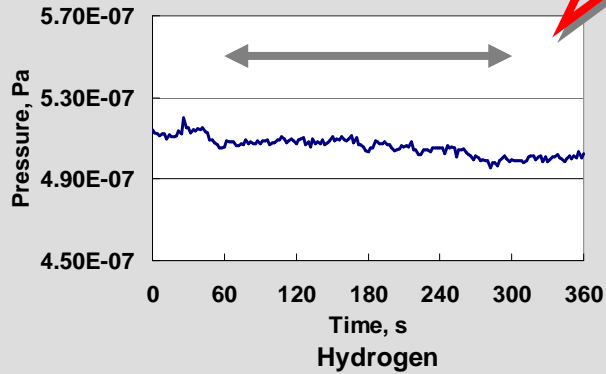
Al₂O₃ / Al₂O₃

H₂ ?

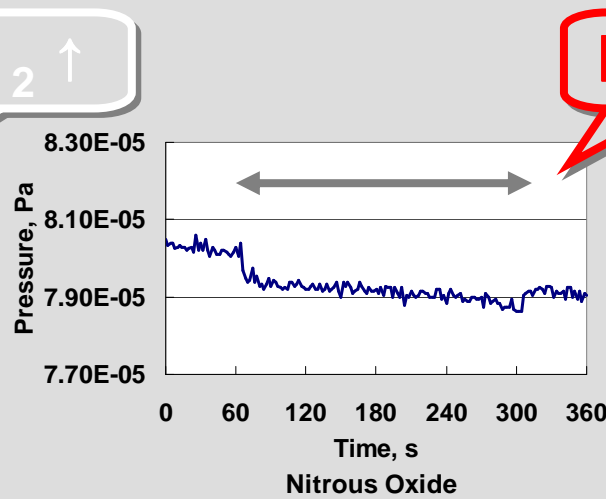
N₂ !!
??

H₂O ↓

O₂ ↓

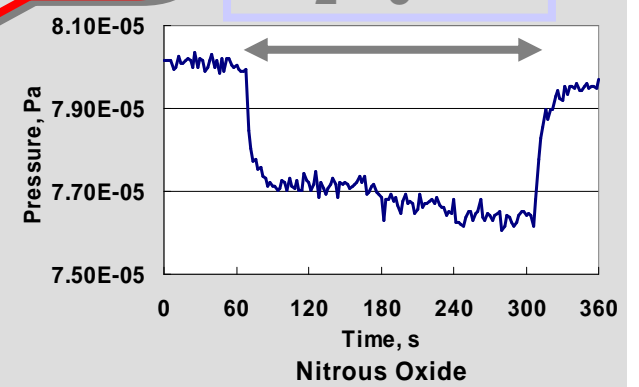


N₂ ↑



N₂O ↓

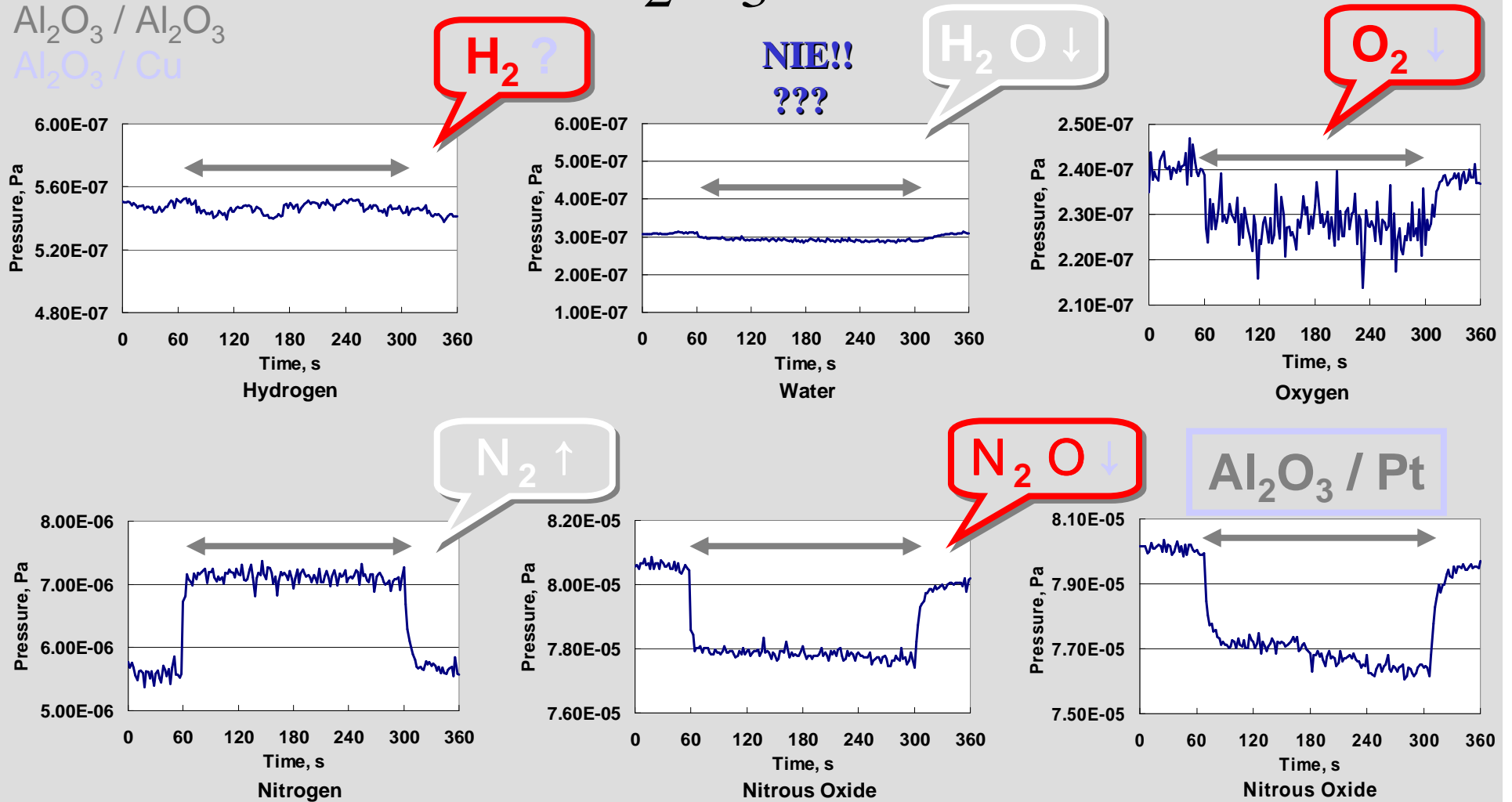
Al₂O₃ / Pt



Al₂O₃ / Al₂O₃, Load: 5N, Sliding Velocity: 100mm/s,
Initial pressure of Nitrous Oxide: 8.0×10⁻⁵Pa

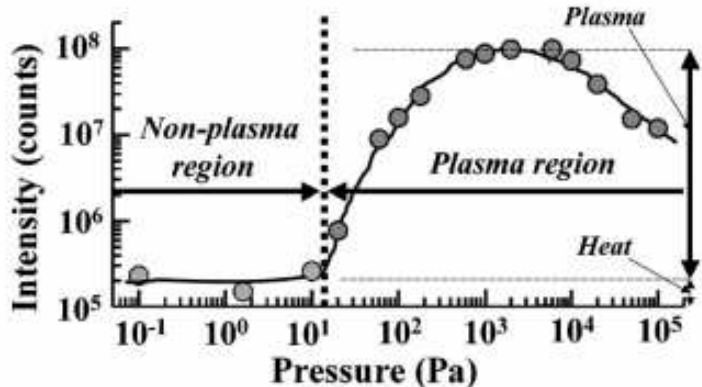
Pt / Pt
Al₂O₃ / Pt
Al₂O₃ / Al₂O₃
Al₂O₃ / Cu

Al₂O₃ / Cu



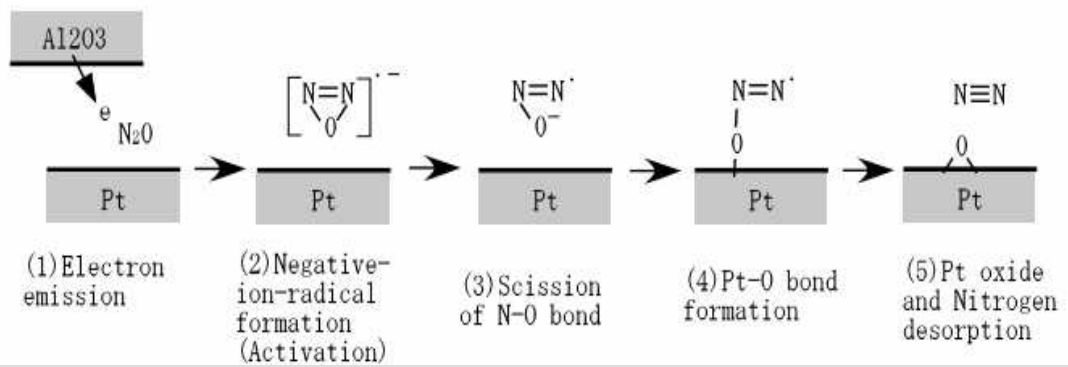
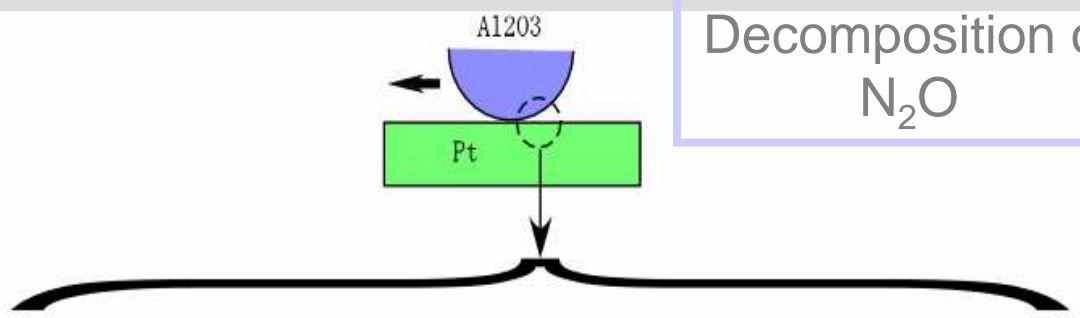
Al₂O₃ / Cu, Load: 5N, Sliding Velocity: 100mm/s,
Initial pressure of Nitrous Oxide: 8.0×10⁻⁵Pa

Decomposition of N₂O

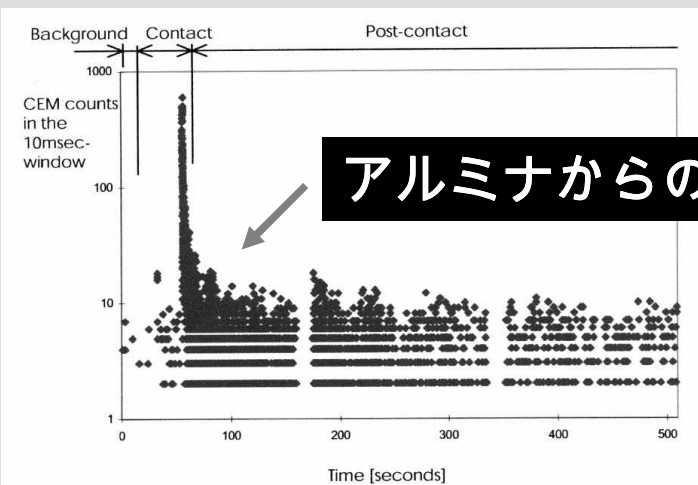


K.Nakayama, Microplasma Generated in a Gap of Sliding Contact (2006)

No plasma is generated in 10⁻⁴Pa vacuum.

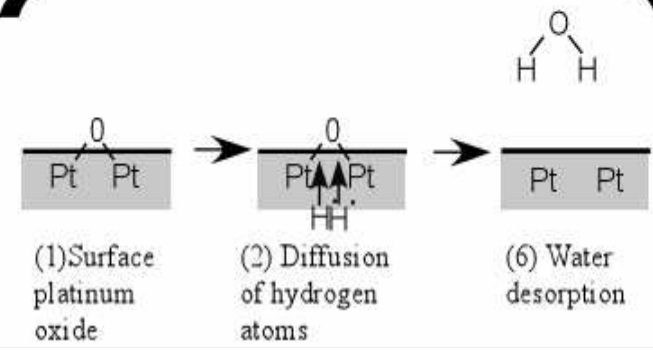
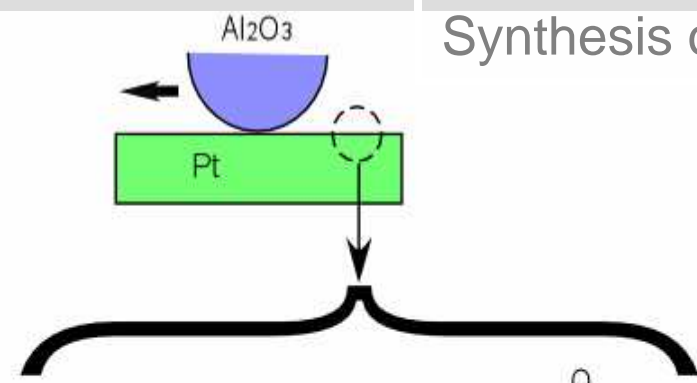


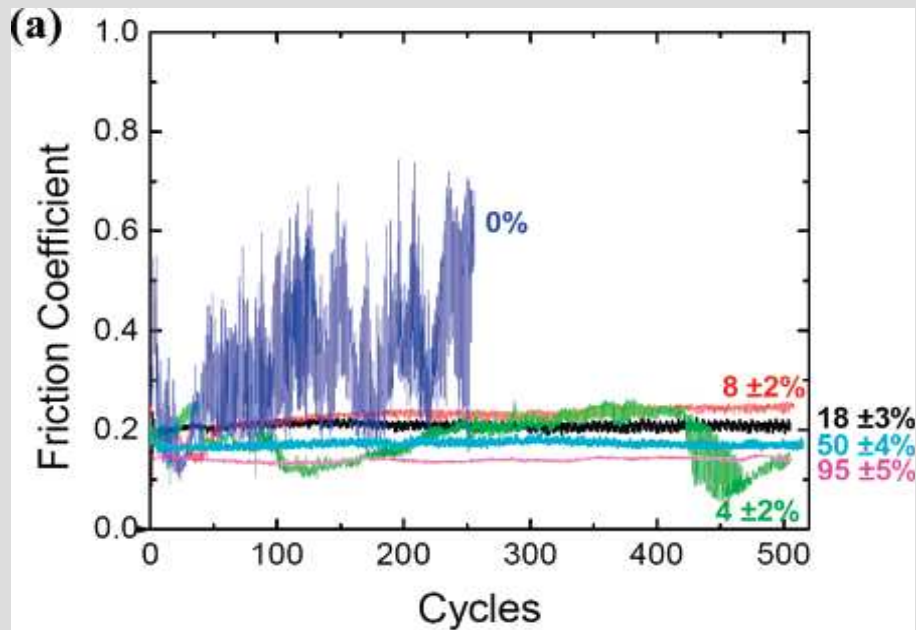
Synthesis of H₂O



アルミナからの電子放出

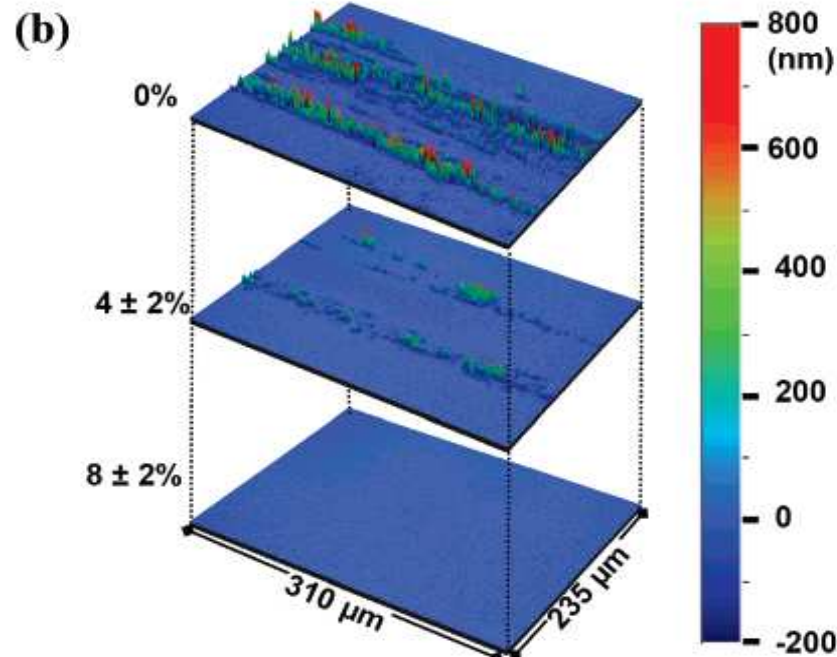
Typical negatively-charged triboemission from alumina-on-alumina
CEM output versus time
Load: 2N. Speed: 0.48cm/s. Vacuum: 10⁻⁸ Torr
[Molina, Furey, Kajdas, 2003]





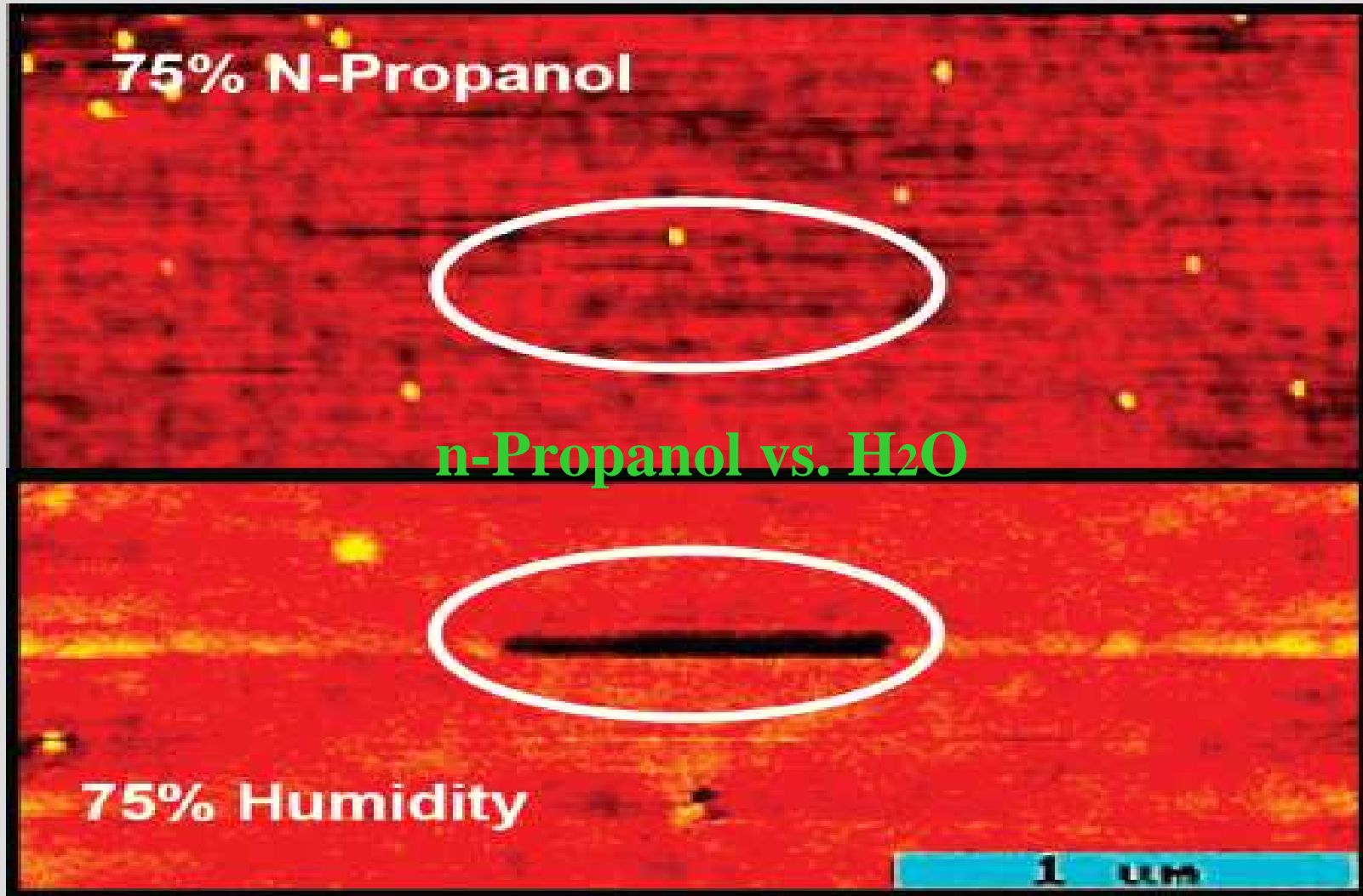
(a) Frictional response of quartz sphere (diameter) 3 mm) sliding against a silicon(100) wafer as a function of the relative vapor pressure (P/P_{sat}) of 1-pentanol.

n-Pentanol jako substancja smarowa!



(b) Optical profilometry of wear tracks at increasing relative 1-pentanol vapor pressures (P/P_{sat}).

Asay et al., Langmuire 2008



AFM topography images. The 75 nN load line scan region is encircled. In an alcohol environment (top), no wear trench is observed

(Asay et al., Langmuir 2008)



(a) Friction force vs cycles in a MEMS sidewall device under 500 nN load at 100 Hz oscillation. In dry nitrogen, the device fails within a few minutes; when 1-pentanol vapors are present (15 and 95% P_{sat}), no failure is observed.

(b) SEM image of the sidewall contact. On the left, following 108 cycles in a 15 (5% P_{sat} environment, a liquid-like buildup is observed. On the right, a fresh unused sidewall surface is shown for comparison.

Asay et al., Langmuire 2008

DEVELOPMENT AND UPDATING OF A HIGH-VACUUM TRIBOMETER FOR PARTICLE TRIBOEMISSION

G.J. Molina,

*Dept of Mechanical and Electrical Engineering Technology, Georgia Southern University,
USA*

C. Kajdas

Institute for Fuels and Renewable Energy, Warsaw, Poland

D. Cowart

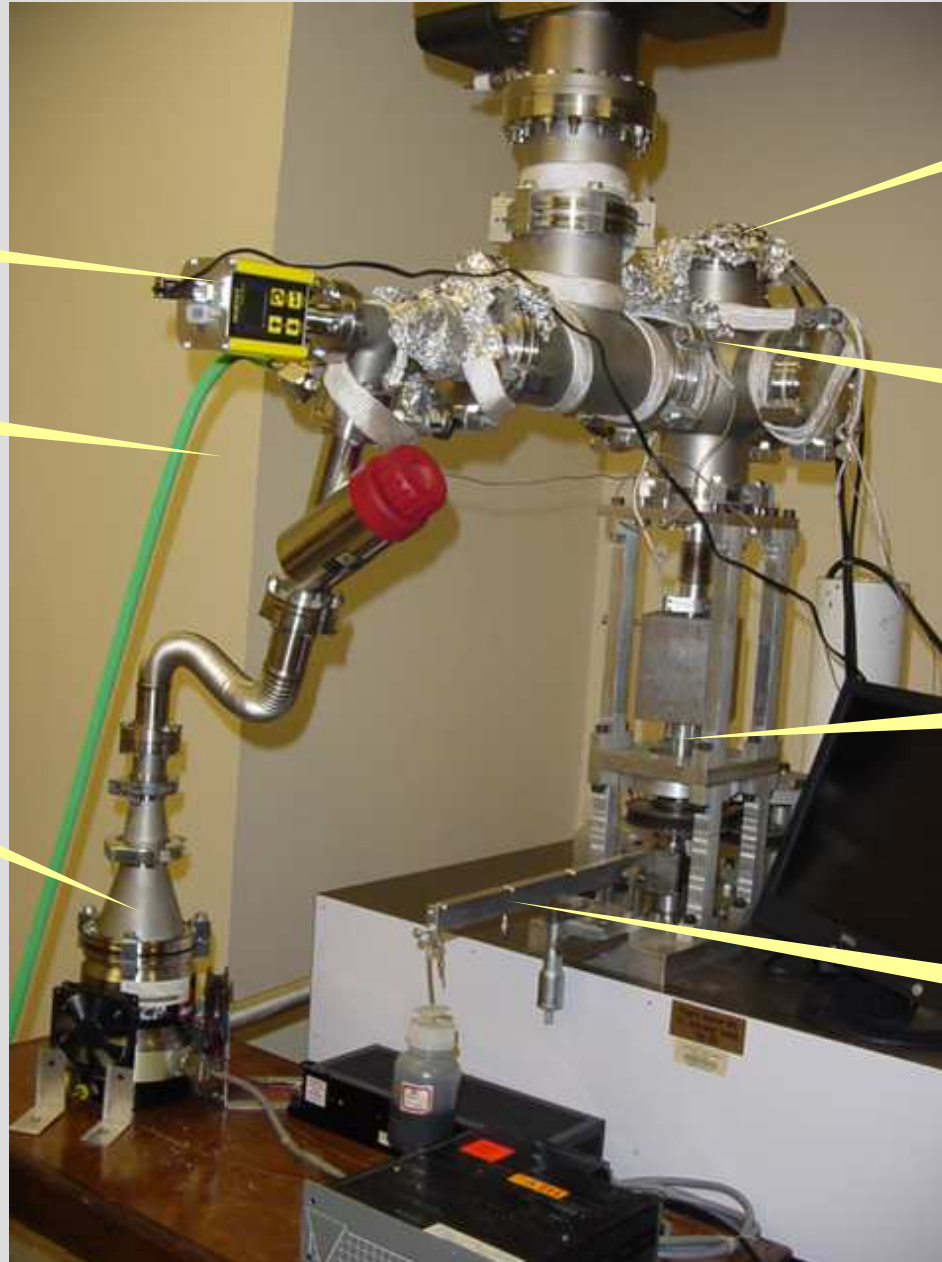
*Dept of Mechanical and Electrical Engineering Technology, Georgia Southern University,
USA*

M.J. Furey

Department of Mechanical Engineering, Virginia Tech, USA

Paper presented at STLE AM Cleveland May 22, 2008

Triboemission instrument



Vacuum gage

Variable speed motor

High vacuum turbopump

CEM detector

Vacuum chamber

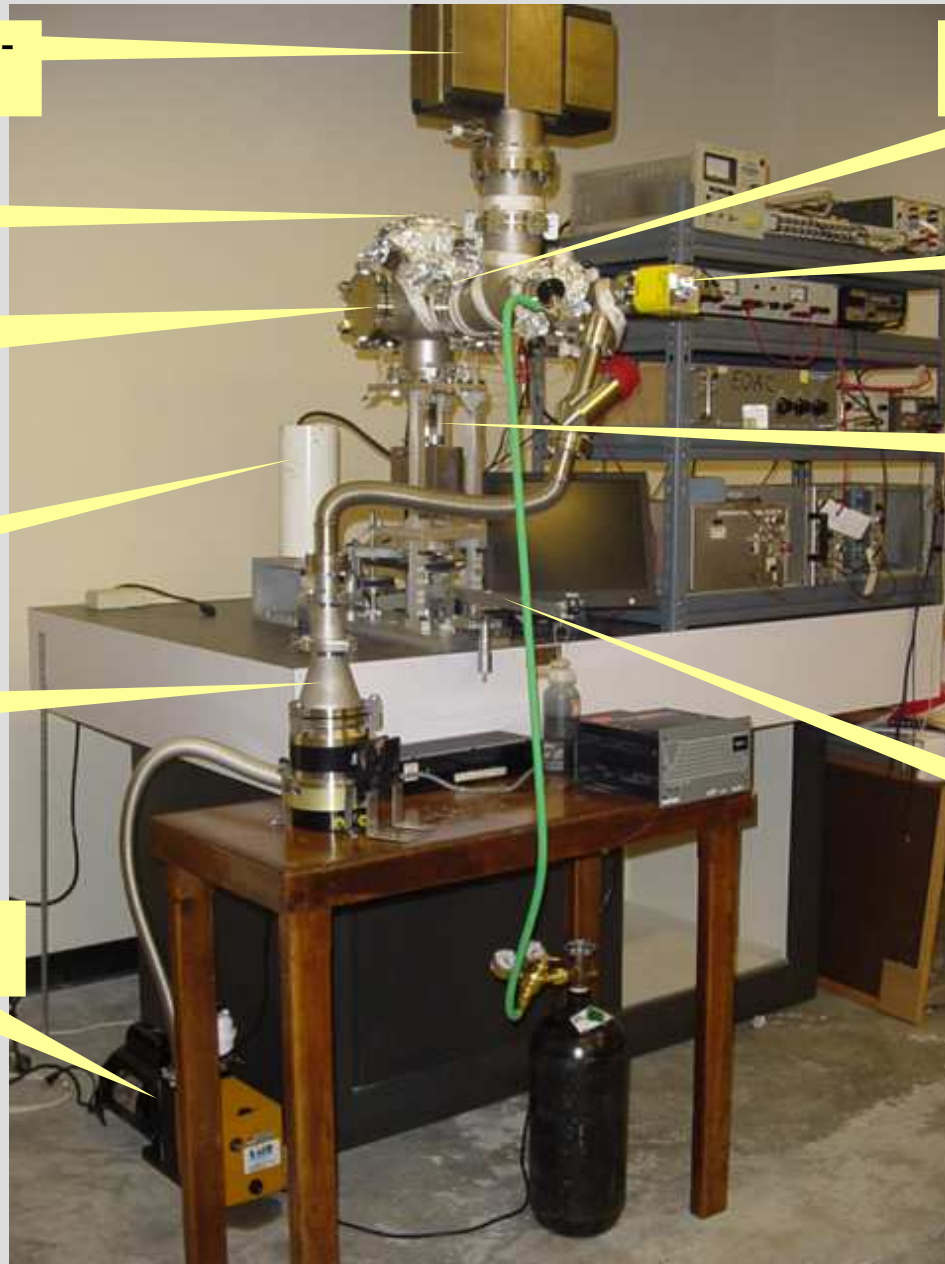
Sliding-rotating shaft

Weight and fulcrum

Measurement

- **Channel Electron Multiplier (CEM):** each electron produces ~ 1 picosec-pulse in **pulse-counting mode**
- **Computer-based data acquisition and short time window (≥ 10 msec).**
- Under high-vacuum ($< 10^{-6}$ Torr).

Triboemission instrument



Ion vacuum-pump

Vacuum chamber

CEM detector

Vacuum gage

Location of photon counting feedthrough

Sliding-rotating shaft

Variable speed motor

High vacuum turbopump

Weight and fulcrum

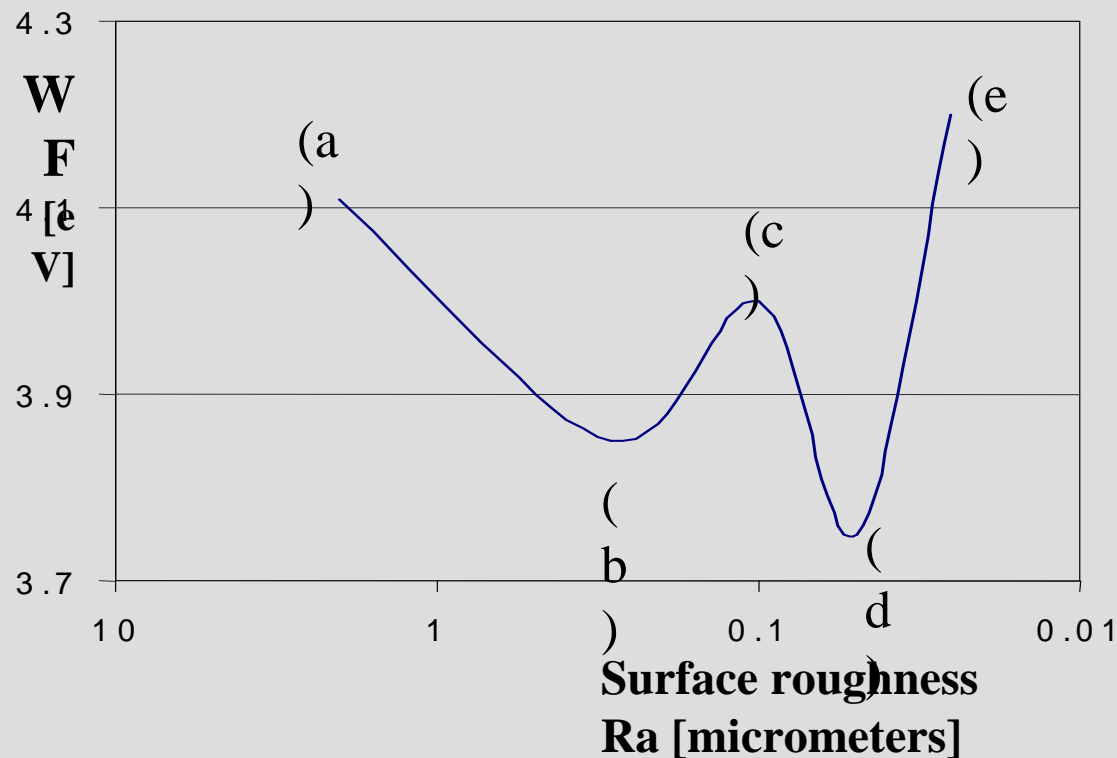
Low vacuum pump

Applications of tribometer and future research plans

- Understanding of tribochemistry, and of tribocatalysis for noble metals (Pt, Pd, Ag)
- Surface in-situ real-time tribological probe; sensors for high-vacuum wear monitoring
- Further triboemission understanding and characterization of triboemission for new materials (e.g., SiC/S₃N₄ nanocomposites)

Summary of key findings

- **Electron triboemission bursts from scratching of tested insulators and semiconductors.** No positive-emission.
- **Triboelectron energy** can be lower than the electron work function of the bulk material (lowering of WF by deformation?)

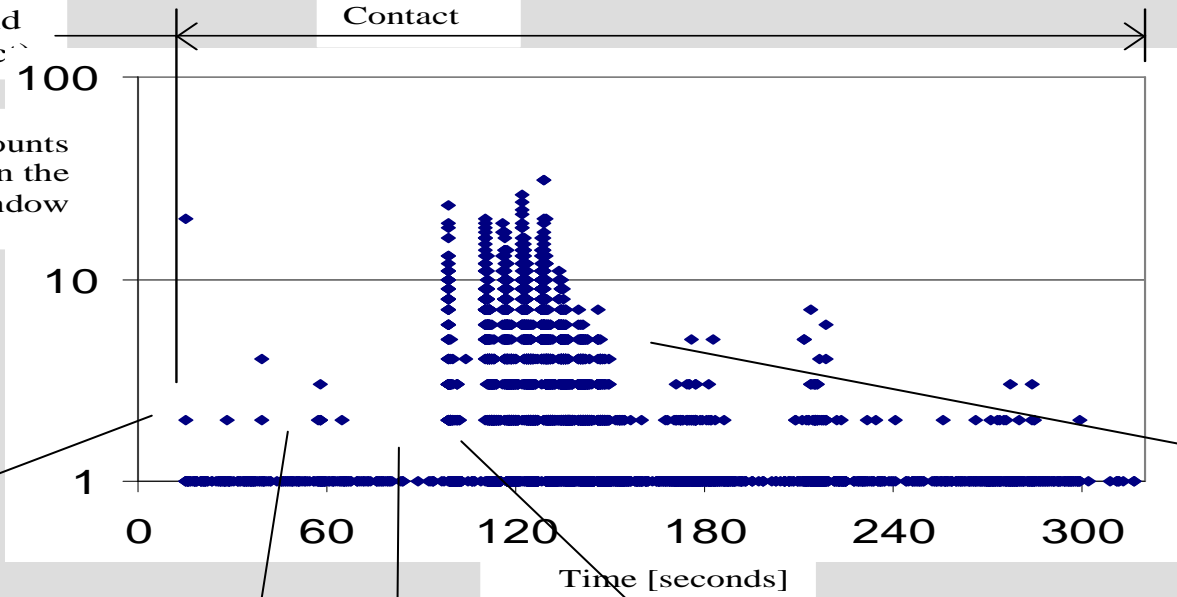


WF vs. roughness for aluminum
as per Shpenkov et al.

Background
(no contact)

Contact

CEM counts
in the
10msec-window



Virgin surface,
high WF: **No
triboemission**

Defect creation, lower
WF: **low
triboemission**

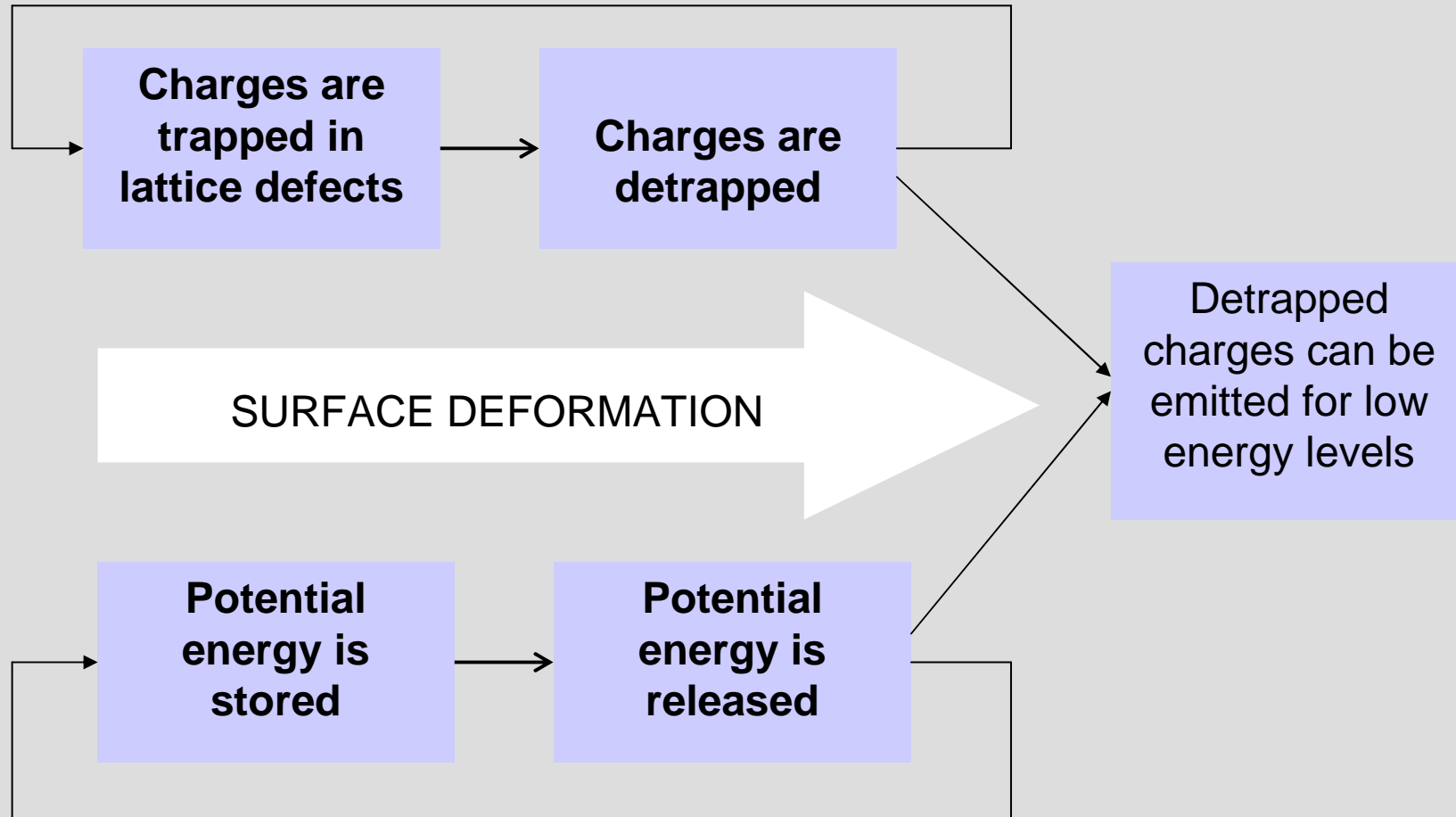
Plastic flow reduces
defects, increases WF:
lower triboemission

Onset of wear, defect density reduces WF.
Large triboemission

Transfer film or amorphous state, maximum
WF: **Diminishing triboemission**

**WF variation can explain evolution of
triboemission.**

Triboemission: A possible mechanism



In insulators, surface deformation *may* drive a dynamics of trapping-detrapping of charges (polarization-relaxation) to simultaneously produce charges of low-energy.

Podsumowanie

- **Dokładne poznanie mechanizmów reakcji tribochemicznych wymaga dalszych badań z zastosowaniem najnowszego aparatu badawczo-analitycznego; osiągnięcia Polski w tym zakresie są znane i doceniane w świecie**
- **To samo dotyczy tribokatalizy wywodzącej się z Japonii; dalszy postęp wynika ze współpracy z Polską**
- **Wieloletnia współpraca Polski z USA doprowadziła do znaczącej roli Polski w badaniach procesu triboemisji**
- **Znaczące osiągnięcia Japonii w badaniach triboelektryzacji polimerów otwierają możliwość lepszego poznania mechanizmu generacji mechanoanionów; wiąże się to z ogólną teorią NIRAM**
- **Wydaje się celowe ukierunkowanie dalszych badań na materiały ceramiczne i kompozyty, ze szczególnym uwzględnieniem nanokompozytów i poszukiwania nowych efektywnych substancji smarowych; tribochemia powinna być w tym być bardzo pomocna**