



Líquidos iónicos como lubricantes de recubrimientos de PVD

J.L. Viesca Rodríguez⁽¹⁾, A.E. Hernández Battez⁽¹⁾, R. González Rodríguez⁽²⁾, A. Fernández González⁽³⁾, A. Higuera Garrido⁽¹⁾

(1) Dpto. de Construcción e Ingeniería de Fabricación. Universidad de Oviedo
viescajose@uniovi.es

(2) Dpto. de Ciencia y Tecnología Náutica. Universidad de Oviedo

(3) Dpto. de Química Física y Analítica. Universidad de Oviedo

En el presente trabajo se analiza el uso de un líquido iónico novedoso: el etil-dimetil-2-metoxietilamonio tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato -[(NEMM)MOE][FAP]-, en la lubricación de pares tribológicos con recubrimientos de TiN, CrN y DLC-Cr obtenidos por PVD. Para la realización de los ensayos tribológicos se utilizó un micro-tribómetro con una configuración tipo “ball-on-flat” alternativo y las siguientes condiciones: 60 minutos de duración, 100 N de carga (1.54 GPa de presión media), 25 Hz de frecuencia y una carrera de 4 mm. El líquido iónico se empleó como lubricante puro y como aditivo al 1% en peso en una polialfaolefina (PAO 6). Los resultados mostraron una reducción de la fricción con el empleo del líquido iónico como aditivo del PAO 6. Sin embargo, los ensayos realizados con [(NEMM)MOE][FAP] como lubricante puro arrojaron, para los tres tipos de recubrimientos, el coeficiente más bajo de fricción y una importante reducción del desgaste. La interacción del líquido iónico con las superficies y la formación de “tribofilms” causaron el incremento de la capacidad de carga observado en el contacto.

1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento científico del comportamiento tribológico de los recubrimientos depositados en fase vapor (PVD) tiene un elevado interés industrial debido a su uso cotidiano en componentes mecánicos, máquinas herramientas, trenes de laminación, moldes, rodillos guía, bombas, válvulas, pistones, camisas, cigüeñales, levas y ejes [1]. La posibilidad de disminuir la fricción y el desgaste en todas estas aplicaciones mediante la mejora en las condiciones de lubricación traería consigo una importante reducción de las pérdidas energéticas, con el consiguiente ahorro en el consumo de combustibles, materias primas y materiales estratégicos en prácticamente todos los sectores industriales.

Recientemente, los líquidos iónicos se han establecido como prometedores lubricantes debido a su alta estabilidad térmica, no inflamabilidad, baja volatilidad, estabilidad química y una solubilidad excelente en un gran número de solventes orgánicos [2]. Si bien las propiedades tribológicas de los líquidos iónicos han sido evaluadas para diferentes tipos de contactos [3,4], existen pocos estudios sobre su uso en contactos con presencia de recubrimientos de PVD [5].

2. MATERIAL Y MÉTODO

La polialfaolefina (PAO 6) utilizada fue suministrada por REPSOL, S.A. y el proveedor del líquido iónico fue la compañía Merck KGaA (Alemania). Las características de todos los materiales y probetas utilizados en la experimentación aparecen en la Tabla 1.

Para la realización de los ensayos tribológicos se utilizó un micro-tribómetro modelo CETR-UMT-3 con una configuración tipo “ball-on-flat” alternativo. La carga normal utilizada en cada caso se aplicó mediante un servomecanismo de circuito cerrado para garantizar una

magnitud constante de la misma. Se utilizaron bolas de acero cromado con un diámetro de 9.5 mm y una dureza de 63 HRC. Como contracuerpo se enfrentaron placas cuadradas de acero ASTM A-569, con una superficie de 10×10 mm² y un espesor de 3 mm, recubiertas por PVD.

Materiales		Propiedades			
Aceite Base		Densidad (g/cm ³) ASTM D 4052 - 15°C	Viscosidad Cinemática (mm ² /s) ASTM D 445		Índice de Viscosidad ASTM D 2270
			40 °C	100 °C	
PAO 6		0.826	31.0	5.90	135
Recubrimientos PVD		Espesor (µm)		Dureza (Vickers)	
TiN		2.9		1633	
CrN		3.0		2137	
DLC		3.2		700	
Líquido Iónico					
Catión	Anión	Nombre IUPAC		Pureza (%)	Contenido Agua (K.F.) (ppm)
[(NEMM)MOE]	[FAP]	etil-dimetil-2-metoxietilamonio tris(pentafluoroetil) trifluorofosfato		> 99	< 100

Tabla 1. Propiedades de materiales

Con el fin de estudiar la efectividad del [(NEMM)MOE][FAP] no sólo como lubricante puro, sino también como aditivo, los ensayos fueron realizados en condiciones de lubricación utilizando 25 µL de PAO 6, líquido iónico puro, o PAO 6 + 1% en peso del líquido iónico. El líquido iónico fue dispersado en el aceite base utilizando una sonda de ultrasonidos durante 5 minutos. Se realizaron tres réplicas de cada ensayo tribológico con una duración de 60 minutos, una carrera de 4 mm, carga normal de 100 N (correspondiente a una presión de contacto media de 1.54 GPa y máxima de 2.32 GPa), frecuencia de 25 Hz (equivalente a una velocidad media de deslizamiento de 0.20 m/s) y a temperatura ambiente.

La solubilidad del líquido iónico en el aceite base fue monitorizada mediante la medición de la transmisión de la luz (“backscattering”) en función del tiempo utilizando para ello una estación de envejecimiento Turbiscan Lab Expert. La muestra fue monitorizada durante 72 horas a una temperatura de 30°C. Los resultados mostraron que las propiedades de la mezcla permanecían prácticamente constantes durante más de 5 horas antes que comenzara el fenómeno de separación de las fases. Sin embargo, el líquido iónico fue dispersado en el aceite base justo antes de la realización de los ensayos de fricción y desgaste, por lo que se garantiza la estabilidad y homogeneidad de la mezcla durante los ensayos tribológicos.

La determinación del volumen de desgaste en las placas recubiertas se realizó mediante un microscopio Zygo New View 5000. Este equipo utiliza la interferometría de luz blanca para producir imágenes de la topografía de la superficie. Igualmente, la superficie desgastada de la probeta recubierta fue estudiada mediante espectroscopía de rayos X (XPS) utilizándose las energías de enlace (BE) de los orbitales F 1s, Ti 2p y Cr 2p para revelar el estado químico de los componentes de los recubrimientos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se midieron los valores de coeficiente de fricción en todos los ensayos. La desviación estándar entre valores medidos (réplicas) fue siempre inferior al 5%. En la Fig. 1 se muestran los valores medios de los coeficientes de fricción para los ensayos realizados con recubrimientos de TiN, CrN y DLC.

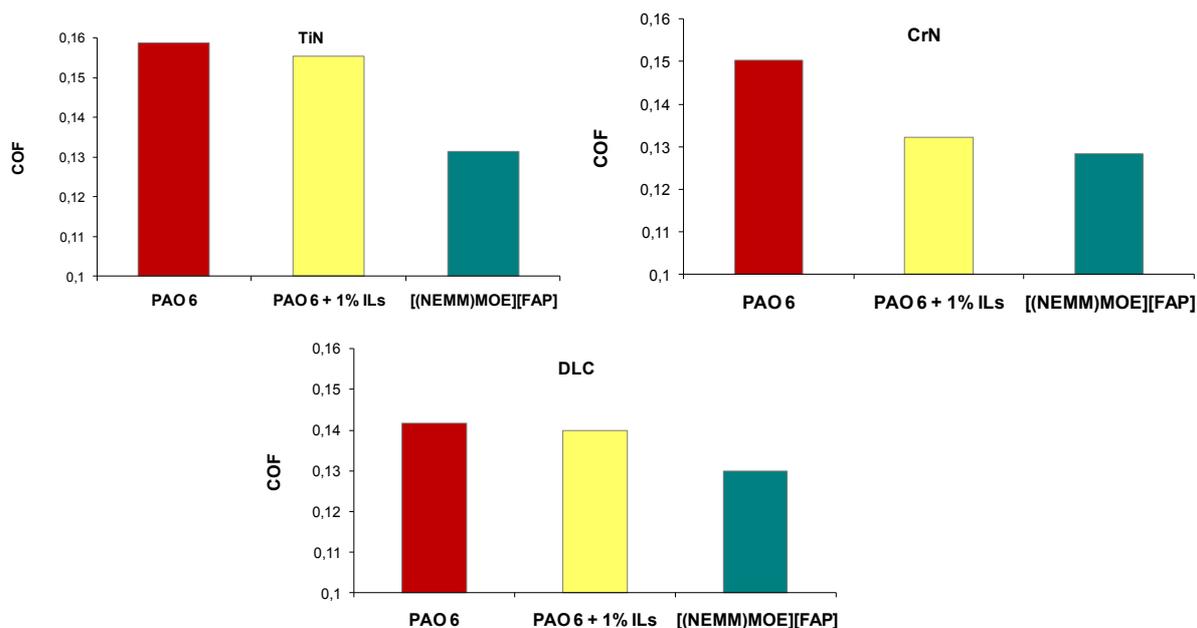


Figura 1. Coeficiente de fricción para ensayos realizados con recubrimientos TiN, CrN y DLC.

En el caso del recubrimiento de TiN se observa una ligera reducción de la fricción con la adición del 1 wt.% de líquido iónico en el aceite base. Sin embargo, el valor más bajo de la fricción se obtuvo para el líquido iónico puro. Esta reducción de la fricción con la aditivación del PAO 6 no conlleva una reducción significativa del volumen de desgaste, como se aprecia en la Fig. 2-b. La aditivación no evita la destrucción total de la capa de TiN en la huella de desgaste. Un comportamiento similar se obtuvo para el caso del PAO 6 sin aditivo, Fig. 2-c. Por otro lado, cuando se utiliza como lubricante el líquido iónico puro el desgaste es prácticamente indetectable, manteniéndose la capa de recubrimiento, Fig. 2-a, (sólo se observó una ligera reducción de la rugosidad de la capa de recubrimiento en la zona de contacto).

Los ensayos realizados con recubrimientos de CrN presentaron resultados similares que los observados con los recubrimientos de TiN (Fig. 1), pero el coeficiente de fricción es mayor para el recubrimiento de TiN con el uso de PAO 6 como lubricante. Con este tipo de recubrimiento (CrN) la efectividad del líquido iónico como aditivo es mucho más notable que en el caso del TiN. El líquido iónico como lubricante puro sigue siendo el que mejor comportamiento antifricción presenta, pero ahora la mejora respecto de su utilización como aditivo no es tan acusada. En este caso, la huella de desgaste sobre la superficie de CrN utilizando el líquido iónico como lubricante puro fue igualmente insignificante (Fig. 3-a).

Los ensayos realizados con el recubrimiento de DLC y las tres muestras de lubricante mostraron coeficientes de fricción más bajos que los recubrimientos de TiN y CrN (Fig. 1). Sin embargo, se puede observar que, incluso con la reducción de la fricción, la pérdida del recubrimiento no se pudo evitar cuando el PAO 6 y PAO 6 + 1% [(NEMM)MOE][FAP] fueron utilizados como lubricantes, Figs. 4.c y 4.b, respectivamente.

Los resultados del coeficiente de fricción obtenidos para los tres recubrimientos lubricados con PAO 6 puro muestran que el TiN mostró el valor más alto. Otras investigaciones sobre el comportamiento tribológico de los recubrimientos de CrN muestran resultados similares con un bajo coeficiente de fricción y una mejor resistencia al desgaste que con recubrimientos de TiN, tanto en condiciones secas como lubricadas [6,7]. Los mecanismos exactos que controlan la fricción y el comportamiento de desgaste de estos recubrimientos no son bien conocidos, pero algunos investigadores han atribuido la alta fricción del TiN a la formación de TiOx, mientras que la relativamente baja fricción del CrN fue asimismo atribuida a la formación en la superficie de contacto de “tribofilms” ricos en oxígeno [8]. El recubrimiento de DLC mostró el valor más bajo del coeficiente de fricción conforme a su conocido carácter de “recubrimiento de baja fricción”.

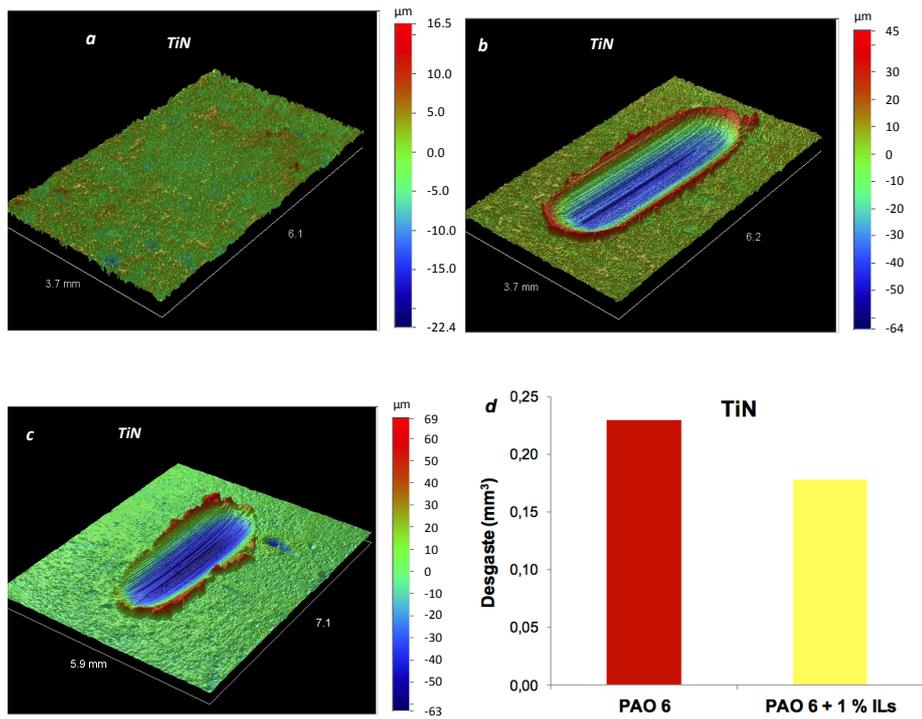


Figura 2. Perfiles 3D de las huellas de desgaste en probetas recubiertas de TiN: a) L.I. puro; b) PAO 6 + 1 % IL; c) PAO 6; d) volumen de desgaste.

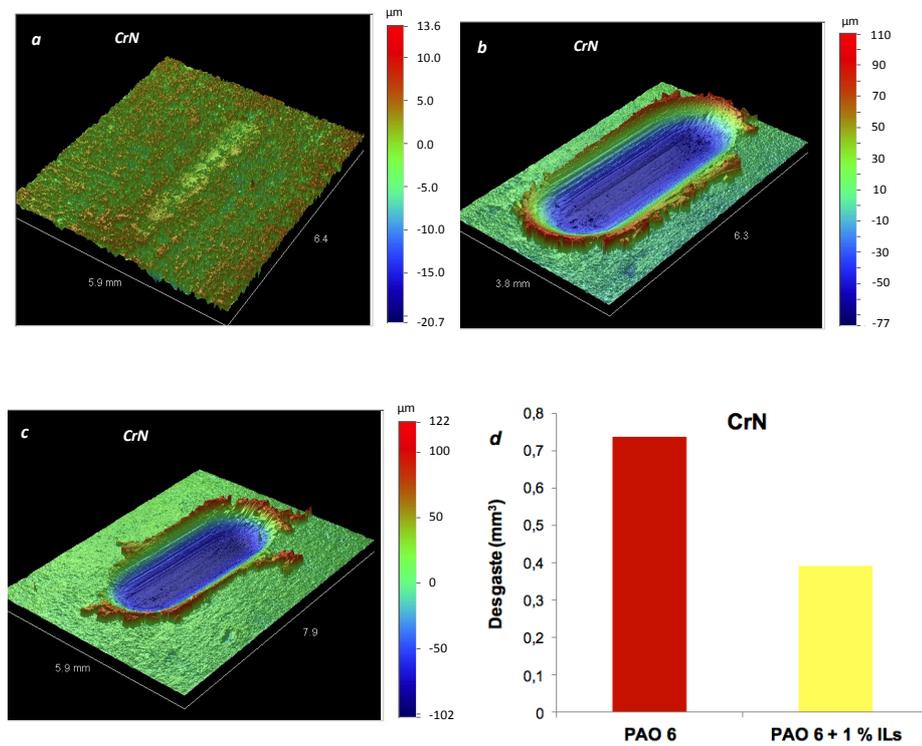


Figura 3. Perfiles 3D de las huellas de desgaste en probetas recubiertas de CrN: a) L.I. puro; b) PAO 6 + 1 % IL; c) PAO 6; d) volumen de desgaste.

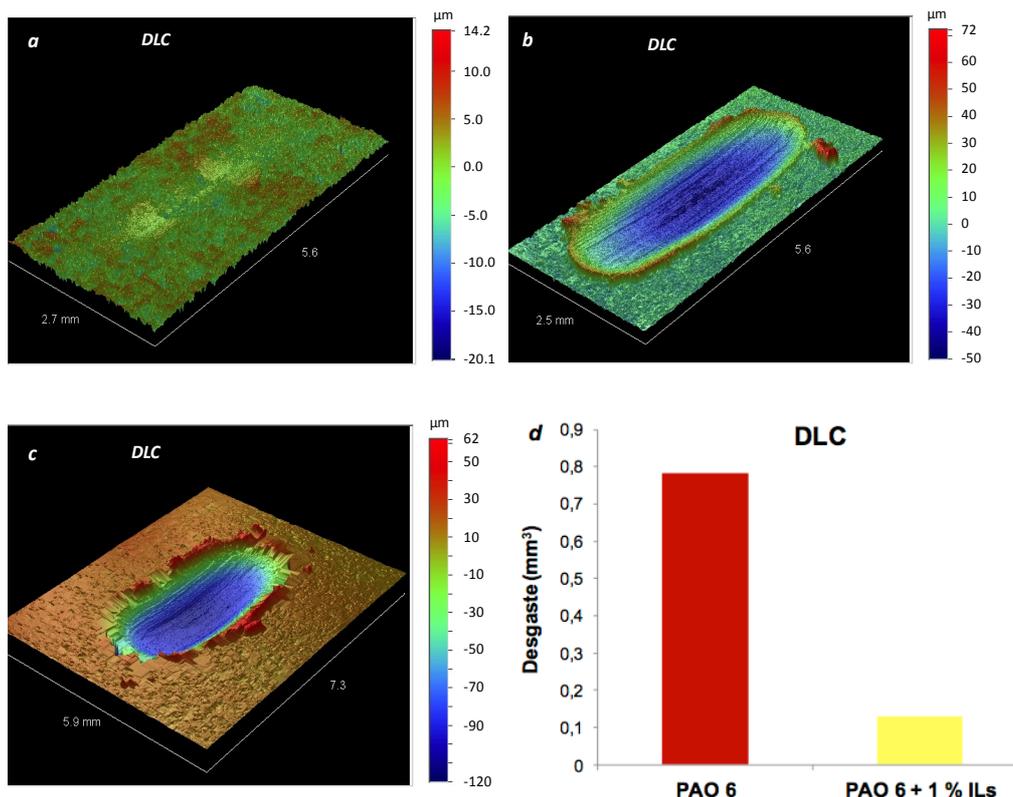


Figura 4. Perfiles 3D de las huellas de desgaste en probetas recubiertas de DLC: a) L.I. puro; b) PAO 6 + 1 % IL; c) PAO 6; d) volumen de desgaste.

Los valores del coeficiente de fricción en los ensayos realizados con el PAO 6 + 1% [(NEMM)MOE][FAP] presentan valores ligeramente más bajos que los obtenidos con PAO 6 puro. Sin embargo, en todos los casos esta reducción del coeficiente de fricción no se tradujo en una disminución significativa del desgaste. Los resultados del coeficiente de fricción de los tres recubrimientos utilizando [(NEMM)MOE][FAP] como lubricante puro mostraron valores similares, lo cual indica una clara influencia del líquido iónico, independientemente del recubrimiento.

Con el fin de aclarar las interacciones químicas recubrimientos-líquidos iónicos se utilizó el análisis superficial mediante la técnica de XPS. Estas interacciones pueden verse reflejadas en la alteración del estado químico de los componentes del recubrimiento o en la incorporación de los componentes del líquido iónico a la superficie.

Recubrimientos de TiN

Se realizó un análisis del flúor, componente mayoritario del líquido iónico, y del titanio presente en el recubrimiento, dado que la técnica presenta mayor sensibilidad a este elemento que al nitrógeno. Comenzando con el análisis del flúor, el orbital F 1s mostró dos picos resultantes de la deconvolución del orbital F 1s (Tabla 2), tanto dentro como fuera de la huella de desgaste. El primero aparece a 687 eV y se puede asignar a las interacciones Ti-F [10], mientras que el segundo aparece a 688 eV y pertenece al anión [FAP] [9,10]. El análisis en el exterior de la huella de desgaste indicó que aproximadamente el 50% del flúor reacciona con la superficie mientras que el 50% se mantiene como anión [FAP]. Asimismo, en la huella de desgaste la situación es muy similar, el 40% se mantiene como [FAP], es decir, las condiciones de carga no aumentan significativamente la reacción entre la superficie y el líquido iónico.

Este fenómeno puede ser comprobado analizando el orbital Ti 2p (Tabla 3) que analiza la reacción del flúor con la superficie. Para ello se estudian los electrones de la banda Ti 2p. Esta banda es en realidad un doblete (Ti 2p^{1/2} y Ti 2p^{3/2}) con aproximadamente 6 eV de

separación entre ellos, siendo la Ti 2p^{3/2} más intensa. La Tabla 3 recoge los resultados obtenidos, tanto dentro como fuera de la huella de desgaste, presentando dos picos en la parte interna y uno en la externa. El doblete etiquetado como "A" (picos A1 y A2) que figura en ambas zonas, se puede asignar a Ti en las estructuras de TiN [10] mientras que el doblete "B" (picos B1 y B2) se puede atribuir a estructuras tipo Ti-F a partir de los datos reportados para los haluros de titanio (462 eV en Na₂TiF₆ [10] y 458.6 eV en TiCl₄ [11]). La nomenclatura empleada se refiere como "1" a los electrones de orbitales Ti 2p^{3/2} y "2" a los procedentes de orbitales Ti 2p^{1/2}. Se aprecia nuevamente un comportamiento similar en el interior y en la parte externa de la huella de desgaste.

Las áreas de los picos de fotoelectrones Ti 2p no guardan la proporción esperada, principalmente debido a la baja relación señal-ruido, lo que dificulta una medición exacta de la zona. La banda de fotoelectrones N 1s demuestra estos resultados también. Tal banda puede ser objeto de deconvolución en tres diferentes picos, como se muestra en la Fig. 5. El punto con la energía más baja (397.0 eV) es asignable a TiN [13] y tiene el mismo porcentaje dentro y fuera de la huella de desgaste. Esta banda media de energía (400.2 eV) parece pertenecer a la que no ha reaccionado de [(NEMM)MOE][FAP], mientras que la banda de energía más alta (402.9 eV) se corresponde con el líquido iónico al interactuar con la superficie. Es importante señalar que la banda media es aproximadamente un 10% más fuerte dentro de la huella de desgaste. Por otro lado, la banda correspondiente al [(NEMM)MOE][FAP] no reaccionado es de aproximadamente un 10% mayor fuera de la huella de desgaste. Estos resultados son consistentes con los obtenidos del análisis de las bandas de fotoelectrones F 1s y Ti 2p.

		Superficie - F	[FAP]
TiN	Interior	687.1 : 60%	687.8 : 40%
	Exterior	687.0 : 50%	688.3 : 50%
CrN	Interior	687.6 : 54%	688.6 : 46%
	Exterior	687.6 : 42%	688.9 : 58%
DLC	Interior	686.7 : 77%	688.3 : 23%
	Exterior	No presente	688.2 : 100%

Tabla 2. Análisis de F 1s (energías en eV).

	A1	A2	B1	B2
Interior	457.2 : 39%	463.0 : 14%	454.7 : 34%	460.5 : 13%
Exterior	457.2 : 50%	463.0 : 08%	454.7 : 25%	460.5 : 17%

Tabla 3. Análisis de Ti 2p en recubrimientos TiN (energías en eV).

Recubrimientos de CrN

El líquido iónico tiene una interacción similar dentro y fuera de la huella de desgaste. Como en el caso del TiN, la diferencia en la distribución de átomos de flúor dentro y fuera de la huella de desgaste es muy pequeña (Tabla 2). Aproximadamente la mitad de la señal de fluoruro surge del anión FAP en ambas posiciones, aunque la señal en la parte interior es ligeramente superior, lo cual demuestra una reacción entre el líquido iónico y la superficie en la huella de desgaste.

La banda de fotoelectrones N1s muestra un pico débil a ~397 eV correspondiente a CrN [14], tanto dentro como fuera de la huella de desgaste. No hay otros picos de N1s fuera de la huella de desgaste, mientras que aparece un pico a 402.8 eV asignable a las interacciones entre la superficie y el [(NEMM)MOE][FAP] en el interior de la huella.

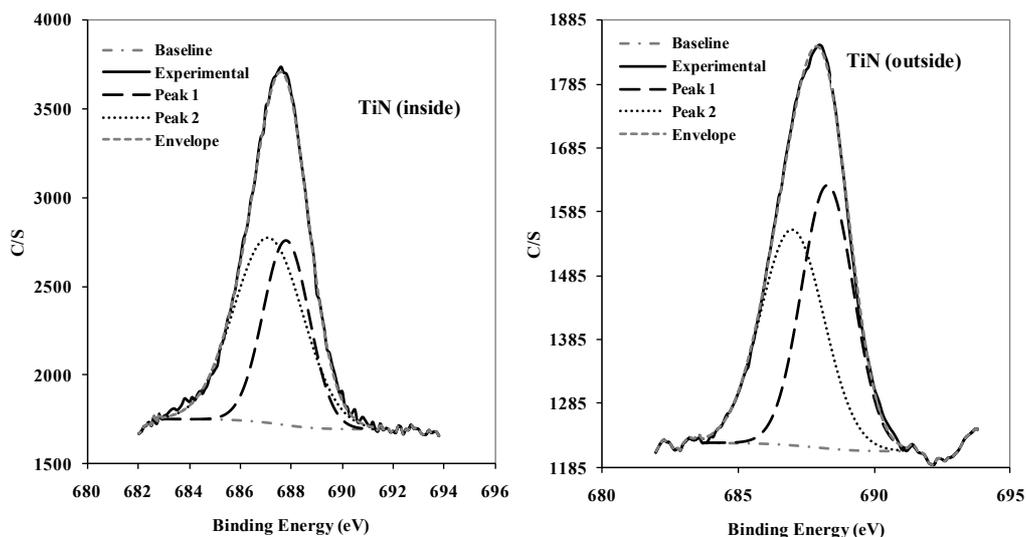


Figura 5. Espectro XPS de orbital $F1s$ en recubrimiento TiN (dentro y fuera de la huella de desgaste).

Recubrimientos de DLC

La interacción entre el líquido iónico y DLC es muy diferente a la observada en los otros recubrimientos (Tabla 2). En este caso, el líquido iónico no reacciona con la superficie a menos que haya un aumento en las condiciones de carga. Por lo tanto, alrededor del 77% del total de flúor se une a los metales en el interior de la huella de desgaste (a 687.7 eV, cercanas a los anteriormente descritas interacciones Cr-F, al estar el cromo presente en el DLC), mientras que dicha interacción no puede ser observada en la parte exterior (Fig. 6).

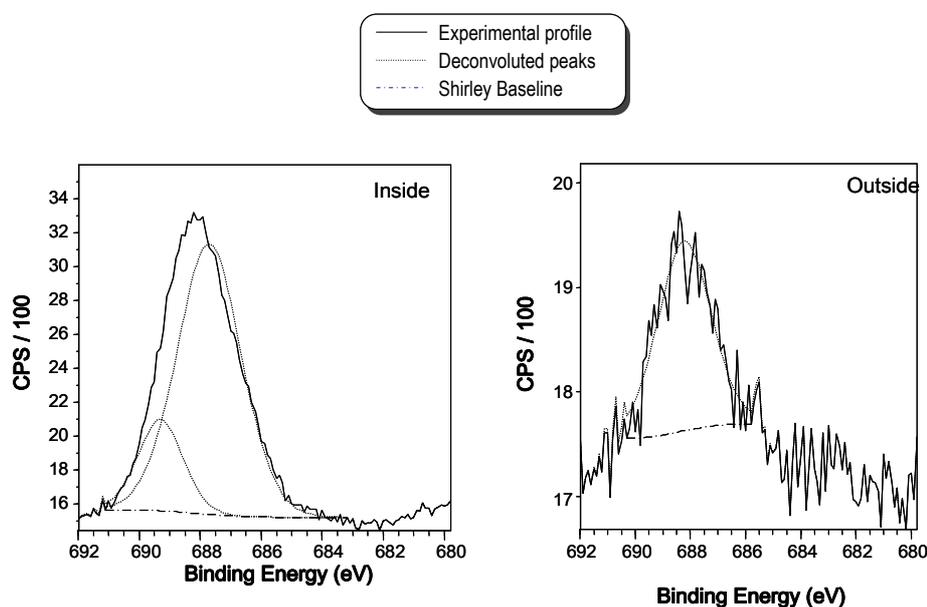


Figura 6. Espectro XPS de orbital $F1s$ en recubrimiento DLC (dentro y fuera de la huella de desgaste).

La presencia de líquido iónico fuera de la huella es despreciable de acuerdo con los porcentajes de P y F (15% de F, y 5% de P dentro, mientras que sólo el 3% F y menos de 0.5% de P fuera). Elementos de la superficie como carbón no se analizaron en este caso, puesto que la señal de carbono estaría fuertemente afectada por la presencia del líquido iónico, el aceite base, y la contaminación de carbono debido al propio análisis XPS.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudia el uso del líquido iónico [(NEMM)MOE][FAP] como lubricante puro y como aditivo en PAO 6 en la lubricación de recubrimientos de TiN, CrN y DLC. Los resultados muestran que la utilización del líquido iónico como aditivo redujo la fricción en todos los casos, pero las altas presiones de contacto provocaron el fallo de los recubrimientos. En cambio, cuando se utilizó el líquido iónico como lubricante puro se obtuvo, para todos los recubrimientos, el menor coeficiente de contacto y apenas existió desgaste. Estos resultados muestran una mejora significativa de la capacidad de carga con la utilización de [(NEMM)MOE][FAP] como lubricante para este tipo de recubrimientos debido a la interacción del líquido iónicos con la superficie y la formación de tribofilms.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la FICYT (Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología) el apoyo para realizar el trabajo en el marco del Proyecto de Investigación IB09-047.

6. REFERENCIAS

- [1] P. Harlin, P. Carlsson, U. Bexell, M. Olsson. Influence of surface roughness of PVD coatings on tribological performance in sliding contacts. *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006), 4253–4259.
- [2] J.V. Rensselaar. Unleashing the potential of ionic liquids. *Tribology and Lubrication Technology*, (2010), 24-31.
- [3] I. Minami. Ionic Liquids in Tribology. *Molecules*, 14 (2009), 2286-2305.
- [4] M.D. Bermúdez, A.E. Jiménez, J. Sanes, F.J. Carrión. Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids. *Molecules*, 14 (2009), 2888-2908.
- [5] R. Gonzalez, A. Hernandez Battez, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González. Lubrication of TiN, CrN and DLC PVD coatings with 1-Butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate. *Tribology Letters*, 40 (2010), 269-277.
- [6] Y.L. Su, S.H. Yao, Z.L. Leu, C.S. Wei, C.T. Wu. Comparison of tribological behavior of three films TiN, TiCN and CrN grown by physical vapor deposition. *Wear*, 213 (1997), 165-174.
- [7] S.H. Yao, Y.L. Su. The tribological potential of CrN and Cr(C,N) deposited by multi-arc PVD process. *Wear*, 212 (1997), 85-94.
- [8] A. Öztürk, K.V. Ezirmik, K. Kazmanlı, M. Ürgen, O.L. Eryılmaz, A. Erdemir. Comparative tribological behaviors of TiN-, CrN- and MoN-Cu nanocomposite coatings. *Tribology International*, 41 (2008), 49–59.
- [9] B. Podgornik, S. Hogmark. Surface modification to improve friction and galling properties of forming tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 174 (2006), 334–341.
- [10] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [11] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation, 1992.
- [12] P.K. Barhai, N. Kumari, I. Banerjee, S.K. Pabi, S.K. Mahapatra. Study of the effect of plasma current density on the formation of titanium nitride and titanium oxynitride thin films prepared by reactive DC magnetron sputtering. *Vacuum*, 84 (2010), 896-901.
- [13] N. Ohtsu, K. Kodama, K. Kitagawa, K. Wagatsuma. Comparison of surface films forced on titanium by pulsed Nd:YAG laser irradiation at different powers and wavelengths in nitrogen atmosphere. *Applied Surface Science*, 256 (2010), 4522-4526.
- [14] E.P. Kuppusami, R. Thirumurugesan, V. Ganesan, E. Mohandas, D. Mangalaraj. Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering. *Mat. Sci. Eng. B*, 167 (2010), 17-25.