

Lubricación de contactos Cobre-Cobre e interacciones superficiales con líquidos iónicos próticos y apróticos

Tulia Espinosa Rodríguez, Carmen Palazón Carrión, José Sanes Molina,
 Ana Eva Jiménez Ballesta, María Dolores Bermúdez Olivares
 Grupo de Investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Departamento de Ingeniería de
 Materiales y Fabricación. ETSII. Universidad Politécnica de Cartagena.
 Campus Muralla del Mar. Edificio Antiguo Hospital de Marina. C/ Dr. Fleming S/N. 30202. Cartagena (Murcia)
 Teléfono: 868 07 11 79
 E-mail: tulia.espinosa@upct.es

Resumen. *La combinación única de propiedades físico-químicas que presentan los líquidos iónicos (LIs) hace que se estén utilizando ampliamente en Ciencia de Materiales y Tribología. En el presente trabajo se han estudiado tres líquidos iónicos próticos (PILs) derivados del amonio y dos líquidos iónicos apróticos derivados del catión imidazolio como lubricantes de cobre de alta conductividad libre de oxígeno (OFHC) y los resultados han sido comparados con los obtenidos con polialfaolefina (PAO6). Se han estudiado las interacciones superficiales que se producen, así como los procesos de corrosión. El mejor comportamiento en fricción y desgaste se ha obtenido para los dos lubricantes dipróticos derivados de amonio, con coeficientes de fricción del orden de 0.01-0.03 y un desgaste despreciable. Además, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) muestra que los LIs interaccionan con las capas superficiales de óxido de cobre. Los lubricantes que dan mejores resultados forman capas adsorbidas y no provocan corrosión.*

1. Introducción

Los líquidos iónicos (LIs) son sales que existen en estado líquido a temperatura ambiente o bajas temperaturas, por debajo de 373K. Estos líquidos tienen un gran historial de investigación por las numerosas aplicaciones que presentan debido a sus excelentes propiedades físico-químicas.

1.1. Líquidos iónicos en tribología

Los primeros LIs estables en presencia de aire y agua, los derivados del catión 1-etil-3-metilimidazolio con los aniones tetrafluoroborato o hexafluorofosfato, fueron los primeros LIs estudiados como lubricantes por W. Liu et al. en 2001 [1]. Desde entonces, se han realizado ensayos tribológicos con diferentes pares de materiales en deslizamiento y se ha demostrado que los LIs producen una reducción de la fricción y el desgaste incluso mejor que la obtenida con los lubricantes convencionales [2,3].

Además, estos líquidos se han mostrado eficientes en lubricación tanto en su uso en estado puro, como cuando se emplean como aditivos de otros aceites lubricantes y agua.

1.2. Líquidos iónicos próticos libres de halógenos

Los LIs pueden dividirse en dos grupos: líquidos iónicos apróticos y líquidos iónicos próticos (PILs). La mayoría de los LIs estudiados en lubricación son líquidos iónicos apróticos derivados del catión imidazolio con aniones que contienen flúor. Sin embargo, una de las principales desventajas para

su aplicación práctica es la corrosión y tribocorrosión que producen en la superficie del metal en contacto debido a los productos de descomposición de los aniones, como el HF.

Por ello, la tendencia actual en investigación de lubricación con LIs es el uso de LIs libres de halógenos para evitar los procesos de tribocorrosión. En el presente trabajo, se compara el comportamiento tribológico y frente a la corrosión de dos líquidos iónicos apróticos convencionales derivados del imidazolio que contienen flúor con tres nuevos líquidos iónicos próticos derivados de amonio que sólo se componen de C, O, N y H [4,5].

El amplio uso del cobre en dispositivos electrónicos y baterías hace que sea interesante estudiar su comportamiento tribológico y frente a la corrosión con estos nuevos PILs libres de halógenos.

2. Procedimiento experimental

Se han estudiado las interacciones entre algunos líquidos iónicos y la superficie del cobre electrolítico puro OFHC (99,95% Cu; 105 HV), así como el comportamiento tribológico del contacto cobre-cobre lubricado con estos LIs en comparación con polialfaolefina (PAO6).

Los líquidos iónicos derivados del catión imidazolio están comercialmente disponibles y han sido usados sin modificar. Los líquidos iónicos próticos han sido proporcionados por el Dr. M. Iglesias (Universidad Federal de Bahía, Brasil).

2.1. Ensayos de corrosión

Se han llevado a cabo estudios sistemáticos de inmersión de cobre electrolítico puro OFHC en 5 líquidos iónicos (Tabla 1) con el fin de estudiar las reacciones de corrosión a las que dan lugar. Para ello, se han cortado placas de cobre de idéntico tamaño (20x20x1mm), a las que se le ha añadido un mililitro de cada uno de los 5 líquidos iónicos. Tras 6 días de exposición, se han limpiado las muestras con agua desionizada tipo I y etanol.

Una vez concluidos los períodos de inmersión, se han determinado los cambios de peso y de rugosidad según la norma ISO 25178 y se han estudiado las capas superficiales mediante SEM (microscopía electrónica de barrido) y EDX (espectroscopía de energías dispersivas), así como mediante XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).

2.2. Ensayos tribológicos

Los ensayos tribológicos se han llevado a cabo bajo la configuración punzón-sobre-disco con discos de cobre OFHC de idéntico tamaño (12,5 mm de diámetro; 3,2 mm de espesor; rugosidad de la superficie $R_a < 0,08 \mu\text{m}$) y punzones de punta esférica (0,9 mm de radio) en un tribómetro Microtest en ambiente de laboratorio. La carga normal aplicada es de 0,49 N, con un radio de giro de 0,9 mm, una velocidad de $0,1 \text{ ms}^{-1}$ y una distancia de 500 m, añadiendo 0,5 ml de lubricante antes de comenzar el ensayo, determinando así los coeficientes de fricción.

Una vez realizados los ensayos, se han obtenido las imágenes topográficas de la superficie en 3D mediante el perfilómetro óptico Talysurf CLI, calculando la pérdida de volumen en el disco y la tasa de desgaste en el mismo. Se han observado las huellas en el disco y el punzón en el microscopio óptico Leica y en el microscopio electrónico de barrido (SEM), analizando la composición dentro y fuera de la huella mediante espectroscopía de energías dispersivas (EDX).

Tabla 1. Resultados de los ensayos de corrosión.

Líquido Iónico	$\Delta m(\%)$	$\Delta S_a(\%)$
Adipato de di-[bis(2-hidroxietyl)amonio] (DAd)	-0,04	-3,0
Salicilato de bis(2-hidroxietyl)amonio (DSa)	-0,05	2,5
Succinato de di-(2-hidroxietyl)amonio (MSu)	-1,40	225,0
Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio ([HMIM]PF ₆)	0,12	-3,6
Bis(trifluorometilsulfonil)amida de 1-hexil-3-metilimidazolio ([HMIM](CF ₃ SO ₂) ₂ N)	0,03	33,0

3. Resultados

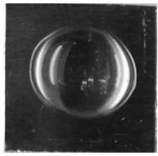
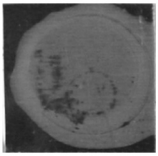
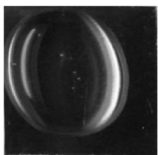
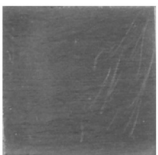

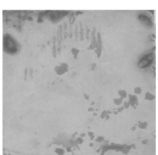
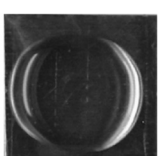
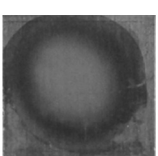
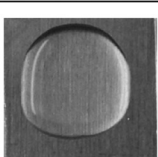
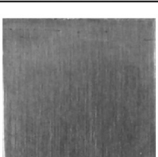
3.1. Ensayos de corrosión

La Tabla 1 muestra los cambios de peso (Δm) y el cambio de rugosidad superficial (ΔS_a) del cobre OFHC en presencia de los diferentes líquidos iónicos y la Tabla 2 muestra el estado inicial y final de las superficies en los ensayos de corrosión.

Teniendo en cuenta estas variaciones de masa y rugosidad y lo determinado mediante análisis SEM, EDX y XPS de la superficie, el líquido triprótico MSu es el que provoca una mayor corrosión del cobre, contrariamente a lo que ocurre con los líquidos dipróticos DAd y DSa. Del análisis XPS se deduce que el DAd forma capas adsorbidas sobre la superficie de óxido de cobre, mientras que el MSu reacciona con la superficie de óxido de cobre generando productos de corrosión.

Por otro lado, el incremento de masa que se observa para el [HMIM]PF₆ se debe a la formación de una capa superficial que contiene P y F, según se concluye del análisis XPS.

Tabla 2. Fotografías del estado de la superficie al inicio y tras finalizar el ensayo de corrosión.

Líquido Iónico	Inicial	Seco final
DAd		
DSa		
MSu		
[HMIM]PF ₆		
[HMIM](CF ₃ SO ₂) ₂ N		

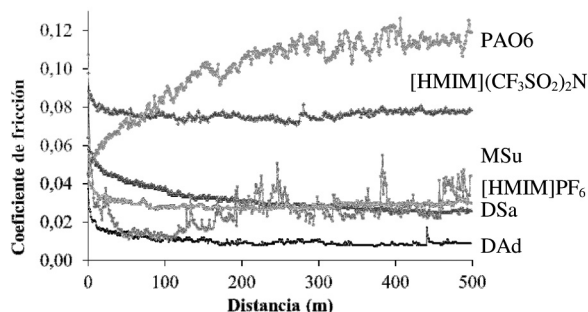


Fig. 1. Representación del coeficiente de fricción frente a la distancia para los diferentes lubricantes estudiados.

3.2. Ensayos tribológicos

En la Fig. 1 se representan los valores medios del coeficiente de fricción para cada líquido ensayado. Como muestra esta Fig.1, el líquido DAd es el que presenta el menor coeficiente de fricción de todos los lubricantes estudiados, reduciendo en un orden de magnitud el coeficiente de fricción respecto al del PAO6. Como se ha comentado, este hecho se atribuye a la formación de capas adsorbidas sobre la superficie de óxido de cobre.

Por otro lado, los productos de corrosión que se forman en el caso del MSu podrían ser los responsables del incremento del coeficiente de fricción.

En cuanto al desgaste, el DAd y el DSa no producen daño superficial del disco ni del punzón, considerándose, por tanto, el desgaste despreciable. Además, se comprueba que todos los líquidos iónicos reducen la tasa de desgaste respecto al PAO6.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha comparado el comportamiento frente a la corrosión de dos líquidos iónicos apróticos convencionales derivados del imidazolio que contienen flúor ([HMIM]PF₆ y [HMIM](CF₃SO₂)₂N) con tres nuevas sales de amonio que sólo se componen de C, O, N y H (DAd, DSa y MSu). Se ha comprobado cómo el líquido triprótico MSu es el que provoca una mayor corrosión del cobre, contrariamente a lo que ocurre con los líquidos dipróticos DAd y DSa. Del análisis XPS se deduce que el DAd forma capas adsorbidas sobre la superficie de óxido de cobre, mientras que el MSu reacciona con la superficie de óxido de cobre generando productos de corrosión. Por otro lado, el [HMIM]PF₆ produce un incremento de peso debido a la formación de una capa superficial que contiene P y F. El DSa y el [HMIM](CF₃SO₂)₂N no provocan cambios en la superficie del cobre.

En cuanto a los ensayos tribológicos, se ha estudiado la fricción y el desgaste en el contacto cobre-cobre lubricado con estos LIs en comparación con polialfaolefina (PAO6). El líquido DAd es el que

mejor comportamiento frente a fricción y desgaste presenta, reduciendo en un orden de magnitud el coeficiente de fricción respecto al del PAO6 y con un desgaste despreciable. Como se ha comentado, este hecho se atribuye a la formación de capas adsorbidas sobre la superficie de óxido de cobre.

Por otro lado, los productos de corrosión que se forman en el caso del MSu podrían ser los responsables del incremento del coeficiente de fricción.

Además, se ha demostrado que todos los líquidos iónicos reducen la tasa de desgaste respecto al PAO6.

Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2011-23162). Además, los autores quieren expresar su agradecimiento al Dr. M. Iglesias (Universidad Federal de Bahía, Brasil) por la síntesis de los PILs. Tulia Espinosa y Carmen Palazón agradecen al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte las respectivas becas de investigación concedidas por dicho organismo (Beca del Programa de Formación del Profesorado Universitario, referencia AP2010-3485 y Beca de Colaboración 2012-2013).

Referencias

- [1] Ye C., Liu W., Chen Y., Yu L. (2001) Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chem. Commun.*, 2244-2245.
- [2] Qu J., Truhan J.J., Dai S., Luo H., Blau P.J., (2006) Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives. *Tribology Letters*, 207-214, vol. 22.
- [3] Kondo H., (2008) Protic Ionic Liquids with Ammonium Salts as Lubricants for Magnetic Thin Film Media. *Tribology Letters*, 211-218, vol. 31.
- [4] Alvarez V.H., Mattedi S., Martin-Pastor M., Aznar M., Iglesias M., (2010) Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion. *Fluid Phase Equil.*, 42-50, vol. 299.
- [5] Bermúdez M.D., Carrión F.J., Jiménez A.E., Sanes J., Martínez-Nicolás G., Espejo C., Espinosa T., Arias J., Ojados G., Gonzalez N., Jiménez M., (2012) Tribological performance and surface interactions of new ionic nanofluids and nanomaterials. *Chemistry and Physics in Tribology. ACS Tribology Symposium. 244th ACS National Meeting and Exposition of the American Chemical Society (ACS). Philadelphia, PA (USA), 205-COLL.*