

Variación del índice de refracción de lubricantes (PDV-Supra Premium SJ) bajo altas presiones: contraste de índice

Jesús González^{1,2}, Omar Contreras³, Chrystian Power^{1,*} y Edgar Belandria¹

¹Centro de Estudios de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

²DCITIMAC – Malta Consolider Team, Universidad de Cantabria, Santander, España.

³Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo 4101, Venezuela.

Recibido: 30-10-09 Aceptado 27-04-10

Resumen

El aceite multigrado para motor SUPRA SJ SAE 15W 40, es un lubricante comercial de alta protección antioxidante, elaborado en Venezuela con certificación API-SJ, para motores a gasolina, GLP o GNV, con una viscosidad a 40°C de 110 cSt. Este estudio sobre la variación del índice de refracción y de la viscosidad de este lubricante, fue desarrollado por medio de una celda de presión a yunques de diamante, a temperatura ambiente, hasta presiones de 9,2 GPa. Se observó claramente por medio de la variación del ancho de línea de la luminiscencia del rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) una transición de fase de segundo orden de líquido a glass, en aproximadamente 2,25 GPa. Se determinó por medio de las interferencias en la transmisión normal y el ajuste de índices entre el lubricante y los granos de rubí, el índice de refracción, su dispersión con la energía de la radiación incidente y su variación con la presión.

Palabras clave: celda de diamantes, infrarrojo, transiciones de fase.

Variation of the refractive index of lubricants (PDV-Supra Premium SJ) under high pressure: index contrast

Abstract

The motor's oil multigrade SUPRA SJ SAE 15W 40, is a commercial lubricant of high antioxidant protection, elaborated in Venezuela API-SJ certification, for engines to petrol, GLP or GNV, with a viscosity to 40°C of 110 cSt. This study on the variation of the refractive index and the viscosity of this lubricant was developed with a diamond anvil cell, in room temperature, until pressures of 9,2 GPa. Is observed clearly by means of the variation of the width of line of the luminescence of the ruby ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) a phase transition of the second order of liquid to glass, in approximately 2,25 GPa. Is determine by means of the interferences in the normal transmission and the adjustment of indexes between the lubricant and the grains of ruby, the index of refraction, its dispersion with the energy of the incidental radiation and its variation with the pressure.

Key words: diamond anvil cell, infrared, phase transition.

* Autor para la correspondencia: ch_power@hotmail.com

Introducción

Los lubricantes líquidos son a menudo utilizados dentro de un régimen de lubricación conocido como elastohidrodinámico (EHD), en el cual el espesor de la película de estos lubricantes son del orden de varios micrones y las presiones desarrolladas en la misma son del orden de varios GPa (1 GPa. = 10 Kbar. $\approx 10^4$ atm.). Debido al pequeño espesor, la película de lubricante está sujeta a un régimen de deformación, con coeficientes altos del orden de 10^6 s^{-1} . Bajo esas condiciones tan severas, el comportamiento de un lubricante deja de ser un líquido viscoso lineal (Newtoniano), para pasar a ser un sólido elástico (transición de fase tipo líquido-glass) (1-3). Por lo tanto, el conocimiento del estado físico de los aceites lubricantes en condiciones de contacto EHD es fundamental, puesto que afecta dos de las variables más importantes: el espesor de la película lubricante y la tracción. En consecuencia, los modelos analíticos y numéricos para contactos tipo EHD requieren de la descripción precisa de las condiciones de presión y temperatura existentes dentro del contacto.

El objetivo de este trabajo fué simular en el laboratorio las condiciones de presión (P) y temperatura (T) existentes en un contacto del tipo EHD, por medio de una celda de membrana de alta presión a yunques de diamante tipo Chervin (4-6). Esta celda se puede acoplar a un espectrómetro en el rango del visible y como el sistema diamante-líquido viscoso constituye un interferómetro de Fabry-Perot, es posible observar un interferograma que permitirá determinar el índice de refracción del lubricante n y su variación con P y T. Posteriormente modelos existentes permitirán calcular la densidad si la variación de n es conocida (7-9).

Métodos experimentales

J.C Chervin *et al.* (4) describe detalladamente el principio de funcionamiento de la celda de presión a membrana con yunques de diamante. Este dispositivo permite generar de manera rutinaria presiones de hasta 30 GPa. La figura 1 muestra un esquema de funcionamiento. En la celda un pequeño volumen de fluido a estudiar es contenido en un pequeño orificio ($\varnothing \approx 200 \mu\text{m}$,

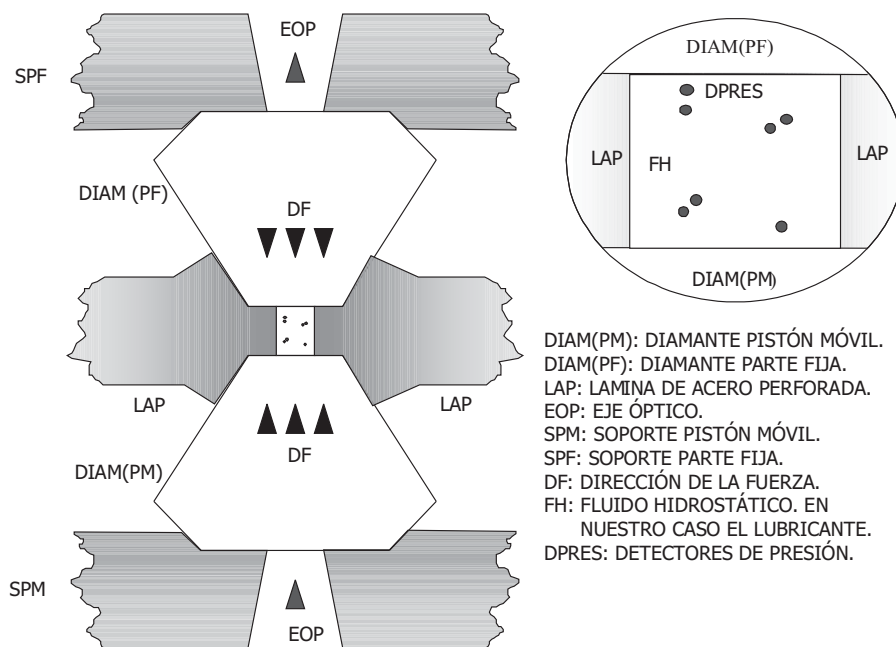


Figura 1. Esquema del funcionamiento de la celda de diamante.

$e < 40 \mu\text{m}$), perforado en una placa metálica que es comprimida entre los diamantes. Los diamantes naturales del tipo IIA (sin impurezas de nitrógeno) presentan una banda de absorción en el rango $1800\text{-}2650 \text{ cm}^{-1}$ (absorción de dos fonones del diamante) y permiten el acceso óptico al fluido y estudiar su espectro de transmisión (10-12). El espectro de transmisión en el visible y en el infrarrojo lejano pueden ser medidos a través de esta celda de diamantes, pero debido a las pequeñas dimensiones de la muestra es necesario utilizar un microscopio de IR especialmente adaptado, en el presente trabajo se utiliza un espectrómetro Perkin-Elmer 1600, acoplado a un microscopio infrarrojo provisto de tres objetivos de reflexión tipo Cassegrain, con un aumento de 6X y apertura numérica de 0,6; el detector tipo MTC es enfriado por nitrógeno líquido (13). La celda se puede calentar de manera controlada hasta 500°C ($\sim 800 \text{ K}$) y permite la realización de los ciclos isobáricos e isotérmicos reproducibles (14-16).

En la figura 2 se muestra un esquema de la celda de diamantes utilizada, donde el dispositivo que aplica la fuerza es una mem-

brana alimentada con un capilar que contiene una presión de gas helio, este capilar está unido por medio de unos reguladores a una bombona de helio a una presión de 200 bares. Presiones de 90-100 bares en la membrana son suficientes para generar presiones de 40-50 GPa (400-500Kbar).

Esta celda tiene además la característica de ser cilíndrica (diámetro 60 mm), lo que facilita su utilización en hornos y criostatos. El ángulo de ataque (Cono) es de 74 grados lo que facilita su uso en espectroscopia óptica. Otra característica muy importante es la de situarse la muestra en la mitad de la generatriz del cilindro (20 mm) facilitando el foco con haces paralelos. Conjuntamente con el líquido se introdujeron unos granos de rubí de $\varnothing \approx 5 \mu\text{m}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) que se utilizaron como sensores ópticos de presión. En efecto los niveles localizados del Cr^{+3} en el campo cristalino de la alúmina (Al_2O_3) presentan una estructura de transiciones excitadas muy ricas y entre ellas una de las más eficientes desde el punto de vista luminiscente lo constituye el doblete R_1 y R_2 a 6946 y 6926 \AA respectivamente. La luminiscencia de este doblete es excitada por un láser de

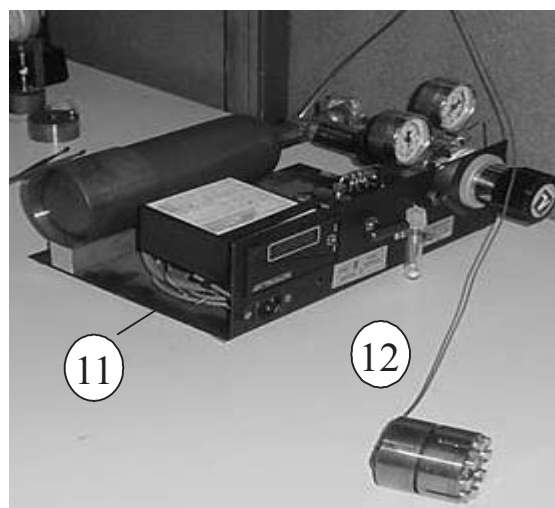
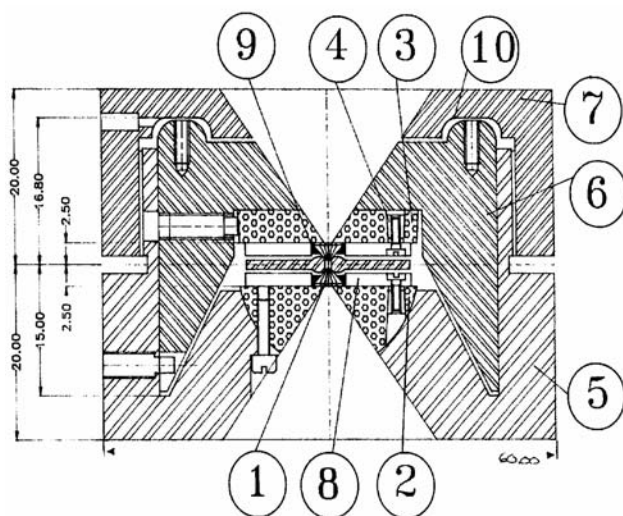


Figura 2. Esquema de la celda de presión yunques de diamante a membrana de gas helio. 1. Yunque, 2. $\frac{1}{2}$ Esfera, 3. Plato, 4. Conos, 5. Cuerpo, 6. Pistón, 7. Capucha, 8. Anillo de Centrado, 9. Abraza-dera, 10. Membrana 11. Generador de presión. 12. Capilar.

Argón de $\lambda=5124 \text{ \AA}$, la cual permite de manera fácil y precisa medir la presión y la temperatura del líquido que rodea los granos de rubí. En efecto las líneas R_1 y R_2 se desplazan linealmente con P y T y sus coeficientes de presión y temperatura son bien conocidos (1, 2). Adicionalmente estos sensores ópticos de presión y temperatura son también muy sensibles a la hidrostaticidad del medio líquido que los rodea, variando la anchura de la forma de línea Lorentziana.

En la figura 3 se muestra el esquema del banco de micro-óptica utilizado en el laboratorio para medir la luz transmitida por la muestra en el interior de la celda de presión. La luz blanca, 1, (poli-cromática) es focalizada sobre un primer diafragma calibrado, 2, (dimensiones típicas 200 micrones de diámetro) y por medio de un objetivo de microscopio, 3, de distancia de trabajo de 28mm, formamos la imagen del diafragma en el plano focal de la muestra dentro de la celda, 4. Las dimensiones típicas del haz focalizado son de 10-20 micrones, pudiendo llegar a 5 micrones dependiendo del diámetro del diafragma y de las características del objetivo del microscopio. Un segundo objetivo de microscopio, 5, recoge la luz transmitida y la envía a un cubo separador, 6, que de-

jar pasar el 50% de la luz transmitida hacia el segundo diafragma, 7, y posteriormente es focalizado sobre la rendija del espectrómetro visible- IR próximo, 8, el otro 50% es reflejado hacia un ocular, 9, o una pantalla o una cámara digital de fotografías, 10, que permite registrar el interior de la celda.

Resultados y discusión

En las figuras 4a y 4b, se muestran los resultados de la transmisión óptica normal en el rango visible desde 0,5 a 0,6 μm , realizadas en el aceite multigrado para motor SUPRA Premium SJ SAE 15W 40, a dos presiones diferentes 0,19 GPa y 5,10 GPa, donde es posible observar las interferencias constructivas y la dispersión con la energía de la radiación incidente y su variación con la presión. Espectro similares se obtuvieron hasta presiones del orden de 9,2 GPa. Estos resultados permitirán determinar experimentalmente el índice de refracción del aceite objeto de estudio, por medio de la relación bien conocida para transmisión normal $2nd=K\lambda$, donde n representa el índice de refracción a la longitud de onda λ , d es el espesor de la cavidad interferométrica y K es el orden del máximo de transmisión a la longitud de onda λ . Una calibración previa permi-

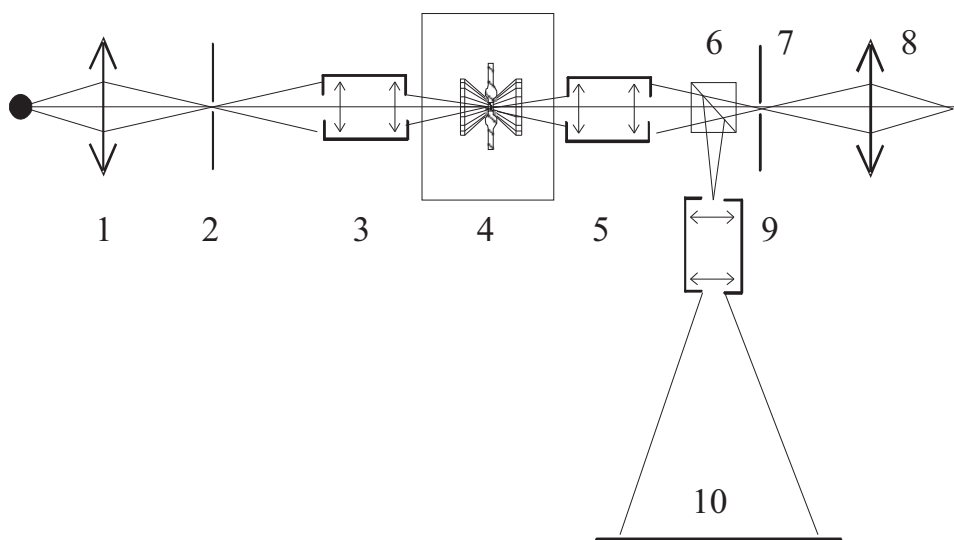


Figura 3. Esquema del sistema de micro-óptica para la transmisión en la celda de diamante.

te conocer el espesor d como función de la presión. En efecto, con la presión, el índice de refracción del aceite aumenta (17-20) y el del rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{+3}$) disminuye, cuando ambos índices son iguales, los granos de rubí desaparecen. Esto ocurre a una presión de 5,6 GPa y es posible observarlo claramente en la figura 5.

El ancho de línea de la banda R1 (la más intensa) es muy sensible a los cambios

de viscosidad del líquido que rodea al rubí y se ha utilizado este método para determinar a 300 K la presión de transición líquido-glass en este lubricante comercial. En la figura 6 se observa la variación del pico R1 de la luminiscencia del rubí en función de la presión, se observa en la figura 7, como el ancho de línea aumenta con la presión, indicando un aumento de la viscosidad del lubricante junto con la transición de fase líquido-glass, que se sitúa a una presión de

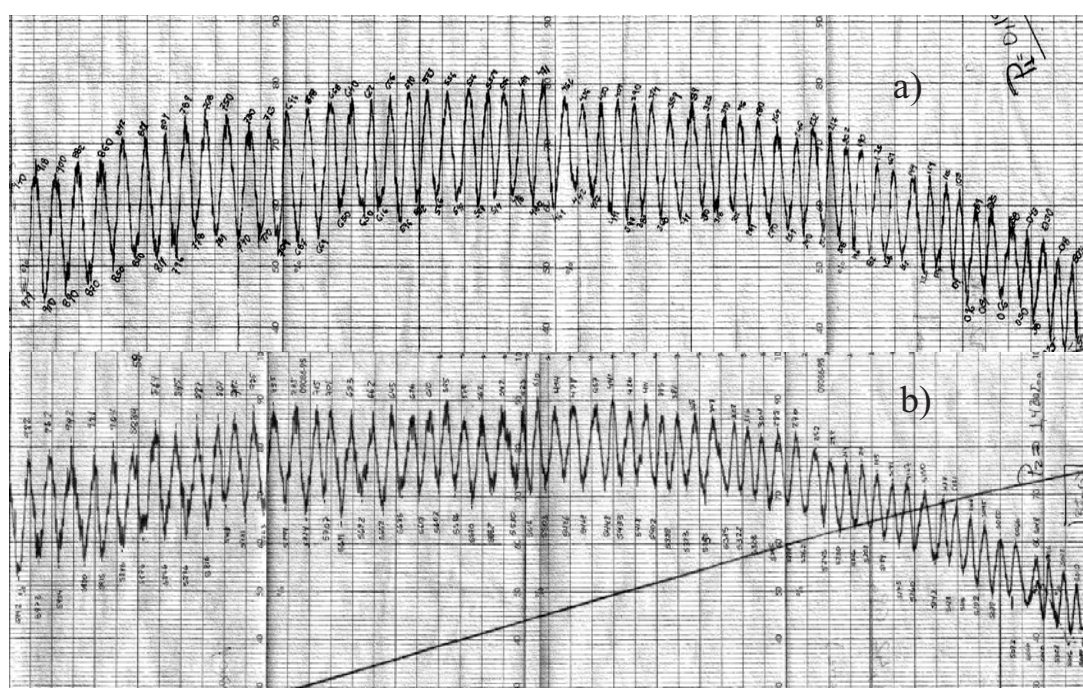


Figura 4. Interferencias constructivas de la cavidad experimental, conteniendo aceite lubricante PDV SUPRA SJ SAE 15W 40, a) 0,19 GPa, y b) 5,10 GPa.

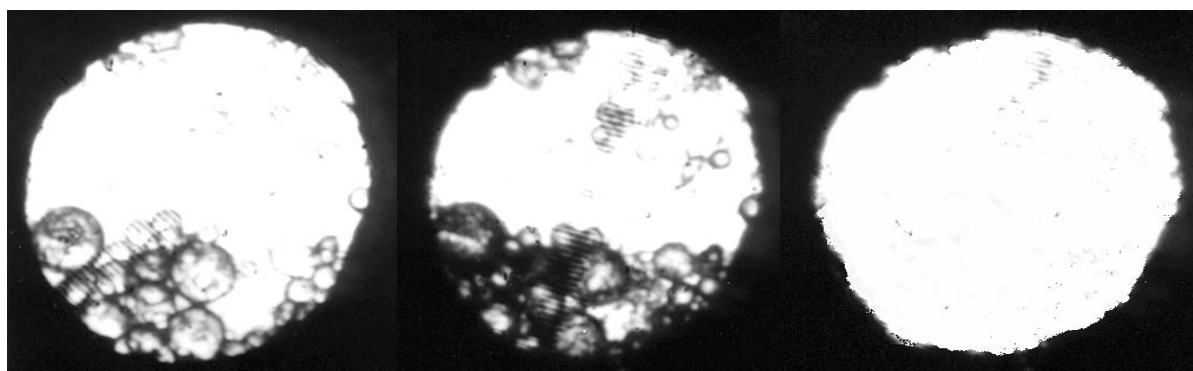


Figura 5. Micro-fotografía a $P=0,6$ GPa; 3,64 GPa y 5,6 GPa.

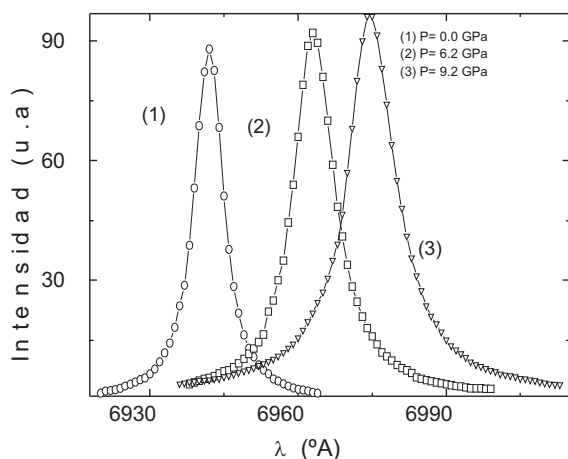


Figura 6. Espectros de la luminiscencia del rubí a diferentes presiones (ciclo de subida).

2,2 GPa, a presiones superiores es de esperarse una nueva transición hacia una fase sólida.

Dado que el índice de refracción del rubí es bien conocido, así como su variación con la presión y la temperatura, esto permitió establecer que el índice del aceite lubricante SUPRA Premium SJ SAE 15W 40, es de 1,765 a 300 K y presión 5,6 GPa.

Este resultado es muy importante pues permite calibrar los modelos existentes de variación de n (índice) y ρ (densidad) con P y T . La figura 8 muestra la variación del índice de refracción del lubricante en función de la presión a diferentes longitudes de onda. Se observa que el índice aumenta con la presión y con la energía de la radiación electromagnética. Los valores obtenidos son semejantes a los publicados por otros autores y obtenidos por medio de la difusión Brillouin (21). A la presión de la transición líquido-glass no se observó discontinuidades en la variación del índice de refracción lo que indica que esta transición de fase es probablemente de segundo orden. En la figura 9 se representa la dispersión del índice de refracción a tres isobaras, los polinomios son ajustes para reproducir fácilmente los valores experimentales. Disponer de puntos de

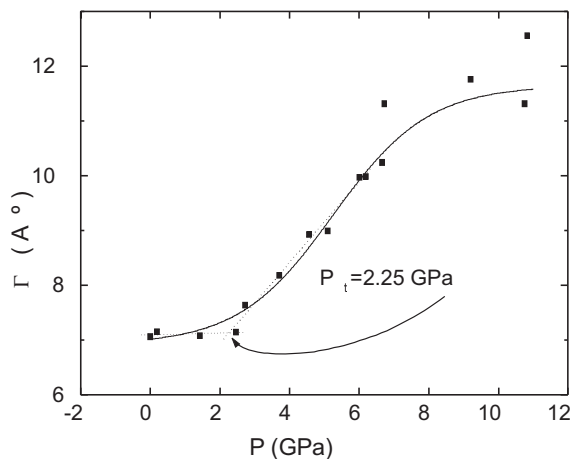


Figura 7. Variación del ancho de línea de luminiscencia del rubí en función de la presión (ciclo de subida). Los puntos corresponden a los valores experimentales.

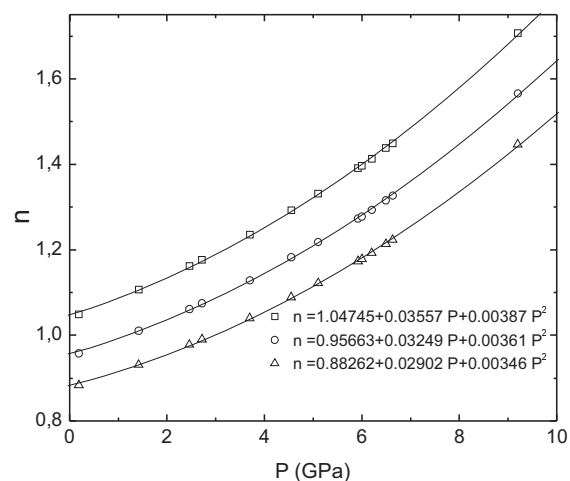


Figura 8. Índice de Refracción en función de la presión, a diferentes longitudes de onda. Los polinomios son ajustes que reproducen la variación experimental.

calibración precisos en n , añade una precisión importante a la determinación del índice de refracción en el lubricante por el método de interferometría en el visible.

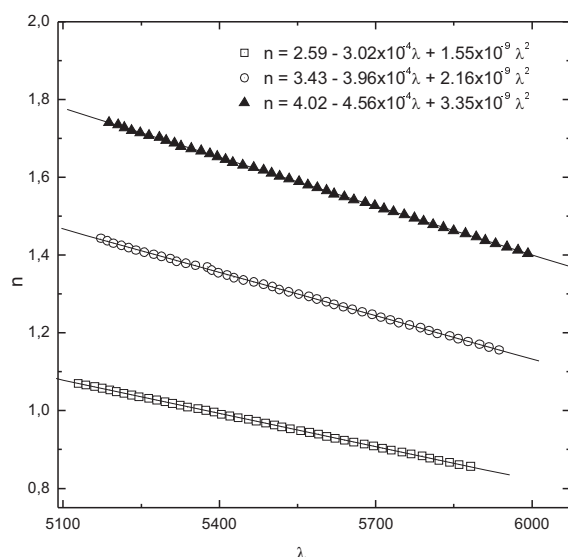


Figura 9. Índice de Refracción en función de la longitud de onda a tres isobaras (GPa.). Se presentan los tres polinomios de ajuste que reproducen su variación.

Conclusiones

En este estudio se utilizó la variación del ancho de línea de la luminiscencia del rubí, la existencia en un lubricante SUPRA Premium SJ SAE 15W 40 de PDVSA, de una transición de fase líquido-glass inducida por la presión a la temperatura de 300 K. La presión de transición es de 2,25 GPa. Por medio de las interferencias en la transmisión normal y el ajuste de índices entre el lubricante y los granos de rubí, se determinó experimentalmente el índice de refracción, su dispersión con la energía de la radiación incidente y su variación con la presión. En el rango de presión donde se produce la transición de fase, no se observó ninguna discontinuidad en la variación del índice con la presión, lo que indicaría que esta transición de fase es de segundo orden. Transiciones de fase de primer orden muestran discontinuidades en el volumen, por lo tanto en la densidad y en el índice de refracción.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado parcialmente por el CDCHT de la Universidad de Los Andes, bajo el proyecto C-1570-08-05-B.

Referencias bibliográficas

1. GUTZOW I., SCHEMETZER J. *The Vitreous States*. Springer Verlag, Berlin (Alemania). 468-478. 1995.
2. PFAENDER H.G. *Shott guide to glass*. Champman and Hall. London (UK). 207-227. 1995.
3. ELLIOT S.R. *Amorphous Solid: An introduction*. Nato Advanced Studies Institutes Series; Series C. Kluwer Academic Publishers. Norwell. MA 02061 (USA). 428-450. 1994.
4. CHERVIN J.C., CANNY B., BESSON J.M. *Rev Sci Instrum* 66: 2595-2598. 2595. 1995.
5. PIERMARINI G.J., BLOCK S., BARNETT J. D. *J Appl Phys* 46: 2774-2780. 1975.
6. MAO H.K., BELL P.M., SHANER J.W. *J Appl Phys* 49: 3276-3283. 1978.
7. PITT G.D. *Contemp Phys* 18(2): 137-164. 1977.
8. JAYARAMAN A. *Rev Mod Phys* 55 (1): 65-108. 1983.
9. CONTRERAS O., POWER CH., CHERVIN J.C., GONZÁLEZ J. *Rev Mex Fís* 49: 186-188. 2003.
10. MCKELVEY J.P. *Física del Estado Sólido y de Semiconductores*. Noriega. Limusa SA. México (México), 200-539. 1976.
11. FIELD J.E. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. Academic Press. California (USA). 1992.
12. BUNDY F.P. *J Geophys Res* 85 (B12): 6930-6932. 1980.
13. CHERVIN J.C., POWER CH., POLIAN A. *High Press Res* 25: 95-105. 2005.
14. MILLER P.J., PIERMARINI G.J., BLOCK S. *Appl Spectrosc* 38: 680-686. 1984.

-
15. HIGOUMI S., TANAKA S., KAMADA H. **Spectrochim Acta** 28A: 1721-1730. 1972.
 16. YASUTOMI S., BAIR S., WINER W.O. **J Tribol** 106: 291-303. 1984.
 17. FERRARO J.R., BASILE L.J. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. Academic Press. New York (USA). 283-293. 1978.
 18. LAURER J.L., PETERKIN M.E. **J Lubr Technol** 97: 145-150. 1975.
 19. LAURER J.L., PETERKIN M.E. **J Lubr Technol** 98: 230-235. 1976.
 20. LAURER J.L., PETERKIN M.E. **Appl Spectrosc** 29(1): 78-79. 1975.
 21. NAKAMURA Y., FUJISHIRO I., NISHIBE K. **J Tribol** 117: 519-523. 1995.