

Espectroscopia Brillouin de lubricantes (PDV-Supra Premium SJ, de PDV) bajo altas presiones

Chrystian Power^{1}, Jesús González^{1,2}, Edgar Belandria¹, Jean Claude Chervin³
y Alain Polian³*

¹Centro de Estudios de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes. Mérida 5201, Venezuela. ²DCITIMAC-Malta Consolider Team, Universidad de Cantabria. Santander, España. ³Physique des Milieux Denses, IMPMC, CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie. 140 rue de Lourmel, 75015 Paris, France.

Recibido: 04-04-08 Aceptado: 13-10-10

Resumen

Hemos realizado el estudio de la variación en presión por medio de la celda a yunques de diamante (DAC) hasta 16GPa, de los modos vibracionales acústicos del aceite multigrado para motor SUPRA SJ SAE 15W 40, que es un lubricante comercial de alta protección antioxidante, elaborado en Venezuela con certificación API-SJ, para motores a gasolina GLP o GNV, a partir de la espectroscopia en retrodifusión Brillouin, nosotros hemos determinado la velocidad del sonido transversal, correspondientes a las diferentes transiciones de fase y dentro de sus dominios de estabilidad. En el rango de presión cercano a 1GPa observamos la fase líquida seguida de la transición de fase al estado glass, la no discontinuidad en el corrimiento Brillouin, indica que la transición de fase líquido-glass es una transición de fase de segundo orden, para presiones superiores a los 4GPa observamos dos transiciones de fase de primer orden, que estimamos fases sólidas amorfas.

Palabras clave: celda de diamantes, Brillouin, velocidad del sonido; transiciones de fase.

Brillouin spectroscopy of lubricant (PDV-Supra Premium SJ, PDV) under high pressure

Abstract

We conducted the study of the variation in pressure through the diamond anvil cell (DAC) up to 16GPa, of the acoustic vibrational modes in multigrade motor oil SAE 15W SUPRA SJ 40, which is a commercial lubricant of high antioxidant protection, produced in Venezuela with certificate API-SJ, for gasoline engines LPG or CNG. From Brillouin backscattering spectroscopy we have determined the transverse sound speed, corresponding to different phase transitions and within their domains of stability. In the pressure range close to 1GPa we observe the liquid phase followed by the phase transition to the glass state, the no-discontinuity in the Brillouin shift indicates that the phase transition liquid-glass is a phase transition of second order, for pressures up to 4GPa we observe two phase transitions of first order, which we consider amorphous solid phases.

Key words: diamond anvil cell, Brillouin, sound speed, phase transitions.

* 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 del lubricante es del orden de varios micrones y la presión desarrollada en la misma es del orden de varios GPa (1GPa. = 10Kbar. $\approx 10^4$ atm.). Debido al pequeño espesor, la película de lubricante esta sujeta a un régimen de deformación con coeficiente muy 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. 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.

Las ondas sonoras se propagan dentro de la materia, independientemente de la estructura de la misma. La difusión Brillouin se refiere a la difusión inelástica de la luz por las ondas sonoras, o por excitación térmica en la materia, particularmente los fonones acústicos dentro de un cristal y por consiguiente sus potenciales interatómicos. El análisis de estos espectros suministra información necesaria para la determinación de las velocidades acústicas y de módulos elásticos adiabáticos en la materia. En nuestro caso, son datos cruciales en la determinación del comportamiento de estos líquidos (aceite multigrado para motor SUPRA SJ SAE 15W 40), dentro del régimen de lubricación conocido como elastohidrodinámico (EHD), especialmente cuando se miden como función de la densidad (presión), dado que en esas condiciones el comportamiento de un lubricante deja de ser un líquido viscoso lineal para pasar a ser un sólido elástico, por medio de una transición de fase tipo líquido-glass (1-3).

En este trabajo estudiamos la variación de la velocidad del sonido en función de la presión y a temperatura ambiente, simulando un contacto del tipo EHD, por medio de una celda de membrana de alta presión a yunques de diamante tipo Chervin (MDAC) (4-6), acoplada a un espectrómetro Fabry Perrot del tipo Tandem Sandercock, en configuración de geometría retro-difusión (7-9). Con estos resultados determinamos la presión de transición líquido-glass (T_g) y mostramos que esta transición de fase es de segundo orden. A muy altas presiones observamos dos transiciones de fase tipo glass-sólido y sólido-sólido.

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 30GPa. En este tipo de celdas es necesario sólo un pequeño volumen de fluido, el cual es contenido en un orificio ($\varnothing \approx 200\mu\text{m}$, $e < 40\mu\text{m}$), perforado en una placa metálica que es comprimida entre los diamantes (figura 1). Los diamantes naturales del tipo IIA, 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 (10-12). En nuestras medidas la MDAC está cargada con el aceite multigrado para motor SUPRA SJ SAE 15W 40 y los granos de rubí ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{: Cr } 3+$) que son los sensores ópticos para medir la presión. El láser utilizado en nuestro caso es de Argon (514,5 nm) con una potencia de 2 mW sobre el líquido para no producir efectos de calentamiento no deseados. El instrumento de medida para la determinación de la difusión Brillouin en configuración de retro difusión es un interferómetro Fabry Perrot tandem de múltiples pasos de Sandercock. Este dispositivo de escaneo consiste en un paralelogramo deformable, montado sobre una pieza de translación accionada por un transductor piezoeléctrico, el cual provee un mo-

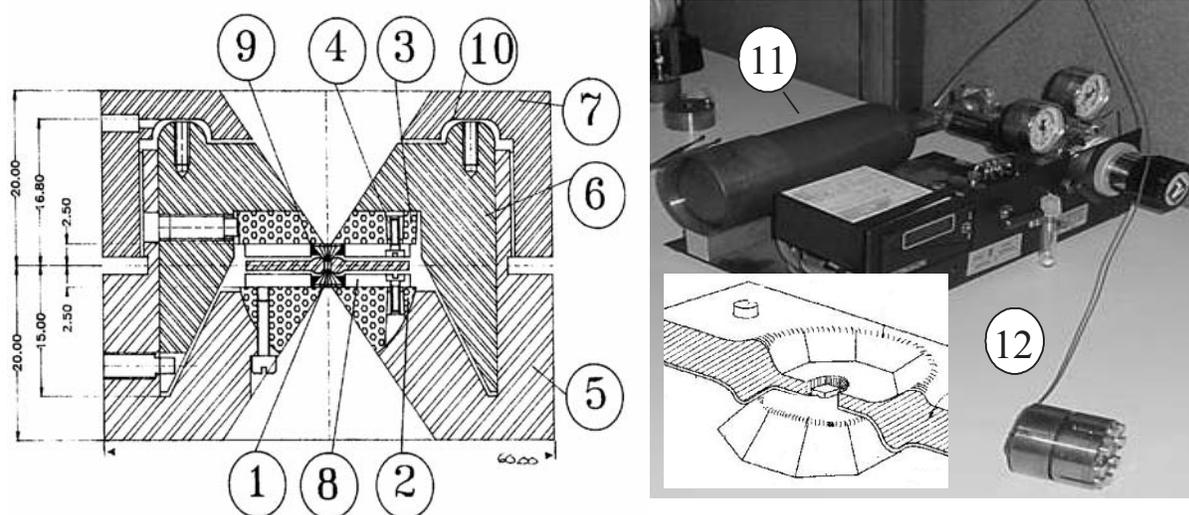


Figura 1. Esquema de la celda de presión yunques de diamante a membrana. 1. Yunque, 2. $\frac{1}{2}$ Esfera, 3. Plato, 4. Conos, 5. Cuerpo, 6. Pistón, 7. Capucha, 8. Anillo de Centrado, 9. Abrazadera, 10. Membrana 11. Generador de presión. 12. Capilar.

vimiento de los espejos del interferómetro, totalmente libre de inclinación, con una longitud de exploración de aproximadamente $10 \mu\text{m}$. El espacio entre espejos puede ser fijado al valor deseado en la gama 0-50 mm. Un condensador a placas paralelas, se utiliza para medir el desplazamiento realizado durante la exploración y esta información se utiliza en un ciclo para linealizar el desplazamiento de exploración con respecto al voltaje aplicado (figura 2). En geometría de retro-difusión, usualmente la misma lente (generalmente un objetivo comercial de la cámara fotográfica) se utiliza para enfocar la luz dentro de la celda de presión y para recoger los fotones retro-difundidos (9).

En la teoría de difusión Brillouin se presenta que dentro del proceso de interacción entre un fotón y la excitación térmica, la energía y el momento se conservan:

$$\hbar\Omega = \pm\hbar(\bar{\omega}_i - \bar{\omega}_s) \quad [1]$$

$$\bar{q} = \pm(\bar{k}_i - \bar{k}_s) \quad [2]$$

donde ω y k son el número de onda y el vector de onda del fotón, los índices i y s se refie-

ren a los haces incidentes y difundidos, y Ω y q son el número de onda y el vector de onda del fonón, respectivamente, el signo (+) corresponde a la creación de un fonón (Stokes) y el signo (-) a una aniquilación (anti-Stokes). Es de hacer notar que las ecuaciones de conservación, son válidas para difusiones Brillouin y Raman debido al hecho de que los procesos físicos son idénticos. Desde un punto de vista experimental, las diferencias son más importantes, debido a la diferencia en las energías involucradas en el proceso: los números de onda de los fonones ópticos generando una difusión Raman están en el rango de $10\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ (1,2-120 meV), mientras que los números de onda Brillouin están en el rango de $0,1\text{-}6 \text{ cm}^{-1}$. Debido a la proximidad con la línea de difusión elástica Rayleigh, es necesario usar aparatos de más alta resolución para discriminar la luz de difusión Brillouin (interferómetro Fabry-Pérot (FP) de alta resolución) en comparación con la difusión Raman donde un espectrómetro con rejillas conviene perfectamente. Recientemente se han realizado grandes progresos en la espectroscopia Fabry-Pérot (9, 13).

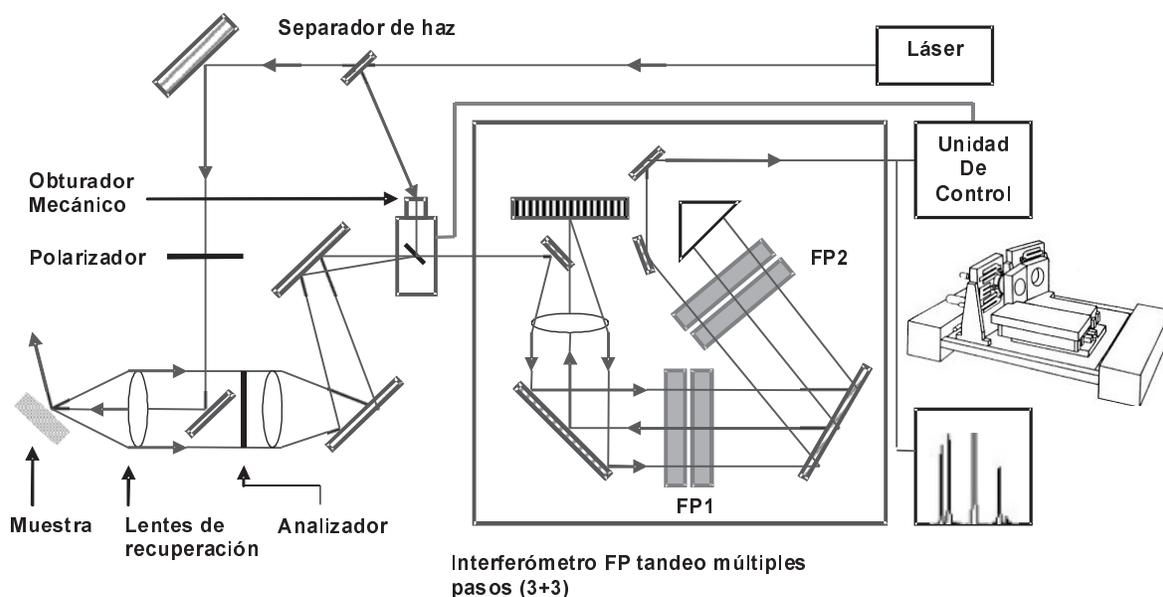


Figura 2. Esquema completo de la integración del interferómetro de Sandercock tandem de múltiples pasos para espectrometría Brillouin en configuración de retro-difusión para las medidas en presión.

Un sistema Fabry-Pérot consiste básicamente en dos espejos planos de transmisión parcial, separados por una distancia d . Un haz paralelo de luz incide a lo largo del eje de los espejos. Debido a interferencias entre los dos espejos paralelos, la luz es transmitida solamente cuando:

$$nd = m \frac{\lambda}{2} \quad [3]$$

donde n es el índice de refracción del medio entre los dos espejos, λ es la longitud de onda de la luz y m un entero. De esta manera, la longitud de onda de la luz transmitida es seleccionada tras una variación del camino óptico nd de la luz, ya sea cambiando la distancia entre los espejos o el índice de refracción del medio entre espejos. Dos parámetros describen la calidad de un sistema FP, el primero y el más importante es (C), definido como el cociente del máximo de intensidad de transmisión con el mínimo de intensidad de transmisión, el cual cuantifica la habilidad del dispositivo para medir seña-

les pequeñas en comparación con la difusión Rayleigh. El segundo es la fineza "finesse" (F), definida como el cociente entre la distancia entre dos picos de transmisión sucesivos y el ancho total a media-altura del pico de transmisión, este parámetro provee la capacidad de medir picos cercanos al pico Rayleigh. Para un sistema FP de buena calidad, se obtiene típicamente contrastes del orden de unas centenas, lo que no es suficiente para medir la difusión Brillouin en la mayor parte de los materiales. La solución para aumentar considerablemente el contraste es utilizar el sistema FP de múltiples pasos, lo cual fue introducido por Sandercock y alcanza contrastes de medidas cercanos a 10^{10} . Una medida no es suficiente para determinar el número de onda de un fonón, la cantidad es solamente determinada con la incertidumbre de un "rango libre espectral" ("free spectral range" (FSR)), correspondiendo a un número de onda igual a la distancia entre dos picos de transmisión consecutivos del FP. La solución fue dada otra vez por Sandercock con el interferómetro FP de

tandem, donde dos interferómetros con diferentes espacios son analizados sincrónicamente (9).

Difusión Brillouin

La difusión Brillouin provee información acerca de las ramas acústicas en un punto dado de las curvas de dispersión de la materia bajo estudio. El cambio de número de onda de la radiación medida es igual al del fonón estudiado (ecuación 1) y su vector de onda se deduce a partir de la ecuación 2, de modo que la velocidad del sonido pueda ser calculada como:

$$V = \frac{\Omega}{q} \tag{4}$$

esta relación podría también escribirse:

$$\Delta\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{2nV}{\lambda c} \sin \frac{\theta}{2} \tag{5}$$

donde $\Delta\sigma$ es el cambio de número de onda medido (en cm^{-1}), n es el valor del índice de refracción a la longitud de onda λ (la longitud de onda de la luz excitatriz), c es la velocidad de la luz en el vacío y Θ es el ángulo entre k_i y k_s . La velocidad del sonido está relacionada con las constantes por:

$$X = \rho V^2 \tag{6}$$

donde X es la combinación de constantes elásticas dependiendo de la dirección de propagación del fonón con respecto al eje cristalográfico y ρ es la densidad. Por ejem-

plo, en un cristal cúbico, un fonón longitudinal que se propaga siguiendo la dirección [110] el cual está relacionado con $X = (C_{11} + C_{12} + 2C_{44}) / 2$ y los dos fonones transversales no degenerados se relacionan con: $X = (C_{11} - C_{12}) / 2$ y $X = C_{44}$. Entonces, escogiendo correctamente la geometría del experimento, es posible determinar la gama completa de constantes elásticas.

La figura 3 muestra las geometrías de difusión usualmente utilizadas para determinar las constantes elásticas. En la figura 3(a), el modulo del vector de onda del fonón es igual a $nk\sqrt{2}$, donde $k \approx k_i \approx k_s$. En la figura 3(b), $|q| = 2nk$, esta es la geometría que produce el cambio de número de onda más grande y la figura 3(c) presenta una geometría interesante para difusión Brillouin bajo presión (con la condición de que una celda *ad hoc* esté disponible), debido al hecho de que la medida del índice de refracción no se requiere. En el cristal el módulo del vector de onda de la luz es igual a nk debido al ángulo de incidencia, $|q| = 2nk\sin(r)$, donde r es el ángulo del fotón refractado dentro del cristal respectivamente con la normal a la superficie. Utilizando la ley de refracción de Descartes, se obtiene $|q| = 2k\sin(i)$, donde i es el ángulo de incidencia conocido.

El conocer la orientación relativa de k_i y k_s con respecto a los ejes cristalográficos permite la determinación de q , y las reglas de selección nos permiten deducir la combinación relacionada de constantes elásticas (9-13).

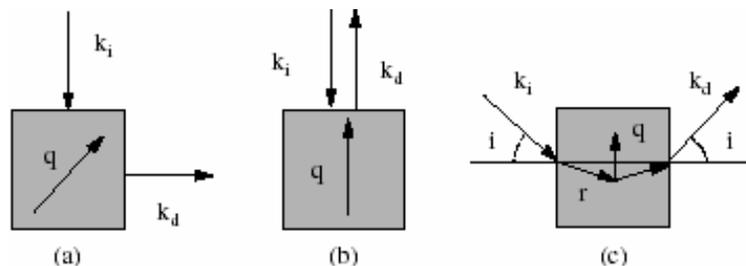


Figura 3. Geometrías más comúnmente usadas en difusión Brillouin (a) difusión 90°, $|q| = 2^{1/2}nk$; (b) geometría de retro-difusión, $|q| = 2nk$; (c) geometría de plaqueta, $|q| = 2nk\sin i = 2k\sin r$.

Difusión Brillouin en una celda de yunques de diamante

Con una celda "clásica" de yunques de diamante (Diamond Anvil Cell (DAC)), la cual posee únicamente un acceso óptico a lo largo del eje del diamante, solamente es posible utilizar la geometría de retro-difusión. Desafortunadamente en la geometría de retro-difusión, las reglas de selección favorecen el modo transversal de vibración, así que la mayor parte de los experimentos realizados en esta geometría solamente dan información sobre estos fonones transversales. Otro problema que ocurre es debido a los yunques de diamante, los cuales también tienen fonones acústicos, y la diferencia en volumen entre los yunques y la muestra hacen que la intensidad del Brillouin de los diamantes sea mucho más intensa que la de la muestra. El problema de los modos transversales del diamante se puede eliminar usando el dispositivo FP de tandem.

La velocidad del sonido puede ser calculada, a partir de la ecuación 5, pero se hace necesario conocer tanto el índice de refracción a la longitud de onda del láser y a la densidad de la muestra. Adicionalmente la medida de la dependencia con la presión del índice de refracción n , de la muestra no es sencilla. Varias técnicas fueron propuestas y aplicadas en varios casos para H_2 y D_2 , GaS, xenón, argón y helio. En caso de que n no sea medido en función de la presión, una buena aproximación está dada por la ecuación de Clausius-Mossotti, a condición de que la ecuación de estado sea conocida (9-13).

Una vez determinada la velocidad del sonido, la ecuación 6 nos permite calcular los módulos elásticos efectivos correspondientes a la dirección de propagación del fonón considerado. Para determinar la combinación lineal de las constantes elásticas involucradas, se tiene que saber las orientaciones cristalográficas del cristal dentro de la celda MDAC. Esto se puede hacer cuando la muestra es sólida bajo condiciones am-

bientales. Cuando la muestra es cargada como líquida en la celda (como es en nuestro caso), no existe control sobre las orientaciones del cristal, y la determinación de las constantes elásticas individuales no es directa utilizando los métodos clásicos. El primer intento fue hecho en geometría de retro-difusión, en esta geometría, solamente los modos longitudinales acústicos (LA) son detectados. La dependencia con la presión de la velocidad fue medida para direcciones desconocidas, sin identificar la orientación. La envolvente para todos los puntos experimentales corresponde a las velocidades de los fonones acústicos longitudinales (V_{LA}) máximas, $v^2 = [(C_{11} + C_{12} + 4C_{44})]/\rho$ siguiendo la dirección $\langle 111 \rangle$ y a velocidades mínimas siguiendo $\langle 100 \rangle$, $v^2 = C_{11}/\rho$. Para la determinación de todos los módulos elásticos, se utiliza el módulo de bulk isoterma $B = (C_{11} + 2C_{12})/3$. Dos problemas pueden surgir utilizando esta técnica. Primero, se supone que los valores máximos y mínimos de velocidad son realmente alcanzados y segundo el cociente de los calores específicos, C_p/C_v , se supone constante e igual a 1.

Resultados y discusión

En la figura 4, mostramos una serie de espectros de Brillouin del lubricante para diferentes presiones, tal como son registrados en el interferómetro Fabry Perot tandem de múltiples pasos de Sandercock en geometría de retro-difusión. Como ya hemos visto la celda de presión de yunques de diamante solamente permite medidas a lo largo del eje óptico de los diamantes, por tal motivo únicamente se pueden hacer medidas de Brillouin en retro-difusión, lo que implica (de acuerdo a los diagramas explicados anteriormente) que solamente tenemos acceso a la velocidad del sonido transversal (V_T) (9, 13).

En la figura 5 mostramos la variación del corrimiento Brillouin ($\Delta\sigma$ en cm^{-1}) en función de la presión hasta 16GPa (1GPa = 10Kbar). Podemos observar tres zonas bien definidas al aumentar la presión (densidad),

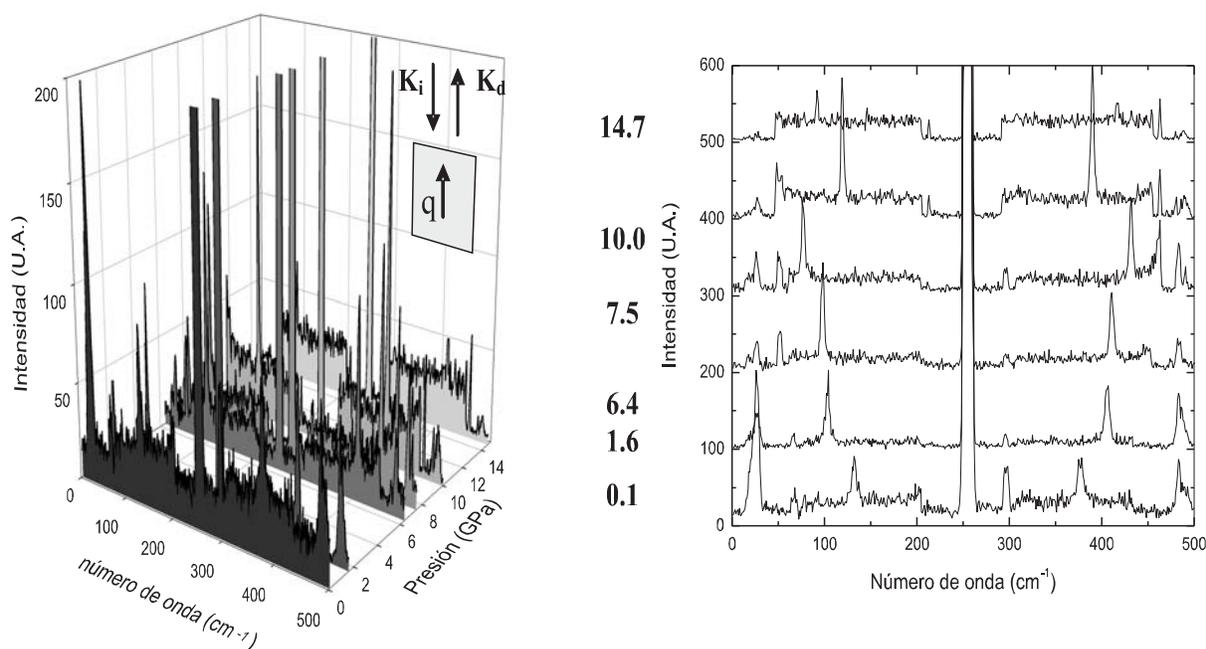


Figura 4. Espectro Brillouin en geometría de retro-difusión, $|q| = 2nk$ del aceite multigrado para motor SUPRA SJ SAE 15W 40 a diferentes presiones, 0,1GPa, 1,6GPa, 6,4GPa, 7,5GPa, 10,0GPa, 14,7GPa.

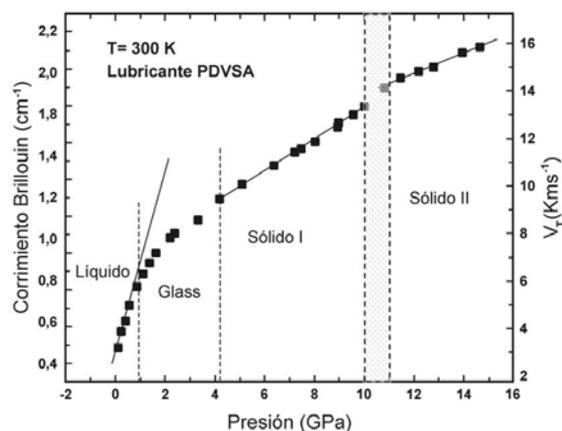


Figura 5. Variación del corrimiento Brillouin (cm^{-1}) y velocidad transversal del sonido en función de la presión para el lubricante de PDVSA, SUPRA SJ SAE 15W 40, ejes izquierda y derecha respectivamente.

correspondientes a las diferentes transiciones de fase y sus dominios de estabilidad. Hasta aproximadamente 1GPa observamos, la primera de estas transiciones la cual se atribuye al paso del estado líquido al Glass, evidenciándose en la marcada tendencia al desorden molecular, aunque la no discontinuidad observada en el corrimiento Brillouin en este rango de presiones, nos indica que la transición de fase líquido-glass es una transición de fase de segundo orden. Sabemos que la fase líquida posee una mayor pendiente dentro de un rango de presión relativamente pequeño (figura 5) en comparación a las demás fases, lo que indica un rápido aumento del desorden conformacional molecular y de igual forma un rápido aumento de la viscosidad por el acercamiento intermolecular, para luego entrar en una fase (Glass) aun regida por el desorden pero con mayor dificultad para el cambio de posición de las moléculas y lógicamente para la cristalización, lo que se ma-

nifiesta en la menor pendiente en el comportamiento bajo presión de la fase Glass. Esto también fue observado en los resultados obtenidos por medio de la espectroscopia Raman (14). Para presiones superiores a 4GPa observamos la formación de la primera de las dos fases sólidas observadas, la cual permanece estable hasta aproximadamente los 10GPa, a partir de allí y hasta los 11GPa, observamos una discontinuidad en el comportamiento bajo presión, característica de una transición de fase de primer orden. Se estima que el lubricante a estas presiones se encuentre formando sólidos amorfos, reflejado por las altas frecuencias alcanzadas, las cuales implican altas densidades en el material. Posteriormente por medio de la ecuación 5, podemos calcular ya que conocemos $\Delta\sigma$ (medido por Brillouin) y el valor del índice de refracción a la longitud de onda (λ), la velocidad del sonido transversal (V_T) y su dependencia con la presión.

En la figura 5 (eje derecho) mostramos la variación de la velocidad del sonido transversal en función de la presión. Es importante señalar la enorme variación de V_T en el dominio de presiones de estabilidad de la fase líquida y de la fase glass, es decir entre 0 y 2GPa (20 Kbar) la velocidad del sonido aumenta más del doble de su valor al ambiente, esto es debido a la enorme variación de la viscosidad a medida que nos acercamos a la fase sólida.

Conclusiones

En este trabajo se ha estudiado la evolución de los espectros Brillouin del lubricante SUPRA SJ SAE 15W 40, en función de la presión hidrostática a temperatura ambiente $T=300K$. Los resultados muestran tres transiciones de fases, atribuyéndose la primera de éstas a una transición de fase del tipo "glass" de segundo orden, y las dos siguientes a transiciones de fase de primer orden hacia fases que probablemente sean sólidas amorfas. Las propiedades estructurales de dicho lubricante se modifican en función de la presión. Adicionalmente determi-

namos la evolución con la presión de la velocidad del sonido transversal. El método para el estudio desarrollado en esta investigación constituye una herramienta sensitiva, poderosa y útil para la determinación de las perturbaciones de un medio líquido lubricante dictadas por los cambios de las interacciones moleculares bajo condiciones de presión.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el FONACIT (MCT) proyectos S1-2000000808 y F-2005000214.

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*. Chapman 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. 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. LEE S. A., PINNICK D. A., LINDSAY S. M., HANSON R. *Phys Rev B* 34: 2799-2806. 1986.
8. BASSETT W. A., WILBURN D. R., HRUBEC J. A., BRODY E. M. *High Pressure Science and Technology*, edited by KD Timmerhaus and MS Barber, Plenum Press, New York, 2, 75-84. 1979.
9. POLIAN A., *Frontiers of High Pressure Research*, edited by H. D. Hochheimer and R. D. Ethers Plenum Press, New York, 181-195. 1991.

-
10. MCKELVEY J.P. **Física del Estado Sólido y de Semiconductores**. Noriega. Limusa SA, DF. México. 200-539. 1976.
 11. FIELD J.E. **The Properties of Natural and Synthetic Diamond**. Academic Press, San Diego, California, (USA). 1992.
 12. BUNDY F.P. **J Geophys Res** 85 (B12). 6930-6932. 1980.
 13. NAKAMURA Y., FUJISHIRO I., NISHIBE K. **J Tribol.** 117. 519-523. 1995.
 14. GONZÁLEZ J. Comunicación personal.