

Estudio tribológico de recubrimientos DLC en contactos lubricados

Íñigo Herrero de Zavala¹, Javier Echávarri Otero¹, Enrique Chacón Tanarro¹, Guillermo Sanz Pascual¹,
Armando Salmerón Cano², Tomás Pérez Gutiérrez², Luis Fernández Ruiz-Morón²,
Beatriz Domínguez Jimeno², Ismael Vela Morejón²

¹ Departamento de Ingeniería Mecánica, Universidad Politécnica de Madrid, i.herrerod@alumnos.upm.es

² Centro de Tecnología Repsol, asalmeronc@repsol.com

En el presente trabajo se analiza la influencia de diferentes recubrimientos DLC no dopados, lubricados con una base sintética de baja viscosidad y dos aceites comerciales completamente formulados. Para completar el estudio se han valorado distintas condiciones de contacto, principalmente presión y temperatura, así como las huellas resultantes para evaluar el desgaste producido tras someter el contacto a ciclos repetidos. Los resultados hallados demuestran una notable reducción del coeficiente de fricción al aplicar los recubrimientos DLC, frente al caso de contacto metálico directo. Este hecho es especialmente visible en condiciones de lubricación límite cuando la velocidad de deslizamiento es extremadamente baja, donde la presencia de estos recubrimientos tiene un efecto claro. La evidencia de las severas condiciones de lubricación que poseen estos contactos cuando existe una presión superior a 1 GPa se muestra en los resultados. Asimismo, para los lubricantes estudiados se estudiará la idoneidad de aplicar el recubrimiento a ambas superficies o a una sola de ellas.

1. Introducción

Los recubrimientos *Diamond-like carbon* (DLC) reúnen las propiedades más extremas del diamante (alta densidad atómica, alta dureza y alto módulo de elasticidad longitudinal) combinadas con un bajo coeficiente de fricción y compatibilidad química [1]. Este hecho está avalando su aplicación en contactos lubricados cada vez más en la actualidad [2,3] como recubrimientos de protección en elementos de máquinas que trabajan ante severas condiciones de fricción, propiciadas por la ausencia de régimen de lubricación elastohidrodinámico.

Los estudios llevados a cabo en el área tratan de determinar las características de este régimen de lubricación ante lubricantes que fueron diseñados inicialmente para superficies metálicas no recubiertas [4]. Al añadir un recubrimiento DLC sobre una capa metálica, la química de la superficie puede cambiar viéndose reducido el coeficiente de fricción hasta valores inferiores a 0.1 [5-9]. No obstante, estudios experimentales demuestran que bajo ciertas condiciones no siempre se alcanzan los mecanismos necesarios para mejorar el régimen de lubricación [10]. Un caso es el de los DLC, que pueden anular la acción de determinados aditivos, como los modificadores de fricción [11]. En otros casos el resultado es satisfactorio, sobre todo ante el recubrimiento de una sola de las superficies tras unos mil ciclos de funcionamiento necesarios para la acomodación de la huella de contacto y las rugosidades y alcanzar un valor estacionario de fricción [12]. Este valor estable frente al número de ciclos puede verse afectado por una deficiente adhesión del recubrimiento al sustrato [13]: según la técnica empleada para efectuar la deposición del DLC y las capas intermedias de afinidad y acomodación empleadas, se logrará una mayor resistencia del recubrimiento a desprenderse en pequeñas “escamas”.

Por lo tanto, el problema radica en estudiar la adecuada combinación de la pareja de materiales y el lubricante empleado, así como las condiciones del contacto teniendo en cuenta las propiedades de la atmósfera ambiente, que juegan un importante papel en la formación de las llamadas capas de transferencia o tribofilmes [14]. En lubricación límite, con bajo espesor de película y por tanto gran contacto directo entre las superficies, es conocido que la activación de los tribofilmes responde a la interacción entre los aditivos del lubricante y la superficie metálica del contacto. La eficiencia del tribofilm viene determinada por su estructura química y

capacidad de formación de compuestos de fósforo y azufre [15,16] que confieren las propiedades antidesgaste y de baja fricción, respectivamente.

En este artículo se analizará la influencia de diferentes recubrimientos DLC no dopados sobre el coeficiente de fricción, en presencia de una base sintética de baja viscosidad y de lubricantes comerciales completamente formulados. Para completar el estudio se valorarán también distintas condiciones del contacto, principalmente velocidad, presión y temperatura, así como las huellas resultantes aportando micrografías. Los recubrimientos se han elaborado por la empresa Nano4Energy (<http://nano4energy.eu>), que desarrolla procedimientos punteros para las industrias de aplicación de películas mediante pulverización catódica o *sputtering*.

2. Datos experimentales

Se emplean dos tipos de recubrimientos DLC formados por carbono amorfo hidrogenado (a-C:H): uno con muy poco hidrógeno, que se denotará en adelante como CDLC (únicamente posee el hidrógeno presente en la atmósfera ambiente, en torno a un 4%) y otro cuyo porcentaje es 30%, que se denotará como HDLC. Las rugosidades superficiales son de 21 nm y 12 nm, respectivamente, y se detallan junto a otras propiedades en la Tabla 1. Los recubrimientos se aplican mediante la técnica de *sputtering*, cuyo resultante tiene 1 μm de espesor total.

Tabla 1. Propiedades mecánicas de los DLC empleados

	Hidrógeno (%)	Espesor (μm)	Dureza (GPa)	Young (GPa)	Rugosidad Ra(μm)	Poisson (-)
CDLC	4	~1	35	285	0.021	0.28
HDLC	30	~1	19	167	0.012	0.28

El tribómetro empleado es el *High Frequency Reciprocating Rig* (HFRR), fabricado por PCS Instruments. Trabaja en condiciones de deslizamiento puro y su configuración del contacto es *ball-on-disc*. Las distintas condiciones de contacto a las que se someterán las probetas se obtienen configurando la frecuencia f del movimiento, la carrera S , la presión de Hertz p_0 y la temperatura del baño de lubricante T .

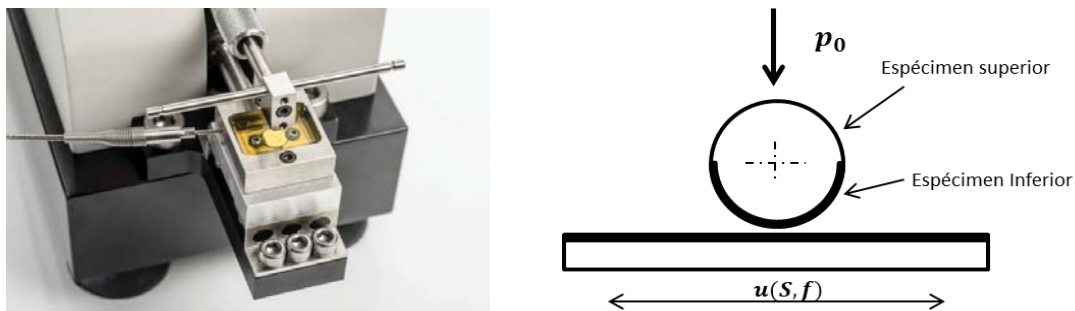


Figura 1. Tribómetro HFRR y esquema del contacto puntual

En adelante, las configuraciones estudiadas se denotarán como espécimen inferior-espécimen superior; de este modo, un contacto formado por un recubrimiento DLC sobre el disco contra la bola de acero será XDLC-Acero donde X es el tipo de DLC (C para el no hidrogenado y H para el hidrogenado). El estudio englobará tanto la configuración DLC-Acero como la configuración DLC-DLC para ambos tipos de recubrimiento. La bola o espécimen superior es originalmente una bola de acero E-52100 de 6 mm de diámetro, y el inferior es un disco del mismo tipo de acero, de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor (véanse Figura 1 y Figura 2).



Figura 2. Probetas del tribómetro HFRR: sin recubrir (izqu.) y recubiertas de CDLC (der.)

Los lubricantes que se analizan son en total tres: una base sintética pura PAO 6 y dos aceites comerciales de aplicación en amortiguadores. Ambos poseen una viscosidad cinemática a 100 $^{\circ}\text{C}$ en torno a 4 cSt, pero una formulación diferente y se denotarán como Aceite formulado N $^{\circ}$ 1 y Aceite formulado N $^{\circ}$ 2. Ambos lubricantes se

emplearán para compararlos con la PAO 6, de forma que se estudie el efecto de los aditivos sobre diferentes superficies. Algunas propiedades de los lubricantes empleados se detallan en la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de los lubricantes empleados

Lubricante	Viscosidad a 40 °C ν_{40} (cSt)	Viscosidad a 100 °C ν_{100} (cSt)	Punto de inflamación (°C)
PAO 6	31.0	5.8	246
Aceite formulado N°1	11.4	3.2	160
Aceite formulado N°2	12.2	4.3	132

Entre los diferentes ensayos realizados se ha seguido el siguiente procedimiento de limpieza, tanto de las probetas como de la cubeta que aloja el espécimen inferior y el baño de lubricante: baño en heptano, aplicación de ultrasonidos, un segundo baño de heptano y limpieza con acetona.

3. Resultados y discusión

En los apartados 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 se presentarán diversos resultados experimentales del coeficiente de fricción frente a la velocidad de deslizamiento. Posteriormente, en el apartado 3.5 se mostrarán los resultados del coeficiente de fricción frente al número de ciclos en los ensayos de duración estándar, donde se analiza el efecto de desgaste en las probetas.

3.1 El efecto de los aditivos

En primer lugar se estudia el efecto que tienen los aditivos al ser aplicados en una base. El efecto de los aditivos es observable a baja velocidad (ver Figura 3): tienden a invertir la pendiente inicial de la curva de fricción, resultando creciente al aumentar la velocidad de deslizamiento hasta llegar a un máximo de valor 0.11 en torno a 0.02 m/s. Para velocidades mayores el comportamiento se asemeja mucho al de la base PAO 6, tendiendo ambos lubricantes hacia un valor de 0.05. Esta situación indica que el régimen es elastohidrodinámico ya que el coeficiente de fricción es independiente de las superficies.

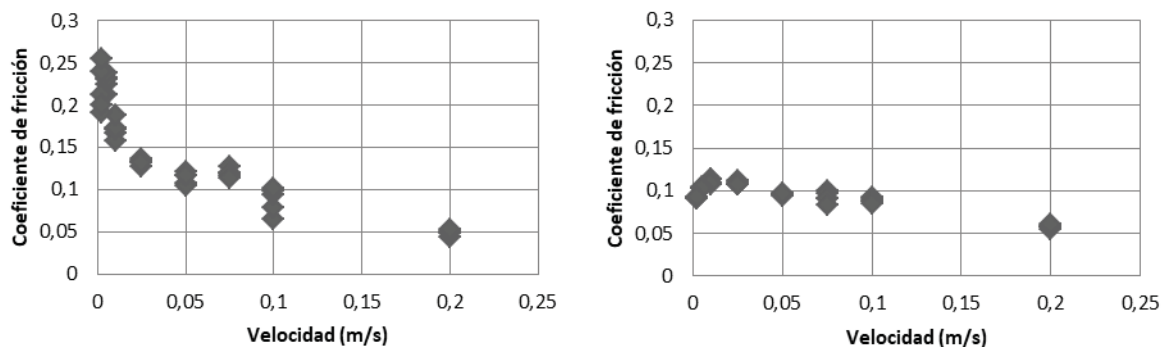


Figura 3. Contacto acero-acero con PAO 6 (izqu.) y con el Aceite formulado N°1 (der.). ($p_0=0.8$ GPa, $T=30$ °C, $f=50$ Hz)

Para cada una de las 8 velocidades de deslizamiento estudiadas (0.0025, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.2 m/s) se registra la fricción un total de 5 veces, una vez estabilizadas las condiciones del contacto. Se observa en la Figura 3 (der.) que la dispersión de los 5 puntos medidos es especialmente baja con el aceite formulado en el intervalo de velocidades por debajo de 0.01 m/s, cosa que no ocurre en los ensayos con la PAO 6.

3.2 El efecto de las condiciones de ensayo

A continuación, se evalúa cómo afectan las variables del contacto en el ensayo de la base PAO 6. Con el objeto de estudiar el efecto de estas variables por separado, primero se reduce la carga a la quinta parte (de 10 N a 2 N) manteniendo constante la temperatura del baño de aceite. Por último, se disminuye esta temperatura desde 50 °C hasta 30 °C.

La presión máxima del contacto conforme a la teoría de Hertz en el caso del contacto Acero-Acero es de 1.4 GPa para carga normal de 10 N y de 0.8 GPa para 2 N.

Los resultados, graficados en la Figura 4, muestran una disminución del coeficiente de fricción al aumentar la velocidad en la zona central de las curvas. Para las velocidades más bajas se tienen valores más altos de fricción en todas las condiciones estudiadas, como es esperable en una base sin aditivar. Al disminuir la carga, el coeficiente de fricción disminuye debido al mayor espesor de película presente. Este mismo efecto es visible de

manera más suave cuando se disminuye la temperatura del baño de lubricante, debido a que el consiguiente incremento de viscosidad favorece el aumento del espesor de la capa de lubricante.

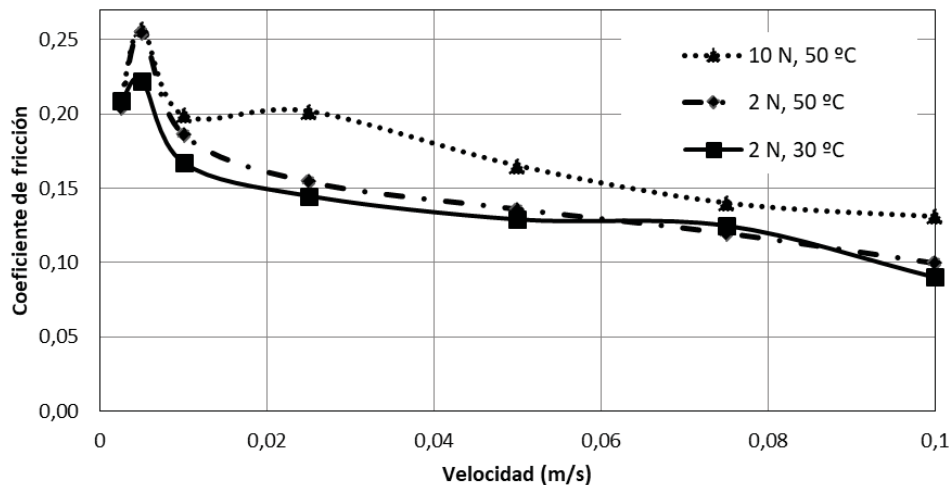


Figura 4. Contacto acero-acero con PAO 6.

3.3 El efecto de los recubrimientos DLC en contactos lubricados

El recubrimiento de DLC influye en el coeficiente de fricción a baja velocidad. La Figura 5 presenta un ensayo en condiciones de 10 N de carga y 50 °C de temperatura, que da lugar a las presiones de Hertz mostradas en la Tabla 3. La Figura 6 muestra los resultados con condiciones menos severas (2 N y 30 °C).

Ambos tipos de recubrimientos DLC disminuyen la fricción de manera notable en condiciones de muy baja velocidad. En el caso de 2 N y 30 °C, para velocidades cercanas a 0.2 m/s el contacto alcanza régimen elastohidrodinámico, dando lugar a un valor de fricción independiente de las superficies. Este valor se sitúa en torno a 0.05 y viene marcado por la viscosidad del lubricante.

Tabla 3. Propiedades de las configuraciones estudiadas

Disco-Bola	Young combinado E' (GPa)	Presión de Hertz p_0 (GPa)
Acero-Acero	231	1.4
CDLC-Acero	264	1.6
HDLC-Acero	203	1.3

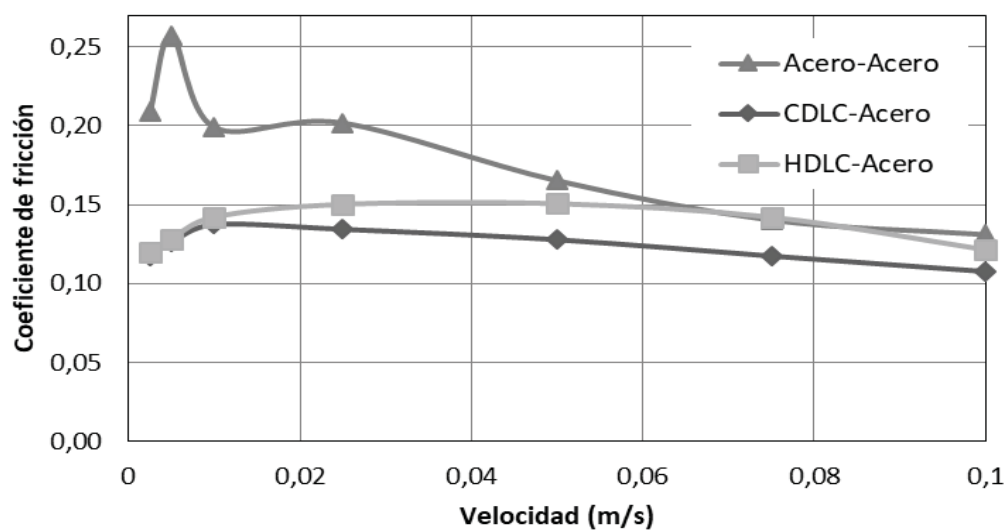


Figura 5. Influencia del recubrimiento DLC (PAO 6, $Q=10$ N, $T=50$ °C)

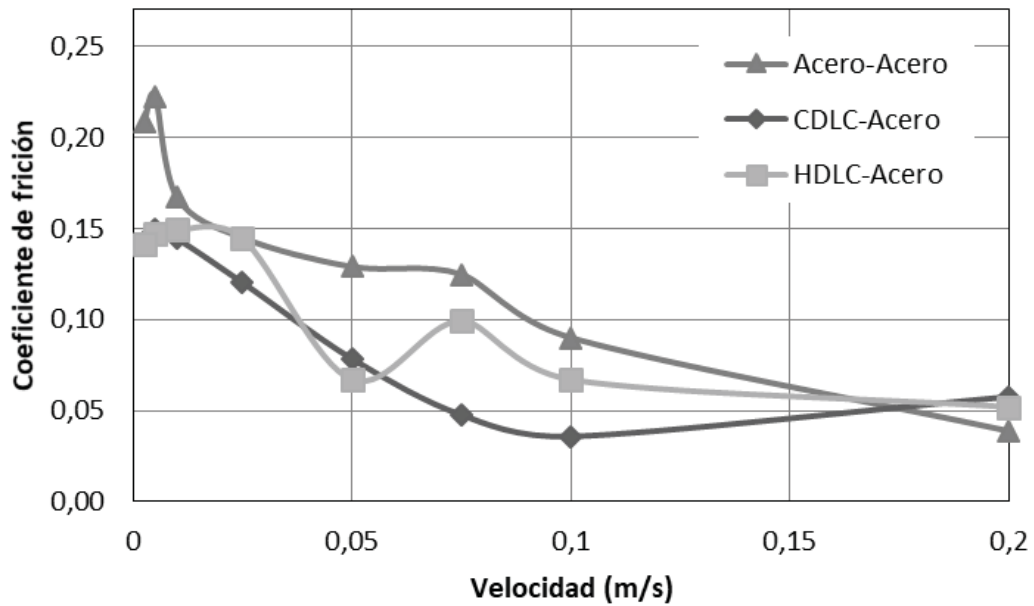


Figura 6. Influencia de recubrir una superficie (PAO 6. $Q=2$ N, $T=30$ °C)

Por otra parte, la Figura 7 muestra que el efecto de los recubrimientos puede ser mayor en aceites formulados, puesto que se consigue una mayor reducción porcentual del coeficiente de fricción en lubricación límite, cuando más severas son las condiciones de contacto. El efecto de los aditivos del aceite formulado es destacable a muy bajas velocidades. A partir de 0.05 m/s, la base PAO 6 ofrece un coeficiente de fricción próximo al observado para el aceite formulado.

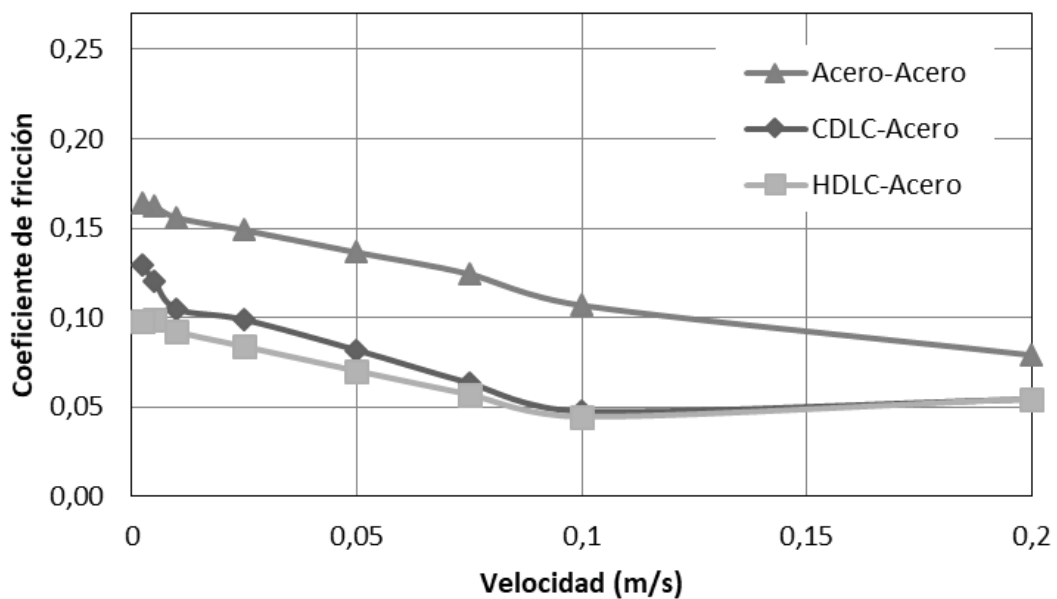


Figura 7. Influencia de recubrir una superficie (Aceite formulado N°2. $Q=2$ N, $T=30$ °C)

3.4 El efecto de los recubrimientos DLC en contactos en seco

En ausencia de lubricante, el hecho de recubrir una de las dos superficies (Figura 8) disminuye el coeficiente de fricción hasta en un 70%, pasando de un valor de 0.75 hasta 0.22. En el caso de contacto en seco, con los recubrimientos DLC se obtiene una mayor reducción de la fricción respecto al contacto Acero-Acero que en el caso de lubricar el contacto.

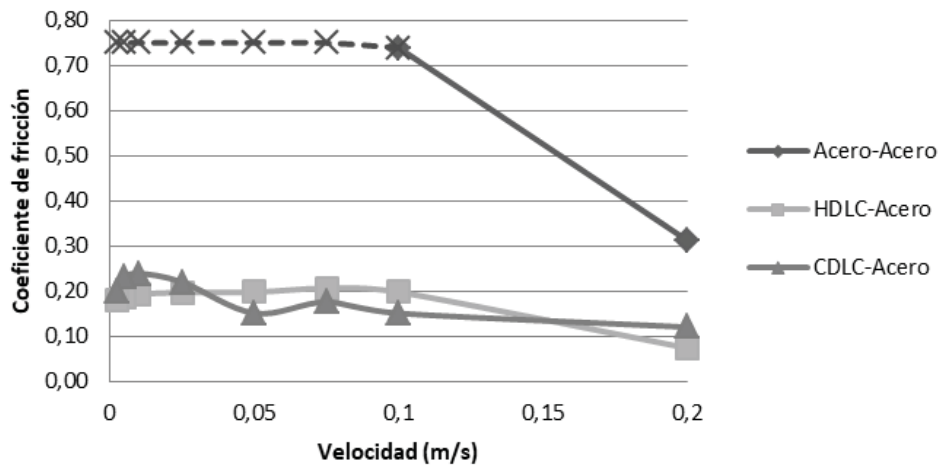


Figura 8. Influencia de los DLC en contacto seco ($Q=2$ N, $T=30$ °C). Para Acero-Acero el ensayo no se completó debido al deterioro de las probetas, se representa con línea discontinua la tendencia del coeficiente de fricción.

Observando el comportamiento de los dos tipos de DLC, se llega a la conclusión de que ambos presentan una fricción similar en seco.

El desgaste sobre el disco de acero (Figura 9 izqu.) es el mayor de todos y posee mayor ancho de huella. En las marcas visibles en el resto de las configuraciones no se aprecia pérdida de material, sino la propia deformación plástica del recubrimiento. Teniendo en cuenta que la escala de las tres micrografías de la Figura 9 es la misma, puede comprobarse que ambos tipos de recubrimientos DLC ofrecen una huella similar y en ambos casos mucho menor que la del contacto Acero-Acero, quedando constancia del claro efecto antidesgaste que aportan.

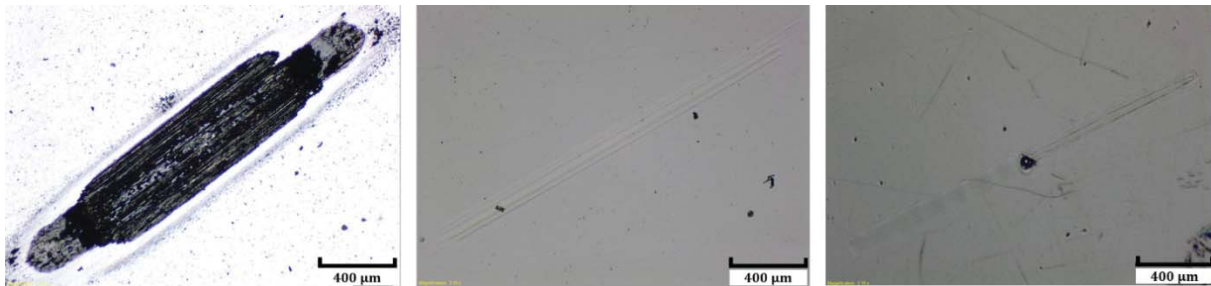


Figura 9. Huella de desgaste tras los ensayos en seco ($Q=2$ N, $T=30$ °C): Acero-Acero (izqu.), HDLC-Acero (centr.), CDLC-Acero (der.)

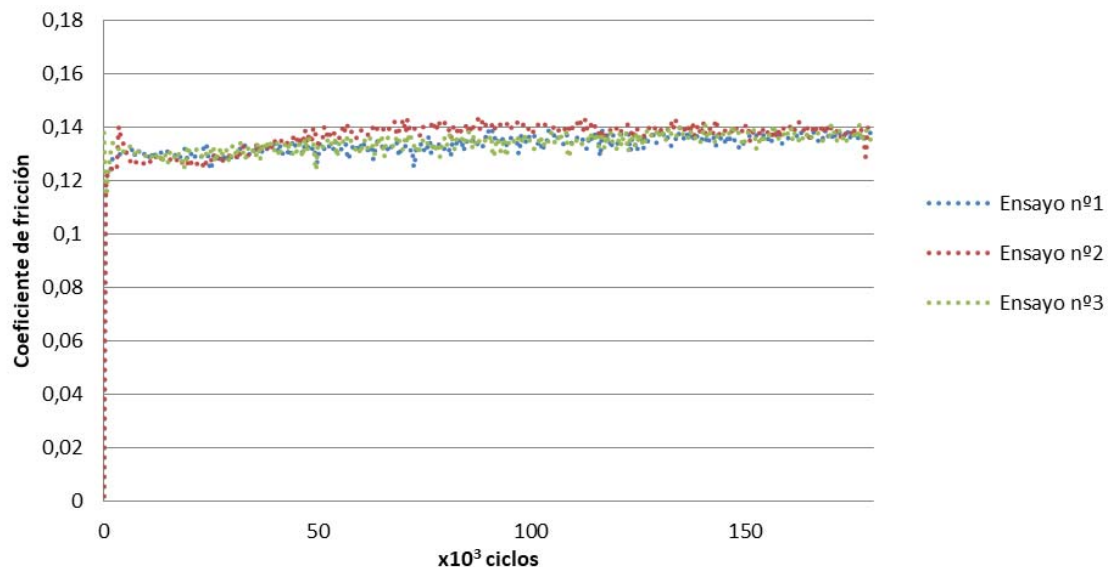


Figura 10. Repetibilidad del ensayo de mayor duración (PAO 6, contacto CDLC-Acero)

3.5 Ensayos de duración estándar

Los resultados que se presentan en este apartado corresponden a un ensayo con parámetros de frecuencia y amplitud constantes de 50 Hz y 1000 μm , respectivamente. El ensayo es más largo (1 hora de duración) y se mantiene la temperatura del baño de aceite a 100 °C. La distancia total recorrida es de 360 m, que corresponde a 180000 ciclos. Se repitió hasta en dos ocasiones el ensayo correspondiente a la configuración CDLC-Acero con la base PAO 6 para estudiar la repetibilidad del ensayo, siempre empleando las mismas condiciones y probetas nuevas, obteniéndose resultados satisfactorios como se puede observar en la Figura 10.

Comparando los resultados obtenidos para las distintas configuraciones del contacto, los resultados de la Figura 11 muestran que en el caso de los contactos recubiertos con DLC se obtiene un perfil de fricción más estable en el tiempo y menor coeficiente de fricción. Esta misma conclusión es aplicable a las dos configuraciones DLC-DLC. El ensayo es de idénticas condiciones para los cinco contactos.

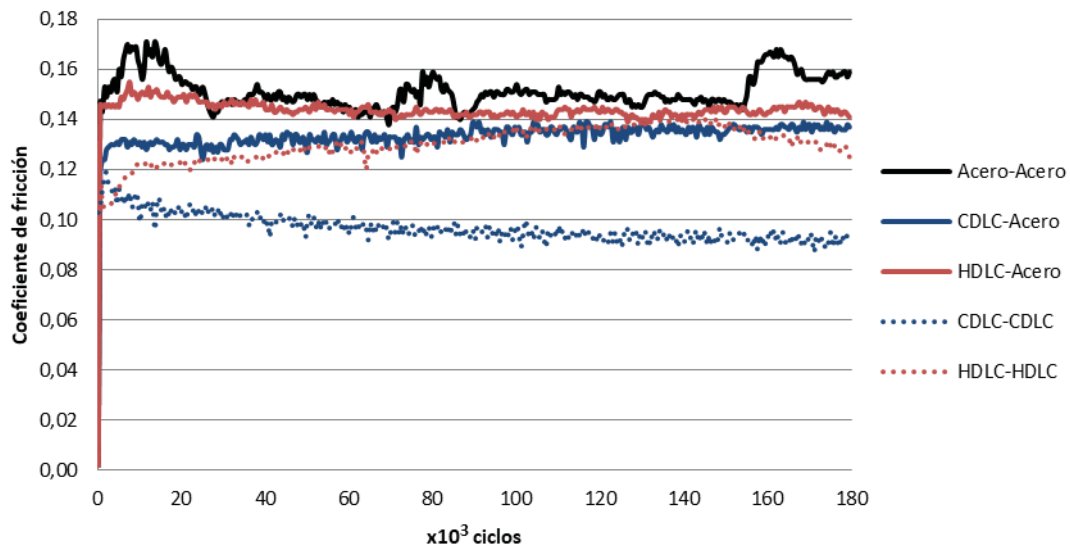


Figura 11. Ensayo de mayor duración con la PAO 6. (100 °C. $v=0.1$ m/s. Acero-acero: 1.4 GPa; CDLC-Acero: 1.6 GPa; HDCL-Acero: 1.3 GPa)

En la Figura 12 se presentan los mismos resultados pero para un aceite formulado. Se observan tendencias de comportamiento similares en el coeficiente de fricción alcanzado, siendo también el contacto CDLC-CDLC el que presenta valores de fricción más bajos, como también sucede para la PAO 6 en la Figura 11.

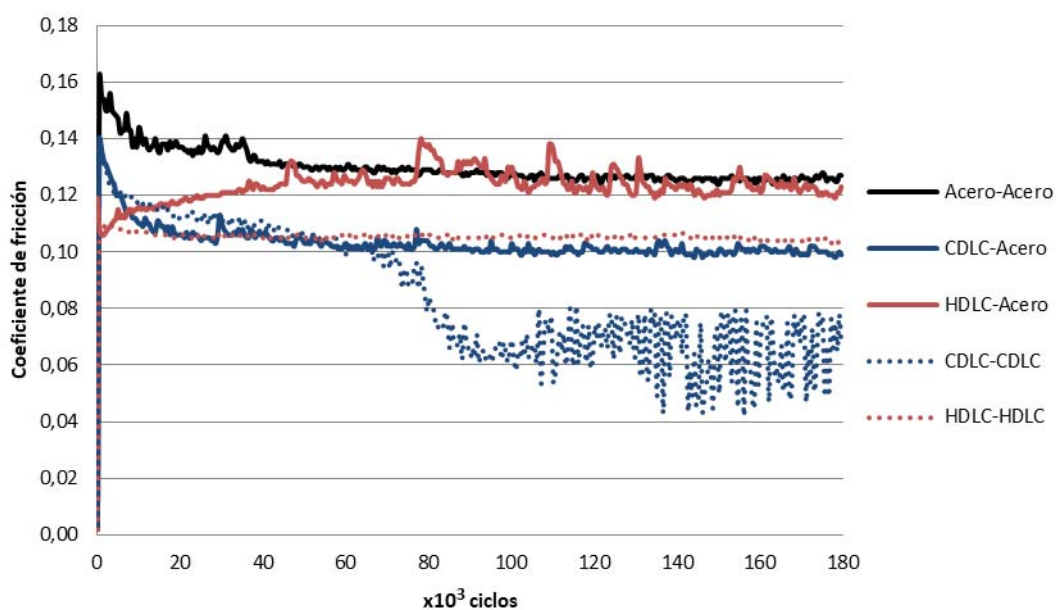


Figura 12. Ensayo de mayor duración con el Aceite formulado N°2. (100 °C. $v=0.1$ m/s. Acero-acero: 1.4 GPa; CDLC-Acero: 1.6 GPa; HDCL-Acero: 1.3 GPa)

Además, los aditivos presentes en el Aceite formulado N°2 han de tener efecto sobre los DLC pese a ser ambos DLCs relativamente inertes, ya que mejoran la fricción (Figura 12) respecto al contacto con PAO 6 de la Figura 11. La configuración DLC-DLC ofrece un menor coeficiente de fricción que la configuración DLC-Acero para la base PAO 6 y el Aceite formulado N°2. En cuanto a la comparación entre el HDLC y el CDLC, este último ofrece menor coeficiente de fricción en ambos aceites.

Ante la mayor oscilación de los valores de fricción obtenidos con el Aceite formulado (Figura 12) respecto a la base PAO 6, se examinaron más exhaustivamente los discos tras el ensayo. Las imágenes se muestran en la Figura 13. En todos los casos el recubrimiento ha cumplido perfectamente su función y no ha habido fallos de adhesión. No obstante, en el contacto CDLC-CDLC se observan ciertas irregularidades en la pista, que pueden ser la causa de la oscilación que se aprecia en el coeficiente de fricción para este contacto (Figura 12).

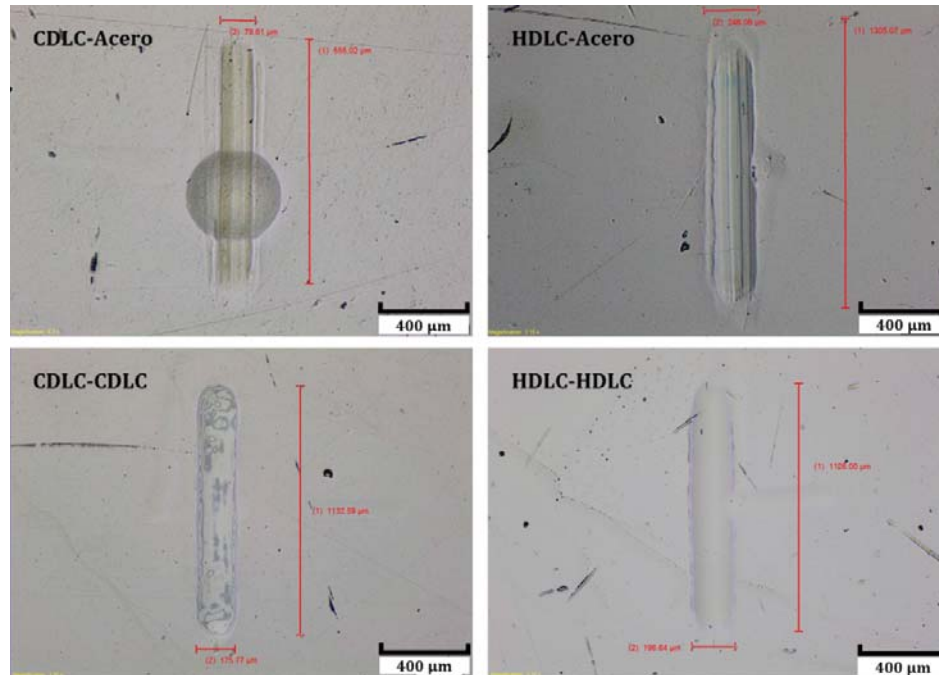


Figura 13. Huellas sobre el disco o espécimen inferior, con el Aceite formulado N°2: CDLC-Acero (sup. izqu.); HDLC-Acero (sup. der.); CDLC-CDLC (inf. izqu.); HDLC-HDLC (inf. der.)

En las dos imágenes superiores de la Figura 13 se observa la deformación plástica provocada por la bola de acero sobre el disco recubierto de HDLC y de CDLC. Este efecto no se observa al microscopio en el caso de ambas superficies recubiertas (imágenes inferiores). Pese a que, como se ha explicado, en términos de coeficiente de fricción existe una mejora de recubrir dos superficies frente a recubrir sólo una, en todos los casos la huella posee unas dimensiones muy parecidas de alrededor de 190 μm de ancho y 1100 μm de largo.

El ancho de la huella (Figura 14) en el caso del contacto Acero-Acero es de 500 μm , más del doble que las obtenidas con las configuraciones de DLC. La longitud de la misma ha aumentado en la medida en que la bola ha penetrado más en el disco.

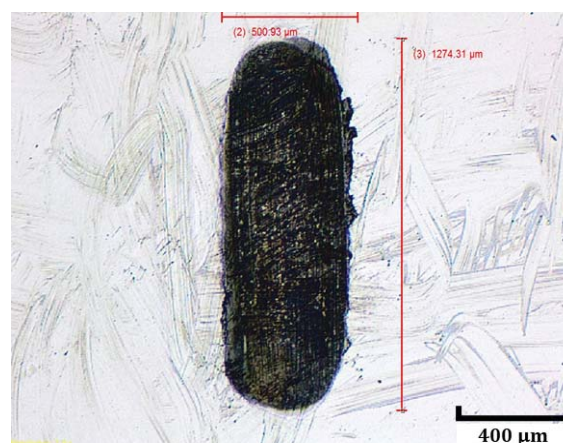


Figura 14. Huella sobre el disco en la configuración Acero-Acero, con el Aceite formulado N°2

4. Conclusiones

El equipo HFRR se ha mostrado apropiado para determinar las curvas de fricción y detectar la influencia de las condiciones de funcionamiento estudiadas. Tanto al disminuir la temperatura del baño de lubricante como la presión del contacto, el coeficiente de fricción se reduce para todo el rango de velocidades estudiado. Esto es indicativo de un régimen de lubricación mixto-límite, en el que al bajar la temperatura o la carga se incrementa el espesor de película con la consiguiente disminución de contacto directo entre las superficies.

También se ha observado que los recubrimientos DLC reducen el coeficiente de fricción de manera notable respecto al acero cuando la velocidad de deslizamiento es baja, tanto en el caso seco como lubricado. Para la base sintética PAO 6 al recubrir una superficie se ha conseguido disminuirlo un 25% en el intervalo comprendido de 0 a 0.02 m/s. Asimismo, al someter los contactos a un elevado número de ciclos de funcionamiento la tendencia general de los DLC es ofrecer un perfil más estable de fricción. El valor más bajo de coeficiente de fricción se obtiene recubriendo ambas superficies de contacto con el DLC menos hidrogenado, independientemente de si se lubrica con una PAO 6 o con un aceite formulado.

5. Referencias

- [1] Bewilogua K., Hofmann D. "History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide application". *Surface and Coatings Technology* **242**, 214-225 (2014)
- [2] Vetter J. "60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications". *Surface and Coatings Technology* **257**, 213-240 (2014)
- [3] Ajayi O.O., Kovalchenko A., Hersberger J.G., Erdemir A., Fenske G.R. "Surface damage and wear mechanisms of amorphous carbon coatings under boundary lubrication conditions". *Surf Eng* **19**, 447-53 (2003)
- [4] Podgornik B., Vizintin J. "Compatibility of DLC Coatings with Formulated Oils". In: *Book of abstracts: International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films - ICMCTF 2006*, AVS, San Diego, p 15 (2006)
- [5] Holmberg K., Matthews A. "*Coatings Tribology*". Elsevier, Amsterdam (1994)
- [6] Grill A. "Tribology of diamond-like carbon and related materials: an updated review". *Surface and Coatings Technology* **94-95**, 507-513 (1997)
- [7] Erdemir A. "The role of hydrogen in tribological properties of diamond-like carbon films". *Surface and Coatings Technology* **146-147**, 292-297 (2001)
- [8] Erdemir A. "Genesis of superlow friction and wear in diamond-like carbon films". *Tribology International* **37**, 1005-1012 (2004)
- [9] Ronkainen H., Varjus S., Koskinen J., Holmberg K. "Friction and wear performance of a-C:H films in a wide normal load and sliding velocity range". *Tribologia – Finish Journal of Tribology* **18**, 3-13 (1999)
- [10] Kalin M., Vizintin J. "The tribological performance of DLC-coated gears lubricated with biodegradable oil in various pinion/gear material combinations". *Wear* **259**, 1270-1280 (2005)
- [11] Topolovec-Miklozic K., Lockwood F., Spikes H., "Behaviour of boundary lubricating additives on DLC coatings" *Wear*, **265**, 1893-1901 (2008)
- [12] Erdemir A., Donnet C. "*Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects*". *Journal of Physics D: Applied Physics*. 39. R311. 10.1088/0022-3727/39/18/R01 (2006)
- [13] Chun-Chin C., Franklin C.N. "Interfacial studies for improving the adhesion of diamond-like carbon films on steel". *Applied Surface Science* **243**, 296-303 (2005)
- [14] Matthews A., Eskildsen, S.S.. "Engineering applications for diamond-like carbon, Diamond and Related Materials" **3**, 902-911 (1994)
- [15] Barros M. I., Bouchet J., Raoult I., Le Mogne T., Martin J.M., Kasrai M., Yamada Y. "Friction reduction by metal sulfides in boundary lubrication studied by XPS and XANES analyses". *Wear* **254**, 863-870 (2003)
- [16] Martin J.M., Grossiord C., Le Mogne T., Igarashi J. "Transfer films and friction under boundary lubrication". *Wear* **245**, 107-115 (2000)