

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial



**Determinación de los parámetros de
corrosión y desgaste del par
acero/aluminio en presencia de líquidos
iónicos**

Titulación: Ingeniería Industrial
Alumno/a: Ramón Jerez Mesa
Directores: M^a Dolores Bermúdez Olivares
Ginés Martínez Nicolás

Cartagena 6 de septiembre de 2007

Agradecimientos:

A la Dra. M^a Dolores Bermúdez Olivares por dirigir este proyecto y por su constante dedicación, entrega e inyección de motivación.

Al Dr. Ginés Martínez Nicolás por poner a mi disposición sus conocimientos para la consecución de este proyecto.

A Ana Eva Jiménez Ballesta por estar a mi lado en todo momento “a pie de ensayo” durante la realización de este proyecto.

Al Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena por poner a mi disposición los medios necesarios para la realización de este proyecto.

A mis padres y hermana, por su ayuda y por su comprensión en los momentos difíciles pasados durante mis estudios. Gracias por estar ahí.

Al profesor José Ramón Navarro Andreu por sus inestimables consejos y apoyo moral a lo largo de estos 5 años de carrera.

A la promoción de ingenieros industriales 2002-2007, en especial a Elena, por esos momentos vividos y por compartir conmigo la ilusión de conseguir ser ingeniero.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN

1. Conceptos previos	2
1.1. Tribología	2
1.2. Fricción	2
1.3. Desgaste	3
1.4. Lubricación	4
1.4.1. Principios de lubricación	5
1.5. Corrosión	7
1.5.1. Mecanismo básico de corrosión electroquímica	8
1.5.2. Clasificación de los procesos de corrosión	10
1.5.3. Potencial de corrosión del sistema	11
1.5.4. Series galvánicas	11
2. Aceites lubricantes	13
2.1. Aceites base	13
2.1.1. Aceites minerales.....	13
2.1.2. Aceites sintéticos.....	14
2.2. Aditivos	15
2.3. Lubricación en contactos aluminio/acero	16
2.4. Resistencia a la corrosión en las aleaciones de aluminio	18
3. Líquidos iónicos	19
3.1. Introducción	19
3.2. Propiedades fisico-químicas	19
3.3. Estructura y organización de los LI	21
3.3.1. Estructura de los LI puros	21
3.3.1.1. Organización estructural en estado sólido.....	21
3.3.1.2. Organización estructural en estado líquido	22
3.3.2. Estructura de los LI en disolución	23
3.3.2.1. Influencia de la presencia de agua.....	23
3.4. Aplicaciones de los LI como materiales “verdes” en ingeniería ..	24
3.5. Propiedades lubricantes de los LI	27
3.6. LI como lubricantes en contactos aluminio/acero	27
3.6.1. Comportamiento frente a fricción y desgaste	27
3.6.2. Comportamiento frente a corrosión.....	28
4. Objetivos	31

II. MATERIALES, MÁQUINAS Y PROCEDIMIENTOS

1. Materiales utilizados en la experimentación	33
1.1. Aleación de aluminio 2011 T3	33
1.2. Acero F-1310	35
1.3. Punzón de acero	36
1.4. Resina polimérica	37

1.5. Lubricantes base	37
1.5.1. Lubricante mineral.....	37
1.5.2. Lubricante sintético	39
1.6. Líquido iónico L102	40
1.7. Líquido iónico L6-P14	42
1.8. Líquido iónico L-Os102.....	44
2. Equipos utilizados durante la experimentación.....	47
2.1. Potenciostato	47
2.2. Tribómetro	48
2.3. Cortadora de precisión	49
2.4. Pulidora metalográfica	50
2.5. Rugosímetro	50
2.6. Perfilómetro	51
2.7. Microscopía óptica	51
2.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	52
2.9. Espectrofotómetro infrarrojo	54
2.10. Calorimetría diferencial de barrido.....	54
2.11. Espectrometría de emisión de chispa	55
2.12. Viscosímetro	56
3. Procedimiento experimental de los ensayos de fricción y desgaste	57
3.1. Preparación de las probetas	57
3.2. Medida de la viscosidad del lubricante	58
3.3. Presión de contacto.....	58
3.4. Medida de los coeficientes de fricción	59
3.5. Medida del volumen de desgaste	59
3.6. Ensayos de fricción y desgaste por LI como aditivos.....	59
4. Procedimiento experimental de los ensayos de corrosión.....	61
4.1. Preparación de las probetas	61
4.1.1. Probetas para ensayos OCP	61
4.1.2. Probetas para el ensayo de inmersión	62
4.2. Preparación del electrolito.....	62
4.3. Celda electrolítica	63
4.4. Ensayos de Potencial Libre (OCP)	63
4.4.1. Ensayos OCP del Aluminio 2011.....	63
4.4.2. Ensayos OCP del acero F-1310	64
4.4.3. Ensayos OCP del par Al 2011/ Acero F-1310.....	64
4.5. Ensayos de inmersión	64

III. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS TRIBOLÓGICOS

1. Estudios de fricción y desgaste en contactos aluminio/acero	67
1.1. Introducción.....	67
1.2. Estudios de fricción y desgaste con lubricación mediante líquidos iónicos disueltos al 1% en aceites base.....	68

1.2.1. Resultados de fricción	68
1.2.2. Resultados de desgaste	71
1.2.3. Análisis de las huellas de desgaste del aluminio	71
1.3. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante	
L-Os102 como lubricante puro.....	75

IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN

1. Estudios de corrosión por LI.....	78
1.1. Introducción.....	78
1.2. Ensayos OCP para el aluminio 2011	79
1.3. Ensayos OCP para el acero F-1310.....	80
1.4. Ensayos OCP para el par aluminio/acero.....	82
1.4.1. Análisis SEM del aluminio del par aluminio/acero	83
1.4.2. Análisis SEM del acero del par aluminio/acero	84
1.5. Ensayos de inmersión en electrolito reutilizado	85
1.5.1. Aluminio 2011	86
1.5.2. Acero F-1310.....	88
1.6. Ensayos de inmersión en electrolito nuevo.....	89
1.6.1. Aluminio 2011	91
1.6.2. Acero F-1310.....	94
1.6.3. Aluminio 2011 del par aluminio/acero	95
1.6.4. Acero F-1310 del par aluminio/acero	97

V. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS UTILIZADOS

AM.....	Aceite mineral
AS.....	Aceite sintético
BL.....	Lubricación límite
d.....	Anchura de la huella de desgaste
EHL.....	Lubricación elastohidrodinámica
F_f	Fuerza de fricción
F_n	Fuerza normal
HDL.....	Lubricación hidrodinámica
K.....	Tasa de desgaste
L102.....	Tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio
L6-P14.....	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio
L-Os102.....	Octilsulfato de 1-etil, 3-metilimidazolio
LI.....	Líquido iónico
OCP.....	Ensayo de potencial libre
PGDO.....	Propilenglicol dioleato
r.....	Radio esférico del punzón
R.....	Radio de giro de la huella de desgaste
TFL.....	Lubricación de película fina
v.....	Velocidad de deslizamiento
η	Viscosidad dinámica
μ	Coefficiente de fricción
ν	Viscosidad cinemática

I] INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1. CONCEPTOS PREVIOS

1.1. Tribología ^[1]

La palabra tribología proviene del griego “τριβος” (tribos), que significa “frotamiento”, pero fue en 1966 cuando se estableció el concepto actual de esta palabra. Este año se publicó el conocido como “informe Jost”. Este informe analizaba el impacto económico de la tribología, asegurando que si se aplicaran los conocimientos sobre tribología, el PIB de las naciones tendría notables beneficios.

Así pues, la tribología es la ciencia y tecnología de los fenómenos que tienen lugar en la interfase de contacto entre dos sistemas, teniendo por objeto el estudio de materias tales como la lubricación, la fricción y el desgaste de materiales.

La creciente competitividad en los mercados de producción mundiales hace que se demanden procesos de fabricación óptimos de los que resulten productos con precios competitivos.

1.2. Fricción ^[1]

La fricción se define como la resistencia al movimiento relativo entre dos materiales que están en contacto. Fue Coulomb en 1781 el que, tras varios ensayos, emitió la hipótesis de que la fricción entre dos materiales se debe a las rugosidades superficiales que éstos presentan. En efecto, si se observa la superficie de un material en el microscopio, se puede apreciar que la superficie no es perfectamente lisa, sino que es rugosa, formando crestas y valles.

El parámetro representativo de la fricción es el llamado coeficiente de fricción “ μ ”, que expresa la pérdida de energía cinética y que se debe básicamente a dos fenómenos. Por un lado, el de disipación de calor, y por otro, el de deformación de las superficies en contacto. Matemáticamente, el coeficiente de fricción μ es el cociente entre la fuerza de fricción y la fuerza normal:

$$\mu = \frac{F_f}{F_n} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

La fricción de un contacto está influida por gran cantidad de parámetros, incluyendo la geometría de las superficies en contacto, sus propiedades, las condiciones ambientales y el lubricante utilizado.

1.3. Desgaste^[1]

Podríamos definir, según la norma ASTM G40-05 [2], “desgaste” como el daño que se produce en una superficie sólida, generalmente con pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre la superficie y otra sustancia o sustancias en contacto con ella.

El desgaste tiene un tremendo efecto en la industria ya que la cantidad de equipos que funcionan gracias al movimiento relativo entre las piezas que lo componen es muy elevada, lo que genera inevitablemente este fenómeno. El coste de los problemas producidos por el desgaste en EE.UU. se estima que está entorno a los 8 millones de dólares anuales. Esto es debido a que el desgaste va removiendo material constructivo de ciertas piezas, y esto por tanto determina la vida útil de numerosos equipos como motores de automóvil, articulaciones artificiales y frenos de aeronaves.

Los mecanismos de desgaste se clasifican en dos categorías principales:

- *Desgaste mecánico.*

Se produce por procedimientos puramente mecánicos, sin la actuación de sustancias que provoquen efectos de naturaleza química. A su vez, dentro de este grupo encontramos diferentes procesos que producen desgaste:

- a. **Abrasión.** El desgaste se produce debido a la puesta en contacto de un material duro con otro más blando, en cuyo caso hablamos de “abrasión de dos cuerpos”. Sin embargo, existe otra forma de abrasión que se produce cuando el daño es producido por alguna partícula abrasiva ajena al contacto, a menudo contaminantes. En tal caso, hablamos de “abrasión de tres cuerpos”
- b. **Erosión.** Es producida por el ataque de un fluido portador de partículas abrasivas a una superficie determinada. Es imprescindible el movimiento relativo entre el fluido y la superficie.
- c. **Adhesión.** En este caso, la superficie más blanda sufre arranque de material por parte de la más dura debido a las interacciones entre las microrugosidades de cada una. Este material arrancado, que queda atrapado entre ambas superficies, va creciendo progresivamente absorbiendo nuevas partículas desgastadas, pudiendo llegar incluso al límite de producirse microsoldaduras. Si forzamos a estas

superficies a moverse tangencialmente, parte de las uniones se deformarán de manera que se producirán más arranques de fragmentos de la superficie más blanda.

- d. **Fatiga superficial.** Si las superficies en cuestión sufren algún tipo de carga cíclica, el material próximo a la superficie puede generar grietas que con los sucesivos ciclos de carga se irán propagando y ramificando. Este entramado de grietas dará lugar a partículas libres que se desprenderán fácilmente de la superficie.

▪ *Desgaste con un elemento químico activo adicional*

Este caso se produce si los efectos del desgaste mecánico se combinan con un desgaste cuyo origen es un agente químico externo. Cuando esto ocurre, los efectos son sinérgicos, o sea, se da lugar a una pérdida de material y degradación superficial mucho mayor que si simplemente sumamos los dos mecanismos observados independientemente. La corrosión o la oxidación son dos ejemplos del caso que hemos descrito.

Todos estos mecanismos de desgaste pueden actuar, y a menudo lo hacen, en presencia de un lubricante. Además, no son procesos excluyentes, sino que pueden aparecer de forma simultánea.

1.4. Lubricación ^[1]

Los lubricantes se han convertido en un elemento esencial de la vida actual. Los motores de nuestros coches y sus cajas de cambio trabajan silenciosamente gracias a los sofisticados aceites y grasas que utilizan, mientras que los discos duros de nuestros ordenadores confían en delgadas películas orgánicas para hacer que los cabezales de lectura-escritura se muevan con seguridad a elevadas velocidades.

La lubricación es un arte que se ha practicado durante miles de años, desde los primeros días de la civilización humana. Sin embargo, su estudio como ciencia comienza en el siglo XVII, con el desarrollo de los cojinetes y rodamientos. A principios del siglo XX, con la llegada de los automóviles y los motores de vapor, comenzó el desarrollo de los complejos lubricantes modernos consistentes en un aceite base y aditivos químicos.

Se inició entonces la búsqueda de aditivos que solucionaran, o ayudaran a solucionar, una serie de problemas como la corrosión, la no dispersión de partículas, la combustión ácida y el desgaste. Sin embargo, este desarrollo ha sido eminentemente empírico, no llegándose a entender detalladamente los mecanismos químicos existentes en la lubricación.

El rápido desarrollo de las técnicas analíticas en las últimas décadas ofrece una oportunidad sin precedentes para analizar la compleja química que rige el fenómeno de la lubricación.

Actualmente, una de las mayores fuerzas conductoras detrás del desarrollo de los lubricantes es el medio ambiente, es decir, la disminución del consumo de combustible. Un hecho que no es muy conocido es que el consumo de combustible puede reducirse significativamente cambiando únicamente el lubricante utilizado. Por ejemplo, es posible disminuir hasta en un 5% el combustible que consumen los automóviles actuales sustituyendo el típico aceite multigrado por uno de “fricción modificada” de menor viscosidad.

1.4.1. Principios de lubricación

Un sistema lubricante consiste en dos superficies en movimiento bajo una carga con una sustancia lubricante entre ellas. La lubricación se consigue gracias a las propiedades físicas y químicas de dicha sustancia. Las propiedades físicas determinan su habilidad para operar bajo condiciones de lubricación hidrodinámica, y las propiedades químicas son cruciales para un buen comportamiento bajo lubricación límite. Estos conceptos serán aclarados más adelante.

La lubricación actual se basa en dos principios:

- Evitar el contacto entre las superficies gracias a la presión hidrostática e hidrodinámica generada por el fluido lubricante, que permite soportar la carga aplicada (Lubricación hidrodinámica y elastohidrodinámica, HDL y EHL).
- Bajo cargas altas y/o velocidades bajas, se utilizan finas películas químicas generadas a partir de los aditivos para proteger a las superficies del inevitable contacto entre las asperezas. Estas películas químicas protegen del esfuerzo cortante provocado por la fricción y la abrasión del contacto (Lubricación límite o BL).

El régimen de lubricación existente entre dos superficies en contacto deslizante puede cambiar de uno a otro dependiendo de la carga, velocidad, viscosidad del lubricante, geometría del contacto y rugosidad superficial de ambas superficies.

El modelo más aceptado para los contactos deslizantes con lubricación es el formulado por Stribeck en 1902, quién describió la variación de la fricción con respecto al parámetro de Hersey ($\eta \cdot v / F_N$), donde “v” es la velocidad de deslizamiento, “ η ” la viscosidad dinámica y F_N la fuerza normal aplicada (figura 1.1) De este estudio se

desprende el hecho de que un aumento de espesor de la capa de lubricante no tiene por qué disminuir la fricción.

En los contactos deslizantes lubricados, la fricción disminuye al aumentar la velocidad de deslizamiento hasta una situación de película mixta o completa, después de la cual, la fricción del contacto puede mantenerse constante, aumentar o disminuir con la velocidad de deslizamiento, dependiendo de la viscosidad y de los efectos térmicos. Sin embargo, este modelo no es capaz de explicar el valor de fricción obtenido cuando éste depende de la fuerza aplicada y las superficies en contacto se adhieren una a otra.

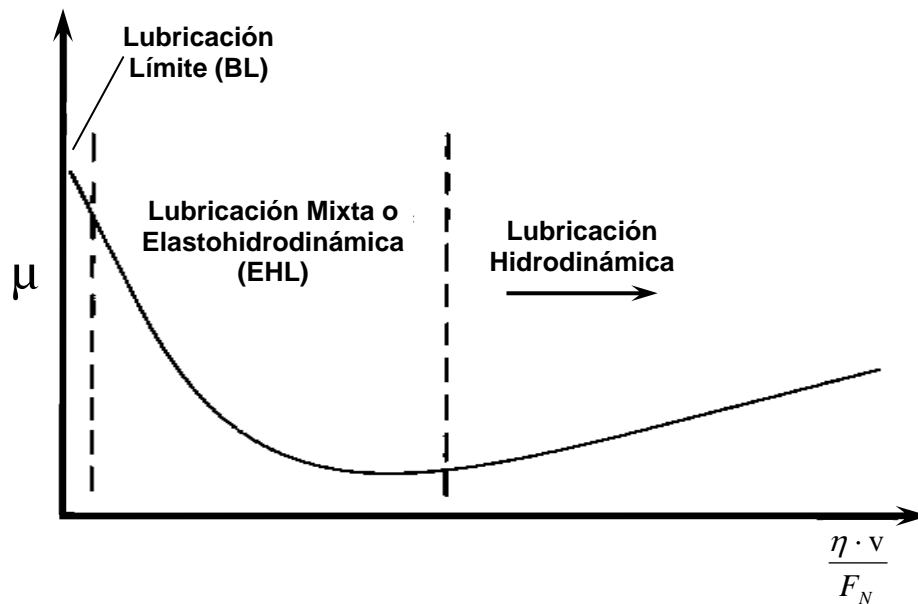


Figura 1.1 Curva de Stribeck.

Más recientemente, se ha propuesto un nuevo mapa de lubricación que se puede ver en la figura 1.4. En esta figura se define:

- h como el espesor de película.
- R_g como el radio efectivo de las moléculas del lubricante.
- R_c como la rugosidad combinada de las dos superficies.

Cuando las superficies entran en contacto, muchas asperezas sufren una deformación elástica, dando lugar a un régimen de EHL. Los parámetros críticos de este régimen son la viscosidad y los coeficientes de viscosidad–presión del lubricante. Si seguimos aumentando la presión de contacto más allá de la EHL se produce la deformación plástica de las asperezas y el espesor de película (h) decrece. Cuando h cae por debajo del rango de la rugosidad de las superficies, el contacto entre las asperezas se convierte en el mecanismo dominante para soportar la carga, encontrándonos dentro de la BL.

Existe una región de transición entre la EHL y la BL, tanto por el valor de “h” como por el comportamiento tribológico. Esta zona de transición se denomina régimen de lubricación de película fina o TFL, donde el valor de “h” puede llegar a ser del orden de nanómetros. A pesar de estos valores, para superficies muy pulidas, incluso con un espesor de película menor que la rugosidad combinada de las superficies en contacto, se puede llegar a obtener una buena lubricación.

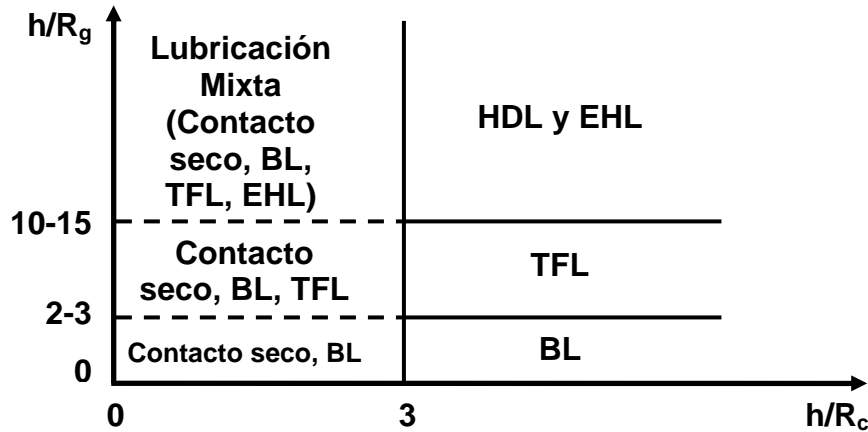


Figura 1.2 Mapa de los regímenes de lubricación.

El recientemente definido régimen TFL tiene mecanismos de trabajo claramente diferenciados del resto, ya que la adsorción superficial del lubricante da lugar a modificaciones en la alineación de las moléculas del líquido en varias de las capas cercanas a la superficie sólida, produciéndose una ordenación molecular en el lubricante hasta cierto grado.

A diferencia de la BL, en la TFL el lubricante es móvil debido a que la película es relativamente gruesa, y la viscosidad tiene una influencia importante.

Por otro lado, la BL está caracterizada por la formación de películas adsorbidas, tanto de forma física como química. Bajo las condiciones de este régimen, la temperatura alcanzada en el contacto de las asperezas puede ser suficiente como para causar la reacción química entre el lubricante y las superficies sólidas, generándose una capa adsorbida que protege las superficies. Sin embargo, la naturaleza exacta de estas capas y la cinética química del proceso no son totalmente conocidas.

1.5. Corrosión [2]

La importancia de la corrosión dentro de la Ingeniería de Materiales moderna surge a partir de la sustitución parcial de los materiales utilizados típicamente por el hombre en sus albores (oro, plata, cobre) a través de unos nuevos que son menos nobles.

Fueron varios los hechos que generaron especial interés en este fenómeno que, hasta entrado el S. XIX, se había observado pero no se había estudiado por no

presentar significativas limitaciones a la hora de construir o conformar piezas. En 1822 se fletó el primer barco construido íntegramente de acero. El contacto de este material con un medio especialmente agresivo como es el agua marina permitió comprender que la corrosión gradual del acero tenía mucha más importancia de lo previsto. En efecto, el hierro puede perderse en cantidades considerables a una velocidad alarmante en determinadas condiciones.

La corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica resultante de la reacción de un material con el medio que lo rodea, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. La Federación Europea de Corrosión distingue, en términos generales, entre corrosión con oxidación del metal y formación de cationes metálicos y la disolución de un metal en otros materiales o sales fundidas. Aunque no quepa dentro de esta definición, también es conocido que en ciertas formas de corrosión, al fenómeno electroquímico se superpone uno mecánico. Podríamos citar como ejemplos la corrosión por cavitación, por fatiga o por erosión.

La corrosión no solo es un problema técnico propiamente dicho, sino que además tiene otras consecuencias como pérdida de productividad, accidentes de personas por fallo en servicio de piezas, pérdidas por sobredimensionado o pérdidas por contaminación de productos. Podemos decir que entre el 3 y el 4% del PIB de un país se pierde como consecuencia de los procesos de corrosión y degradación de materiales.

1.5.1. Mecanismo básico de corrosión electroquímica

Como ya hemos dicho, la corrosión electroquímica se debe a las reacciones de transferencia de carga en la interfase de un metal y el ambiente electrolítico que lo rodea. Es fácil entenderlo si lo comparamos con el funcionamiento de una pila en cortocircuito.

Supongamos que construimos en el laboratorio la clásica Pila Daniell: dos barras de Zn y Cu respectivamente sumergidas en una disolución de SO_4^{2-} y unidos por un puente salino, tal y como se indica en la figura 1.3.

Es fundamental que este electrolito contenga iones Cu^{2+} y Zn^{2+} , cuyo soporte serán los aniones sulfato. La situación de ambos metales sumergidos en líquidos con gran carga iónica, hace que se produzcan reacciones de transferencia de electrones. En concreto se producirá aquella que esté más favorecida termodinámicamente. En este caso, el potencial de reducción del Zn es negativo respecto al del Cu, con lo que será la reacción de oxidación del Zn la que se producirá, y se dice que actúa como ánodo, disolviéndose en el electrolito. Por lo tanto, el Cu se reduce (actúa como cátodo) y se deposita en el electrodo. Esta es la explicación de que el Zn emita electrones para poder oxidarse y el Cu los absorba para reducirse. El puente salino cierra el circuito eléctrico que se forma.

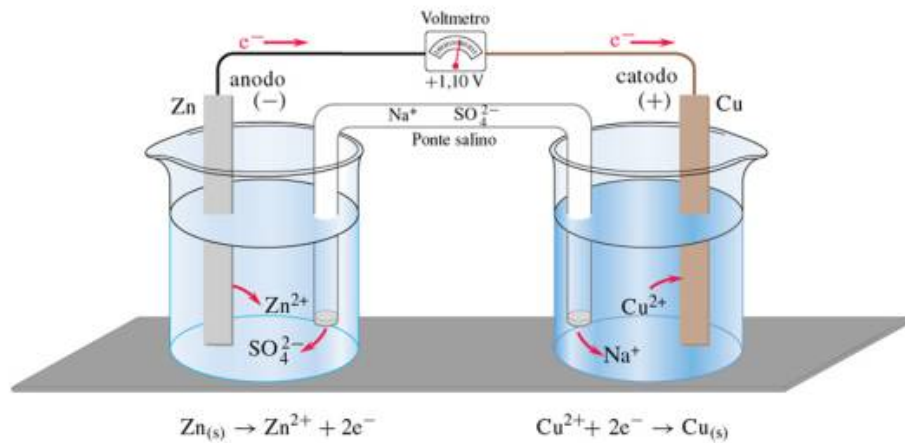


Figura 1.3.: Representación esquemática de la Pila Daniell.

El siguiente paso para acercarnos al fenómeno de corrosión es eliminar el puente salino y sumergir ambos electrodos en el mismo recipiente, separándolos por una membrana semipermeable que sólo deja pasar los electrones. En este caso, el experimento sigue dando buenos resultados.

Ahora supongamos que se sumerge en un electrolito una pieza que ha sido fabricada con tiras de Cu y Zn alternadamente. La consecuencia de esto es que se producen las reacciones que hasta ahora han ocurrido: en las tiras de cobre se depositará el Cu y en las tiras del Zn se producirá la deselectronización.

El caso de corrosión es bastante cercano a esta última situación. Si tenemos una barra de Zn con inclusiones de Cu, o una zona en la que se haya segregado parte del mismo, el mecanismo que se produce es el mismo. En otras palabras, el Zn se corroe por efecto de su contacto con otro material cuyo potencial de reducción es mayor. El fenómeno al que nos referimos es denominado pila local de corrosión, y se muestra esquematizado en la figura 1.4.

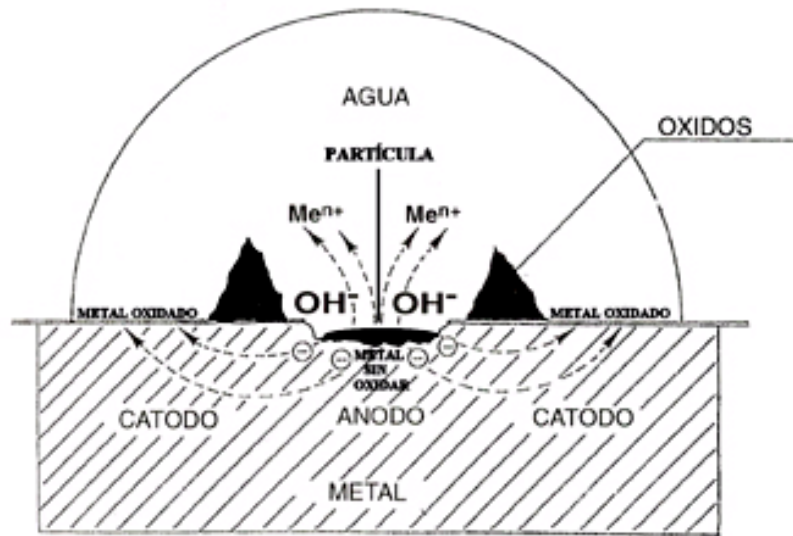


Figura 1.4. Representación esquemática de una pila local de corrosión en medio neutro.

En realidad para que se produzca la oxidación del metal, no es necesario estrictamente que el cátodo esté contenido en él en forma de impureza, sino que hay otra serie de reacciones que pueden actuar catódicamente, en general, las que presenten un potencial electroquímico de reducción más positivo que el correspondiente para la reacción de disolución del metal. En medios ácidos, esta reacción catódica puede ser la reducción de iones H_3O^+ en H_2O , y en medios neutros o alcalinos, la reducción del agua en iones hidróxido.

1.5.2. Clasificación de los procesos de corrosión

Existen diversos criterios para clasificar los procesos de corrosión, pero la que nos permite tener una visión más global, es la clasificación según la morfología del ataque, la cual se resume a continuación:

- *Corrosión uniforme, homogénea o generalizada.*
El ataque a la superficie se produce de forma homogénea, y por lo tanto la penetración del defecto en la pieza es aproximadamente constante en todos los puntos.
- *Corrosión en placas o selectiva.*
Se presenta en ciertas fases de un compuesto metálico, y viene justificada por el hecho de que cada material tiene un comportamiento frente a la corrosión diferente.

- *Corrosión por picaduras.*
El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar los 1 ó 2 mm² por picadura, y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan a gran velocidad.
- *Corrosión en resquicio.*
Se presenta en zonas que por su forma o naturaleza, están mal aireadas, como pueden ser solapes, uniones, intersticios, zonas roscadas y similares. Se debe a formación de pilas de aire diferencial.
- *Corrosión intergranular.*
Se trata de un fenómeno de corrosión que se produce en los bordes de grano de un metal, perdiéndose así coherencia entre los granos. Como consecuencia, se reducen las características mecánicas del material.
- *Corrosión bajo tensión.*
Se da sobretodo en aleaciones, cuando ésta se ve sometida a tensiones en un medio circundante muy agresivo. Esto deriva en la formación de grietas que bien pueden atravesar el grano (transgranular) o bien propagarse siguiendo las trayectorias de los bordes de grano (intergranular)

1.5.3. Potencial de corrosión del sistema

El potencial de un metal que se corroe libremente, sin imponer ningún tipo de señal externa, es lo que llamamos potencial de corrosión del sistema (E_{corr}) Este valor está relacionado con los procesos de formación y ruptura de películas pasivas de un metal. Una desviación del potencial libre hacia valores más positivos en el tiempo indica la formación de una capa pasiva protectora.

1.5.4. Series galvánicas

Para comprender el fenómeno de corrosión es de vital importancia conocer el potencial electroquímico para cada sistema, ya que al constituirse un par galvánico, el metal con potencial de reducción inferior actuará como ánodo de la pila, total o parcialmente, y sobre él se producirá el deterioro, mientras que el que presente potencial superior quedará total o parcialmente protegido.

Con el fin de conocer dichos valores, se establecen las llamadas series electroquímicas de potenciales normales, en las que se ordena los distintos sistemas de equilibrio metal/catión en función de su tendencia a la reducción u oxidación. Estos valores se dan referidos al sistema H^+/H_2 para 1 atm y 25°C.

Sin embargo, estos valores son poco utilizados en la práctica, por lo que es más habitual el manejo de las series galvánicas, que permiten conocer el comportamiento anódico o catódico de los materiales metálicos que forman un par galvánico, y se sitúan en contacto con algún medio agresivo concreto.

2. ACEITES LUBRICANTES

Las funciones que tienen los lubricantes van desde controlar la fricción y el desgaste, hasta eliminar el calor para reducir las tensiones térmicas de los elementos mecánicos, pasando por la protección de los elementos frente a la corrosión.

Los lubricantes del futuro tienen que ser más respetuosos con el medio ambiente, tener un mayor nivel de operación y un menor coste total de su ciclo de vida que los usados hoy día. Para la mayoría de las aplicaciones, la elección convencional es un lubricante basado en aceites minerales, cuyas propiedades son bien conocidas y queda caracterizado normalmente por la viscosidad y el índice de viscosidad (IV).

La viscosidad determinada de forma experimental suele darse como viscosidad absoluta o dinámica (η) o bien como viscosidad cinemática (ν). La viscosidad cinemática se obtiene normalizando la viscosidad absoluta con la densidad del fluido.

La unidad de la viscosidad absoluta es el Poise (P; $\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ o $\text{mPa}\cdot\text{s}$), mientras que la unidad de la viscosidad cinemática es el Stoke (St o $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). A causa de su elevado valor, la viscosidad absoluta se da usualmente en cP y la viscosidad cinemática en cSt. El índice de viscosidad (IV) de un lubricante, indica el cambio en el valor de viscosidad del aceite dentro de un rango de temperaturas dado.

Sin embargo, si se decide la elección de un lubricante sintético, como son los basados en ésteres sintéticos, para una determinada aplicación además de la viscosidad se tienen que evaluar otras propiedades adicionales, como la conductividad térmica y la polaridad.

2.1. Aceites base^[1]

El aceite lubricante es en realidad una mezcla de dos tipos de componentes. Por un lado, el aceite base, que en un lubricante típico se encuentra en una proporción del 75 al 95%, y por otro lado, los aditivos, que mejoran las propiedades químicas del aceite base. Las propiedades físicas del lubricante vendrán dadas por el tipo de aceite base que lo componga. A continuación se describen los dos tipos de aceite base que se han empleado.

2.1.1. Aceites minerales

Los aceites minerales se obtienen por destilación y posterior tratamiento del petróleo. Por consiguiente, están compuestos principalmente por hidrocarburos, pudiendo contener también compuestos de azufre y otras impurezas menores. Si los clasificamos por el tipo de enlace químico, los aceites minerales pueden ser parafínicos,

nafténicos o aromáticos (ver figura 1.5). Los parafínicos son los más comunes por sus buenas propiedades generales. Los nafténicos se usan cuando son necesarias buenas propiedades a baja temperatura.

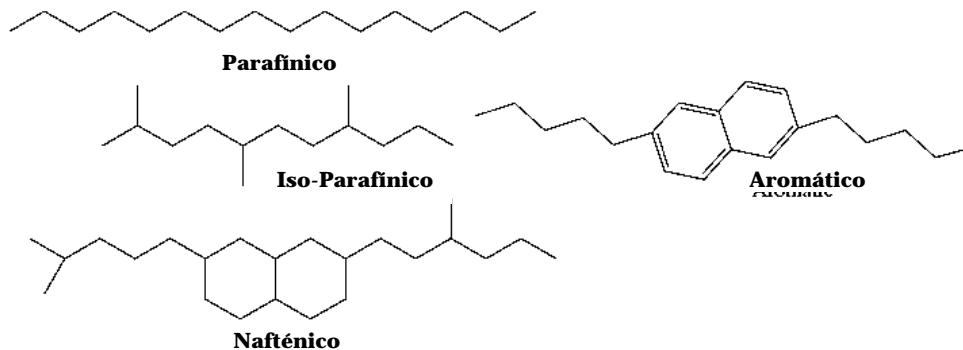


Figura 1.5. Representaciones esquemáticas de distintos aceites minerales.

Los tradicionales aceites lubricantes minerales cumplen su función adecuadamente, pero, como hemos comentado, las reglas están cambiando. La legislación acerca de la contaminación medioambiental es cada vez más exigente, con mayores restricciones en las emisiones a la atmósfera y unos mayores requerimientos en el ahorro del combustible. La legislación europea demanda productos con un alto grado de biodegradabilidad, reciclaje y no-toxicidad.

Sin embargo, todos los tipos de lubricantes minerales siguen conteniendo cierta cantidad de sulfuros y compuestos volátiles. Además, estos fluidos no se consideran renovables o biodegradables. Estas circunstancias convierten a los aceites sintéticos en futuros candidatos para ser lubricantes base.

2.1.2. Aceites sintéticos

La introducción a escala industrial en 1931 de los lubricantes sintéticos y sus aditivos, particularizados para miles de aplicaciones y ambientes, ha facilitado el problema de encontrar el lubricante adecuado a cada uso. Aproximadamente, el 10% de la producción global de aceites lubricantes son productos totalmente sintéticos.

En general, los lubricantes sintéticos tienen buenos índices de viscosidad, baja volatilidad, buena fluidez a baja temperatura, alta estabilidad térmica y baja toxicidad, además de no contener azufre, nitrógeno, fósforo o metales. Otra consideración es su miscibilidad con los hidrocarburos y su compatibilidad. Si, como hemos señalado más arriba, los lubricantes sintéticos tienen que sustituir a los minerales, deben ser capaces de poder usarse en los motores “antiguos”, que anteriormente contenían lubricantes basados en aceites minerales.

La clasificación de los principales aceites sintéticos se puede ver en la figura 2.2. Los más usados son las polialfaolefinas (PAO) y los distintos tipos de ésteres sintéticos. Sin embargo, el mayor inconveniente de este tipo de lubricantes es su coste, pudiendo ser de 3 a 500 veces mayor que el de un lubricante mineral.

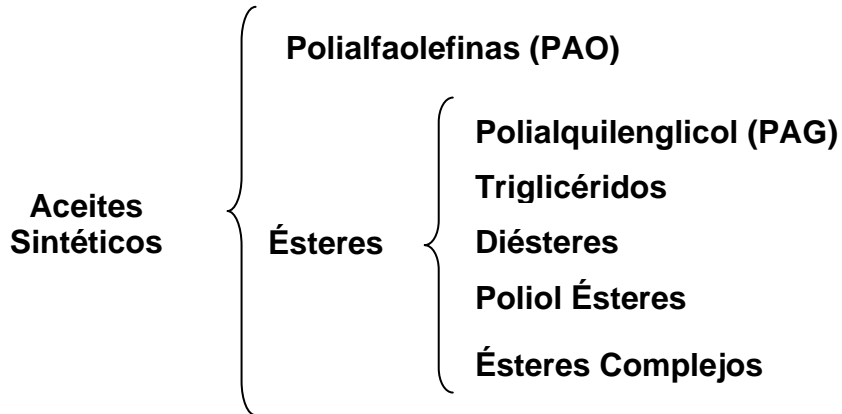


Figura 1.6. Esquema de los aceites sintéticos más usados en lubricación.

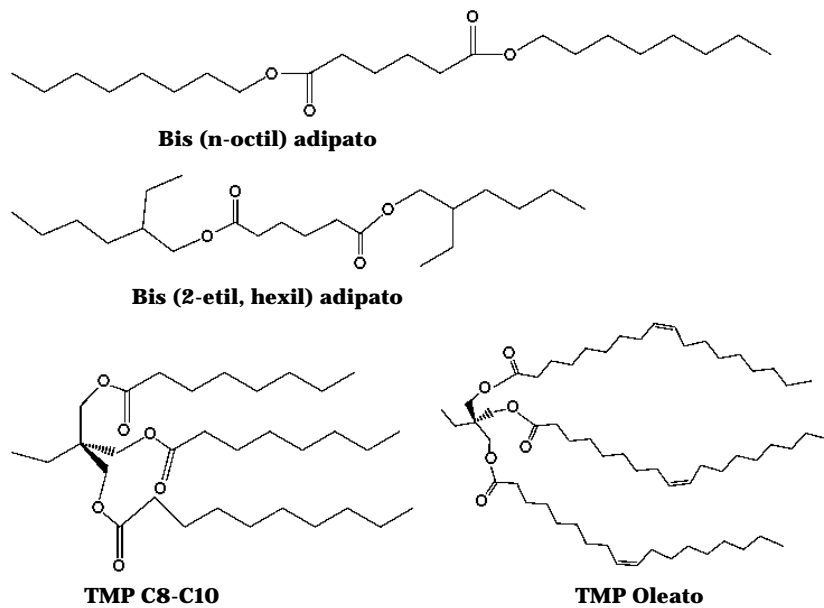


Figura 1.7. Representaciones esquemáticas de cuatro tipos distintos de ésteres sintéticos.

2.2. Aditivos ^[1]

La ciencia y el uso de los aditivos nacieron de la demanda de mejoras y del aumento del uso de maquinaria, resultado de la revolución industrial. La adición de sustancias químicas inorgánicas al agua y el uso de grasas animales, aceites vegetales y aceites animales son estrategias muy comunes en la industria.

La mayor parte de las mejoras en el comportamiento de los lubricantes industriales desde finales de la década de 1930 ha sido fruto de los aditivos. Mayores velocidades de operación en los motores, más potencia por unidad de peso, aumento de las temperaturas de operación, sistemas hidráulicos más complejos, y mayores presiones, requerían una mejor estabilidad ante la temperatura y la oxidación, mejores características ante la fricción y el desgaste, y mejores propiedades reológicas.

Además de la ya mencionada necesidad de la adecuación medioambiental de los lubricantes, existen tres grandes factores que determinan los desarrollos futuros en el campo de los aditivos para lubricación:

- La necesidad de que el aditivo sea efectivo en un amplio rango de temperaturas. En aplicaciones como la aeronáutica se necesitan lubricantes fiables desde $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta más de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante más de 4000 horas de funcionamiento, siendo los lubricantes líquidos actuales efectivos únicamente hasta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- El desarrollo de aditivos que se adapten a las formulaciones y características de los nuevos aceites base sintéticos.
- El cambio en la química de las superficies puede producir interacciones indeseables entre el lubricante y la superficie sólida, que deben ser evitadas por los aditivos.

En general, los aditivos están formados por un grupo funcional unido a una cadena hidrocarbonada que le proporciona solubilidad en el aceite base. Cada aditivo modificará un aspecto químico del aceite lubricante, existiendo una gran variedad de tipos de los mismos. Podríamos citar como ejemplos los mejorantes del índice de viscosidad, los antioxidantes o depresores del punto de fluidez.

2.3. Lubricación en contactos aluminio/acero ^[1]

Las aleaciones de aluminio tienen una excelente resistencia a la corrosión, una buena conductividad térmica, un coste moderado y una elevada relación resistencia/densidad, por lo que se han usado ampliamente en la industria de la automoción y la aeronáutica. Algunos ejemplos de sus aplicaciones tribológicas los encontramos en los motores de combustión interna, cojinetes, compresores, refrigeradores, etc.

Para conseguir alcanzar las cada vez más exigentes normas medioambientales exigidas a los motores de automóvil, hemos visto cómo los fluidos lubricantes tienen que evolucionar. Por supuesto, para adaptarse a esta normativa, los fabricantes de motores también han tenido que realizar severos cambios en los diseños de sus

productos, consiguiendo mejorar el consumo de combustible gracias al uso de materiales cada vez más ligeros.

La sustitución de los bloques de fundición de los motores por otros más ligeros fabricados en aluminio, ha conseguido reducir su peso hasta en un 40-50%. Sin embargo, el problema de la baja resistencia al desgaste de las aleaciones de aluminio sigue siendo uno de sus mayores problemas.

El contacto aluminio-acero resulta un sistema extremadamente difícil de lubricar incluso a cargas moderadas, debido a la transferencia del aluminio a la superficie del acero.

Desafortunadamente, ninguno de los lubricantes de motor o aceites sintéticos usados para el contacto aluminio-acero ha sido tan efectivo como los usados en los contactos acero-acero, ya que las aleaciones de aluminio suelen mostrar una alta reactividad con los aditivos convencionales de los lubricantes.

Como hemos comentado, la formulación de los lubricantes suele contener aditivos con largas cadenas de hidrocarburos que nos ayudan a controlar la fricción y el desgaste, los llamados aditivos de lubricación límite. Suelen ser moléculas con una especie iónica en un extremo que reacciona con la superficie metálica, dejando libre la cadena de hidrocarburos que sobresale de la superficie. Por esta razón, la reacción química del lubricante con las superficies en deslizamiento es especialmente importante en el régimen de lubricación límite.

Sin embargo, los aditivos antidesgaste convencionales no han resultado efectivos a la hora de evitar el fallo de las aleaciones de aluminio. La interacción entre el aluminio y los alcoholes, ésteres y éteres, y los aditivos de lubricantes con cloro, fósforo y azufre ha sido ampliamente investigada para el sistema de lubricación aluminio-acero.

Se han realizado diversos estudios para encontrar aditivos adecuados para el contacto aluminio-acero. Se ha demostrado que el aumento del número de grupos hidroxilo y de la longitud de la cadena alquilo de los alcoholes mejora las propiedades antidesgaste y de capacidad de soportar carga en los contactos aluminio-acero. El análisis por XPS de estas superficies sugiere la formación de productos complejos entre el aluminio y los alcoholes.

También se ha investigado la lubricación del aluminio con aminas, donde los resultados de los análisis de las partículas de desgaste obtenidas ha hecho pensar en una posible interacción a través del grupo NH_2 para formar complejos orgánicos o polímeros de fricción que mejoran los valores de fricción y desgaste obtenidos. Los electrones que quedan libres en el átomo de nitrógeno de la amina podrían interactuar fácilmente con las superficies metálicas, y formar estos compuestos antidesgaste.

Sin embargo, no existen aditivos de extrema presión completamente efectivos para los componentes de aluminio de los motores, y no existe un criterio de diseño claro para conseguir grupos funcionales de aditivos que cumplan las condiciones requeridas. De especial importancia es la necesidad de aditivos que formen capas protectoras sobre la superficie del aluminio una vez eliminada la capa de óxido en el proceso de desgaste.

2.4. Resistencia a la corrosión en las aleaciones de Aluminio

El aluminio tiene buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en medios acuosos. Es muy activo, como se deduce de su posición en la serie electroquímica de potenciales normales, pero se pasiva simplemente con la exposición al agua o al aire.

La capa pasiva originada por exposición al aire tiene un espesor de entre 20 y 100 Å. En muchos medios oxidantes, si se daña la capa pasiva puede volver a regenerarse rápidamente. El óxido de esta capa pasiva tiene un volumen molecular 1,5 veces mayor que el aluminio, de modo que trabaja a compresión. Esto justifica el hecho de que pueda soportar ciertas deformaciones sin romperse. Por lo tanto, cualquier factor que mejore la adherencia e integridad de esta capa mejora la resistencia a la corrosión.

El comportamiento frente a la corrosión del aluminio es sensible a pequeñas cantidades de impurezas en el metal, muchas de las cuales, a excepción del magnesio, tienden a ser catódicas con reacción al aluminio. Por lo tanto, un metal de alta pureza es mucho más resistente a la corrosión que el metal de pureza comercial, que, a su vez, es más resistente que las aleaciones de aluminio.

En general, las aleaciones de aluminio presentan comportamientos similares a los descritos para el aluminio, aunque, como se ha dicho, la resistencia a la corrosión es algo menor. Influyen tantos factores, como el acabado superficial, los microaleantes o la relación superficie/volumen, que es imposible predecir el comportamiento de una determinada aleación frente a la corrosión.

3. LÍQUIDOS IÓNICOS (LI)

3.1. Introducción ^[1]

Los líquidos iónicos pueden ser vistos como un nuevo y destacado tipo de disolventes, o como un tipo de material que tiene una historia larga y útil. Si introducimos el término “ionic liquid” en la base de datos ISI, obtenemos una media de 30 referencias anuales hasta el año 1995, creciendo hasta más de 1000 en la primera mitad de 2006.

Este interés creciente se debe claramente a que se ha llegado a la conclusión de que estos materiales, usados formalmente para aplicaciones especializadas en electroquímica, pueden tener aplicación en otros muchos campos. El número de patentes de aplicaciones ha crecido desde unas pocas en 1980 a más de 800 en 2004.

Podríamos definir a los LI, en contraste con las sales fundidas convencionales, como sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua y que a menudo son estables en dicha sustancia.

La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varían enormemente. La mayoría tiene una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de 10^{18} . Descubrir un nuevo tipo es relativamente fácil, pero determinar su utilidad requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Inicialmente, estos materiales fueron desarrollados para su uso como electrolitos, aunque como un nuevo tipo no convencional de disolvente, estos materiales han ido ganando importancia y un particular interés. Esto es debido a las importantes características que poseen: una volatilidad prácticamente nula, con una presión de vapor casi cero ya que están compuestos completamente de iones; inflamabilidad despreciable; un amplio rango de liquidus, es decir, una alta estabilidad térmica y un bajo punto de fusión; y una miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos y con agua.

3.2. Propiedades físico-químicas ^[1]

Las propiedades físicas y químicas de los LI vienen determinadas por la composición y estructura de los aniones y cationes que los forman. De esta forma, podemos ajustarlas variando la estructura y combinaciones de cationes y aniones,

siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales. A continuación se explica brevemente las ya mencionadas propiedades físico químicas en función del tipo de cadena presente en el LI.

- *Punto de fusión.*

Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, CF_3COO^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.

Se ha comprobado que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3-metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono $n=2-10$ cristalizan al enfriar por debajo de $-80\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que con cadenas de $n=12-18$ son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido. Un comportamiento parecido se puede observar para las sales de hexafluorofosfato

- *Temperatura de descomposición.*

El límite superior del rango de liquidus es usualmente fronterizo con la temperatura de descomposición térmica en los LI, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles. La presencia de cationes orgánicos restringe la estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre 350 y $450\text{ }^\circ\text{C}$. Así, las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica: $\text{Cl}^- < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

- *Viscosidad.*

Las viscosidades de los LI a temperatura ambiente van desde unos 10 cP hasta valores de más de 500 cP , dependiendo su valor fuertemente de la temperatura, la presión y las impurezas. Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos.

- *Densidad.*

Las densidades registradas para los LI varían entre $1,12\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ y $2,4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios.

- *Miscibilidad*

La miscibilidad de los LI con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible, cambiando el anión de Cl^- a PF_6^- . Sin embargo, el agua es la impureza más común en los LI, encontrándose incluso en los hidrófobos, que pueden llegar a absorber rápidamente la

humedad del ambiente. En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los LI tienden a ser inmiscibles con ellos. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los LI, en función de la naturaleza de los mismos.

- **Polaridad**

Se ha determinado [40] que la constante dieléctrica “ ϵ ” de los LI se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica. Para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de ϵ mediante cambios del catión y el anión del LI.

3.3. Estructura y organización de los LI [1]

Como hemos podido ver en los apartados anteriores, el conocimiento de la estructura de los LI puede jugar un papel muy importante a la hora de su diseño y aplicación. Por ello, se están llevando a cabo intentos para relacionar la fuerza de los enlaces entre el catión y el anión, la simetría o el tamaño de los aniones con las propiedades físicas y químicas de los LI.

3.3.1. Estructura de los LI puros

3.3.1.1. Organización estructural en estado sólido

En estado sólido se ha comprobado que, efectivamente, los LI puros forman una red de cationes y aniones conectados por puentes de hidrógeno en la que cada anillo de imidazolio se encuentra rodeado por tres aniones y viceversa. Diversos estudios indican que el ordenamiento tridimensional se realiza de forma estratificada, con zonas diferenciadas de cationes y aniones formando una extensa red (ver figuras 1.8 y 1.9).

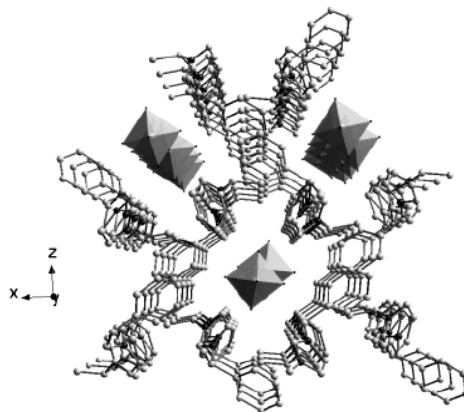


Figura 1.8. Estructura cristalina del hexafluorofosfato de 1,3-dimetilbenzilimidazolio (los octaedros representan los aniones de hexafluorofosfato).

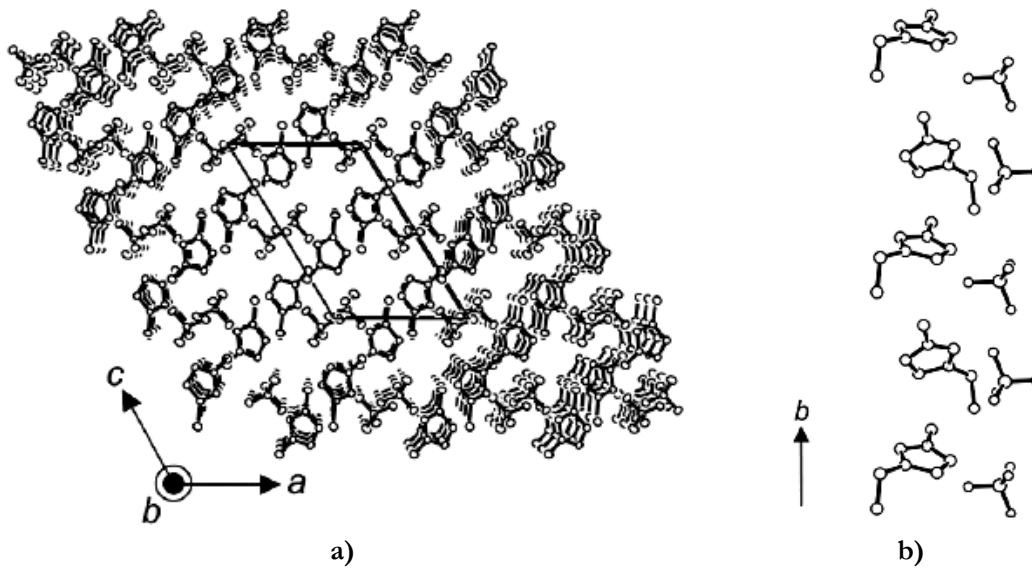


Figura 1.9. Estructura cristalina del tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio:
a) Empaquetamiento molecular; b) Estructura estratificada de aniones y cationes.

3.3.1.2. Organización estructural en estado líquido

En la mayoría de los casos sólo se produce un aumento del 10-15% del volumen entre el estado cristalino y el estado líquido de los LI, por lo que las distancias ión-ión o átomo-átomo son similares en ambos estados. Las similitudes entre la estructura de los LI en estado sólido y líquido se mantienen como consecuencia de las fuerzas coulombicas entre los cationes y aniones. Por este motivo, la estructura de los LI puros en estado líquido se puede asimilar también a una red supramolecular polimérica, en la que cada anión está rodeado de tres cationes y viceversa, conectados por puentes de hidrógeno (figura 1.10).

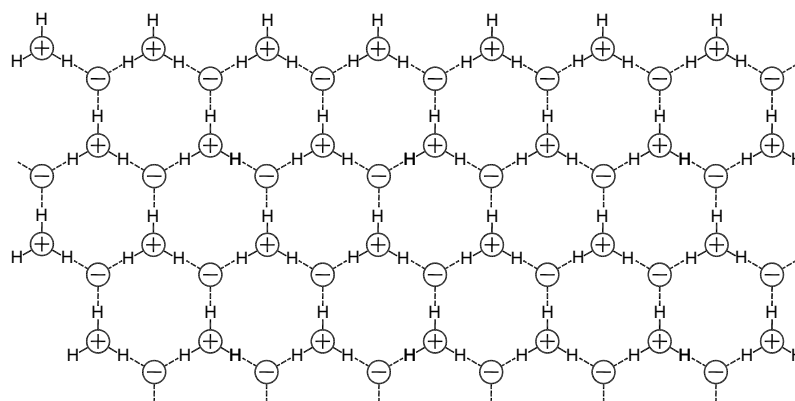


Figura 1.10. Ordenamiento de los LI puros. Estructura supramolecular polimérica en estado líquido.

3.3.2. Estructura de los LI en disolución

La incorporación de otras moléculas a los LI puede producir cambios en sus propiedades físico-químicas y en algunos casos provocar la formación de nanoestructuras de regiones polares y no polares (figura 1.11).

Estudios recientes de simulación por ordenador predicen que, en fase líquida, los LI de 1-alkil, 3-metilimidazolio podrían estructurarse en este tipo de dominios de distinta polaridad.

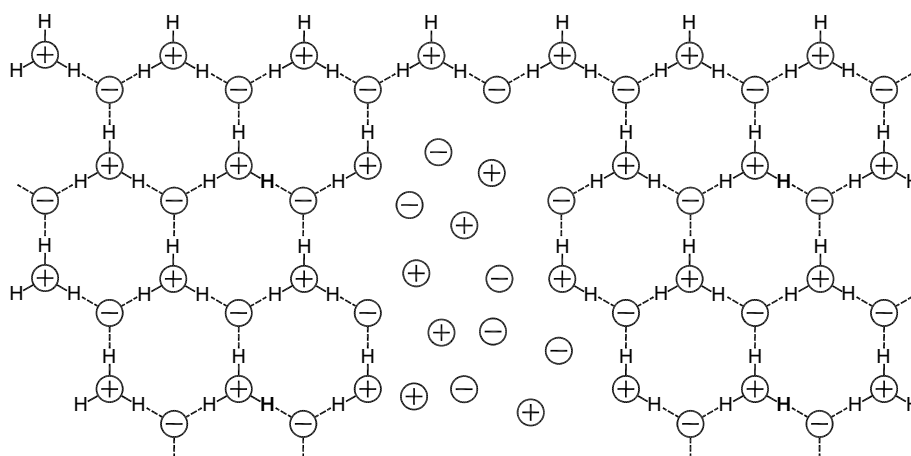


Figura 1.11. Ordenamiento de los LI en presencia de otras moléculas.

3.3.2.1. Influencia de la presencia de agua

Compton fue el primer autor en postular que los LI “húmedos” no debían considerarse como disolventes homogéneos, sino como materiales nanoestructurados en regiones polares y no-polares. Esta hipótesis permitía explicar las enormes diferencias encontradas en las propiedades físicas de los LI secos y húmedos. Estas nanoestructuras permitirían que las moléculas neutras quedaran en las regiones menos polares, mientras que la difusión de las especies iónicas se produciría de forma rápida a través de las regiones polares o húmedas.

Cuando se encuentran en disolución, los LI son también capaces de mantener en gran medida la estructura de enlaces de hidrógeno, incluso con disolventes de baja constante dieléctrica. Los LI diluidos infinitamente en otras moléculas pueden formar pares de iones separados por el disolvente, de forma que un aumento en la concentración del LI puede llevar a la formación de agregados de pares de iones (figura 3.8). A medida que la concentración del LI aumenta, se pueden formar agregados de tres iones e incluso mayores, que pueden coexistir en equilibrio a diferentes concentraciones.

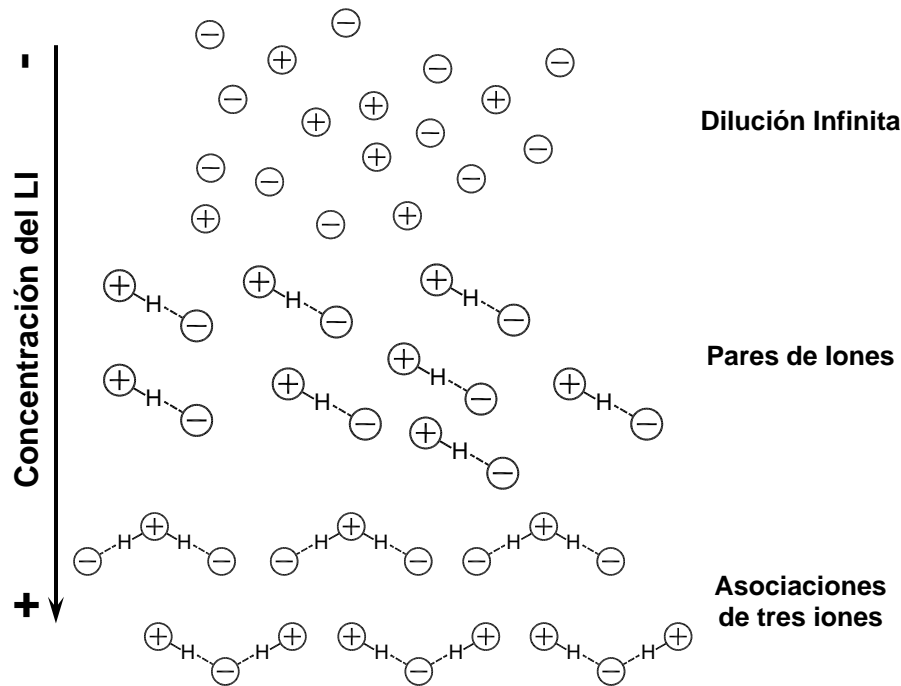


Figura 3.8. LI en disolución. Equilibrio iónico a diferentes concentraciones.

En resumen podríamos decir que mientras que los LI puros, tanto en estado sólido como en estado líquido, se pueden describir como estructuras supramoleculares unidas por enlaces de hidrógeno, cuando se mezclan con otras moléculas se deben considerar como materiales nanoestructurados en regiones polares y no polares.

3.4. Aplicaciones de los LI como materiales “verdes” en Ingeniería ^[1]

Debido a su extremadamente baja volatilidad, los LI son llamados a menudo “disolventes verdes”, en contraste con los tradicionales compuestos orgánicos volátiles. Debido a sus propiedades únicas, han sido extensamente usados como disolventes o como catalizadores en una gran variedad de reacciones. También se ha explorado su habilidad como disolventes en procesos de extracción y separación, gracias a su hidrofobicidad regulable y a su capacidad de disolución.

En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales “verdes”:

- **Sistemas de energía solar.**

La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado las características térmicas y de corrosión de varios LI que

pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares, debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.

- *Industria electroquímica.*
La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y 10 mS·cm⁻¹ respectivamente) de los LI, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Se ha demostrado que los LI miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero.
- *Cristales líquidos.*
Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI.
- *Membranas líquidas soportadas (SLM).*
Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.
- *Química analítica.*
Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.
- *Plastificantes.*
La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).
- *Dispersantes y tensoactivos.*
En general, se han utilizado LI “no-convencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.
- *Biosensores.*
Se ha demostrado recientemente que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.

- *Combustible para reactores de uso espacial.*
La naturaleza de los LI está siendo investigada para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.
- *Mineralogía.*
La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales.
- *Lubricantes.*
Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En el siguiente apartado se hará una revisión de los resultados obtenidos en lubricación con estos materiales.
- *Otras.*
Otras aplicaciones más puntuales de los LI han sido el desarrollo de un termómetro óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos.

Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los LI a sus procesos industriales: en el proceso de cloración y de extracción de ácido de BASF; en procesos de fase líquida de Eastman Chemical; en un proyecto de baterías de Degussa. Sin embargo, la implementación de los LI en la industria tiene aún ciertos retos:

- La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. Se están realizando esfuerzos para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.
- Sintetizar LI libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos. Como se ha comentado anteriormente, estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- Determinar si los LI son de verdad “verdes”: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria para determinar los peligros eco-toxicológicos de los LI y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos trabajan en el reciclaje y tratado de los residuos producidos por los LI.

3.5. Propiedades lubricantes de los LI ^[1]

Las singulares características que hemos descrito para los LI, como su presión de vapor casi inexistente, su bajo punto de fusión, su alta estabilidad térmica, su inflamabilidad y su miscibilidad con los compuestos orgánicos, los hacen un material ideal para su aplicación como lubricantes en campos como la aeronáutica, la electrónica, sistemas de refrigeración y las computadoras.

La estructura dipolar única de los LI podría permitir su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, de modo que se forme una capa límite efectiva. Esta adsorción físico/química de los LI se podría ver reforzada por la existencia de enlaces de hidrógeno con la superficie, de forma que sus propiedades tribológicas se vean mejoradas, sobre todo como lubricantes de TFL y lubricación límite.

Sin embargo, el comportamiento ante la fricción y el desgaste de los LI depende de los materiales utilizados en el contacto tribológico y de las condiciones de deslizamiento.

3.6. Líquidos iónicos como lubricantes en contactos aluminio/acero ^[1]

3.6.1. Comportamiento frente a fricción y desgaste.

A comienzos de siglo XXI existían muy pocos estudios acerca del comportamiento de los LI como lubricantes en contactos aluminio-acero.

Sólo se conocía un dato de fricción para el contacto acero 52100/aluminio 2024 utilizando como lubricante puro el LI tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio (L106).

En el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT se utilizó por primera vez tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio (L102) como aditivo de un aceite mineral en el contacto aluminio-acero, obteniéndose unos resultados de fricción y desgaste muy favorables. En efecto, dentro del mismo grupo de investigación se lleva desarrollando una línea de investigación para el estudio de nuevos lubricantes y aditivos de lubricantes basados en fluidos ordenados, en el contacto aluminio-acero.

Los sistemas ordenados, tales como los cristales líquidos, han recibido una gran atención como lubricantes potenciales debido a la orientación de largo alcance de sus moléculas. En trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación se ha demostrado que el uso de aditivos ordenados reduce la fricción y el desgaste en los contactos

aluminio-acero. Bajo cargas crecientes y condiciones de velocidad y temperatura más severas, el comportamiento de los cristales líquidos iónicos es mejor que el de los neutros.

Debido al mejor comportamiento tribológico mostrado por los cristales líquidos iónicos frente a los neutros, se inició la búsqueda de compuestos iónicos que fueran líquidos en un amplio rango de temperaturas, de forma que los líquidos iónicos aparecieran como candidatos idóneos. Se comenzó el estudio del L102 como aditivo al 1% de un aceite mineral, demostrando que su capacidad para interaccionar con las superficies metálicas y su elevada estabilidad térmica produce valores de fricción y desgaste en el contacto aluminio-acero inferiores a los encontrados para otros aditivos basados en fluidos ordenados.

Recientemente se ha demostrado que el comportamiento lubricante de los líquidos iónicos como aditivos depende de la polaridad de sus moléculas, de su solubilidad en el aceite base y de la viscosidad del mismo. Por otro lado, los aditivos parcialmente solubles se comportan mejor como aditivos del éster sintético que los totalmente solubles, probablemente debido a la competición entre los procesos de solvatación y adsorción.

También se determinó que, como lubricantes puros, y a temperatura ambiente, los valores más bajos de fricción y desgaste se obtienen para LI con cadena lateral larga, de seis u ocho átomos de carbono.

Por otro lado, queda de manifiesto la inseparabilidad del comportamiento frente a fricción y desgaste. Se demostró que se producen fenómenos de tribocorrosión en LI con cadena lateral corta o con un anión reactivo que contenga flúor, debido a la formación de fluoruro de aluminio.

También se dedujo que si los LI se utilizan como aditivos en un aceite mineral, las reacciones de tribocorrosión se reducen, sin que se observen incrementos de fricción, por lo que podemos decir que dan lugar a menores valores de fricción y desgaste cuando se emplean como aditivos más que en estado puro.

3.6.2. Comportamiento frente a corrosión ^[1,4]

Las importantes aplicaciones industriales de los LI que hemos recogido en el apartado 3.4, ponen de manifiesto la necesidad de conocer el comportamiento corrosivo de los LI frente a aleaciones metálicas y materiales de ingeniería en general.

Pese a este hecho, no existen muchos trabajos realizados acerca de esta área de conocimiento. Sin embargo, resulta evidente que el comportamiento tribológico y el corrosivo de los LI van de la mano, dado que dependen de las interacciones

superficiales y triboquímicas de las moléculas que los forman con las superficies en deslizamiento.

En la tabla 1.1 presentamos un resumen de los resultados de los estudios de corrosión por LI publicados en la literatura científica.

Tabla 1.1. Estudios de corrosión metálica con LI

Material	Líquido Iónico	Tipo de ensayo
AISI 1018 AISI 316	L-F104 L-Cl104 L-P106 L-P108	Potenciodinámicos
Aluminio	L-F102	Potenciodinámicos
Acero al carbono AISI 304 Latón Cobre AlMg3 Hastelloy C22	L-Es102 L-To102 L-Cl104 L-Os104 L-Dm101 Sales de Amonio	Inmersión Pérdida de peso
AISI 1018 Cobre Níquel Latón Inconel 600	L-F104	Potenciodinámicos
Aleación de Mg AZ91	L-F104	Inmersión (225 °C; 20 días)
AISI 52100 Aluminio 6061	L-F110 Sales de Amonio terciario	Potenciodinámicos

Las investigaciones sobre corrosión llevadas a cabo con diversas sales de imidazolio para acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018 muestran unos ratios de corrosión de 0.36-1.30 mm/año y 3.1-13 mm/año respectivamente. En la mayoría de los casos se ha detectado un comportamiento de corrosión activo/pasivo, excepto para los líquidos iónicos con iones cloruro que no permiten la formación de películas pasivas estables.

Estos estudios muestran una buena resistencia a la corrosión en LI puros para todos los materiales estudiados a temperatura ambiente e incluso hasta 70 °C. Se han observado procesos de pasivación para diversos LI, pudiendo producir el catión de imidazolio la inhibición de la corrosión en ensayos de inmersión para LI puros. Sin embargo, la presencia de agua puede dar lugar a la hidrólisis del anión, provocando la formación de ácidos y la aparición de una corrosión no uniforme.

Recientemente se ha descubierto [4] que no se producen fenómenos de corrosión del Aluminio 2011 por el LI tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio en estado puro. Ahora bien, si dicho LI está disuelto en agua, debido a su naturaleza polar, éste se

hidroliza y se produce el ataque corrosivo por parte de los iones. Estos fenómenos se ven incrementados también por la formación de fluoruros. La concentración de LI para la que se da la mayor corrosión es en torno al 5%, descendiendo hasta aproximadamente el 1% en volumen en agua, cuando se anula este efecto.

4. OBJETIVOS

El presente proyecto presenta resultados obtenidos en ensayos utilizando LI combinados con Aluminio 2011 y acero F-1310, tanto en ensayos de corrosión como de tribología, continuando así una de las líneas de investigación del Departamento de Materiales y Fabricación de la Universidad Politécnica de Cartagena.

En este marco, nos proponemos al inicio del presente trabajo alcanzar los siguientes objetivos:

- Determinación de las características de ciertos LI como lubricantes en contactos acero/aluminio, estableciendo medidas de fricción y desgaste, tanto como lubricantes puros como disueltos en agua.
- Estudio de los procesos corrosivos que se producen en aluminio y acero, tanto por separado como en conjunto, en presencia de un LI disuelto.
- Estudio del comportamiento del aluminio y acero como electrodos en procesos de corrosión electroquímica en presencia de un LI disuelto y medición de los respectivos potenciales de corrosión.

II] MATERIALES, MÁQUINAS Y PROCEDIMIENTOS

CAPÍTULO II

MATERIALES, MÁQUINAS Y PROCEDIMIENTOS

1. MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

En este trabajo se han realizado dos tipos de ensayos para determinar el comportamiento de los líquidos iónicos. Por un lado, ensayos de fricción y desgaste. Por otro, ensayos de corrosión.

En el primer grupo de ensayos se ha empleado el contacto entre una bola de acero AISI 52100 y probetas de aluminio 2011 T3 para determinar el comportamiento tribológico de los líquidos iónicos tanto en estado puro como en forma de aditivos de un aceite mineral y de un aceite sintético.

En el segundo grupo de ensayos se ha determinado la velocidad de corrosión que experimentan las probetas de aluminio y acero por separado, y en conjunto, inmersas en un electrolito de líquido iónico L102 a diferentes concentraciones.

A continuación se describen los materiales utilizados en ambos tipos de ensayos.

1.1. Aleación de aluminio 2011 T3

Se parte de una barra redonda trefilada de 50 mm de diámetro de aleación de aluminio 2011, que luego ha sido cortada para la elaboración de las probetas de corrosión y tribología.

Composición química

Para comprobar la composición química del aluminio, se han realizado análisis mediante espectrometría de emisión de chispa con el analizador SPECTRO MAXx.

Tabla 2.1. Composición química del Aluminio 2011.

Análisis Químico	Elementos (%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Mg	Bi	Al
Fabricante	0,14	0,60	5,74	0,04	0,03	0,31	0,01	0,53	Resto
SPECTRO MAXx	0,15	0,43	5,60	0,04	0,08	0,52	0,01	0,44	Resto

- Estado T3: Temple, deformación en frío y maduración natural.
- Estructura: Partículas de Cu_2FeAl_7 y CuAl_2 insertas en la matriz de Al (ver figura 1.1.).

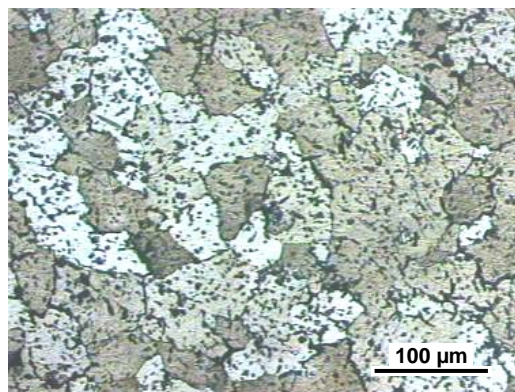


Figura 2.1. Microestructura del Al 2011 T3

Propiedades Mecánicas

Las propiedades a tracción, así como la dureza de la aleación Al 2011 a temperatura ambiente, vienen reflejadas en la tabla mostrada a continuación.

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas del Al 2011.

Tratamiento	Resistencia a Tracción (MPa)	Límite Elástico (MPa)	Elongación (%)	Dureza HV
T3	373,3	305,9	18,3	115

- Coeficiente de Poisson: 0,33 a 20 °C.
- Módulo Elástico: A tracción, 70 GPa; A cortadura, 26 GPa.
- Resistencia a fatiga: 124 MPa (para $5 \cdot 10^8$ ciclos).

Propiedades físicas

- Densidad a 20 °C: 2,82 g/cm³.

Propiedades térmicas

- Temperatura de “liquidus”: 638 °C.
- Temperatura de “solidus”: 541 °C.

- Temperatura de fusión incipiente: 535 °C.
- Coeficiente de expansión térmica lineal: 23,1 $\mu\text{m}/\text{mK}$ a 20 °C.
- Coeficiente de expansión térmica volumétrico: $67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3\text{K}$.
- Calor específico: 864 J/KgK a 20 °C.
- Conductividad térmica: 173 W/mK a 20 °C.

Propiedades eléctricas

- Conductividad eléctrica a 20 °C: 39% IACS.
- Resistividad eléctrica a 20 °C: 44 n Ωm .

Difracción de Rayos X

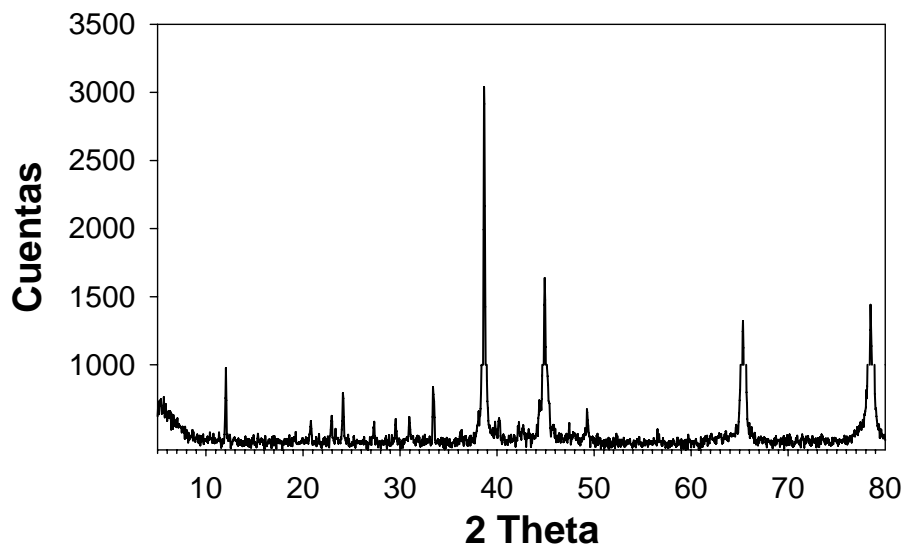


Figura 2.2. Difractograma del Al 2011 T3.

1.2. Acero F-1310

Se trata de un típico acero de fabricación de rodamientos. Partimos de una barra redonda de 50mm de diámetro, la cual cortamos hasta obtener piezas prismáticas de sección 0,458 x 0,338 cm² para corrosión.

Composición química

Comprobamos la composición realizando una espectrometría de emisión de chispa con el analizador SPECTRO MAXx.

Tabla 2.3. Composición química del Acero F-1310.

Análisis Químico	Elementos (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
Nominal	0.95-1.2	0.1-0.35	0.2-0.4	<0.04	<0.04	1.4-1.8	-
SPECTRO MAXx	0.95	0.25	0.33	0.012	0.06	1.52	0.19

Análisis Químico	Elementos (%)						
	Al	Mo	V	Cu	Nb	W	Co
Nominal	-	-	0.2-0.3	-	-	-	-
SPECTRO MAXx	0.02	0.05	0.002	0.17	0.04	0.02	0.09

Propiedades Mecánicas

- Dureza : 848 VC
- Coeficiente de Poisson: 0,3 a 20 °C.
- Módulo Elástico: A tracción, 210 GPa; A cortadura, 80 GPa.

Propiedades físicas

- Densidad a 20 °C: 7,81 g/cm³.

Propiedades térmicas

- Calor específico: 475 J/KgK.
- Conductividad térmica: 46,6 W/mK.

Propiedades eléctricas

- Conductividad eléctrica: 46.6 W/mK.
- Resistividad eléctrica: 44 nΩm.

1.3. Punzón de acero

En el punzón de los ensayos pin-on-disk (figura 1.3) se colocaron bolas de acero AISI 52100 templado, con un diámetro de 1,59 mm (1/16”).

Las bolas de acero son suministradas por la empresa Tecmicro.



Figura 2.3. Punzón con bola de acero.

1.4. Resina polimérica

Para empastillar las probetas de corrosión se ha utilizado la resina Mecaprex KM-U de la casa Presi. Se trata de una resina acrílica que se autopolimeriza en frío mezclando metilmetacrilato líquido con un polvo endurecedor. A temperatura ambiente, esta resina es inerte, y este comportamiento se mantiene hasta los 75°C. Por consiguiente, es adecuada para llevar a cabo nuestros ensayos, por ser a temperatura ambiente.

1.5. Lubricantes base

Se han utilizado para los ensayos dos tipos de aceites base, uno de tipo mineral y otro de tipo sintético.

1.5.1. Lubricante mineral

Se trata de un aceite base HN 95-10, cedido por la empresa Repsol-YPF. Las características de dicho lubricante se describen a continuación.

Tabla 2.4. Características del lubricante mineral.

Características	Método	Valores
Nº de muestras		10
Densidad a 15 °C (Kg/l)	ASTM D 1298	0,890
Destilación P.I. (°C)	ASTM D 1160	392
Destilación 5 % (°C)	ASTM D 1160	447
Destilación 10 % (°C)	ASTM D 1160	470
Destilación 40 % (°C)	ASTM D 1160	487
Destilación 50 % (°C)	ASTM D 1160	500
Destilación 60 % (°C)	ASTM D 1160	507
Destilación 70 % (°C)	ASTM D 1160	513
Destilación 80 % (°C)	ASTM D 1160	520
Destilación 90 % (°C)	ASTM D 1160	529
Destilación 95 % (°C)	ASTM D 1160	541
Destilación P. F. (°C)	ASTM D 1160	559
Recogido (%V)	ASTM D 1160	98
Azufre Total (%P)	ASTM D 4294	1,06
Corrosión Cobre	ASTM D 130	1B
Color ASTM	ASTM D 1500	2,5
Inflam. P/M (°C)	ASTM D 93	248
Inflam. V/A (°C)	ASTM D 92	261
C. Ramsbottom (%P)	ASTM 524	0,10

C. Conradson (%P)	TABLAS	0,15
Cenizas (%P)	ASTM D 482	0,00
Congelación (°C)	ASTM D 97	-9
Viscosidad 40 °C (cSt)	ASTM D 445	112,48
Viscosidad 100 °C (cSt)	ASTM D 445	11,96
Viscosidad 100 °F (SSU)	ASTM D 2161	490
Viscosidad 210 °F (SSU)	ASTM D 2161	64
Viscosidad 50 °C (°E)	ASTM D 445	8,96
Índice de viscosidad	ASTM D 2270	95
I. Refracción (60 °C)	ASTM D 1747	1,4755
I. Refracción (20 °C)	ASTM D 1747	1,4885
Nº Neutral (mgKOH/g)	ASTM D 664	0,04
Pto. Anilina (°C)	ASTM D 611	102,4
Emulsión 82 °C (ml)	ASTM D 1401	0 (30')
Vol. Noack (%P)	DIN 51581	3,8
Espumas F/E 1 (ml)	ASTM D 892	110/0
Espumas F/E 2 (ml)	ASTM D 892	60/0
Espumas F/E 3 (ml)	ASTM D 892	40/0
C. Aromáticos (%)	BRANDES G.	7,7
C. Parafínicos (%)	BRANDES G.	62,1
C. Nafténicos (%)	BRANDES G.	30,2
Contenido PCA (%)	IP 346	0,5

Termogravimetría

Este análisis se realiza en un analizador Shimadzu TGA-50. La muestra se coloca en la termobalanza, realizándose el ensayo en atmósfera de N₂ (hasta 400 °C) o en aire (hasta 500 °C). La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min.

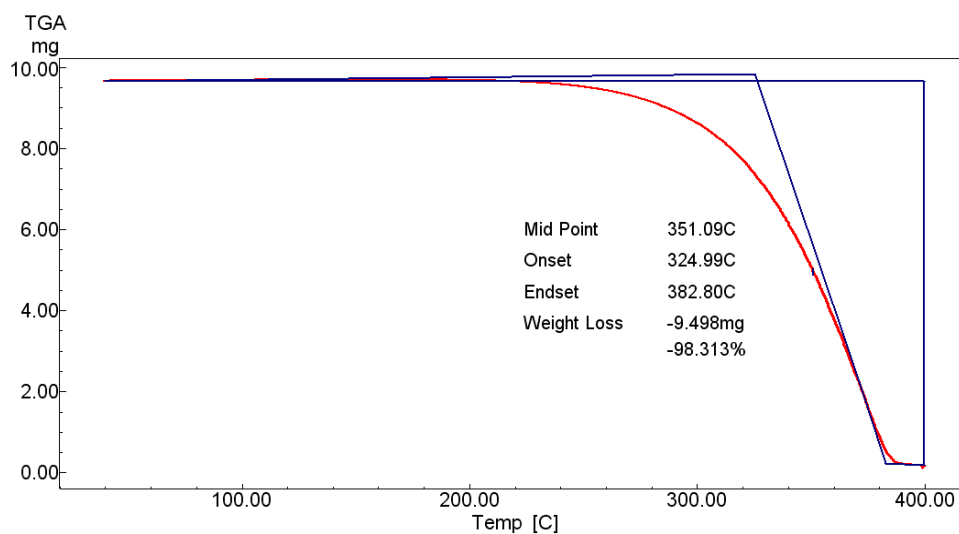


Figura 2.4. Análisis termogravimétrico en N₂ del aceite base mineral.

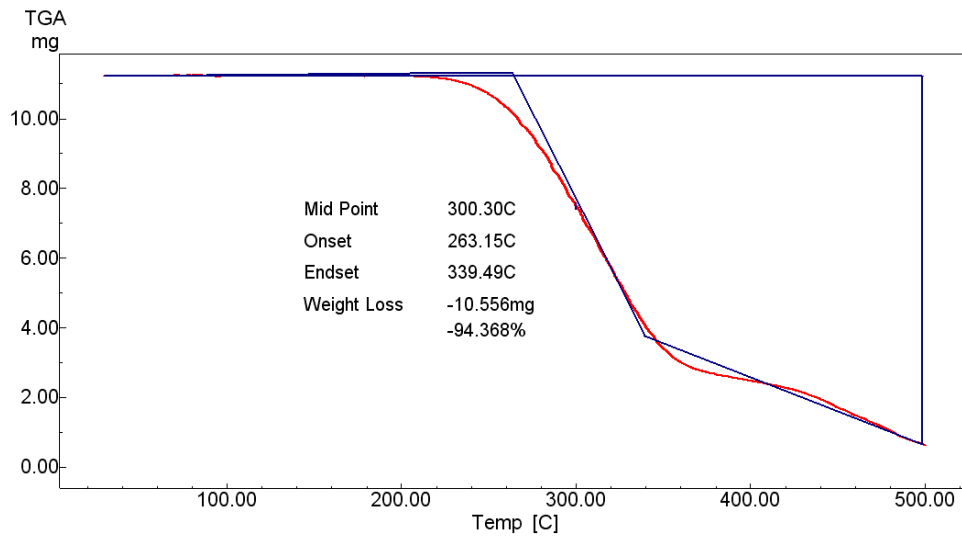


Figura 2.5. Análisis termogravimétrico en aire del aceite base mineral.

1.5.2. Lubricante sintético

El lubricante base sintético utilizado es el Priolube 1429, cedido por la empresa Uniqema Chemicals Limited para la realización de los ensayos. Es un lubricante de la familia de los poliéster, concretamente el propilenglicol dioleato (PGDO).

Tabla 2.5. Características del lubricante sintético

Características	Valores
Valor ácido (mgKOH/g)	1,5
Valor de Yoduros (g/100g)	79
Valor de saponificación (mgKOH/g)	188
Valor de Hidróxidos (mgKOH/g)	8
Punto de derrame (°C)	-6
Color Lovibond 1" amarillo	1,4
Color Lovibond 1" rojo	0,3
Punto de ebullición (°C)	>200
Punto Flash, COC (°C)	270
Presión de vapor a 20 °C (hPa)	<1
Densidad a 20 °C (Kg/m ³)	900
Coefficiente de partición (log Pow)	>3
Viscosidad a 40 °C (mm ² /s)	22
Viscosidad a 100 °C (mm ² /s)	9
Índice de viscosidad	163
LCB ₅₀ con pescado (mg/l)	>100
EC ₅₀ con Pseudomonas putida (mg/l)	>100
Biodegradabilidad, CEC L-33-A-93 (%)	99

Termogravimetría

Se ha seguido el mismo procedimiento que para los análisis termogravimétricos del aceite mineral, calentando en este caso hasta 600 °C para el análisis en atmósfera de N₂ y hasta 500 °C para el ensayo en aire.

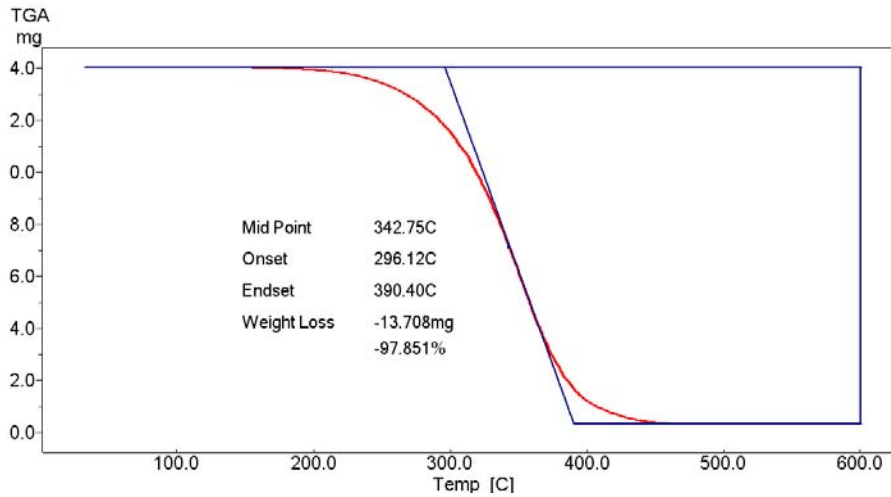


Figura 2.6. Análisis termogravimétrico en N₂ del aceite base sintético.

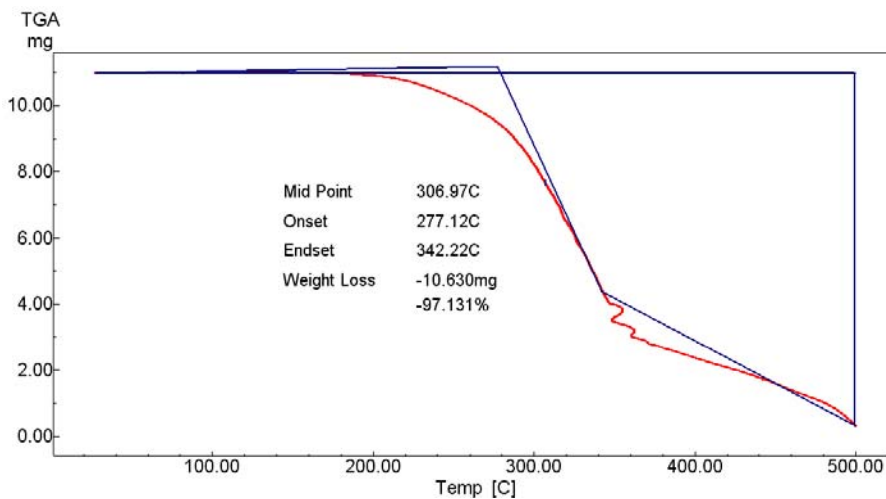


Figura 2.7. Análisis termogravimétrico en aire del aceite base sintético.

1.6. Líquido iónico L102

Para los ensayos de corrosión, en concreto, la elaboración del electrolito, se utilizó el L102. Como L102 se denomina al líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio, cuya estructura química se muestra en la figura 1.8. Es un líquido iónico de cadena corta, con flúor y boro en el anión.

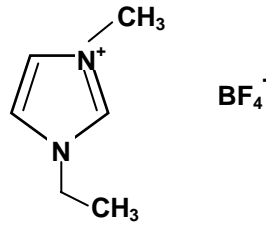


Figura 2.8. Estructura molecular del L102.

A continuación se presentan sus características. Los datos reflejados como “propiedades físicas” corresponden a los suministrados por el fabricante de los LI, que en algunos casos han sido completados con los recogidos en la bibliografía. Los análisis realizados por termogravimetría se han llevado a cabo en el equipo Shimadzu TGA-50, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los ensayos se han realizado en atmósfera de N₂ (hasta 800 °C) y en aire (hasta 600 °C).

Los espectros de infrarrojos se han registrado con un espectrofotómetro Nicolet Magna FT-550 que se controla mediante el software Omnic 2.1 desde un PC. La muestra se prepara colocando una gota del material entre dos láminas polietileno. Las absorciones debidas al soporte se encuentran a 2960, 2840, 1455, 1370, 728 y 718 cm⁻¹.

Propiedades físicas

- Temperatura de fusión: 15 °C.
- Temperatura de descomposición: 460 °C.
- Densidad (25 °C): 1,294 g/cm³.
- Viscosidad (20 °C): 113,20 mm²/s.

La calidad del L102 puro suministrado por Merck es de una pureza ≥97%. Para comprobar el efecto de las impurezas se ha utilizado L102 de alta pureza, con una calidad ≥99%, también suministrado por Merck.

Termogravimetría

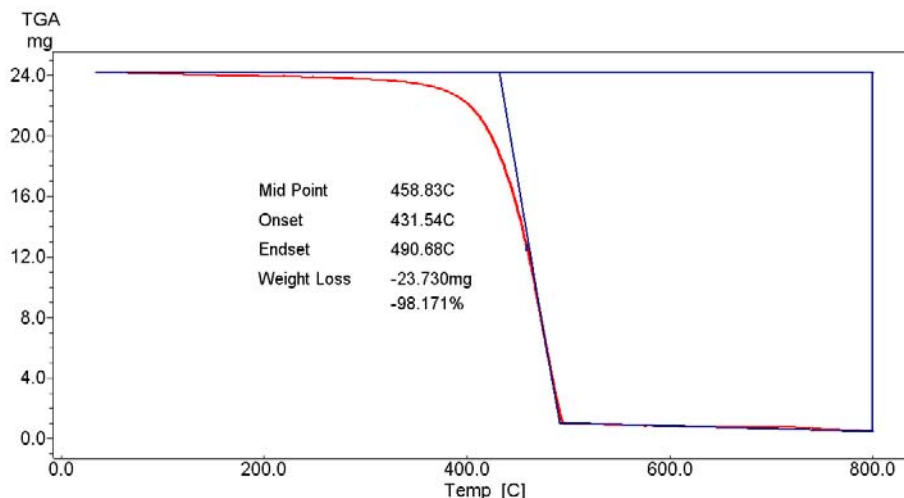


Figura 2.9. Análisis termogravimétrico en N₂ del L102.

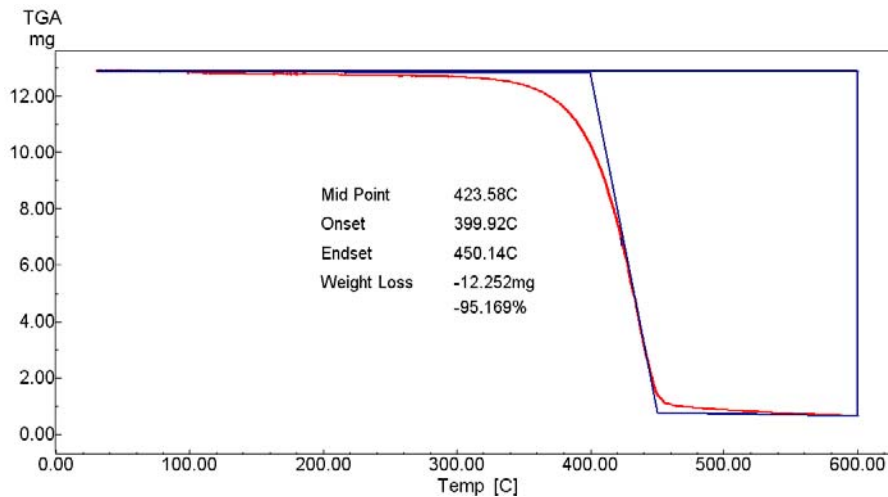


Figura 2.10. Análisis termogravimétrico en aire del L102.

Espectroscopía infrarroja

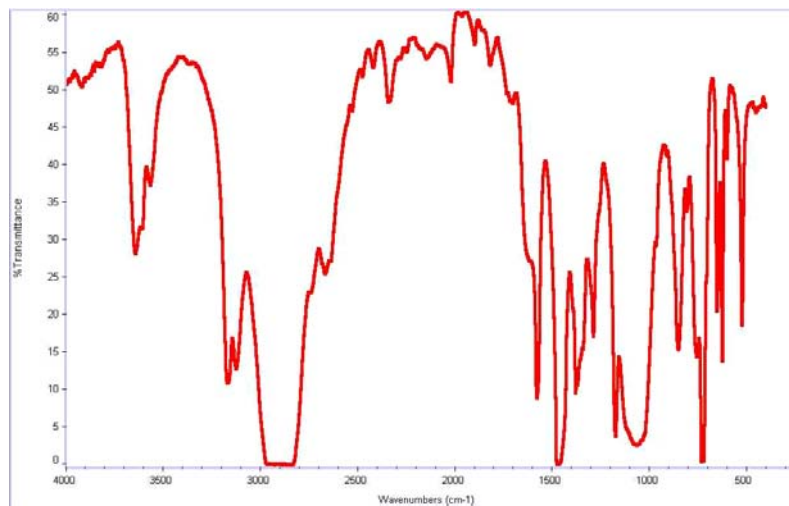


Figura 2.11. Espectro infrarrojo del L102.

1.7. Líquido iónico L6-P14

Uno de los LI utilizados como aditivos a los lubricantes en los ensayos de triología, es un catión de fosonio: el bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexil(tetradecil)fosonio (L6-P14). En la figura 2.12 tenemos la estructura molecular del L6-P14, y las figuras 2.13 y 2.14 nos muestran los análisis por TGA en atmósfera de N₂ y en aire, respectivamente.

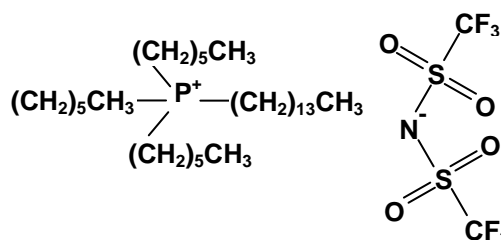


Figura 2.12. Estructura molecular del L6-P14.

Propiedades físicas del L6-P14

- Temperatura de fusión: -70 °C.
- Temperatura de descomposición: 420 °C.
- Densidad (25 °C): 1,07 g/cm³.
- Viscosidad (25 °C): 401,40 mm²/s.

Termogravimetría

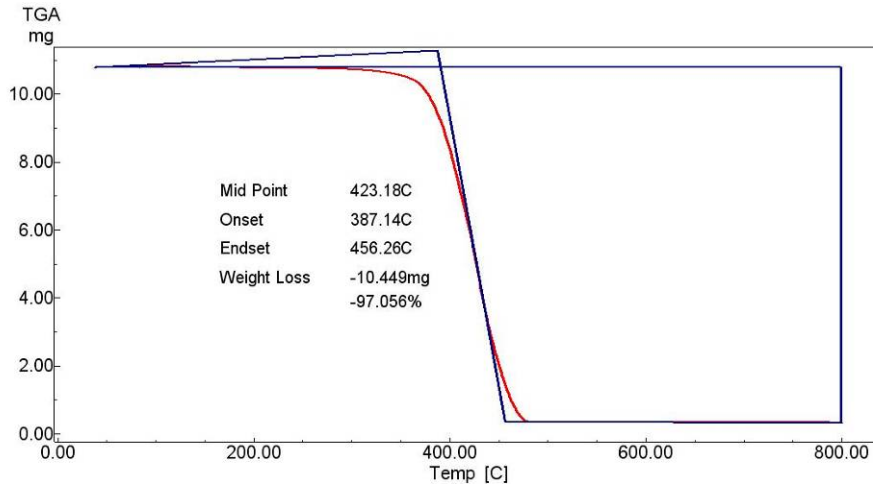


Figura 2.13. Análisis termogravimétrico en N₂ del L6-P14.

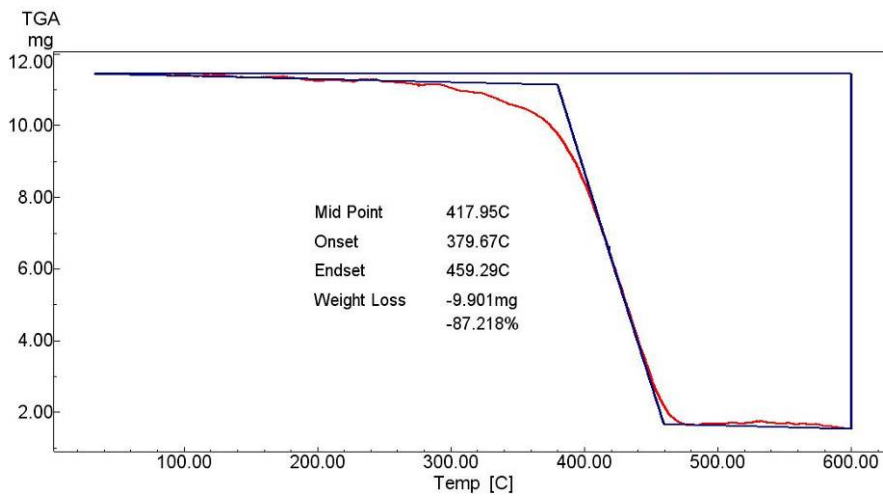


Figura2.14. Análisis termogravimétrico en aire del L6-P14.

Espectroscopía infrarroja

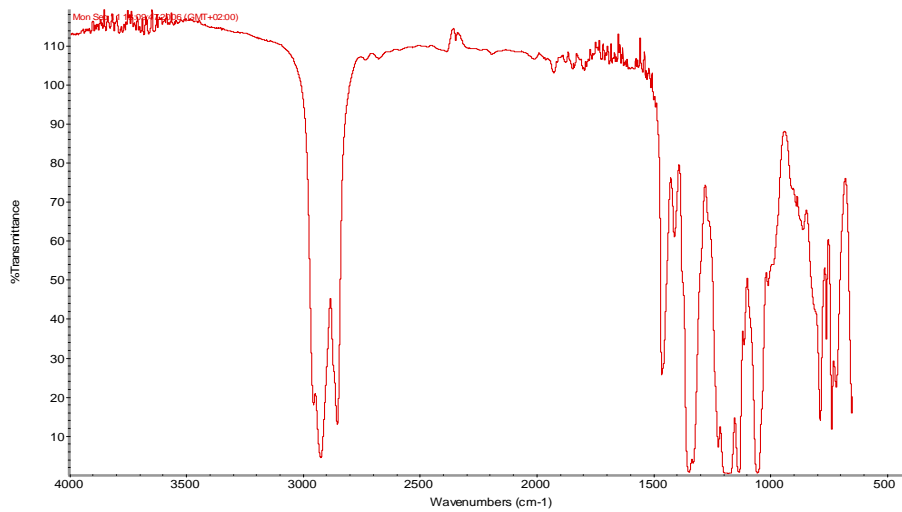


Figura 2.15. Espectro infrarrojo del L6-P14.

1.8. Líquido iónico L-Os102

Es otro de los LI utilizados como aditivos para los lubricantes en los ensayos tribométricos. Su nombre químico completo es octilsulfato de 1-etil, 3-metilimidazolio. En la figura 2.16 se muestra la estructura molecular del L-Os102, y en las figuras sucesivas, los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados.

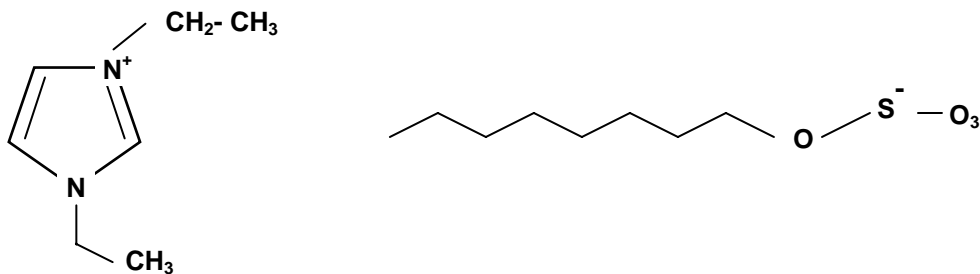


Figura 2.16. Estructura molecular del L-Os102.

Propiedades físicas del L-Os102

- Temperatura de fusión: 11 °C.
- Temperatura de descomposición: 165 °C.

Termogravimetría

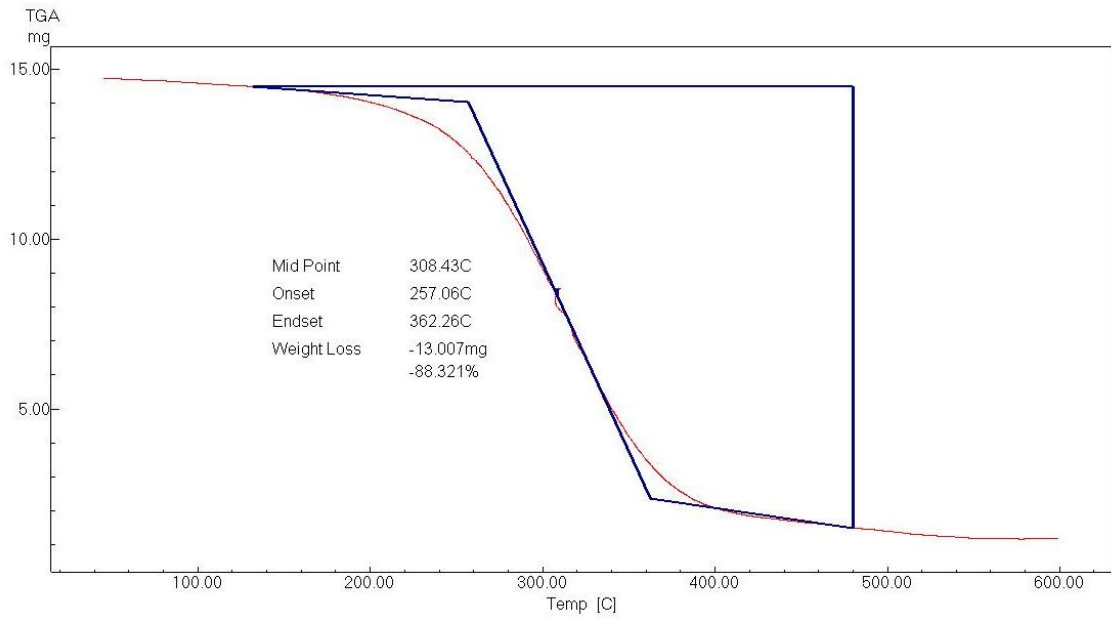


Figura 2.17. Análisis termogravimétrico en N₂ del L-Os 102.

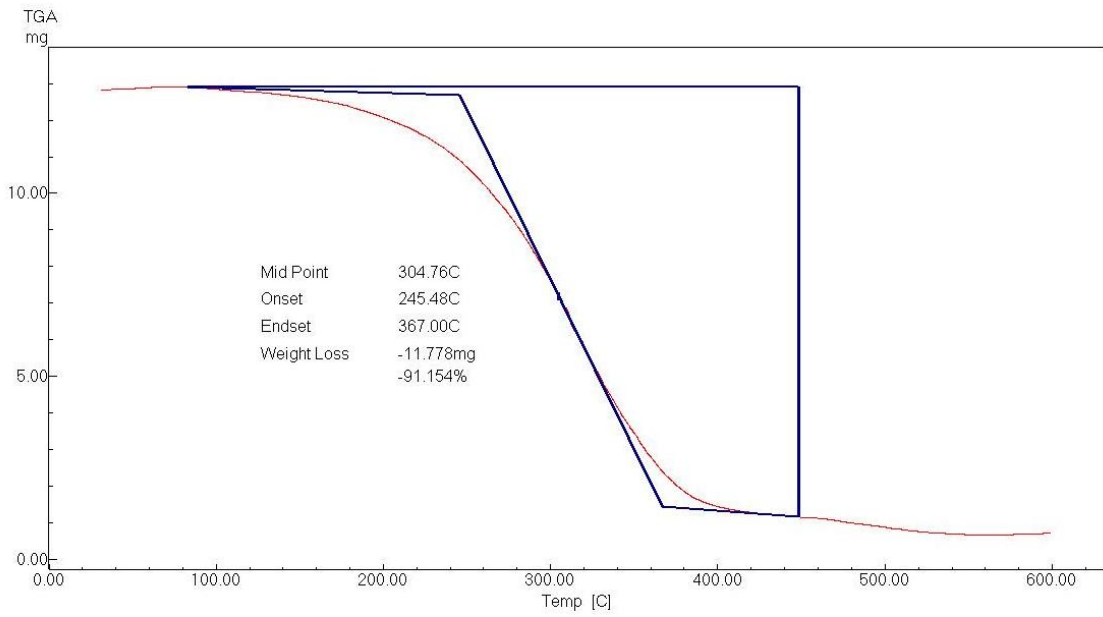


Figura 2.18. Análisis termogravimétrico en aire del L-Os102.

Espectroscopía infrarroja

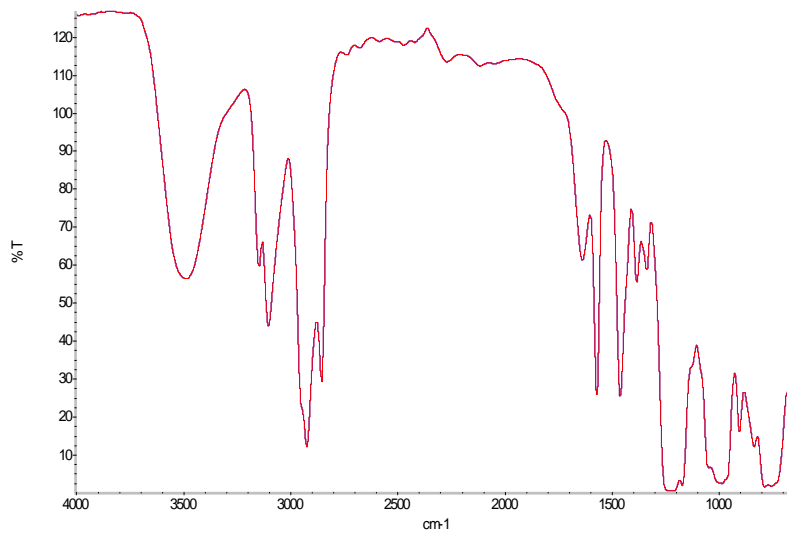


Figura 2.19. Espectro infrarrojo del L-Os102.

2. EQUIPOS UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN

2.1. Potenciostato

Este aparato nos permite realizar los ensayos electroquímicos de corrosión. El potenciostato que se utilizó fue el VoltaLab 21/PGP201 (fig 2.20), de la casa comercial Radiometer Analytical. Se trata de un potenciostato/galvanostato capaz de alcanzar un período de muestreo de 10 mV/s. Sus características generales son:

- Máximo voltaje aplicado: ± 20 V
- Máxima corriente: ± 1 A
- Máximo voltaje de polarización: ± 4 V
- Precisión de corriente: 0,1 nA
- Precisión de voltaje: 1 mV



Figura 2.20. Potenciostato VoltaLab 21.

El mecanismo de un proceso de corrosión electroquímica viene caracterizado por la producción simultánea y a la misma velocidad, sobre distintos puntos de la superficie metálica, de las dos semirreacciones que componen la reacción redox global. La velocidad del proceso anódico es igual a la del proceso catódico, por lo que la densidad de corriente neta es nula. Es por esto que resultaría imposible determinar la velocidad de corrosión del sistema en situación de equilibrio.

El equipo que utilizaremos es capaz de desplazar este equilibrio gracias al potenciostato tipo PGP201, seleccionando una diferencia de potencial " V_g ", aplicada entre los electrodos de trabajo y referencia. El aparato ajusta el potencial del electrodo auxiliar para mantener dicha diferencia de potencial. En la figura 2.21 se representa esquemáticamente el montaje electrónico que justifica el funcionamiento del potenciostato.

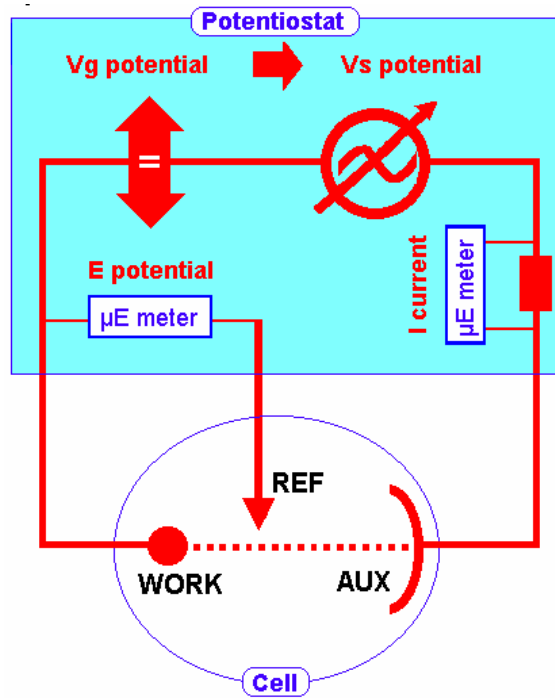


Figura 2.21. Representación esquemática del funcionamiento de un potenciostato.

Como electrodo de referencia se utilizará un XR100, de nombre genérico Calomelanos saturado de KCl, de 100 mm de largo y con una rosca en su parte superior para poder ser conectado directamente al equipo (figura 2.22).



Figura 2.22. Electrodo de referencia Calomelanos XR100.

Los datos obtenidos a partir de los experimentos son procesados por el software VoltaMaster 4, el cual muestra los resultados de forma gráfica. Además está dotado de diversas herramientas matemáticas de tratamiento de resultados.

2.2. Tribómetro

Los estudios tribológicos se realizaron en el tribómetro modelo MT/30/SCM/T (figura 2.23), fabricado por Microtest, de tipo punzón sobre disco, de acuerdo con la norma ASTM G99 [5].

Los datos de los ensayos de fricción y desgaste se registran en tiempo real mediante el programa informático MT4001 acoplado al tribómetro. Este programa permite exportar los resultados a ficheros Excel de tipo ASCII.

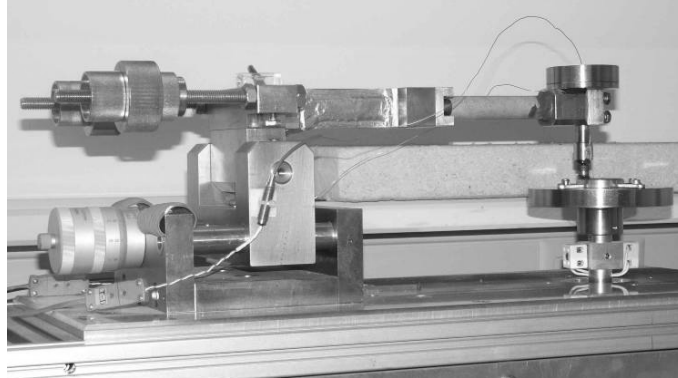


Figura 2.23. Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T

En todos los ensayos de fricción y desgaste se utilizó la configuración de contacto punzón sobre disco, tal y como se muestra en el esquema de la figura 2.24.

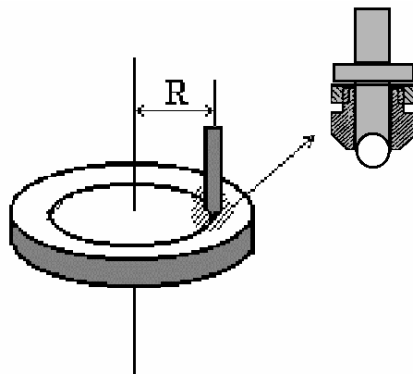


Figura 2.24. Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero.

2.3. Cortadora de precisión

El corte de las probetas para los ensayos de corrosión y tribología se ha llevado a cabo con una cortadora de precisión ISOMET 4000 de la casa BUEHLER (ver figura 2.25).



Figura 2.25. Cortadora de precisión.

2.4. Pulidora metalográfica

Para el pulido de las probetas se ha utilizado una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoenix Beta como la que se muestra en la figura 2.26.

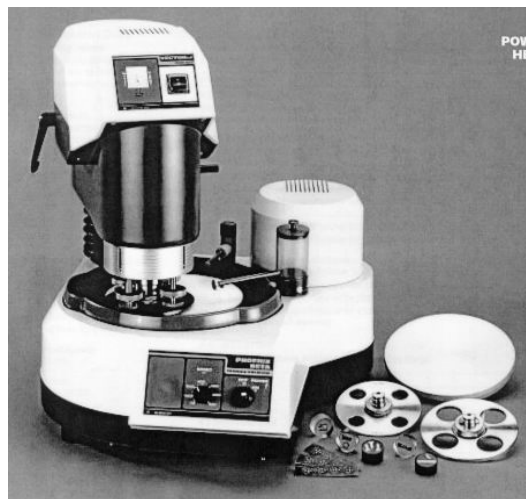


Figura 2.26. Pulidora metalográfica.

2.5. Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7. Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN 4768 [6].

Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o *cut off* (a elegir entre 0,25, 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de lectura (entre 2 y 32). El valor de *cut off* se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.

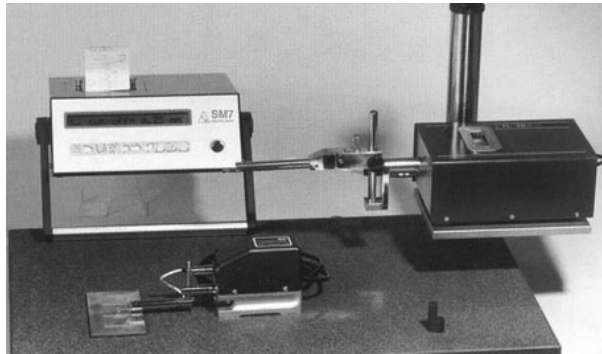


Figura 2.27. Rugosímetro SM-7.

2.6. Perfilómetro

Para la medición de los perfiles de las huellas de desgaste se ha usado el perfilómetro modelo RT-150 de ALPA-SM. Sus características principales son:

- Sistema de medida inductivo diferencial.
- Posibilidad de colocar el palpador a 90°.
- Ajuste fino de recorrido vertical: 100 mm.
- Filtros 2CR FC, 2CR y Gauss.
- Normas DIN, ISO y CNOMO.
- Cut off: 0,08; 0,25; 0,8; 1,25; 2,5 mm.
- Recorridos: Máx. 100 mm, Mín. 1 mm.
- Rango vertical, sin patín: 1 mm.
- Resolución: 0,001 μm .
- Parámetros: Ra – Rmax.
- El programa permite el cálculo de áreas.



Figura 2.28. Perfilómetro RT-150

2.7. Microscopía óptica

Para el estudio morfológico y metalográfico de los materiales sometidos a fricción y desgaste se ha utilizado el microscopio óptico Leica DMR (ver figura 2.29). Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software Optimas. La medición de la anchura de las huellas de desgaste se ha realizado gracias a este software.

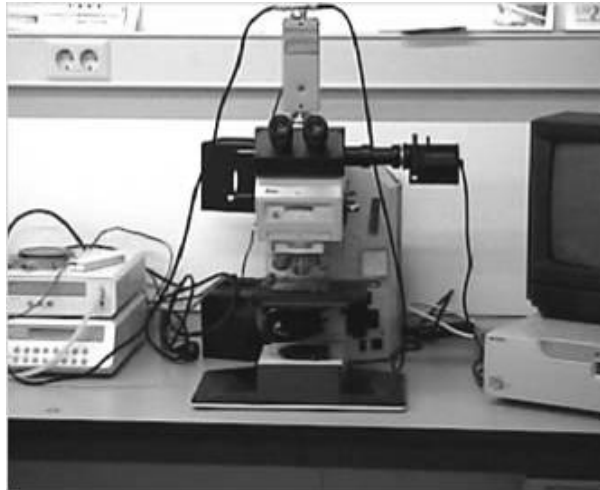


Figura 2.29. Microscopio óptico Leica DMR.

2.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N (ver figura 2.30), con las siguientes características:

- Resolución de imagen de electrones secundarios: 3,5 nm.
- Aumentos: x8 – x300.000 (> 60 etapas).
- Voltaje de aceleración: 0,5 – 30 KV, ajustable por pasos.
- Corriente de sonda: 1 pA – 1 mA ajustables.
- Fuente de electrones: Filamento de W, polarización automática, con alineamiento electrónico del cañón.
- Lentes: Supresión de histéresis, corriente de sonda con ajuste manual o automático, corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino, rastreo automático de foco.
- Cámara y platina con motorización de los ejes X e Y.
- Detectores:
 1. Secundarios.
 2. Retrodispersados en modo composición y topográfico.



Figura 2.30. Microscopio electrónico de barrido.

El equipo lleva acoplados dos microanalizadores por dispersión de energía de rayos X (EDS):

- Detector de Rayos X Xray: Es un detector de Si(Li) de 138 eV de resolución, con ventana ultrafina para detección de elementos desde B hasta U (ver figura 2.31.a).
- Detector de Rayos X Xflash detector: Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5 μm (ver figura 2.31.b).

Estos analizadores nos permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen. La profundidad de estos análisis realizados mediante EDS varía entre 1 y 2 μm [2], aumentando al disminuir el número atómico de la muestra.



a) Detector de Xray



b) Detector Xflash

Figura 2.31. Microanalizadores acoplados al microscopio electrónico de barrido.

2.9. Espectrofotómetro infrarrojo

Como ya se ha comentado, se ha utilizado el espectrómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550 para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos. Las características de este aparato son:

- Rango de Trabajo: 200 – 6400 cm^{-1} .
- Detector DTGS-CsI.
- Diámetro de apertura variable.
- Interferómetro de sistema AutoTune (alineación dinámica).
- Purga continua de CO_2 .
- Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de ZnSe, que nos permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de 650 – 6400 cm^{-1} .
- Librería de espectros.
- Celda de gases para análisis de los gases desprendidos en el analizador termogravimétrico.



Figura 2.32. Espectrómetro infrarrojo.

2.10. Calorímetro diferencial de barrido

Para comprobar los datos de la temperatura de fusión suministrados por el fabricante o recogidos en la bibliografía de los LI se ha utilizado el calorímetro diferencial DSC-822e de Mettler Toledo. Del mismo modo, se han comprobado los puntos de fusión del lubricante mineral y del lubricante sintético. Las características principales del equipo son:

- Intervalo de temperatura: -150 – 700 $^{\circ}\text{C}$.
- Exactitud térmica: $\pm 0,2$ $^{\circ}\text{C}$.
- Reproducibilidad térmica $< 0,1$ $^{\circ}\text{C}$.
- Velocidad de calentamiento de 0 a 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. en incrementos de 0,01 $^{\circ}\text{C}$.

- Tiempo de respuesta < 2,3 s.
- Resolución: 0,04 μ W.
- Temperatura modulada (ADSC).
- Software STARe.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador de gases de purga.

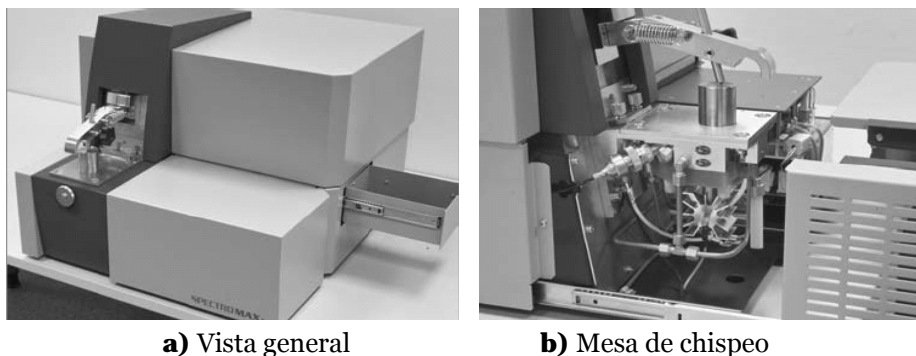


Figura 2.33. Calorímetro con detalle del horno.

2.11. Espectrometría de emisión de chispa

Los análisis de composición para las aleaciones de aluminio han sido realizados por espectrometría de emisión de chispa en un equipo de SPECTRO, modelo SPECTRO MAXx (figura 2.34). Este sistema vaporiza el material mediante la descarga por chispas, que a través de un detector electrónico fotosensible (CCD) nos permite obtener la composición del material.

El equipo está equipado con el sistema lógico ICAL, que elimina la necesidad de realizar procesos de recalibración.



a) Vista general

b) Mesa de chispeo

Figura 2.34. Microanalizadores acoplados al microscopio electrónico de barrido.

Algunas de sus características son:

- Generador de plasma completamente digital.
- Micro controlador de 32 MHz.
- Nivel de descarga de 400 en 200 μ s.
- Resolución de energía de 125 mW.
- Potencia máxima de chispeo de 4 kW.

2.12. Viscosímetro

Para la determinación de la viscosidad de lubricante, tanto en estado puro como de las mezclas, se ha utilizado un rotoviscosímetro HAAKE, tipo SEARLE con sistema de medición de cilindros coaxiales. También se ha utilizado para comprobar los valores de viscosidad dados por el fabricante para los LI.

Se ha utilizado un rotor de tipo NV, que según el gráfico de la Figura 2.36, es el más adecuado para el rango de viscosidades en el que nos movemos.

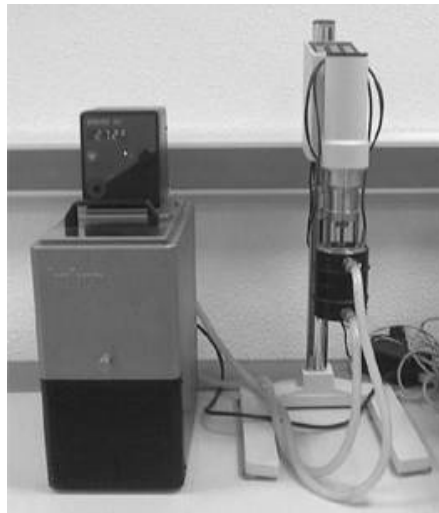


Figura 2.35. Viscosímetro VT550.

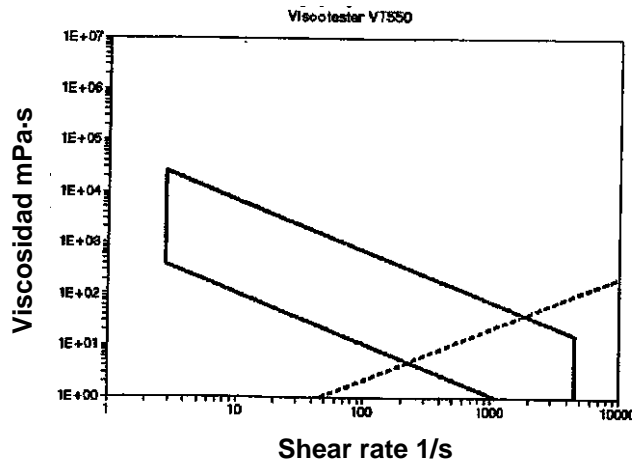


Figura 2.36. Rango de viscosidades para el sensor NV del viscosímetro VT550.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS DE FRICCIÓN Y DESGASTE

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en diagrama de flujo de la figura 2.37.

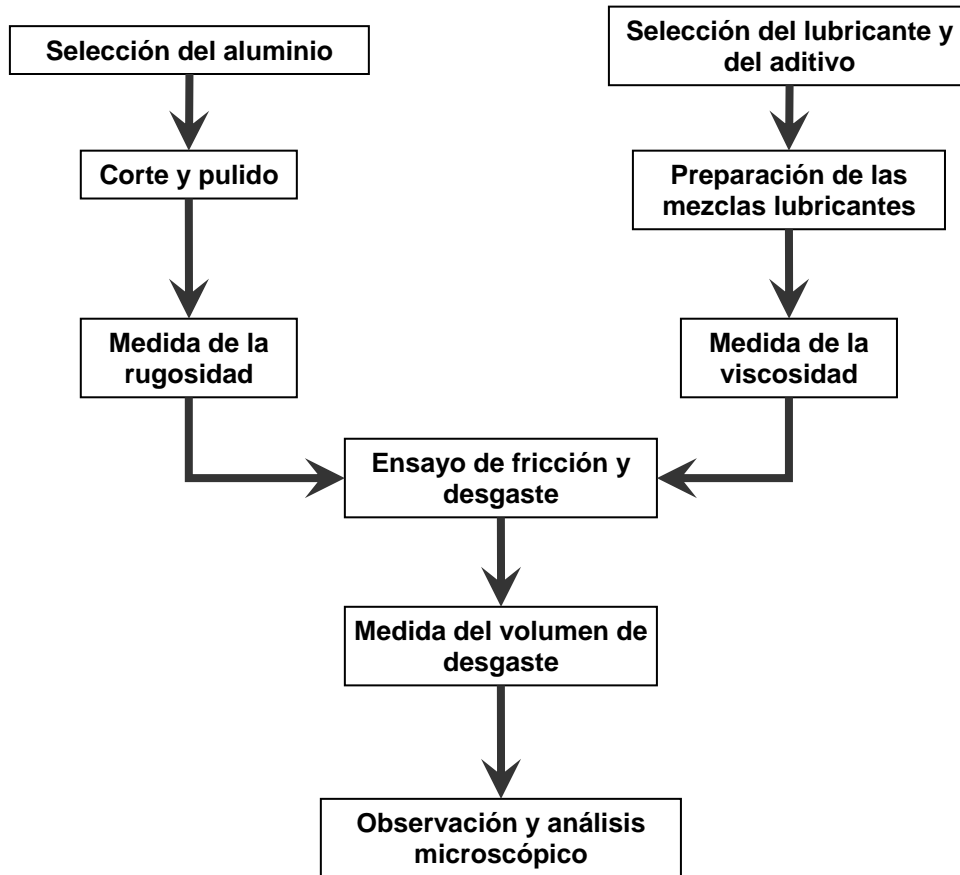


Figura 2.37. Procedimiento experimental seguido en los ensayos de fricción y desgaste.

3.1. Preparación de las probetas

Partimos de una barra de aluminio ASTM 2011 de 50 mm de diámetro que se tornea hasta 40 mm. Se cortan las probetas con un espesor de 15 mm (figura 2.39).

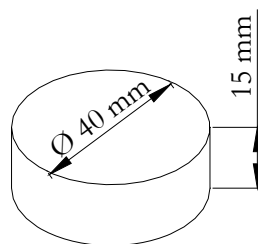


Figura 2.38. Dimensiones de las probetas de Al 2011.

Se pule la superficie de las probetas hasta conseguir una rugosidad media R_a menor de $0,2 \mu\text{m}$. Para conseguir esta rugosidad se han utilizado discos de carburo de silicio de granulometrías: 280, 400, 600, 1200 y 4000. El tiempo empleado con cada disco es de 3 minutos con una fuerza de 30 N

Una vez preparadas las probetas de aluminio, se tomaron los valores de rugosidad media (R_a) y máxima (R_{max}). De acuerdo con la norma DIN 4768 [6] se han realizado medidas en tres direcciones distintas.

3.2. Medida de la viscosidad del lubricante

El proceso seguido en la determinación de la viscosidad del lubricante ha sido:

- Aumentar la velocidad del rotor desde cero hasta 300 s^{-1} en una rampa de 40 segundos.
- Mantener la velocidad constante durante 20 segundos.
- Disminuir la velocidad del rotor desde 300 s^{-1} hasta cero en una nueva rampa de 40 segundos.

Se ha determinado el valor de la viscosidad para las mezclas al 1% a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Con el fin de asegurar una homogeneidad del lubricante, antes de medir la viscosidad, las mezclas se han agitado durante 30 minutos a 300 rpm. Para cada temperatura se han realizado tres ensayos, calculándose la media de la viscosidad medida en el intervalo de velocidad constante. Los resultados obtenidos se recogen en la tabla 2.11.

Tabla 2.6. Viscosidad de los lubricantes base y mezclas al 1%

Lubricante	Viscosidad $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (mPa·s)		Viscosidad $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (mPa·s)	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Lub. Mineral + 1% L6-P14	208,233	1,4921	16,965	0,9937
Lub. Sintético + 1% L6-P14	33,269	1,9403	10,032	0,1982
Lub. Mineral + 1% L-Os 102	147,808	1,5626	15,615	0,7735
Lub. Sintético + 1% L-Os 102	35,709	2,1505	9,890	0,1774

3.3. Presión de contacto

Teniendo en cuenta la configuración del contacto de punzón sobre disco, la presión de contacto se puede calcular aplicando la expresión de Hertz para el caso de una esfera sobre una superficie plana. Para una fuerza de $2,45\text{N}$, la presión obtenida es de $0,92 \text{ MPa}$.

3.4. Medida de los coeficientes de fricción

Los datos de fricción se registran en tiempo real mediante el programa informático que acompaña al tribómetro, proporcionando las gráficas de fricción-distancia y fricción-tiempo para cada uno de los ensayos realizados.

En las siguientes tablas se muestran los valores medios del coeficiente de fricción.

3.5. Medida del volumen de desgaste

La observación de las huellas de desgaste se realiza mediante el microscopio óptico conectado al sistema de análisis de imagen "Optimas". Se ha dividido la huella obtenida en 3 sectores y para cada sector se tomaron 10 medidas de la anchura de la huella, obteniéndose así un total de 30 medidas de la anchura de huella para cada uno de los ensayos.

El volumen de desgaste de cada una de las pruebas se determina a través de la anchura de la huella según la ecuación desarrollada a continuación y que se especifica en la norma ASTM G-99 [5]:

$$W = 2\pi R \left[r^2 \arcsen\left(\frac{d}{2r}\right) - \left(\frac{d}{4}\right)(4r^2 - d^2)^{\frac{1}{2}} \right] \quad \text{(Ec. 2.1)}$$

Donde:

R: radio de giro huella de desgaste.

d: anchura huella desgaste.

r: radio esférico del punzón.

El volumen de desgaste producido durante el ensayo, se calcula a partir de una anchura de huella que se corresponde con la media aritmética de las 30 medidas tomadas a lo largo de la superficie desgastada. Posteriormente se divide W por los metros de recorrido del ensayo para obtener el factor de desgaste (K) y poder comparar los distintos ensayos realizados.

3.6. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación por LI como aditivos

Para la realización de los ensayos de fricción y desgaste se sitúa la probeta en el tribómetro previamente calibrado. A continuación, se extienden 0,5 ml del líquido iónico que va a ser usado como lubricante en la superficie del disco de aluminio, y se da comienzo al ensayo.

Tanto los ensayos con aceite mineral, como los de aceite sintético como base, se llevaron a cabo con los siguientes parámetros:

- Punzón de acero: AISI 52100 de 0,8 mm de radio.
- Radio de giro: 16 mm.
- Velocidad: 0,15 ms⁻¹.
- Distancia recorrida: La distancia recorrida en los ensayos es de 850 m.
- Atmósfera de laboratorio.
- Cantidad de líquido iónico suministrada: 0,5 ml.
- Carga aplicada: Para todos los ensayos se utilizó una carga fija de 2,45 N. (presión de contacto de 0,92 GPa).

Tabla 2.7. Coeficientes de fricción.

Líquido Iónico	Fricción (25 °C, 2,45 N, 850 m)	
	Aceite mineral	Aceite sintético
1% L-Os102	0,193 (0,0014)	0,151 (0,005)
1% L6-P14	0,218 (0,002)	0,152 (0,022)

Tabla 2.8. Factores de desgaste (mm³m⁻¹).

Líquido Iónico	Desgaste (mm³m⁻¹) (25 °C, 2,45 N, 850 m)	
	Aceite mineral	Aceite sintético
1% L-Os102	8,2657·10⁻⁴	5,9141·10⁻⁴
1% L6-P14	8,6295·10⁻⁴	1,0912·10⁻³

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN

Estos ensayos se realizarán con probetas compuestas por el Aluminio 2011 y Acero F-1310. El electrolito se compondrá de una disolución del líquido iónico L102 a diferentes concentraciones: 0,5%, 1% y 1,5%. Se ha escogido este LI por la severidad que tiene hacia el aluminio en este aspecto [1,4].

En líneas generales, el procedimiento seguido es el que se muestra en la figura 2.39.

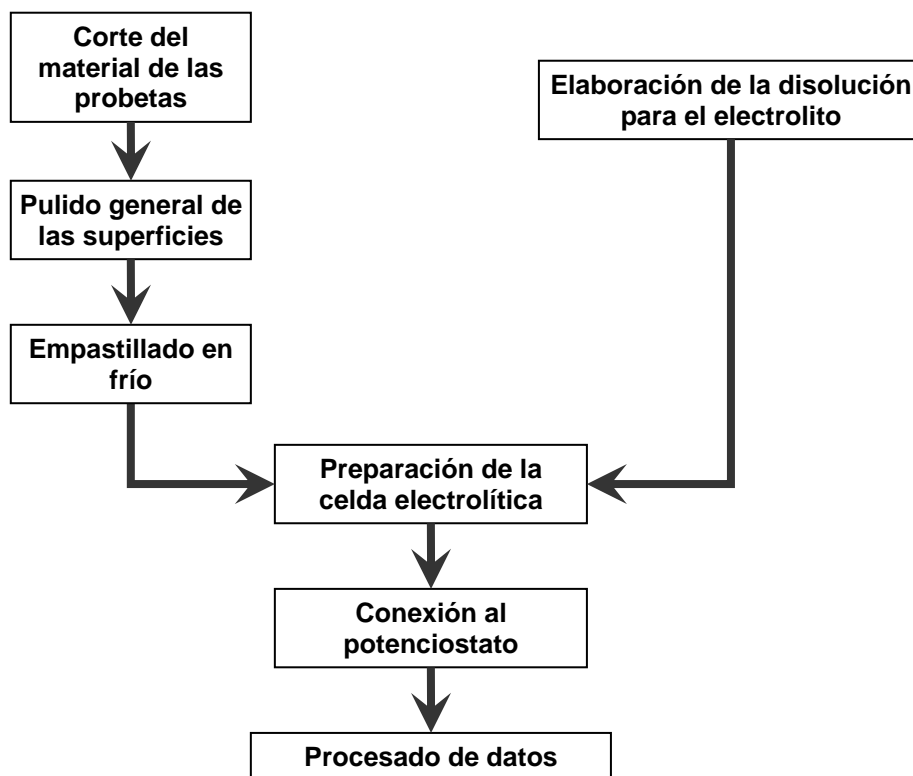


Figura 2.39. Procedimiento experimental seguido en los ensayos de corrosión electroquímica.

En los ensayos de inmersión, tras la preparación de las probetas lo único que haremos será sumergir la porción de metal en el LI disuelto y tapar el vaso de precipitados con una lámina de parafina que lo proteja de agentes externos.

4.1. Preparación de las probetas

4.1.1. Probetas para ensayos OCP

Tanto para el acero como para el aluminio, el proceso de preparación de las probetas es el mismo. Partiendo de una barra cilíndrica, se corta una lámina de 1 mm

de espesor. A partir de dicha lámina, se efectúan diversos cortes para al final obtener una porción del disco inicial de forma prismática y cuya sección sea de aproximadamente 1 cm^2 .

Una vez obtenido el prisma, hemos de empastillarlo. El motivo que justifica este paso es el de hacer lo más constante posible la superficie de metal expuesta al electrolito a lo largo de los diferentes ensayos que realicemos. Previo pulido superficial con un disco de carburo de silicio de grano 600, colocamos el prisma en un pequeño molde cilíndrico, y a su vez, sobre él, un tornillo de cobre, asegurándonos de que existe continuidad eléctrica entre ellos. Una vez efectuada la mezcla, se vierte el líquido generado en el molde. Tras unos minutos, la resina ha curado, y tenemos la probeta lista para ser utilizada.

Las características de las probetas utilizadas se reflejan en la tabla 2.6.

Tabla 2.9. Características de las probetas de corrosión.

Material	Área (cm^2)	Pulido superficial
Aluminio 2011	0,8676	600
Acero F-1310	0,8118	600

Gracias al tornillo que hemos incorporado a la probeta, podemos enroscarla en una barra de cobre, lo que nos facilitará el montaje posterior de la celda electrolítica.

4.1.2. Probetas para ensayos de inmersión

En este caso, las probetas utilizadas se preparan de igual forma que las usadas para el potenciómetro. Sin embargo, en este caso no las empastillamos, porque queremos que toda la superficie esté en contacto con el LI en disolución y analizar así los procesos químicos que ocurren.

En el caso de sumergir el par aluminio/acero, éstos se pondrán en contacto con un adhesivo de rápido secado cuya composición no altere el funcionamiento de los procesos corrosivos en el par, y que además no sea atacado químicamente por el LI.

4.2. Preparación del electrolito

Como se ha dicho antes, se harán ensayos con diferentes concentraciones de LI como electrolito. Para hacer que la composición del mismo sea constante a lo largo de la experimentación, se ha hecho una disolución de 1 litro, de la cual se van extrayendo sucesivamente los electrolitos necesarios. A su vez, estos electrolitos se renuevan para cada ensayo.

La disolución se efectúa en volumen, haciendo uso de una bureta de precisión milimétrica, y de una pipeta de la misma precisión. De este modo, el líquido iónico se vierte sobre un determinado volumen de agua bidestilada, que se embotella cuidadosamente.

Antes de comenzar cada ensayo se midió el pH del electrolito con papel tornasol. Para las tres concentraciones se obtuvo que el pH era ligeramente ácido.

4.3. Celda electrolítica

El montaje de la celda electrolítica se efectúa con un recipiente de vidrio a cuya tapa se han practicado tres orificios para permitir el paso de las probetas. Este recipiente se rellena con el electrolito, y finalmente, se sumergen las probetas en el mismo.

La composición de las celdas es diferente en función del ensayo que se lleve a cabo. Esto se explica en la tabla 2.7.

Tabla 2.10. Composición de las celdas.

Ensayo	Composición de la celda		
	Trabajo	Auxiliar	Referencia
OCP F-1310	F-1310	-	Calomelanos
OCP Al 2011	Al 2011	-	Calomelanos
OCP par Al-Acero	Al 2011	F-1310	Calomelanos

4.4. Ensayos de Potencial Libre (OCP)

Este ensayo, también denominado como potencial abierto, se basa en no aplicar ningún potencial externo al sistema, y dejar que éste evolucione de forma natural. Cada cierto tiempo, el equipo registra un valor de potencial, y al final devuelve la evolución de este valor con el tiempo.

El software permite establecer un criterio de parada, fijando un valor de cambio de potencial con el tiempo al que si se llega, el experimento parará automáticamente porque consideraremos que el metal se ha estabilizado en ese medio.

4.4.1. Ensayos OCP del Aluminio 2011

Se sumerge el electrodo de aluminio en el electrolito, y se deja paso a la corrosión libre. Cada ensayo inicial se realiza a 10 horas de duración. El segundo ensayo realizado, que validará los resultados obtenidos en el primero, se lleva a cabo para la misma duración.

Los resultados obtenidos para cada nivel de concentración se recogen en la tabla 2.8.

Tabla 2.11. Condiciones de estabilización del Al 2011 en disoluciones de L 102

Concentración	Tiempo de estabilización (min)	Potencial de estabilización (mV)
0,5%	115	-880
1%	200	-826
1,5%	420	-795

4.4.2. Ensayos OCP del acero F-1310

Operamos de igual forma con el acero. En la tabla 2.9. se comparan los resultados obtenidos con cada concentración.

Tabla 2.12. Condiciones de estabilización del acero F-1310 en disoluciones de L 102

Concentración	Tiempo de estabilización (min)	Potencial de estabilización (mV)
0,5%	90	-631
1%	40	-595
1,5%	25	-621

4.4.3. Ensayos OCP del par Al 2011/Acero F-1310

Tabla 2.13. Condiciones de estabilización del par Al 2011/Acero F-1310 en disoluciones de L102

Concentración	Tiempo de estabilización (min)	Potencial de estabilización (mV)
0,5%	150	-896
1%	105	-866
1,5%	50	-855

4.5. Ensayos de inmersión

Los ensayos de inmersión se llevan a cabo únicamente con el LI diluido a una concentración del 1%. Se realizaron sobre probetas de aluminio 2011, acero F-1310 y una pareja de sendos materiales puestos en contactos a través de un adhesivo.

Para estudiar los procesos químicos que se producen, se introdujo cada una de las tres probetas nombradas en el párrafo anterior en una disolución limpia de LI.

También se ensayó una probeta del par aluminio/acero en una disolución que ya había sido utilizada para los ensayos de galvanometría, y que, por tanto, llevaba disueltos los iones y sustancias que se depositaron a lo largo de los mismos.

Cada ensayo se mantuvo durante 36 horas, observándose un rápido proceso de corrosión y la aparición de capas de óxido tanto en el acero como en el aluminio. Comparativamente, la capa de óxidos y deposiciones formada en la probeta de aluminio es más gruesa que la formada en el acero, y de un tono oscuro.

**III] DISCUSIÓN DE
RESULTADOS DE LOS
ENSAYOS
TRIBOLÓGICOS**

CAPÍTULO III

DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS TRIBOLÓGICOS

1. ESTUDIOS DE FRICCIÓN Y DESGASTE EN CONTACTOS ALUMINIO/ACERO

1.1. Introducción

Los ensayos tribológicos realizados se resumen a continuación:

- Ensayos de fricción y desgaste utilizando los líquidos iónicos L6-P14 y L-Os 102 disueltos al 1% en un aceite mineral parafínico-nafténico.
- Ensayos de fricción y desgaste utilizando los líquidos iónicos L6-P14 y L-Os 102 disueltos al 1% en un éster sintético.
- Ensayo de fricción y desgaste utilizando como lubricante el líquido iónico L-Os102.

En todos ellos las condiciones de velocidad, distancia recorrida y fuerza aplicada son las mismas, además de ser a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos nombrados se caracterizaron en el capítulo II del presente trabajo.

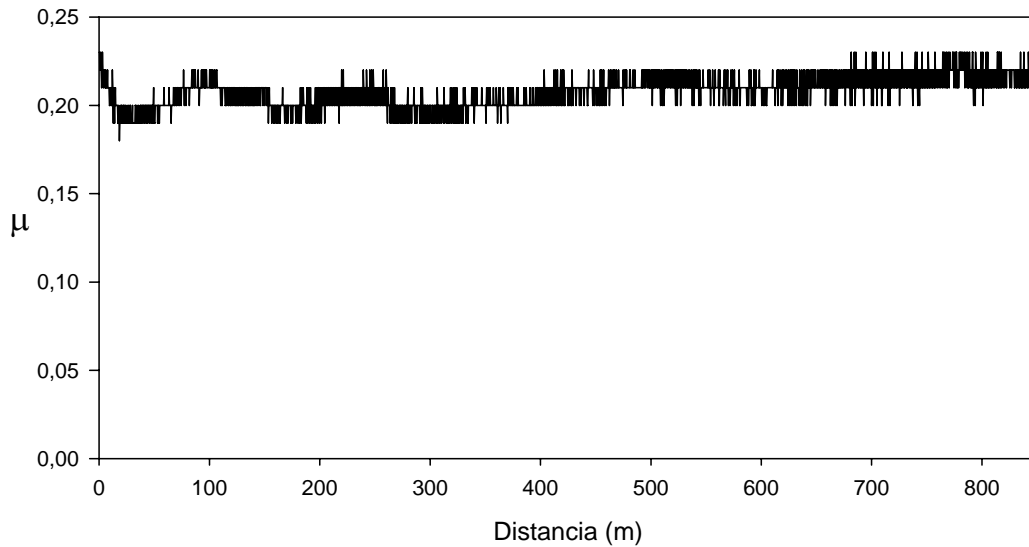
En el apartado 1.2 se estudian los fenómenos tribológicos acaecidos en los ensayos de líquidos iónicos disueltos en aceites base, especificando las tasas de desgaste y valores del coeficiente de fricción. También se analiza brevemente los posibles procesos químicos ocurridos en el contacto.

En el apartado 1.3 se estudiará el comportamiento del líquido iónico L-Os102 como lubricante en su estado puro. Asimismo, se acompaña el análisis de los estudios micrográficos que revelan las sustancias formadas en el proceso de lubricación.

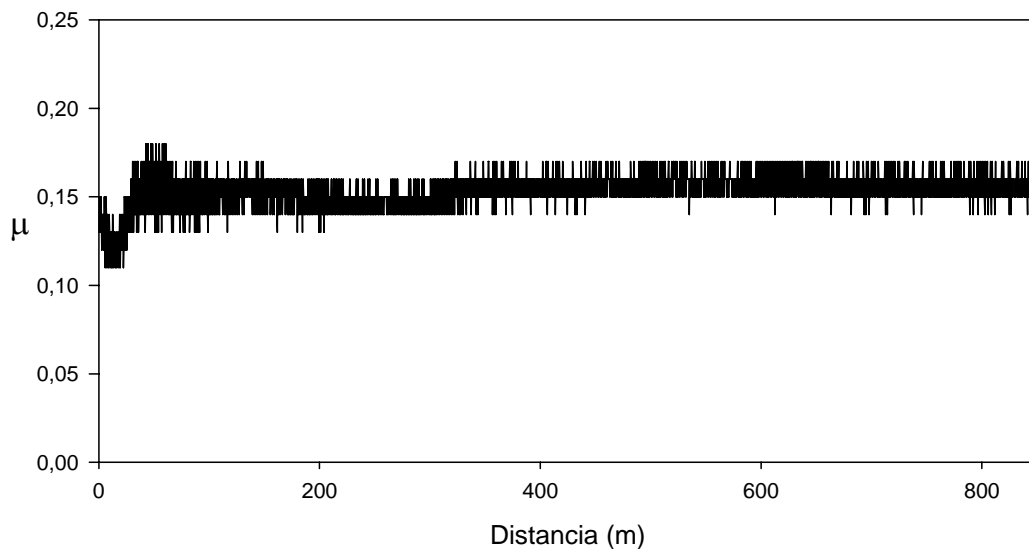
1.2. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante líquidos iónicos disueltos al 1% en aceites base

1.2.1. Resultados de fricción

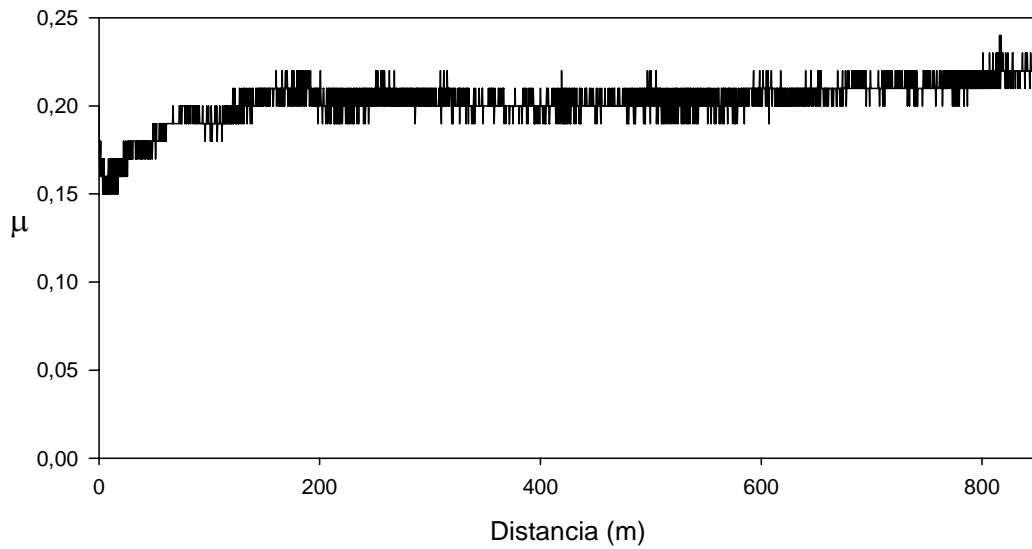
El software asociado al tribómetro descrito en el capítulo II permite recoger los valores del coeficiente de fricción con la distancia recorrida. Esta información se muestra en la figura 4.1.



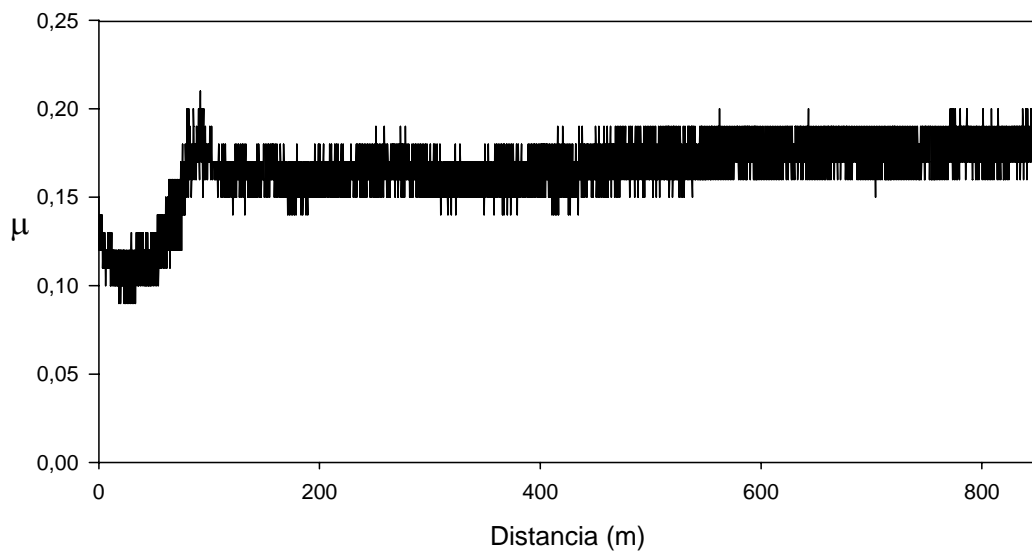
a) 1% L6-P14 en AM



b) 1% L6-P14 en AS



c) 1% L-Os102 en AM



d) 1% L-Os102 en AS

Figura 4.1. Evolución de los coeficientes de fricción con la distancia recorrida.

Los valores medios de los coeficientes de fricción se resumen en la tabla 4.1. Los valores entre paréntesis indican la desviación de los valores obtenidos. Como se puede ver, el L-Os102 da menores valores de fricción frente al L6-P14, cuando se utiliza el aceite mineral como base. Esto podría deberse a que el anión del primero es más polar que el anión del segundo.

Por otro lado, se aprecia que el coeficiente de fricción para los ensayos con aceite sintético como disolvente son algo menores para el mismo líquido iónico (figura 4.2).

Tabla 4.1. Coeficientes de fricción de los ensayos de lubricación.

Líquido Iónico	Fricción (25 °C, 2,45 N, 850 m)	
	Aceite mineral	Aceite sintético
1% L-Os 102	0,193 (0,0014)	0,151 (0,005)
1% L6-P14	0,218 (0,002)	0,152 (0,022)

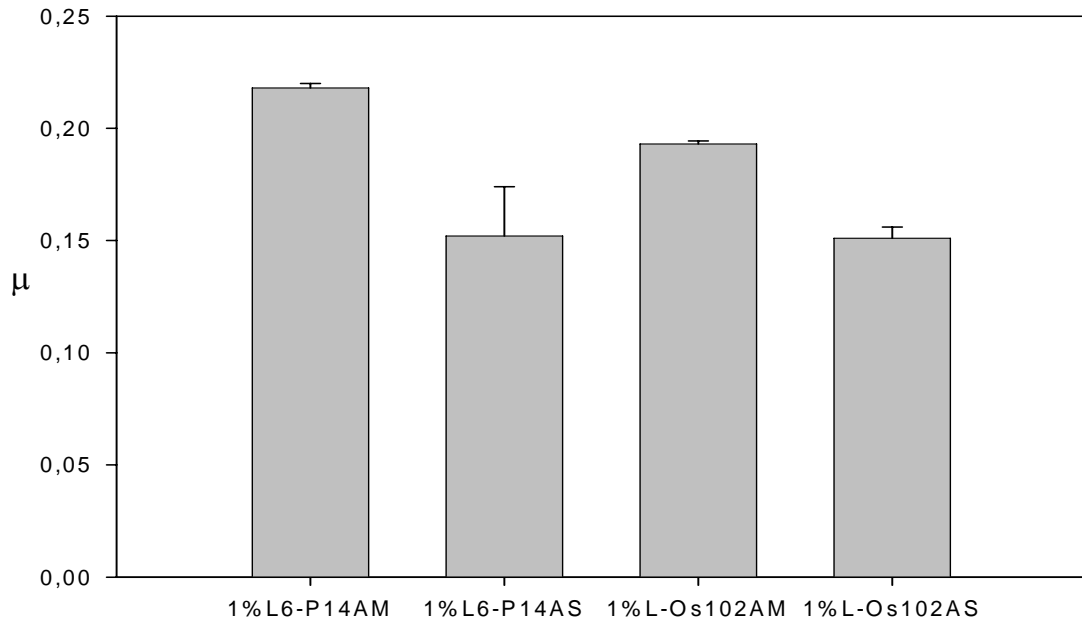


Figura 4.2. Coeficientes de fricción de los ensayos de lubricación.

En efecto, la capacidad lubricante de los líquidos iónicos se debe a su polaridad [1]. El anión se adsorbe a la superficie metálica, de modo que cuanto más polar, esa adsorción será más consistente (figura 4.3), el contacto entre superficies será menor, reduciéndose así el desgaste, y la fricción también descenderá.

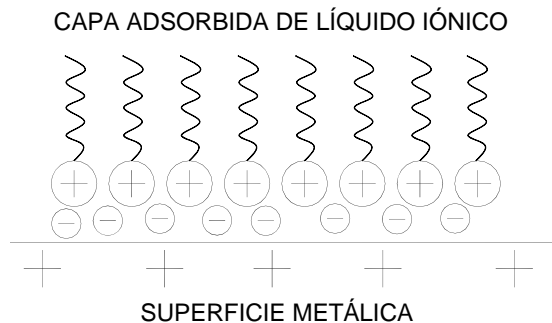


Figura 4.3. Estructura de la capa adsorbida formada por los LI.

1.2.2. Resultados de desgaste

En la tabla 4.2 se indican las tasas de desgaste obtenidas para cada ensayo. Las medidas tomadas son las que se han obtenido con la medición de la huella a través del software que acompaña al microscopio óptico descrito en el capítulo II. La gráfica de la figura 4.4. representa gráficamente los resultados. Como aditivo, el L-Os102 es mejor frente a desgaste. El motivo podría ser el mismo que antes: la gran polaridad de su anión.

Tabla 4.2. Tasas de desgaste de los ensayos de lubricación (mm^3m^{-1}).

Líquido Iónico	Desgaste (mm^3m^{-1}) (25 °C, 2,45 N, 850 m)	
	Aceite mineral	Aceite sintético
1% L-Os102	$8,2657 \cdot 10^{-4}$	$5,9141 \cdot 10^{-4}$
1% L6-P14	$8,6295 \cdot 10^{-4}$	$1,0912 \cdot 10^{-3}$

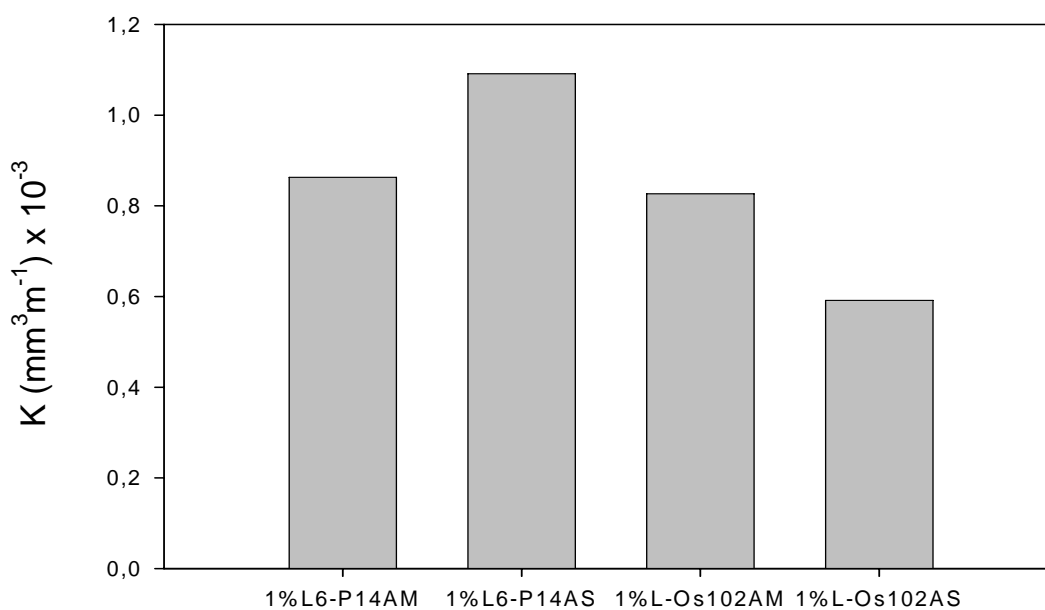


Figura 4.4. Tasas de desgaste de los ensayos de lubricación.

1.2.3. Análisis de las huellas de desgaste del aluminio

En la figura 4.5 se muestran las micrografías de las huellas de desgaste producidas sobre las probetas de aluminio 2011.

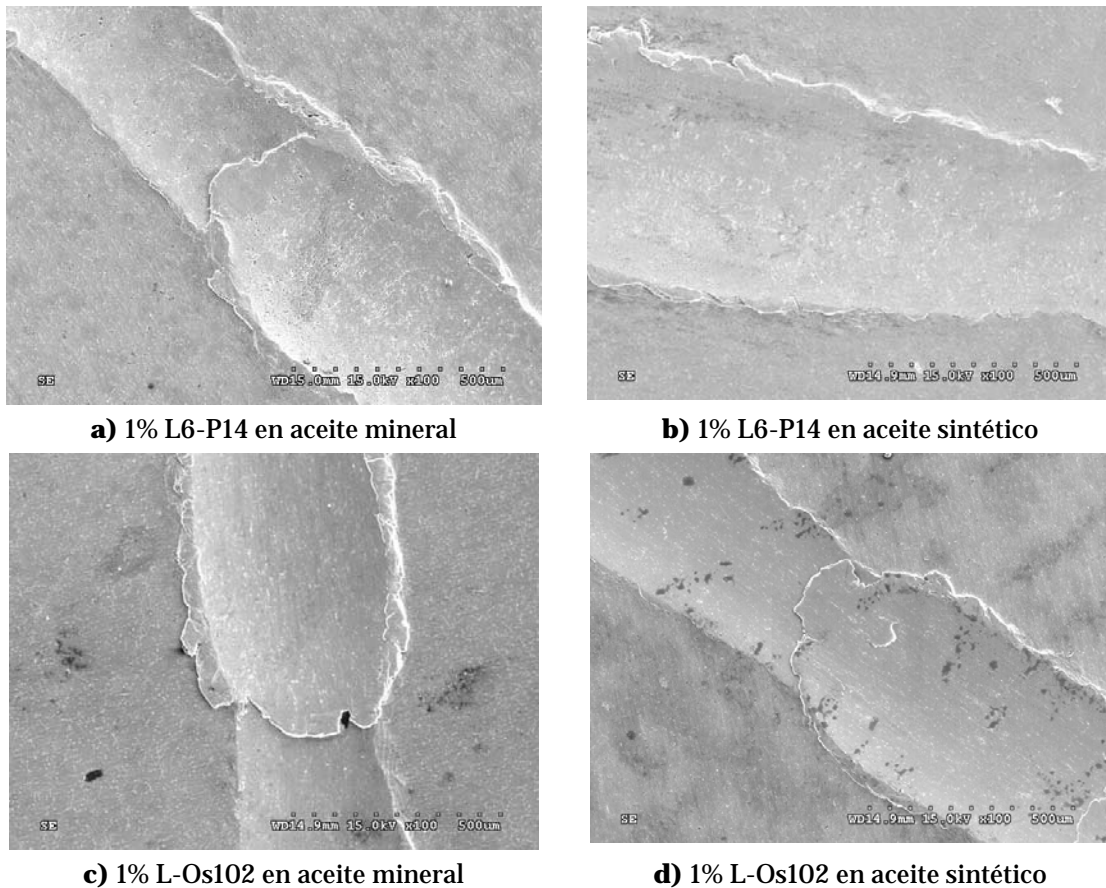


Figura 4.5. Huellas de desgaste sobre las probetas utilizando LI disueltos en lubricantes.

En todas ellas se aprecian signos de desgaste por adhesión, debido a que existen zonas donde se ha producido una severa deformación plástica en los bordes de las huellas.

Si observamos a mayores aumentos las huellas producidas por los lubricantes con L6-P14 disuelto (figuras 4.6 a y b), apreciamos que se encuentran agrietadas. Las grietas se orientan de forma perpendicular al sentido del deslizamiento, lo cual se debe a que la máxima tensión tangencial se produce a unos 45° si la pieza se somete a tensiones normales, como es el caso (el punzón está prácticamente perpendicular a la superficie)

Sin embargo, al observar las huellas producidas en los ensayos de lubricación con L-Os102 (figuras 4.6. c y d) como soluto en aceites base, se ve claramente cómo la superficie es limpia y que el mecanismo de desgaste no ha producido agrietamientos. Esto pone de manifiesto lo ya comentado acerca del mejor comportamiento del L-Os102 como aditivo a lubricantes.

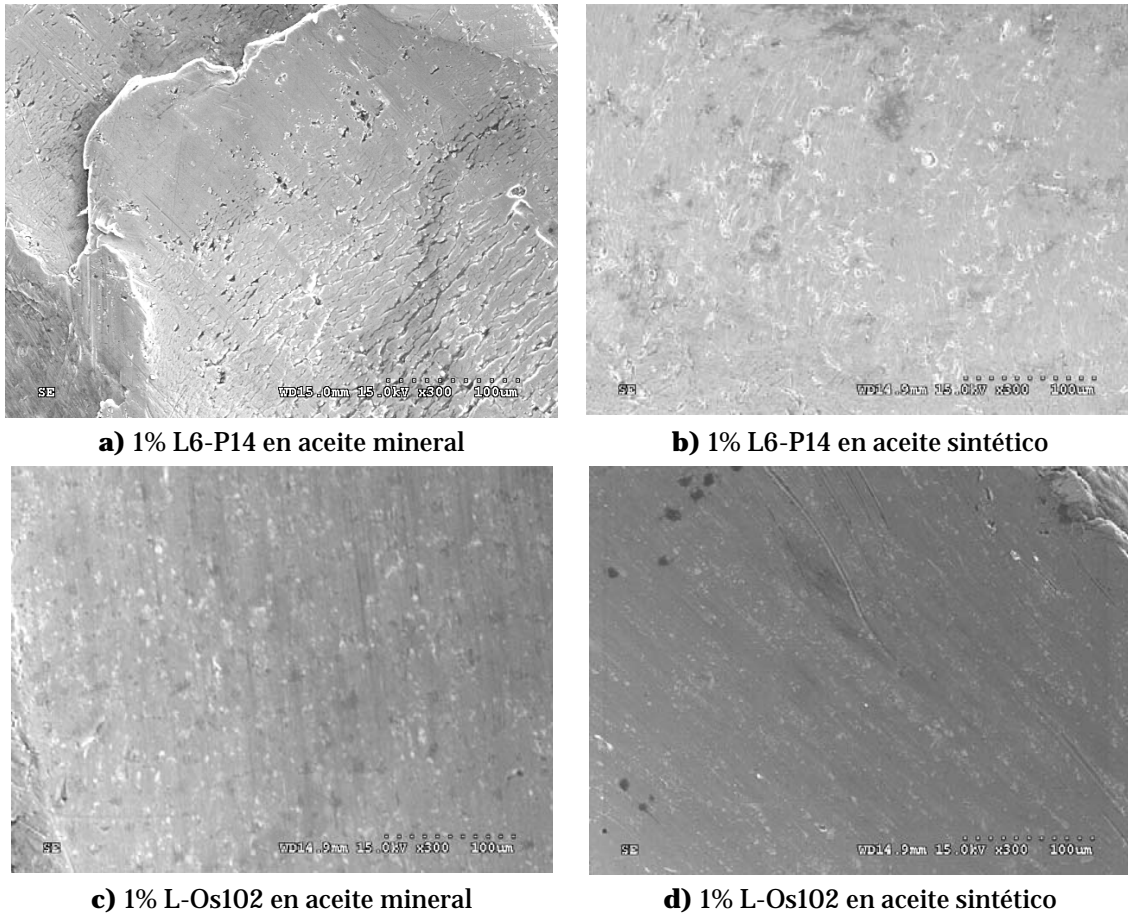


Figura 4.6. Superficies de las huellas de desgaste utilizando LI disueltos en lubricantes.

Se analizaron las superficies de la figura 4, obteniendo espectros EDS que nos dan idea de los elementos que las componían, obteniendo los resultados explicados a continuación. En todos ellos se aprecia predominancia del aluminio base, dado que todos contienen fundamentalmente aluminio y cobre (figuras 4.7 -4.10).

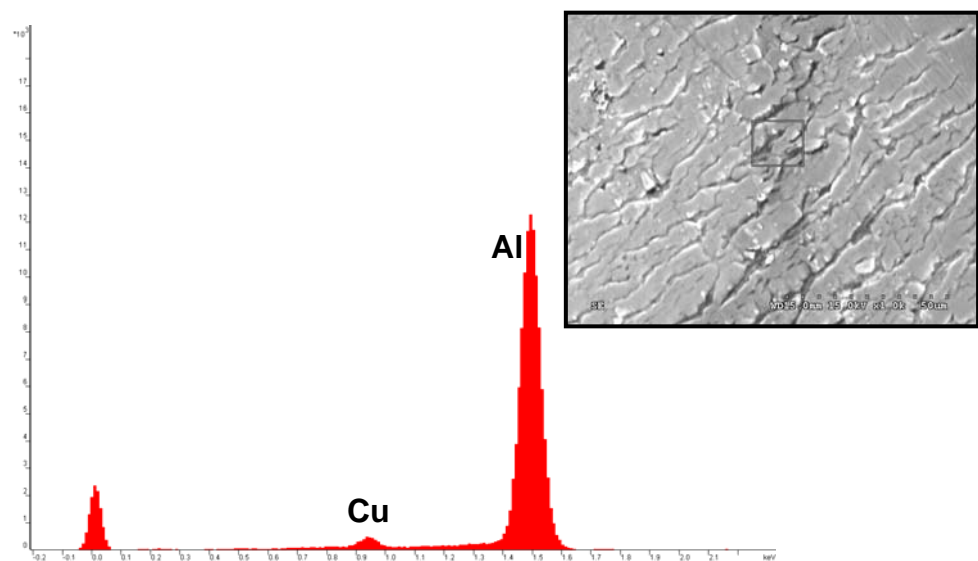


Figura 4.7. Espectro EDS y micrografía de la huella en el ensayo al 1% de L6-P14 en AM.

III: Discusión de resultados de los ensayos tribológicos

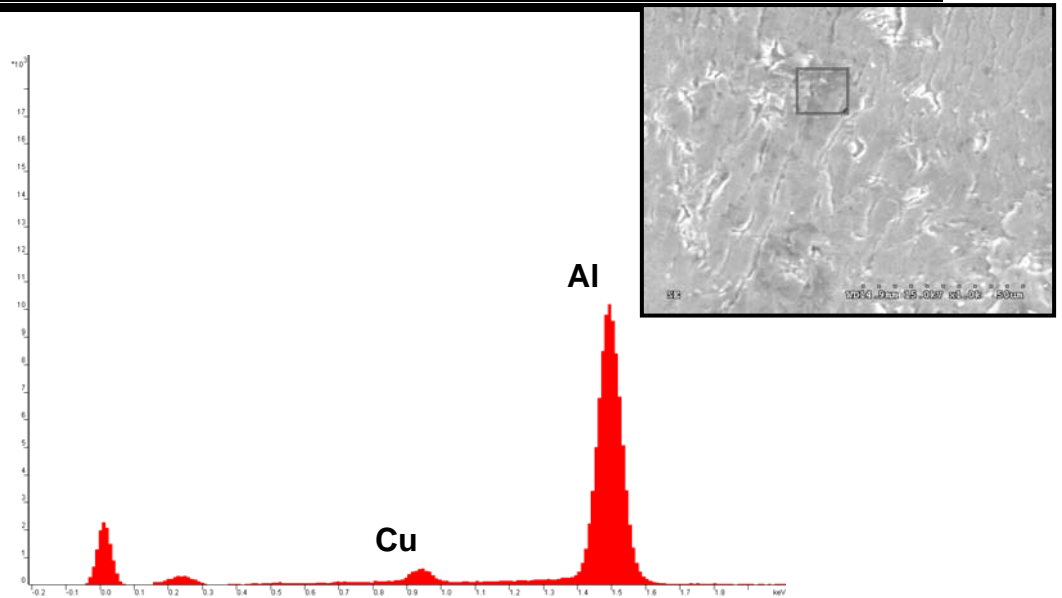


Figura 4.8. Espectro EDS y micrografía de la huella en el ensayo al 1% de L6-P14 en AS.

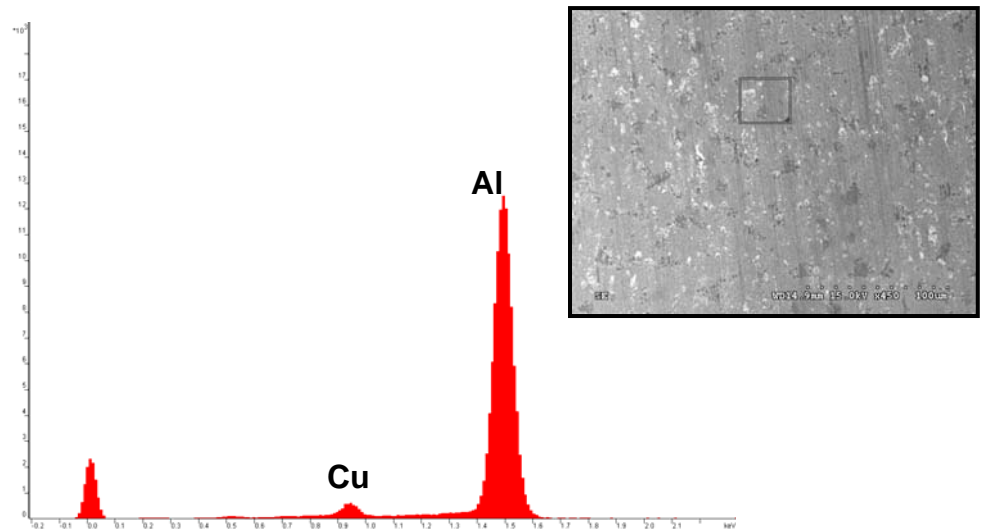


Figura 4.9. Espectro EDS y micrografía de la huella en el ensayo al 1% de L-Os102 en AM.

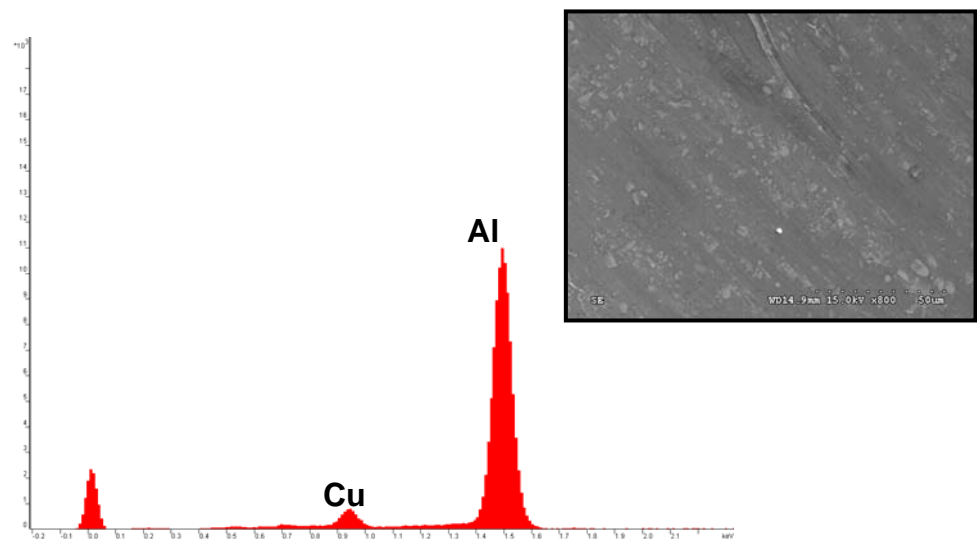


Figura 4.10. Espectro EDS y micrografía de la huella en el ensayo al 1% de L-Os102 en AS.

1.3. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante L-Os102 como lubricante puro

Se llevó a cabo un ensayo utilizando el líquido iónico L-Os 102 como lubricante sin disolverlo en ningún aceite. El ensayo se interrumpió debido a que el lubricante reaccionó y se formó una sustancia que disparó el coeficiente de fricción, y que hizo penetrar la huella hasta el propio metal base, sobrepasando el límite de la capa de óxido protectora superficial. En las figuras 4.11 y 4.12 se aprecia la aparición de dicha capa sobre la probeta, y la gran profundidad que alcanzó la huella.

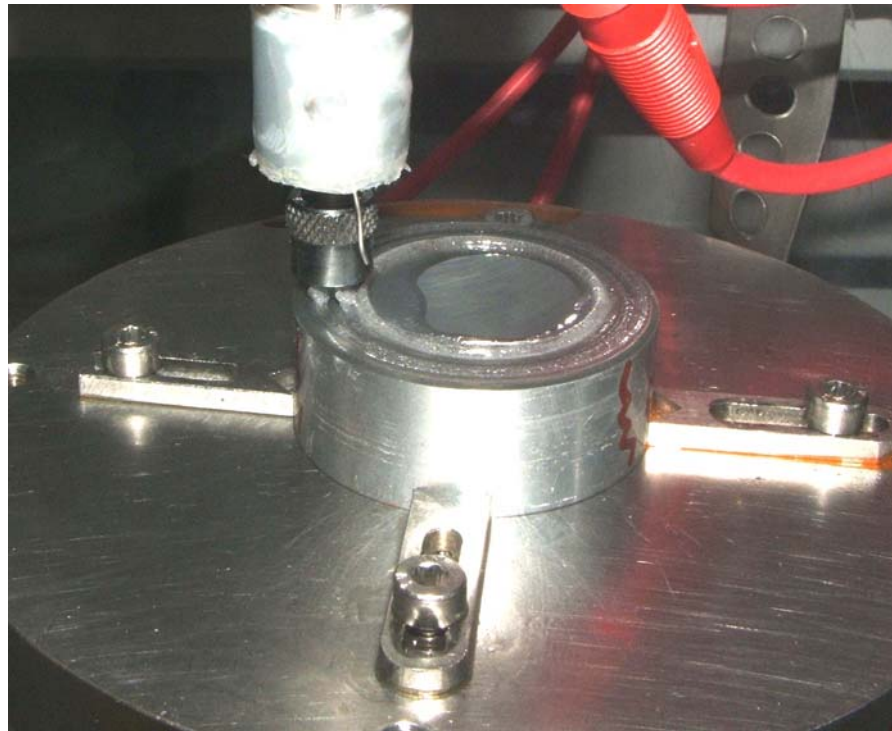


Figura 4.11. Vista general de la probeta de aluminio lubricada con L-Os 102.



Figura 4.12. Detalle de la sustancia gelatinosa formada durante el ensayo.

Por los motivos expuestos, el resultado no fue satisfactorio. La generación de una sustancia gelatinosa en la superficie de la huella daba indicios de reactividad con el metal base, como ya había ocurrido con otros líquidos iónicos como lubricantes [1].

La superficie de la huella es típica de procesos de desgaste por adhesión, puesto que se pueden percibir las porciones de metal base incrustadas sobre la superficie, y aplanadas por efecto de la presión actuante (figura 4.13)

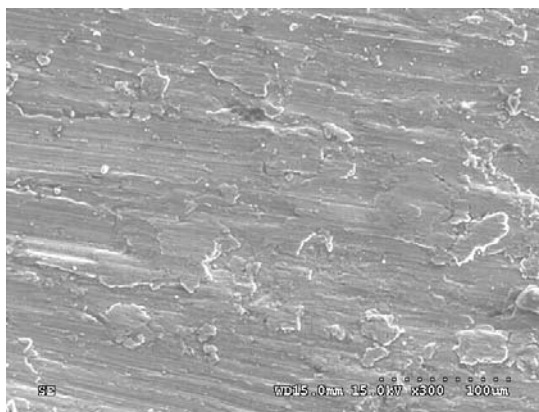


Figura 4.13. Micrografía de la huella en el ensayo con L-Os102.

Del análisis de la huella con el microscopio electrónico se deduce que la superficie de ésta está compuesta por el aluminio base, acompañada de alúmina y compuestos fluorados (imagen 4.14). Estos compuestos son los productos del proceso de tribocorrosión.

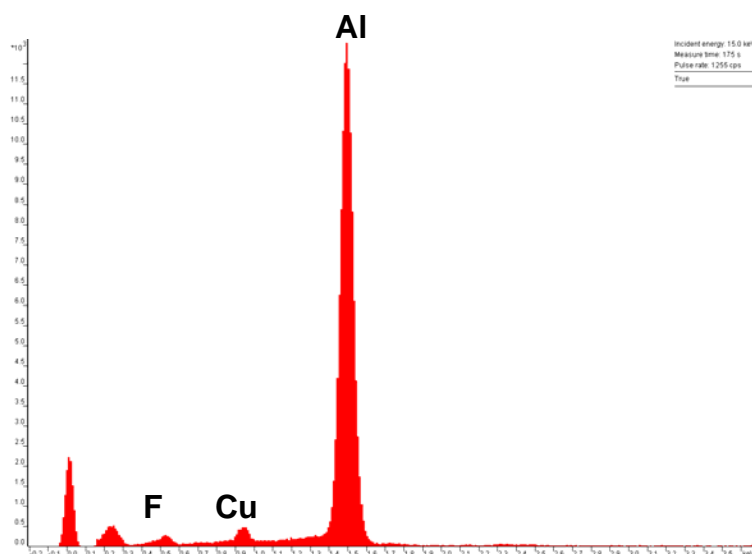


Figura 4.14. Espectro EDS de la huella en el ensayo con L-Os 102.

IV] DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN

CAPÍTULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN

1. ESTUDIOS DE CORROSIÓN POR LI

1.1. Introducción

Se efectuaron ensayos de corrosión debida al líquido iónico L102 a distintas concentraciones, siendo el disolvente agua bidestilada. Se han llevado a cabo los siguientes ensayos:

- Ensayo de potencial libre (OCP) de las probetas de aluminio y acero, de forma individual y conjunta, en disoluciones del líquido iónico L102 a las concentraciones del 0,5, 1 y 1,5%.
- Ensayo de inmersión de corta duración en disolución de L102 al 1%, y utilizado en ensayos galvanométricos.
- Ensayo de inmersión de corta duración en disolución de L102 al 1% renovado.

En los sucesivos apartados se discutirán los resultados obtenidos para cada ensayo realizado. El apartado 1.2 recoge los resultados obtenidos en los ensayos OCP para diferentes concentraciones del material de aluminio. En los apartados 1.3 y 1.4 se analizarán los resultados para ese mismo tipo de ensayos, siendo los materiales de las probetas el acero F-1310 y el par aluminio-acero respectivamente.

En sucesivos apartados se estudia la corrosión por inmersión de aluminio y acero para una disolución del 1% del LI, dedicándose el apartado 1.5 a la inmersión en un electrolito ya utilizado para los ensayos de galvanometría y el 1.6 a la inmersión en un electrolito nuevo.

1.2. Ensayos OCP para aluminio 2011

Se hicieron ensayos de potencial libre para la probeta de aluminio, inmerso en un electrolito disolución del líquido iónico L102 a las concentraciones del 0,5, 1 y 1,5%. El potencial varía a lo largo del tiempo tendiendo hacia valores más próximos a cero, siendo el potencial negativo respecto al electrodo calomelanos de referencia (figuras 3.1-3.3)

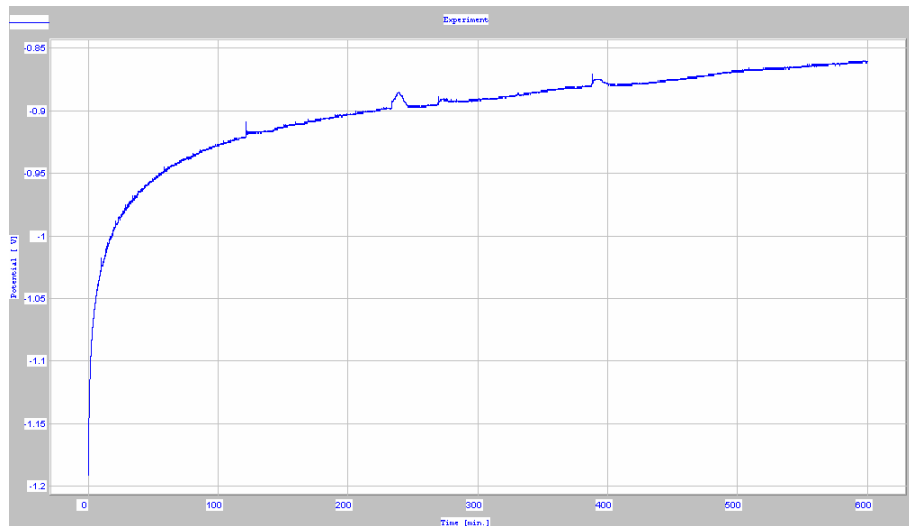


Figura 3.1. Evolución del potencial libre del aluminio con 0,5% de L102.

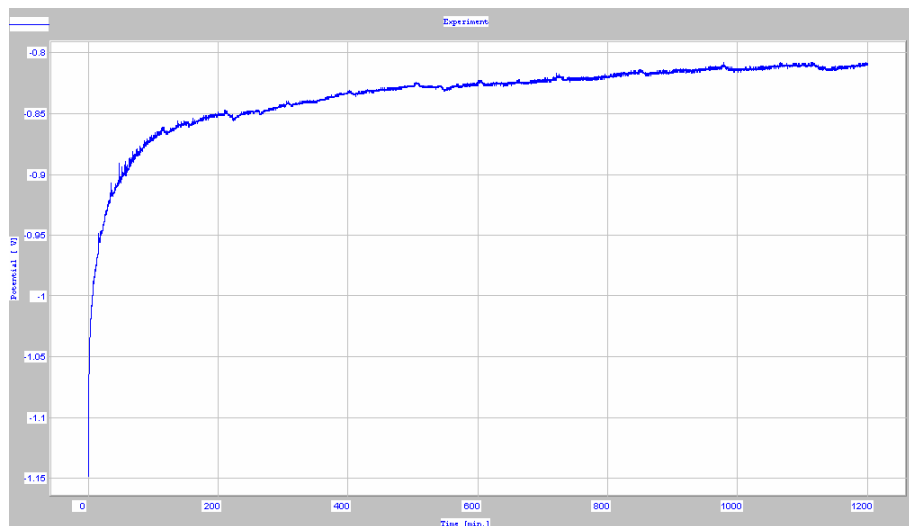


Figura 3.2. Evolución del potencial libre del aluminio con 1% de L102.

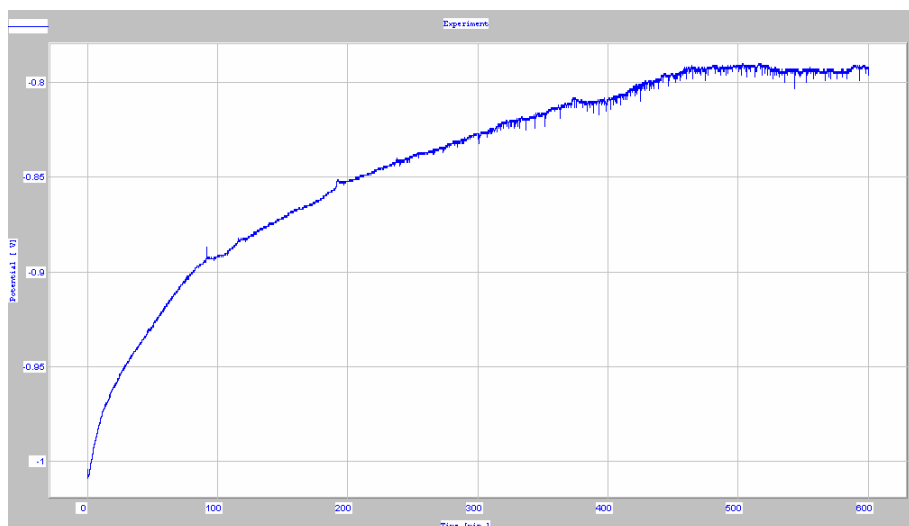


Figura 3.3. Evolución del potencial libre del aluminio con 1,5% de L102.

Se puede observar que todos parten aproximadamente del mismo potencial. Conforme avanza el tiempo, tienen a potenciales menos negativos, con un período inicial en el que el valor de dicha magnitud cambia con mayor rapidez. Consideramos que se ha estabilizado cuando la diferencia de potenciales entre dos puntos cercanos es de aproximadamente 50mV.

Es notorio que cuando aumenta la concentración del líquido iónico, el aluminio tarda más en estabilizarse, debido a que las reacciones de intercambio necesitan más tiempo para producirse. Por otro lado, el potencial al que se estabiliza es menos negativo cuando aumenta la concentración.

1.3. Ensayos OCP para acero F-1310

Se obtienen las curvas representadas en las figuras 3.4-3.6. En ellas se ha representado la tendencia media de los valores obtenidos en el período de estabilización. Para el acero, no se encuentra un valor constante, sino que, como se ve, el potencial oscila intensamente. Esto puede venir justificado por el hecho de que se estén produciendo otras reacciones que no controlemos, y que no podemos medir con el equipo del que se dispone, debiendo ser analizadas más profundamente. Es por esto que se ha representado en la gráfica el valor medio al que tiende a estabilizarse el acero (línea roja)

IV. Discusión de resultados de los ensayos de corrosión

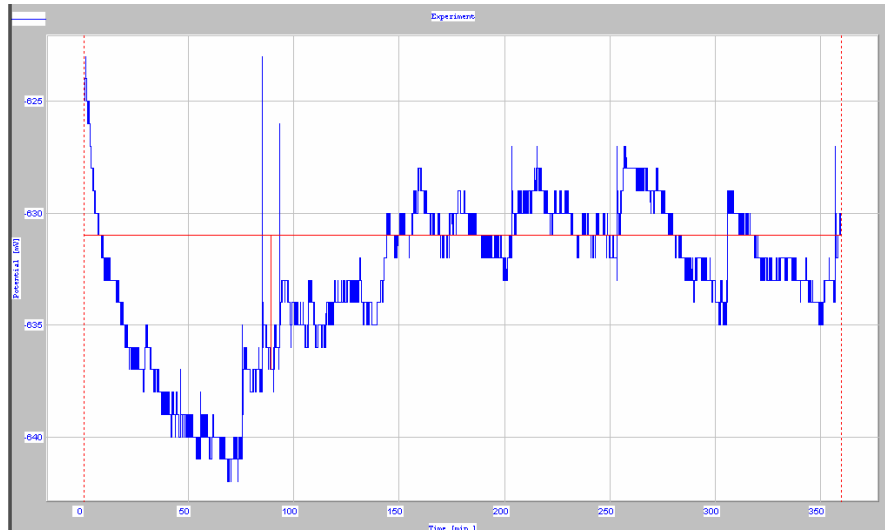


Figura 3.4. Evolución del potencial libre del acero con 0,5% de L102.

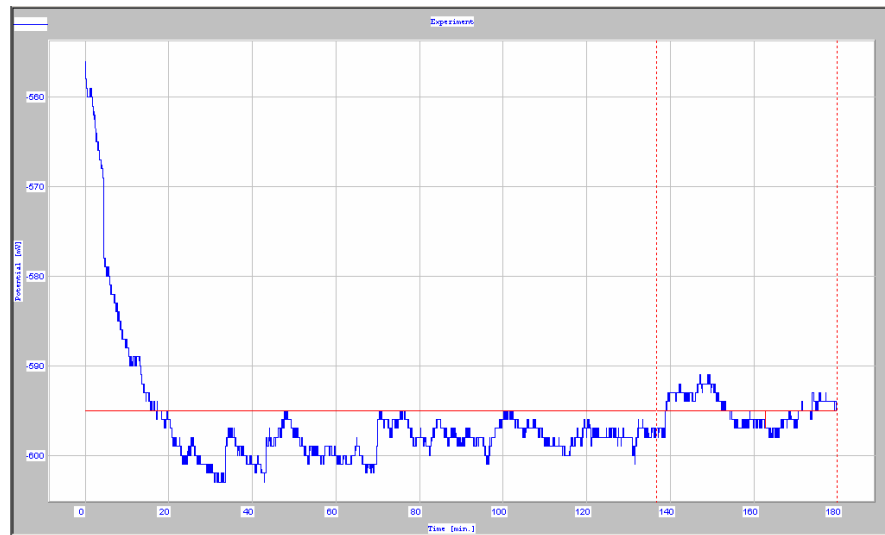


Figura 3.5. Evolución del potencial libre del acero con 1% de L102.

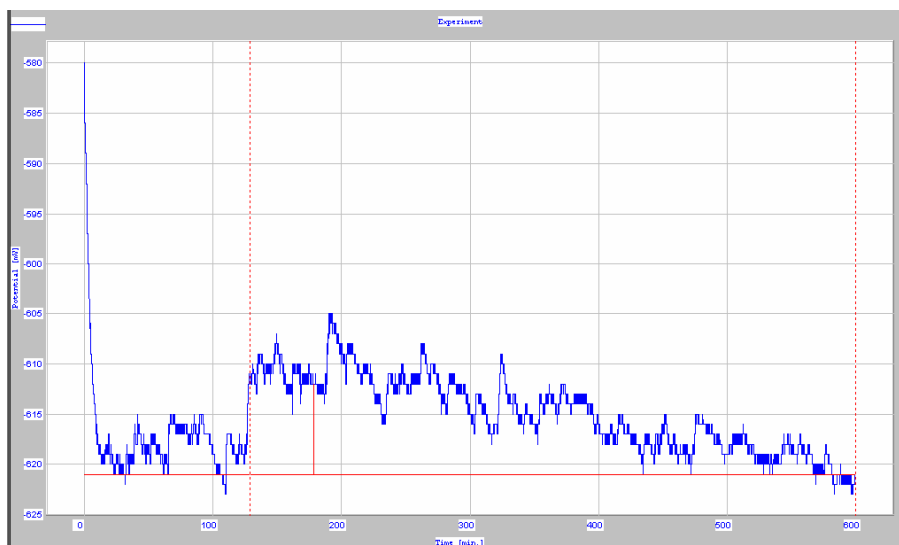


Figura 3.6. Evolución del potencial libre del acero con 1,5% de L102.

1.4. Ensayos OCP para el par aluminio/acero

Se monta la célula electrolítica con el electrodo de aluminio como el electrodo de trabajo, y acompañándolo con la probeta de acero como electrodo auxiliar. Ambas probetas no están en contacto directo, y se mantienen a una distancia constante entre cada ensayo. Se obtienen las gráficas de las figuras 3.7-3.9 para cada concentración de líquido iónico.

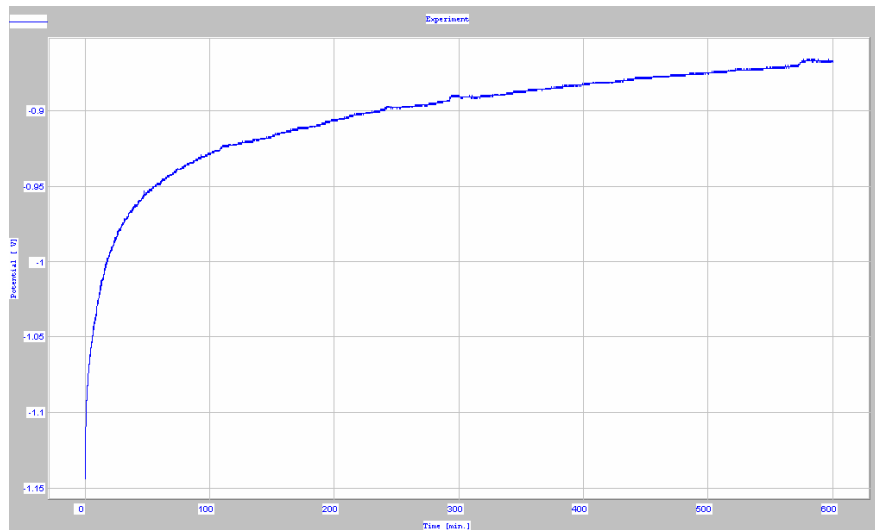


Figura 3.7. Evolución del potencial libre del aluminio en presencia de acero con 0,5% de L102.

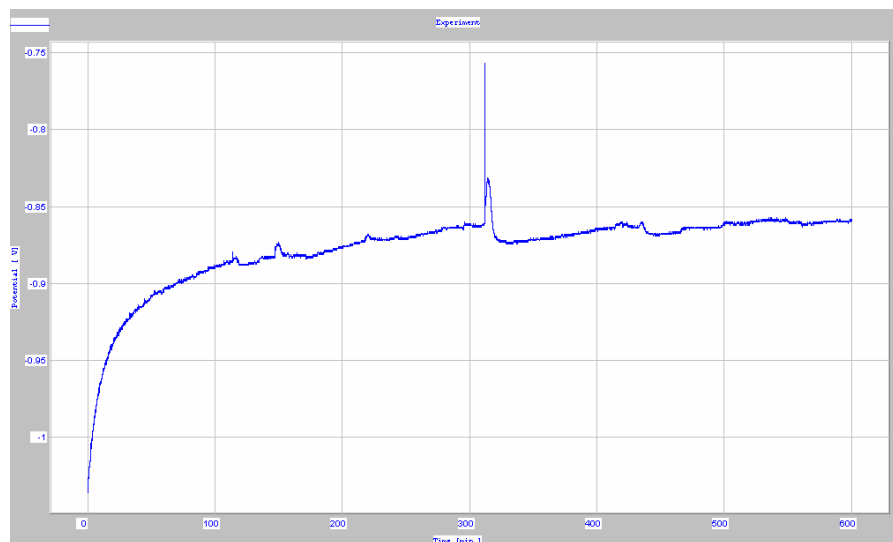


Figura 3.8. Evolución del potencial libre del aluminio en presencia de acero con 1% de L102.

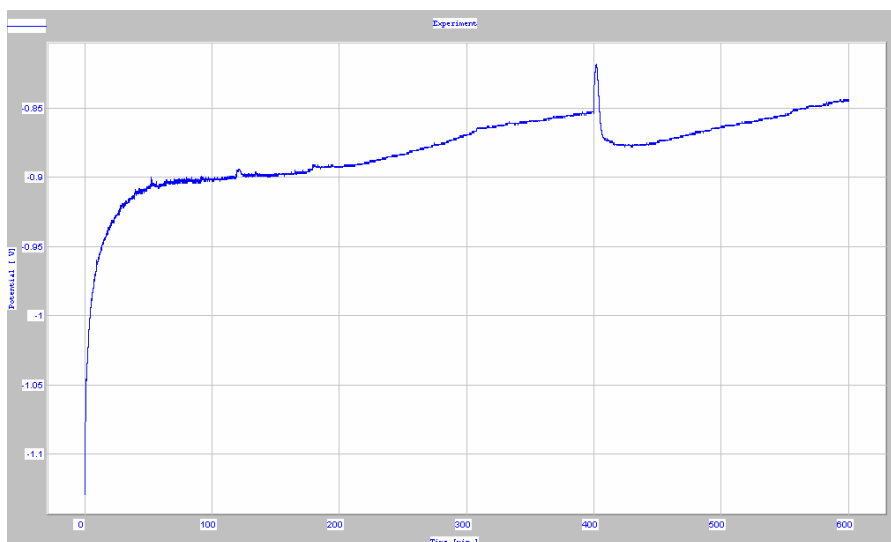


Figura 3.9. Evolución del potencial libre del aluminio en presencia de acero con 1,5% de L102.

1.4.1. Análisis SEM del aluminio del par aluminio/acero

Se observó la probeta de aluminio haciendo uso del microscopio electrónico para ver el depósito de posibles sustancias sobre su superficie. El aspecto que presenta el aluminio es en gran medida uniforme, con preponderancia en superficie del aluminio base (figura 3.10) acompañado a su vez de partículas.

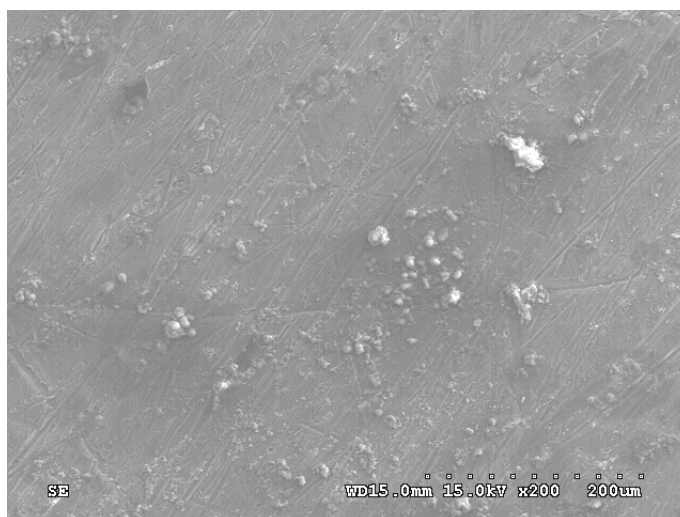


Figura 3.10. Superficie del aluminio.

Las micrografías empleadas y los espectros EDS revelan que las partículas que hay sobre la superficie del aluminio son mayoritariamente partículas de alúmina (figura 3.11), y también se detecta una pequeña deposición de aluminio sobre el acero (figura 3.12)

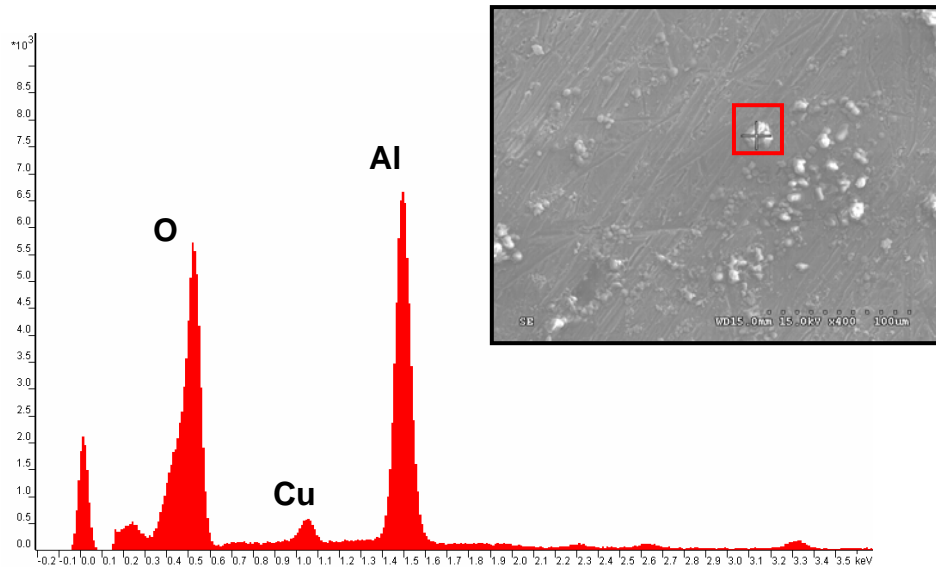


Figura 3.11. Micrografía electrónica y espectro EDS de las partículas de alúmina sobre el aluminio.

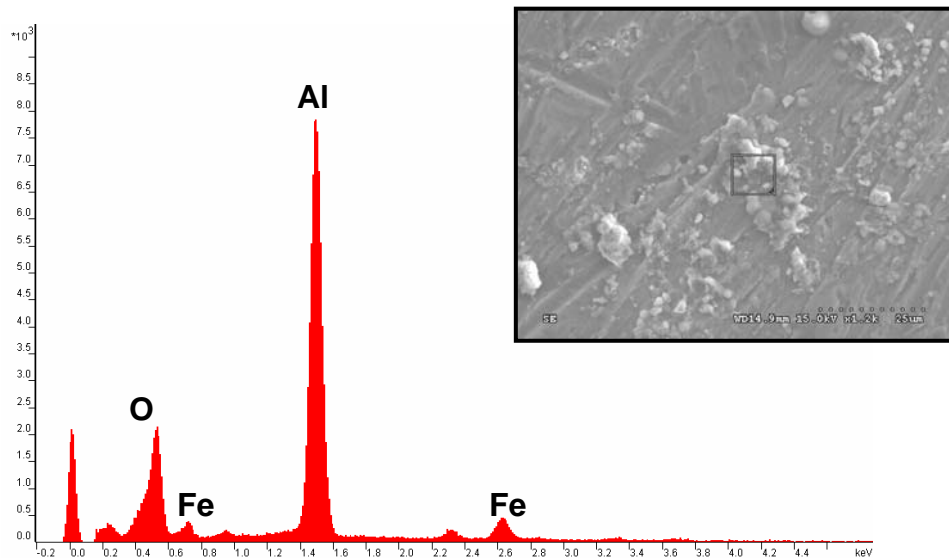


Figura 3.12. Micrografía electrónica y espectro EDS de las partículas de acero y alúmina sobre el aluminio.

1.4.2. Análisis SEM del acero del par aluminio/acero

Se toma ahora la probeta de acero utilizada como electrodo auxiliar en el ensayo con el potenciostato, y se observa al microscopio electrónico (figura 3.13).

La superficie del acero se ha oscurecido, y se observan una serie de partículas con aspecto de corrosión filiforme sobre la superficie, de forma generalizada. Las partículas de las que hablamos están compuestas de óxido de hierro, cuyo estado de oxidación no podemos conocer con los medios disponibles (figura 3.14)



Figura 3.13. Superficie del acero.

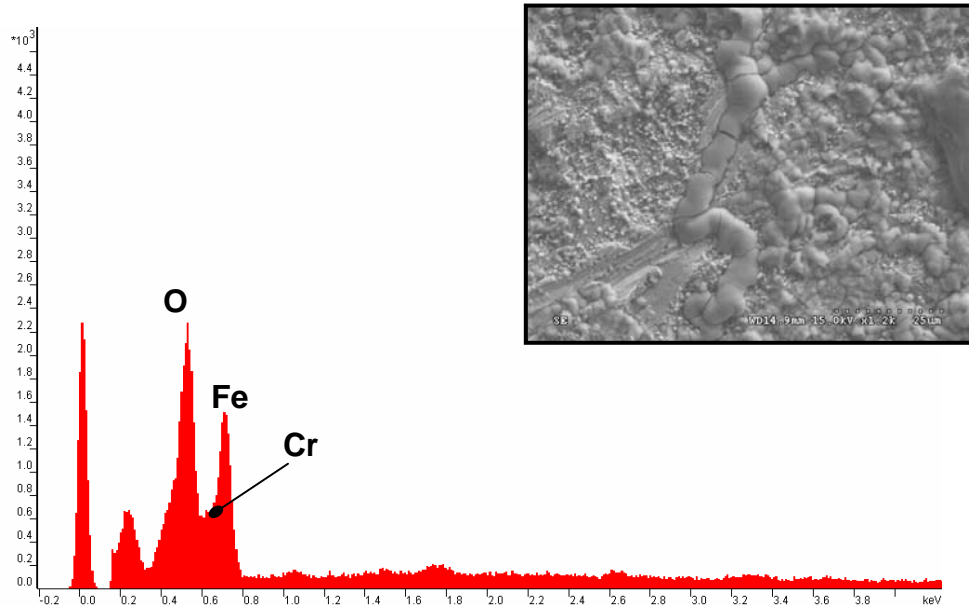


Figura 3.14. Micrografía electrónica y espectro EDS de las partículas de óxido de hierro.

1.5. Ensayos de inmersión en electrolito reutilizado

Tras el pulido de las porciones de acero y aluminio, se las junta con un adhesivo y se sumergen en una disolución utilizada previamente en un ensayo de galvanometría. De forma inmediata se produce un burbujeo proveniente de ambos metales (figuras 3.15 y 3.16). Se trata del hidrógeno que se genera en la reacción redox que está ocurriendo. Queda así de manifiesto la presencia de un cierto mecanismo de corrosión.

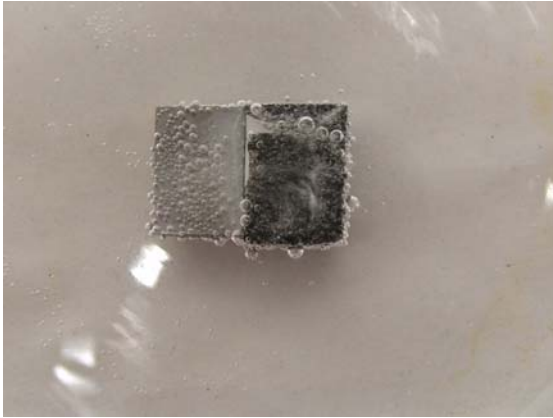


Figura 3.15. Vista superior del par aluminio/acero en el electrolito usado.

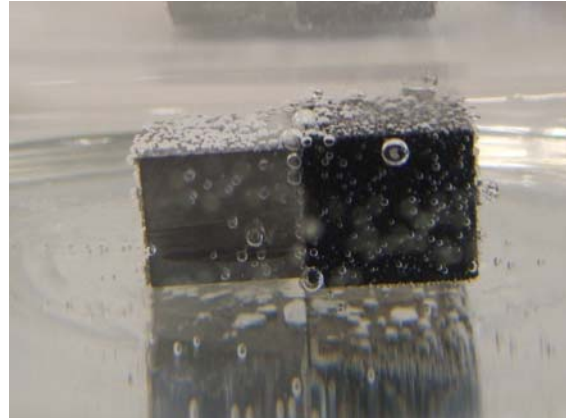


Figura 3.16. Vista lateral del par aluminio/acero en el electrolito usado.

1.5.1. Aluminio 2011

Tras el ensayo, la superficie del aluminio queda recubierta de una gruesa capa que se desprende con facilidad. La figura 3.17 muestra la superficie general del metal.

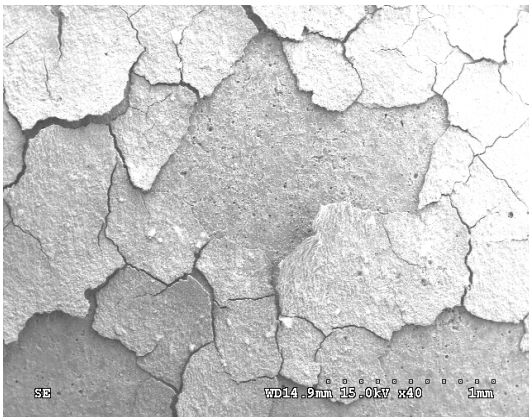


Figura 3.17. Micrografía del aluminio sometido a inmersión en el electrolito usado (x40)

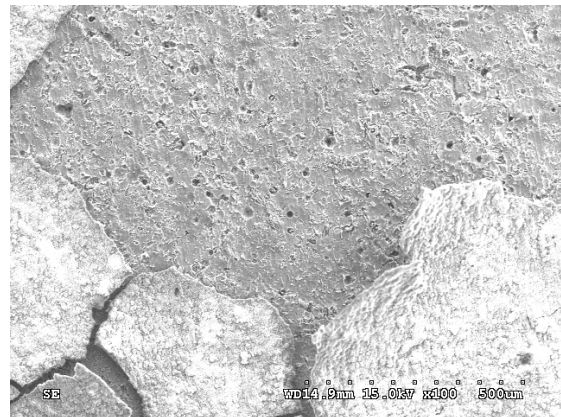


Figura 3.18. Micrografía del aluminio sometido a inmersión en el electrolito usado (x200)

La zona en la que se observan cráteres es aluminio base (figura 3.19). La aparición de los cráteres se debe a que existen zonas del aluminio más catódicas que sufren menos corrosión, y, por lo tanto, menos pérdida de material. De hecho, se observa también una pequeña cantidad de flúor que puede justificar el hecho de que ha habido un ataque corrosivo por parte del líquido iónico a esa zona.

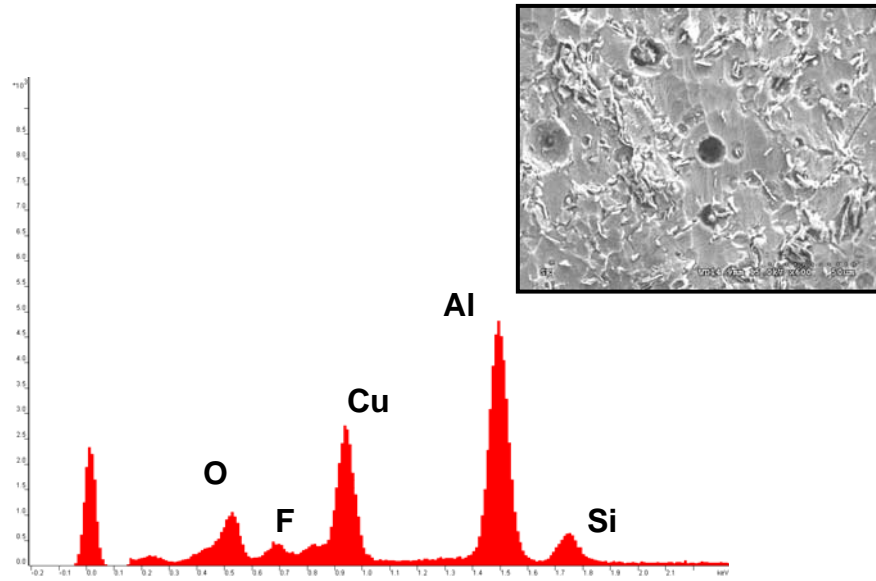


Figura 3.19. Micrografía electrónica y espectro EDS del aluminio base.

Si analizamos la costra parda formada sobre el aluminio (figura 3.20), comprobamos que se trata de la deposición de acero desprendido, en forma de óxido, y además, un gran volumen de partículas formadas a partir de las sales disueltas en el agua, como el K o el Ca.

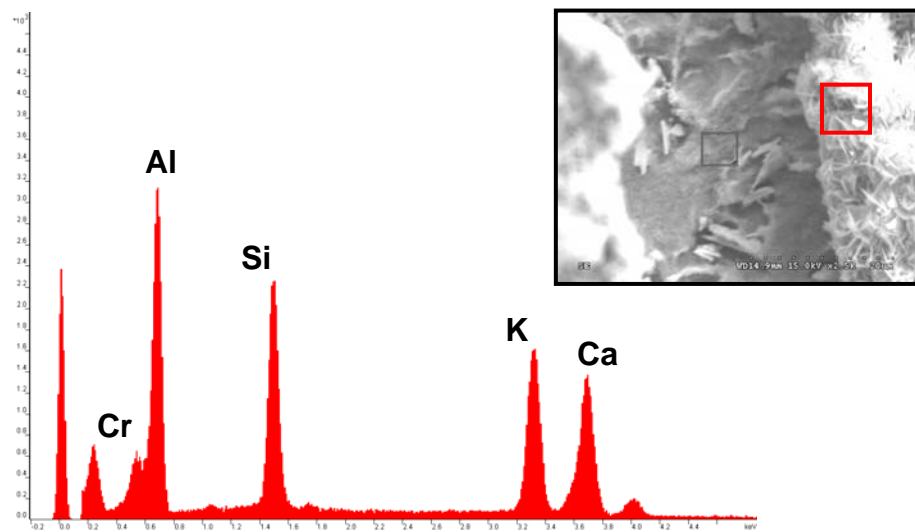


Figura 3.20. Micrografía electrónica y espectro EDS de la capa sobre el aluminio base.

Por otra parte, se observa la existencia de partículas con un cierto contenido en flúor y oxígeno (figura 3.21). De nuevo queda clara la influencia de los aniones fluoruro del líquido iónico en disolución.

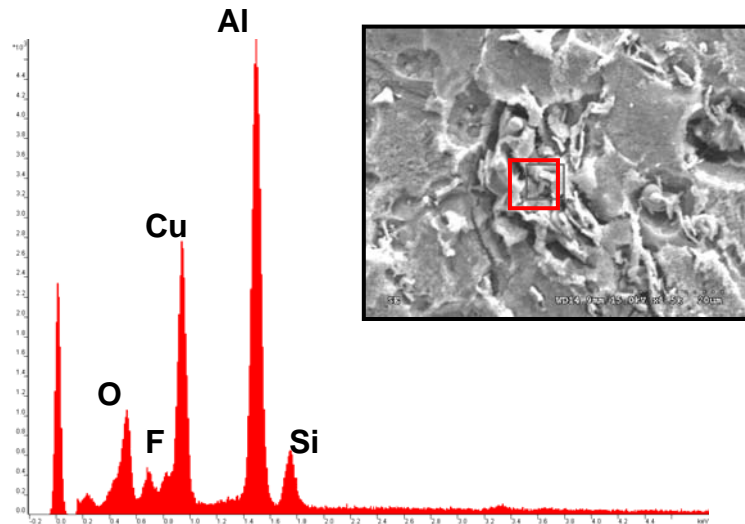


Figura 3.21. Espectro EDS y micrografía de las partículas de acero sobre el aluminio base.

1.5.2. Acero F-1310

Las micrografías electrónicas realizadas muestran una superficie estriada en el acero, que deja ver dos zonas claramente definidas (figuras 3.17 y 3.18)

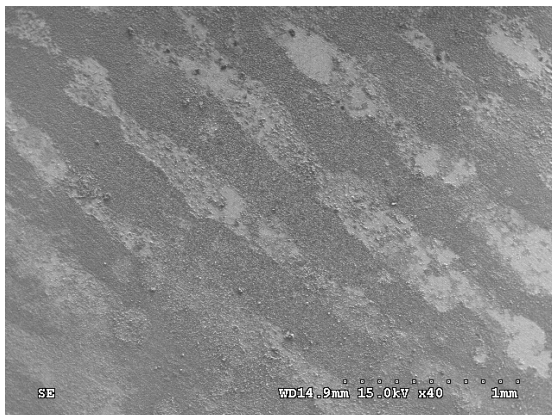


Figura 3.17. Micrografía de la superficie del acero sometido a inmersión en el electrolito usado (x40)

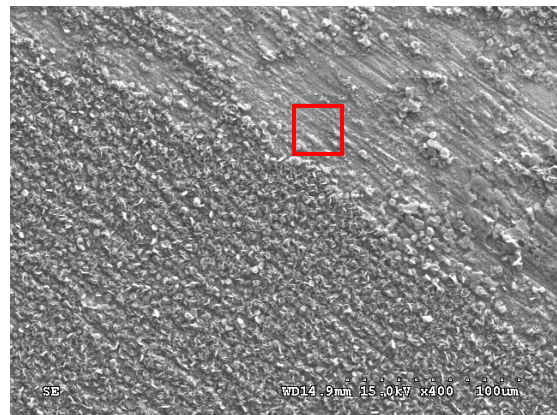


Figura 3.18. Micrografía de la superficie del acero sometido a inmersión en el electrolito usado (x400)

El espectro de rayos X de la zona señalada con recuadro en la figura 3.18 nos proporciona información suficiente para determinar de qué se trata.

La zona clara de la micrografía corresponde al metal base, acero (figura 3.19) de modo que vemos que existen zonas en las que no se crean capas debidas al proceso de corrosión.

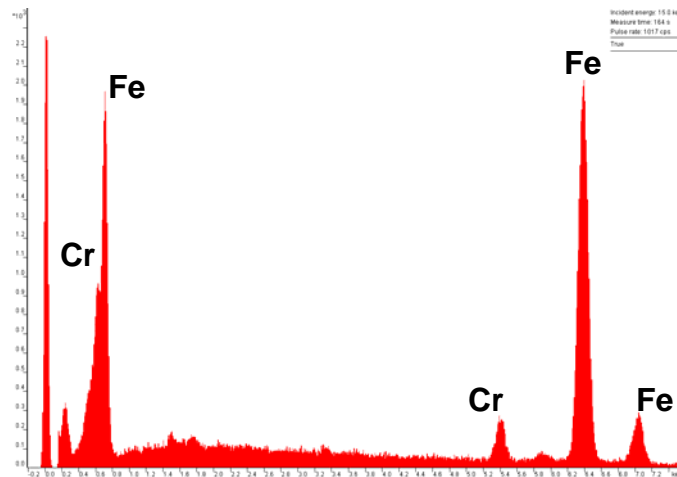


Figura 3.19. Espectro EDS del acero base.

Por otro lado, apreciamos una parte oscura en la micrografía. Se trata de partículas de alúmina que se han depositado sobre el acero (figura 3.20), acompañadas además de restos de sales de potasio y calcio que pertenecían al agua del electrolito. Estos residuos han sido atraídos hacia el acero debido a las interacciones electrostáticas que existen en el proceso de corrosión.

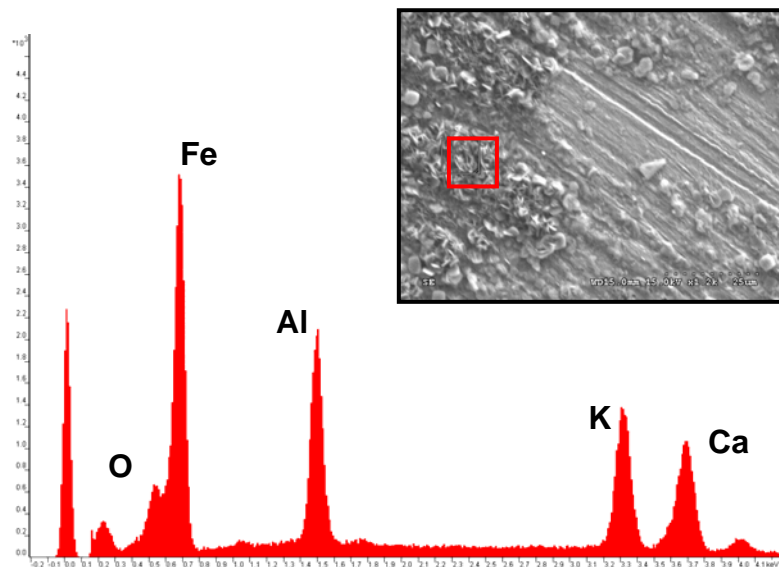


Figura 3.20. Micrografía electrónica y espectro EDS de partículas de alúmina sobre el acero base.

1.6. Ensayos de inmersión en electrolito nuevo

En este caso se sumergieron, no sólo el par aluminio/acero, sino una probeta de acero en una disolución individual, y otra de aluminio en las mismas condiciones.

IV. Discusión de resultados de los ensayos de corrosión

Transcurridas 9 horas desde el comienzo del ensayo, se aprecia el inicio de un burbujeo indicador de actividad en el aluminio perteneciente al par aluminio/acero (figuras 3.21-3.23). Sin embargo, ni en su pareja ni en las otras probetas separadas se aprecia tal hecho.

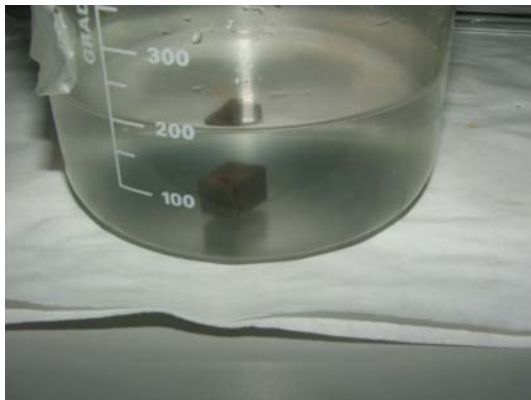


Figura 3.21. Vista del acero en el electrolito renovado (9h).

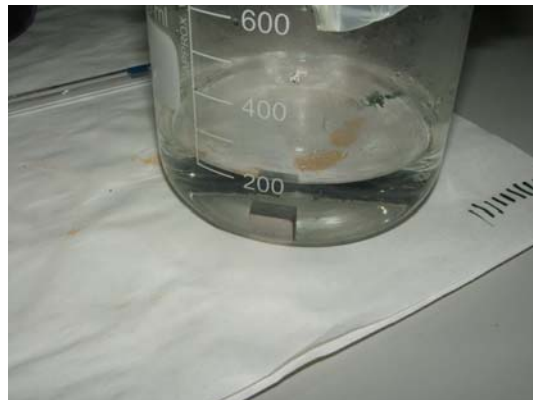


Figura 3.22. Vista del aluminio en el electrolito renovado (9h).



Figura 3.23. Vista del par aluminio/acero en el electrolito renovado (9h).

A las 24 horas la situación cambia. La emisión de hidrógeno en el aluminio del par aluminio/acero se intensifica levemente, cambiando el color del primero a un tono oscuro, más parecido al que había adoptado en el ensayo con el electrolito reutilizado. Por otra parte, este burbujeo ha aparecido en la probeta de aluminio individual. Además, en la probeta individual de acero se comienzan a ver signos de corrosión, ya que se produce un cambio en el color de la superficie del mismo (figuras 3.24-3.26)

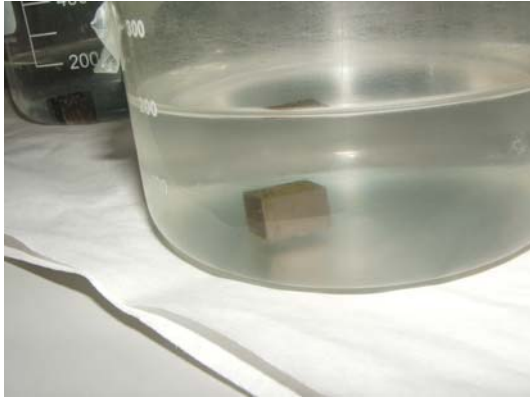


Figura 3.24. Vista del acero en el electrolito renovado (24h).



Figura 3.25. Vista del aluminio en el electrolito renovado (24h).



Figura 3.26. Vista del par aluminio/acero en el electrolito renovado (24h).

A las 72 horas, las probetas han entrado en un estado estacionario en que no se perciben cambios notorios. Las probetas de aluminio han adoptado color negro, y la de acero individual un color verdoso que muestra las consecuencias de la corrosión sufrida.

1.6.1. Aluminio 2011

Sobre la superficie del aluminio introducido en el electrolito de forma separada se han depositado partículas, orientadas todas según la misma dirección (figura 3.27) Con un análisis de rayos X en una porción de superficie generalizada vemos que la mayor parte de la misma es aluminio base (figura 3.28), sobre la cual, además, apreciamos varios tipos de partículas depositadas. Las figuras sucesivas muestran los análisis de dichas partículas.

IV. Discusión de resultados de los ensayos de corrosión

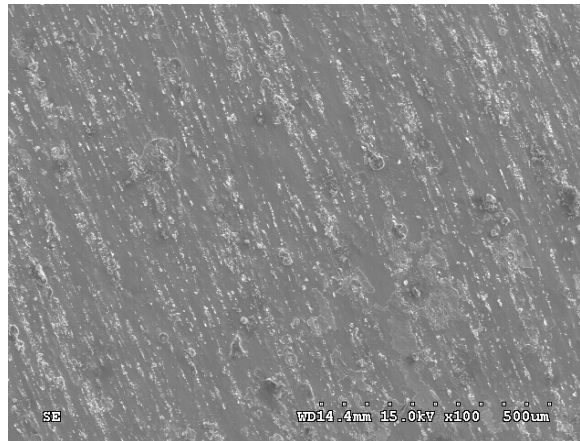


Figura 3.27. Micrografía de la superficie del aluminio sometido a inmersión en electrolito nuevo (x100).

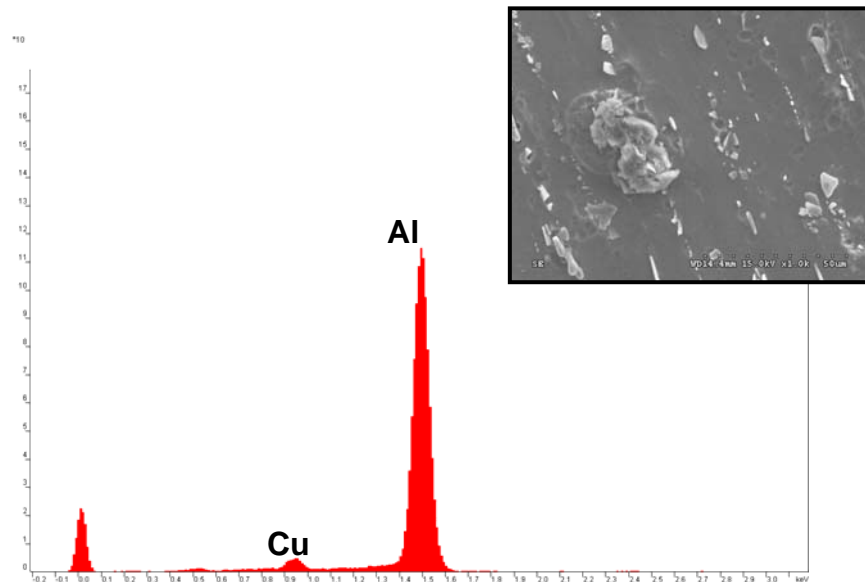


Figura 3.28. Micrografía electrónica y espectro EDS de la superficie del aluminio.

Por un lado, se observan partículas compuestas por Al, Cu y Bi, así como de cierta parte de O (figura 3.29). Queda de manifiesto la corrosión selectiva que se produce en el acero, ya que las partículas ricas en bismuto son las que han quedado sin afectar. El resto del acero base es el que se corroe en realidad.

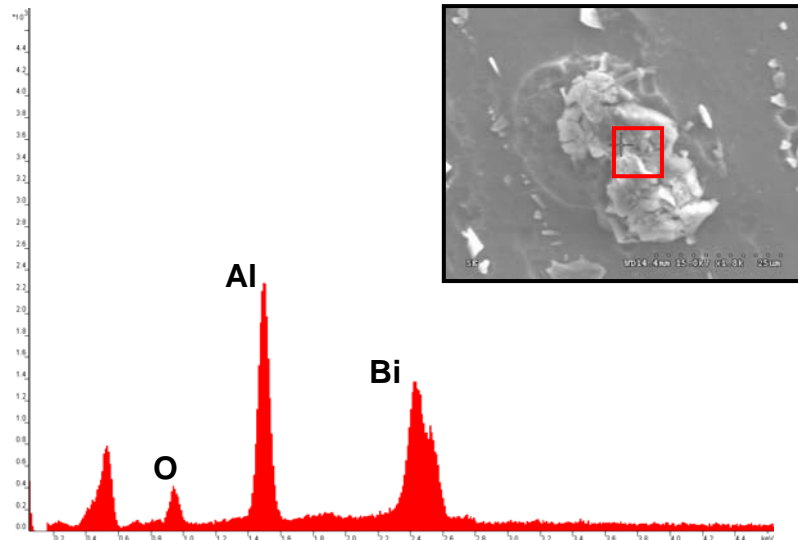


Figura 3.29. Micrografía electrónica y espectro EDS de las partículas ricas en bismuto del aluminio.

Por otro lado, apreciamos la existencia de otro tipo de partículas, de dimensión mucho menor que las anteriores, y morfología sustancialmente diferente (figura 3.30). Su composición presenta contenido en cobre, lo que nos lleva a pensar que las zonas ricas en este elemento, al igual que las ricas en bismuto, se mantienen impasivas al proceso corrosivo. Se confirma así la forma de corrosión del aluminio, en forma claramente selectiva. También se observa una pequeña parte de flúor, que proviene del líquido iónico.

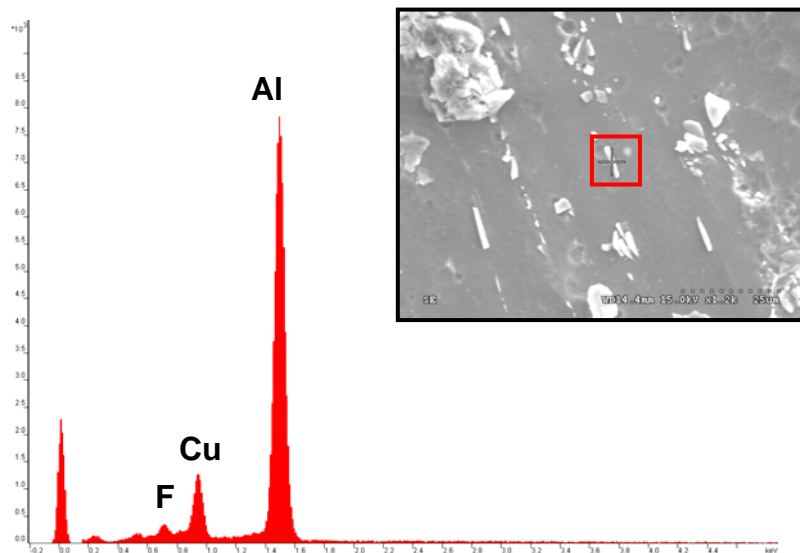


Figura 3.30. Micrografía electrónica y espectro EDS de las partículas ricas en cobre del aluminio.

En la superficie del aluminio también se contemplan partículas de alúmina depositadas (figura 3.31).

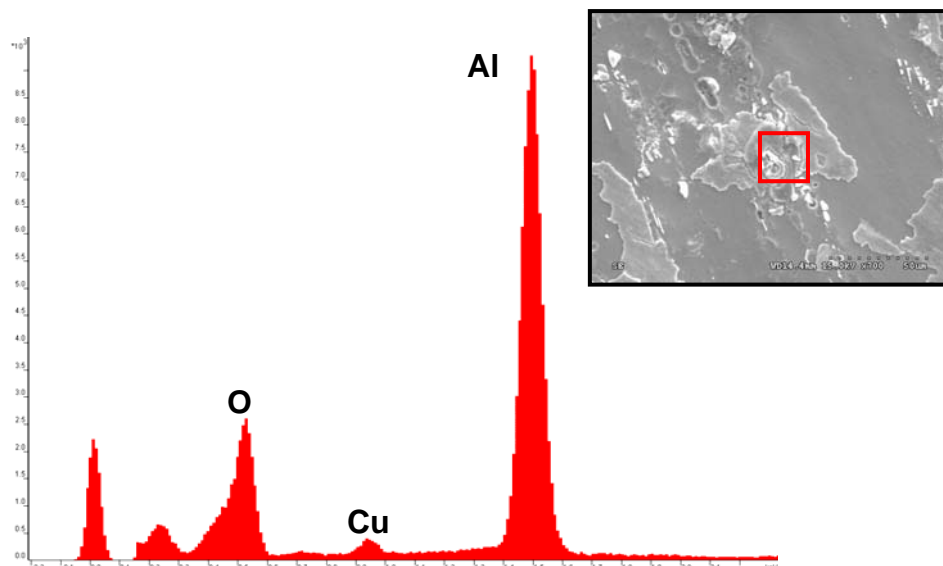


Figura 3.31. Micrografía electrónica y espectro EDS de las partículas de alúmina sobre el aluminio.

1.6.2. Acero F-1130

La superficie del acero difiere en gran medida respecto al ensayo con electrolito usado. Aunque también se observa el mismo tipo de partículas depositadas, éstas están acompañadas de pequeñas cavidades en el propio acero (figura 3.32)

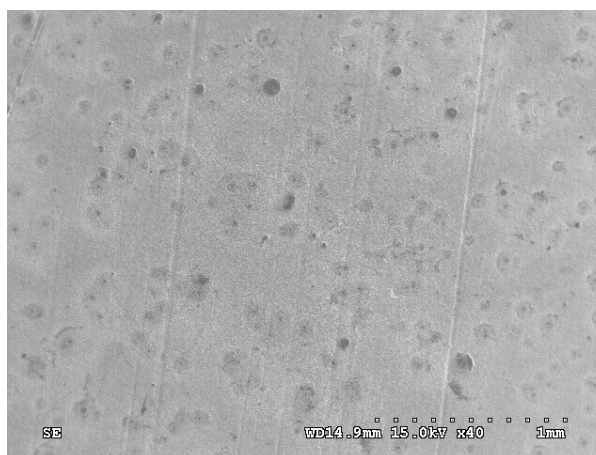


Figura 3.32. Micrografía de la superficie del acero sometido a inmersión en el electrolito renovado (x40).

Veamos las distintas partes que se identifican en la superficie. Las zonas más oscuras se corresponden con óxido de hierro que prácticamente está libre de impurezas (figura 3.33). Sin embargo, con la técnica empleada no somos capaces de conocer el estado de oxidación del metal.

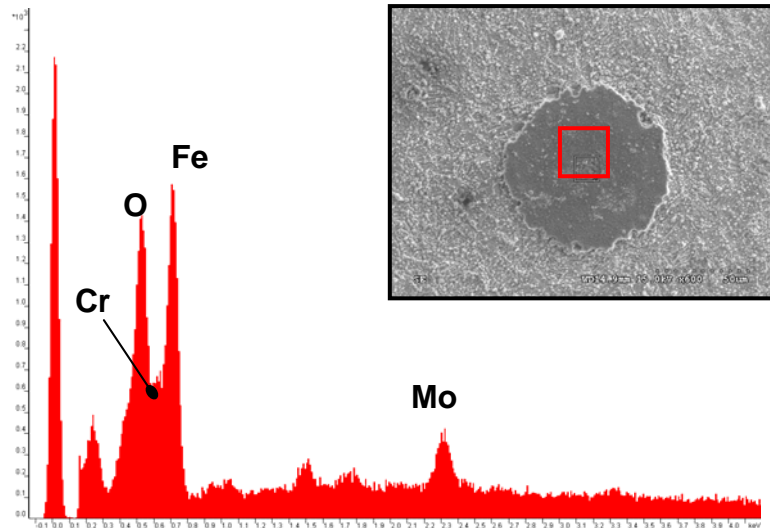


Figura 3.33. Micrografía electrónica y espectro EDS de las partículas de óxido de hierro sobre el acero.

Ahora bien, los pequeños hoyuelos presentes en la superficie del acero son zonas en las que se ha desprendido material y en las que queda al descubierto el acero base, libre de óxidos e impurezas (figura 3.34)

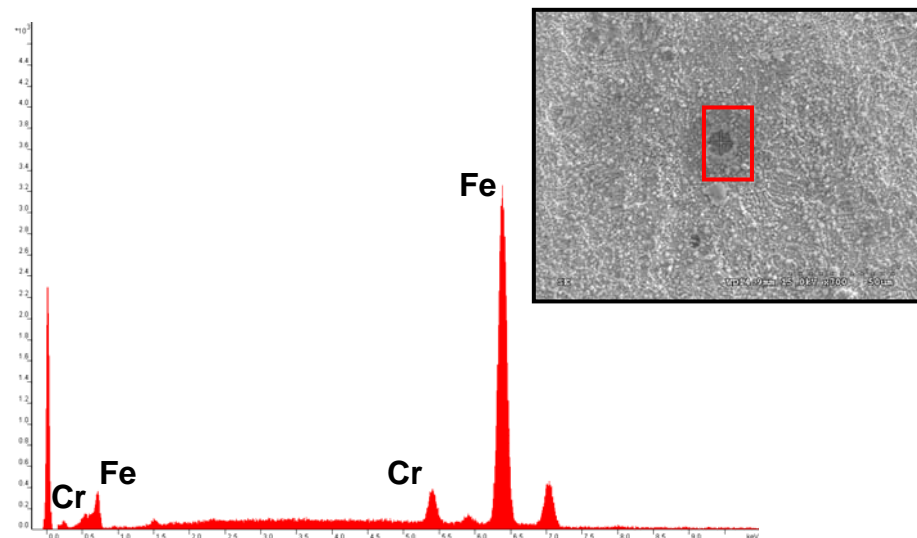


Figura 3.33. Micrografía electrónica y espectro EDS del acero base al descubierto.

1.6.3. Aluminio 2011 del par aluminio/acero

El aspecto generalizado del aluminio para el par aluminio/acero es similar al del experimento con electrolito usado. La superficie abundante en cráteres (figura 3.34) nos confirma la alta actividad química que ha habido. El efecto del acero sobre el aluminio es evidente: acelera el proceso de corrosión del mismo.

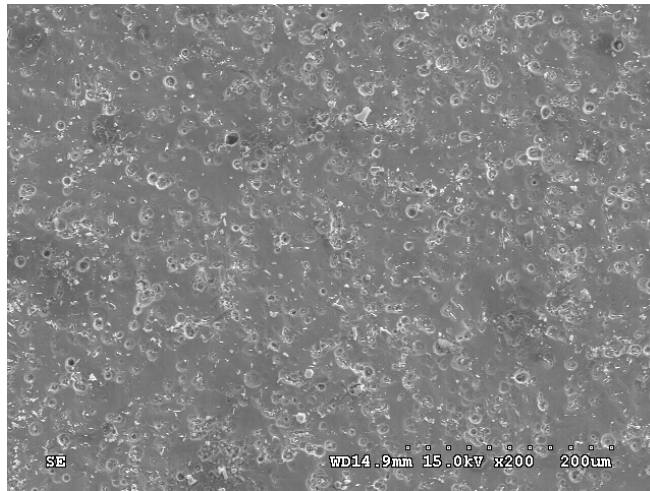


Figura 3.34. Micrografía de la superficie del aluminio sometido a inmersión en electrolito renovado en presencia de acero (x200).

Un análisis sobre esta superficie nos revela que la mayor parte de la misma es el aluminio base (figura 3.35)

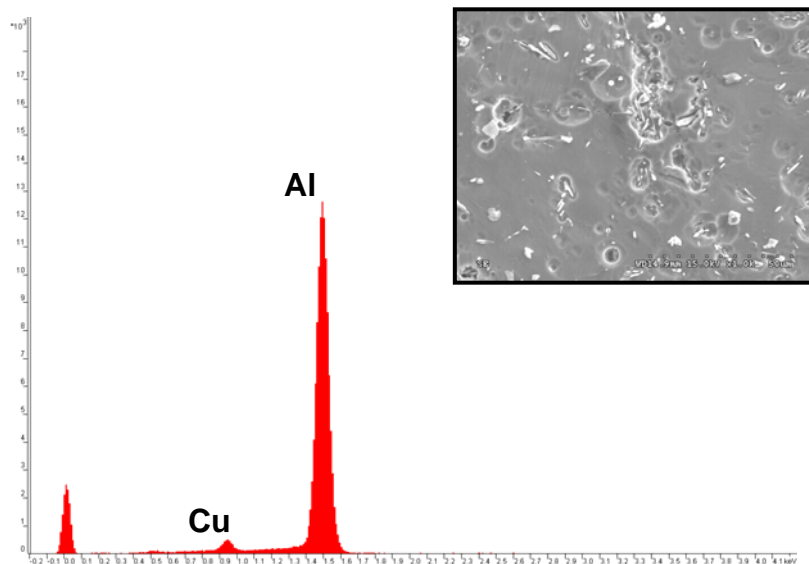


Figura 3.35. Micrografía electrónica y espectro EDS de la superficie general del aluminio.

Se observan sobre la superficie partículas blancas de aspecto similar al que tenían las zonas ricas en cobre del aluminio ensayado de forma individual (figura 3.36). Asimismo, también están presentes ahora las zonas ricas en bismuto (figura 3.37), lo que nos hace pensar que el mecanismo de corrosión selectivo se ha vuelto a producir.

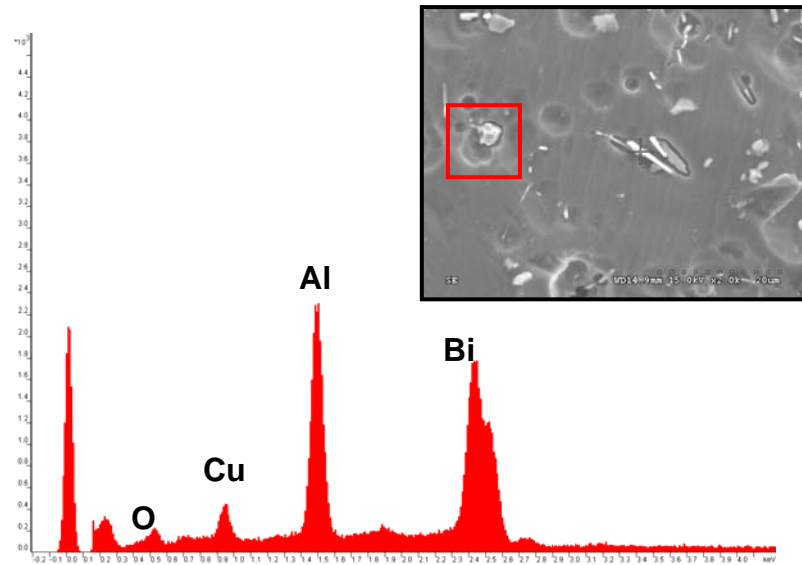


Figura 3.36. Micrografía electrónica y espectro EDS de partículas ricas en bismuto sobre el aluminio.

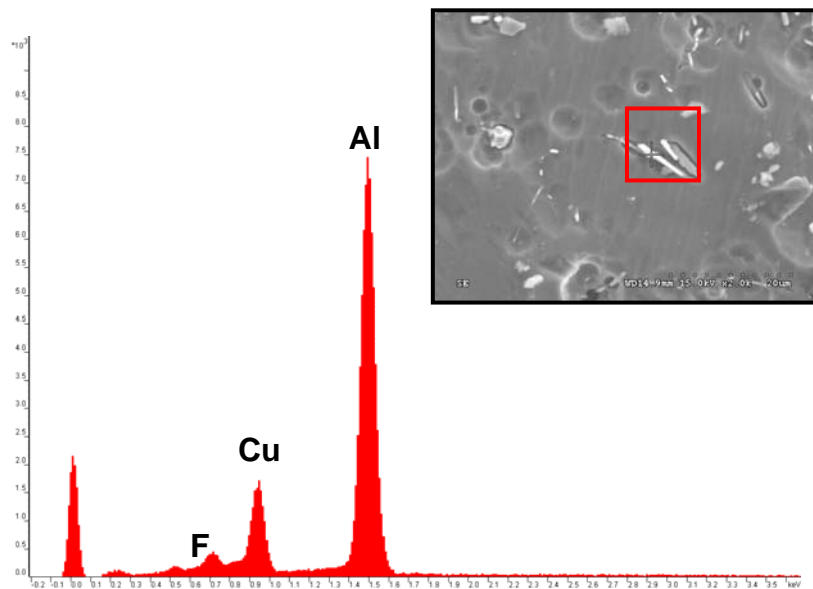


Figura 3.37. Micrografía electrónica y espectro EDS de partículas ricas en cobre sobre el aluminio.

Si comparamos los ensayos de inmersión en el electrolito usado y renovado, se aprecia que, aunque el comportamiento a nivel de partículas formadas y mecanismo de corrosión sea el mismo, la capa de impurezas y depósitos fluorados en los ensayos con disolución limpia es sustancialmente menor.

1.6.4. Acero F-1310 del par aluminio/acero

Se obtiene una micrografía que ofrece una apariencia general de la superficie muy similar a la del acero sometido al ensayo de inmersión sin presencia de aluminio (figura

3.38). Esto es algo que a nivel macroscópico se ve claramente por el aspecto de ambas probetas de acero.

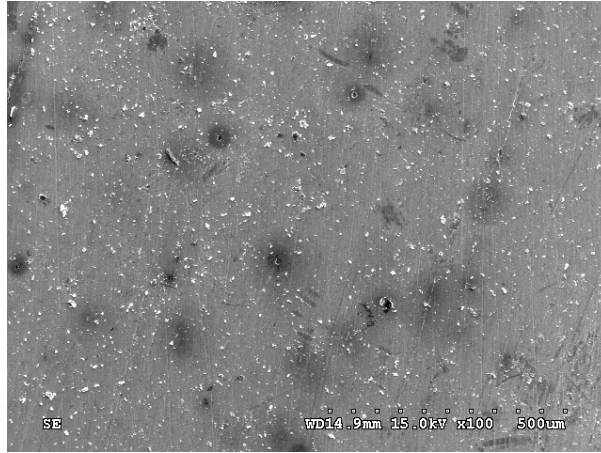


Figura 3.38. Micrografía de la superficie del acero sometido a inmersión en el electrolito renovado en presencia de aluminio (x100).

Un análisis de la superficie en general nos revela que está formada en su mayor parte del propio acero base, como cabía esperar (figura 3.39). Además, está acompañado de pequeñas deposiciones de alúmina provenientes de la reacción redox producida. En efecto, si realizamos un análisis más concienzudo en las partículas blanquecinas y angulosas que se aprecian sobre el acero, veremos que se trata de óxido de aluminio (figura 3.40)

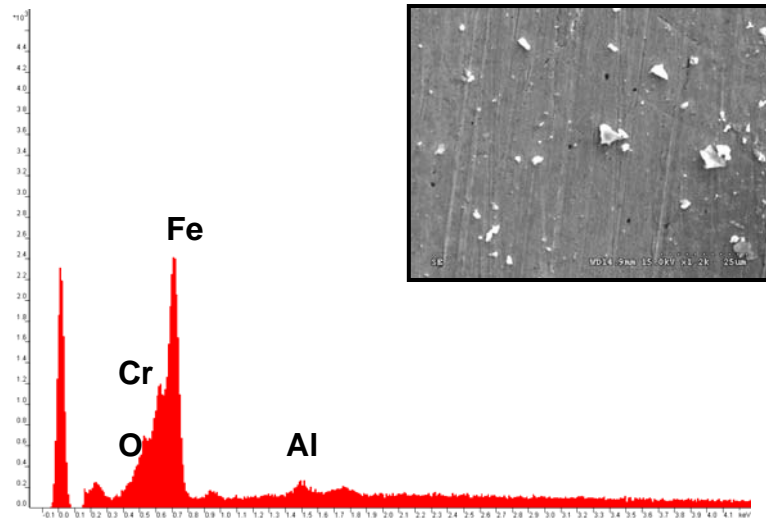


Figura 3.39. Micrografía electrónica y espectro EDS de la superficie general del acero.

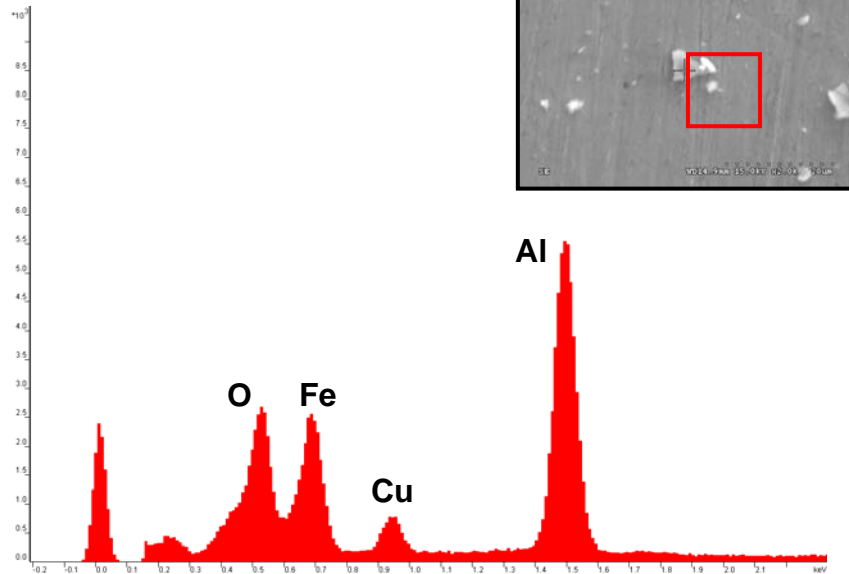


Figura 3.40. Micrografía electrónica y espectro EDS de las partículas de alúmina depositadas sobre el acero.

Por último, se analizan las cavidades que quedan al descubierto en la superficie y que tienen un aspecto particular. El análisis revela que se tratan de pequeñas superficies de acero base que han quedado al descubierto (figura 3.41). Puede deberse a que en esas zonas hubieran microaleantes que han sido atacados por la reacción y se han desprendido, dejando al descubierto el acero de la matriz.

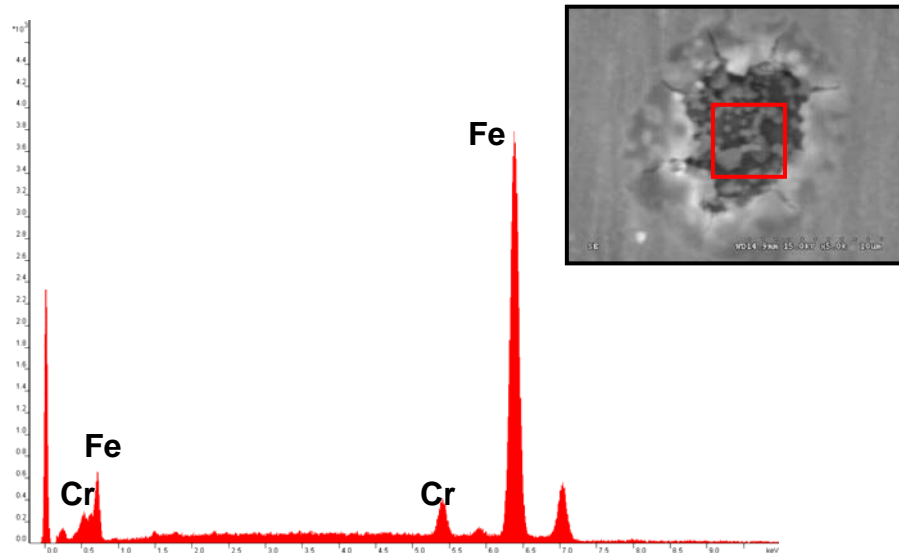


Figura 3.41. Micrografía electrónica y espectro EDS del acero base al descubierto.

V] CONCLUSIONES

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

1. El coeficiente de fricción del contacto aluminio 2011/acero F-1310 se reduce cuando al aceite lubricante mineral se le añade un 1% del líquido iónico octilsulfato de 1-etil, 3-metilimidazolio (L-Os102), respecto a cuando se le añade el bis(trifluorometilsulfonyl)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio (L6-P14).
2. La fricción se reduce cuando se utiliza como lubricante base un aceite sintético.
3. El desgaste que se produce en el aluminio lubricado por un aceite en el que hemos disuelto L-Os102 al 1% es menor que cuando utilizamos el L6-P14 como aditivo del aceite base sintético.
4. Al aumentar la concentración del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio (L102) en agua, el tiempo de estabilización del potencial libre del aluminio 2011 aumenta, lo cual también ocurre con el potencial de estabilización.
5. Al aumentar la concentración del líquido iónico L102 en agua, el tiempo de estabilización de potencial libre del acero F-1310 disminuye, lo cual también ocurre con el potencial de estabilización.
6. Al aumentar la concentración del líquido iónico L102 en agua, y en presencia de acero F-1310, el tiempo de estabilización de potencial libre del aluminio 2011 disminuye. El valor del potencial de estabilización aumenta.
7. El comportamiento del aluminio 2011 como electrodo de un proceso de corrosión de un par galvánico cambia si éste se encuentra en presencia de acero, dado que el acero potencia la formación de la capa de pasivación del aluminio, acelerando así la estabilización de su potencial libre, y haciéndolo evolucionar a valores más positivos.
8. El grado de corrosión del aluminio 2011 y del acero F-1310 por separado en presencia de L102 en agua es muy elevado. Si ambos materiales están en contacto directo, los procesos de corrosión se aceleran respecto al mismo

proceso en ambas probetas por separado. Además, el líquido iónico, en el proceso de corrosión, se descompone dando lugar a fluoruros que se depositan sobre las probetas.

9. La corrosión del aluminio 2011 y del acero F-1310 por separado en una disolución de L102 en agua ya utilizada como electrolito en ensayos de corrosión galvánica, es más intensa que en la disolución sin utilizar, por la presencia de iones en la disolución. Asimismo, la deposición de fluoruros procedentes del líquido iónico es mayor que en el electrolito utilizado.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Ana Eva Jiménez Ballesta, **“Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero”**. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena, 2007.
2. ASM Handbook, **“Materials Characterization”**, vol. 10, 1992.
3. Enrique Otero Huerta, **“Corrosión y degradación de materiales”**. Editorial Síntesis, 2001.
4. M. D. Bermúdez, A. E. Jiménez, G. Martínez, **“Study of Surface Interactions of Ionic Liquids with Aluminium Alloys in Corrosion and Erosion-Corrosion Processes”**. Applied Surface Science, 253 (2007), 7295-7302.
5. **“Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-on-Disk Apparatus”**, ASTM G99-05, 2000.
6. **“Determination of Roughness Parameters Ra, Rz, Rmax by Means of Stylus Instruments, Terms, Measuring Condition”**, DIN 4768, 1990.