industriales
etsii

**Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial**

**Universidad
Politécnica
de Cartagena**

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

TESIS DOCTORAL:

**“Estudio del comportamiento tribológico y de
las interacciones de superficie de nuevos
nanofluidos iónicos”**

Tulia Espinosa Rodríguez

2015

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

“Estudio del comportamiento tribológico y de las interacciones de superficie de nuevos nanofluidos iónicos”

Tulia Espinosa Rodríguez

2015

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación

TESIS DOCTORAL

“Estudio del comportamiento tribológico y de las interacciones de superficie de nuevos nanofluidos iónicos”

Presentada por: Tulia Espinosa Rodríguez

Dirigida por: Dra. María Dolores Bermúdez Olivares

Dr. José Sanes Molina

Programa de Doctorado: Tecnologías Industriales

Cartagena, 2015

**CONFORMIDAD DE SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN DE DEPÓSITO DE
TESIS DOCTORAL POR EL/LA DIRECTOR/A DE LA TESIS**

D^a. María Dolores Bermúdez Olivares y D. José Sanes Molina Directores de la Tesis doctoral Estudio del comportamiento tribológico y de las interacciones de superficie de nuevos nanofluidos iónicos

INFORMA:

Que la referida Tesis Doctoral, ha sido realizada por D^a. Tulia Espinosa Rodríguez, dentro del programa de doctorado Tecnologías Industriales, dando mi conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado para ser autorizado su depósito.

La rama de conocimiento en la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☐ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☒ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 11 de Septiembre de 2015

LOS DIRECTORES DE LA TESIS

Fdo.: María Dolores Bermúdez Olivares

Fdo.: José Sanes Molina

COMISIÓN DE DOCTORADO

**CONFORMIDAD DE DEPÓSITO DE TESIS DOCTORAL
POR LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA**

D. Juan Suardíaz Muro, Presidente/a de la Comisión Académica del Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales.

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada, "Estudio del comportamiento tribológico y de las interacciones de superficie de nuevos nanofluidos iónicos", ha sido realizada, dentro del mencionado programa de doctorado, por D^a. Tulia Espinosa Rodríguez,

bajo la dirección y supervisión de la Dra. María Dolores Bermúdez Olivares y de Dr. José Sanes Molina.

En reunión de la Comisión Académica de fecha 11/09, visto que en la misma se acreditan los indicios de calidad correspondientes y la autorización del Director de la misma, se acordó dar la conformidad, con la finalidad de que sea autorizado su depósito por la Comisión de Doctorado.

La Rama de conocimiento por la que esta tesis ha sido desarrollada es:

- ☐ Ciencias
- ☐ Ciencias Sociales y Jurídicas
- ☒ Ingeniería y Arquitectura

En Cartagena, a 11 de Septiembre de 2015

EL PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA

Fdo: JUAN SUARDÍAZ MURO

COMISIÓN DE DOCTORADO

Agradecimientos

Este trabajo de Tesis no habría sido posible sin la ayuda y el ánimo de numerosas personas.

En primer lugar, quiero agradecer todo el trabajo y la ayuda que me han ofrecido mis Directores de Tesis: la Doctora María Dolores Bermúdez Olivares y el Doctor José Sanes Molina. María Dolores, con su inteligencia, sabiduría, rigurosidad, integridad y generosidad, me ha introducido en el maravilloso mundo de la investigación. Del mismo modo, Pepe ha hecho mi trabajo más fácil con su gran apoyo y sus sabios consejos.

Además, quiero agradecer a Ana Eva Jiménez todo lo que me ha enseñado y que fuese mi guía en mis primeros pasos en este camino. Tengo que agradecer también al resto de compañeros del grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Cartagena: Ginés Martínez, Joaquín Arias, Isidoro Martínez, Francisco Carrión y Ramón Pamies, toda la ayuda y los momentos que hemos pasado juntos durante el desarrollo de mi estudio y, en particular, a Noelia Saurín por su apoyo y compañía y por compartir conmigo tantos nuevos retos y aprender juntas a resolver nuevas situaciones. Además, gracias a la ayuda de Fernando Ródenas en el laboratorio y a María Lozano con los numerosos trámites administrativos (además de su alegría y complicidad) este trabajo ha sido posible. Todos ellos, además de compañeros, son para mí amigos y me han enseñado lo que es un buen ambiente de trabajo.

También, agradezco a los miembros del Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica su ayuda con las técnicas y equipos utilizados en la experimentación.

Por otro lado, quiero mostrar mi agradecimiento a mis amigos y amigas por todos los ánimos recibidos, que han hecho posible que pueda haber realizado este trabajo con entusiasmo y alegría. Así mismo, este trabajo es fruto del apoyo de toda mi familia y, en especial, de aquéllos que considero unos luchadores, ya que su esfuerzo me sirve de inspiración todos los días para luchar yo también para conseguir mis metas. Todos ellos me hacen darme cuenta de lo afortunada que soy por tenerlos a mi lado.

Quiero agradecer a Jorge Granados su cariño, comprensión y ayuda incondicional durante todo mi trabajo. Su alegría y vitalidad hacen que cada día sea una nueva aventura de este libro de la vida que estamos escribiendo juntos. También su familia, o, mejor dicho, mi familia, me ha servido de apoyo en numerosos momentos de este camino.

Mi hermano, Pablo Espinosa, ha alimentado mi espíritu aventurero y emprendedor, con su filosofía de aprender a disfrutar y su forma de convertir todo, incluso el trabajo, en una forma más de divertirse.

Finalmente, mis Padres, Pablo Espinosa y M^a Ángeles Rodríguez, con su esfuerzo, responsabilidad, cariño y perseverancia me han hecho convertirme en lo que soy. Han sido siempre una referencia para mí y un espejo en el que reflejarme y me han demostrado que, con trabajo, se puede lograr todo lo que uno se proponga. Ellos son los pilares que me mantienen.

Este trabajo ha sido financiado por los siguientes Proyectos de Investigación:

- MAT2011-23162. Estudio tribológico de nuevos nanofluidos iónicos y nanomateriales. Entidad financiadora: Ministerio de Ciencia e Innovación (2011-2014).
- MAT2014-55384-P. Nuevos materiales y lubricantes avanzados basados en superficies e interfases modificadas por líquidos iónicos. Entidad financiadora: Ministerio de Economía y Competitividad (2015-2018).
- 19292/PI/14. Nuevos materiales, superficies e interfases basados en líquidos iónicos y nanofases de carbono. Entidad financiadora: Fundación Séneca-Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia (2015-2017).

Además, quisiera agradecer las becas de Investigación recibidas:

- Beca de Iniciación a la Actividad Investigadora concedida por la Universidad Politécnica de Cartagena (2012).
- Beca del Programa de Formación del Profesorado Universitario (FPU), referencia AP2010-3485, concedida por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte (2012-2016).

Agencia de Ciencia y Tecnología
Región de Murcia

Este trabajo es resultado de los proyectos de investigación (19292/PI/14, 19544/GERM/14-19877/GERM/14) financiado por la Fundación Séneca-Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia en el marco del PCTIRM 2011-2014.

Resumen

Los líquidos iónicos son sales fundidas a temperatura ambiente, dado que su punto de fusión es menor de 100°C. Presentan excelentes propiedades físico-químicas que los convierten en sustitutos de otros compuestos convencionales en numerosas aplicaciones industriales. En el presente trabajo se analizan dichas aplicaciones y se centra el interés en su uso como lubricantes en problemas tribológicos complejos como la lubricación de metales contra sí mismos, el desarrollo de lubricantes base agua y de nuevas superficies autolubricadas. Cuando no es posible reducir los coeficientes de fricción y desgaste mediante lubricación, como es el caso de las aleaciones de magnesio, los líquidos iónicos se han estudiado como precursores de recubrimientos protectores.

Se han determinado las interacciones superficiales y los procesos de corrosión sobre cobre y sobre acero con diferentes líquidos iónicos próticos y apróticos para desarrollar nuevos lubricantes y aditivos.

Se ha evaluado el comportamiento tribológico de nuevos líquidos iónicos próticos derivados de amonio y de líquidos iónicos apróticos derivados de imidazolio como lubricantes y como aditivos del lubricante comercial polialfaolefina 6 en el contacto cobre/cobre. Con excepción del líquido iónico prótico derivado del oleato, todos los líquidos iónicos estudiados presentan mejor comportamiento tribológico que el lubricante comercial. Los líquidos iónicos próticos muestran un excelente comportamiento tribológico tanto en estado puro, como en forma de aditivos.

Los nuevos líquidos iónicos próticos no sólo son buenos lubricantes del contacto acero/zafiro cuando se utilizan en estado puro, sino que, como aditivos en agua, generan películas adsorbidas sobre la superficie del metal reduciendo los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste tras la evaporación del agua. Para evitar el periodo de alta fricción inicial y desgaste severo en presencia de agua, se han generado películas de líquido iónico adsorbido sobre la superficie del acero en condiciones estáticas.

El mejor comportamiento lubricante tanto en el contacto cobre/cobre como en el contacto acero/zafiro se obtiene para el líquido iónico prótico derivado del anión adipato, con dos grupos carboxílicos. Las interacciones de los grupos hidroxilo y carboxilato con la superficie metálica y los puentes de hidrógeno entre el catión y el anión podrían ser los responsables del buen comportamiento tribológico.

Se ha comparado el comportamiento tribológico de los líquidos iónicos apróticos derivados de imidazolio y tiazolio como lubricantes del contacto acero/zafiro, obteniéndose los mejores resultados para los derivados del anión bis(trifluorometanosulfonil)imida, que evita a su vez los procesos de tribocorrosión.

Se han generado recubrimientos superficiales sobre aleaciones de magnesio a partir de tres líquidos iónicos derivados del anión fosfonato, tanto por inmersión como mediante cronoamperometría. Los nuevos recubrimientos reducen el daño superficial por deslizamiento o abrasión de la aleación magnesio-aluminio pero no de la aleación magnesio-cinc, que impide la formación de recubrimientos continuos.

Las interacciones superficiales y los procesos triboquímicos y tribocorrosivos que tienen lugar en las interfases entre los líquidos iónicos y las superficies se han analizado mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS), microanálisis por energías dispersivas de rayos-X (EDX) y espectroscopía infrarroja (FTIR).

Abstract

Ionic liquids are molten salts which are liquid at room temperature, as they have a melting point below 100°C. They present a unique combination of properties that make them interesting for a wide range of industrial applications. In the present work, we focus on their use as lubricants in complex tribological problems such as the lubrication of metals that slide against themselves, the development of water based lubricants and new self-lubricated surfaces. When it is difficult to reduce friction coefficients and wear by lubrication, as in the case of magnesium alloys, ionic liquids are studied as protective coatings precursors.

Surface interactions and corrosion processes with protic and aprotic ionic liquids on copper and steel have been determined in order to develop new lubricants and lubricant additives.

The tribological performance of new protic ammonium ionic liquids and aprotic imidazolium ionic liquids as lubricants and additives of a polyalphaolefin has been evaluated in the copper/copper contact. All ionic liquids present better tribological performance than the synthetic oil, except for the oleate derivative. Protic ionic liquids show an outstanding tribological behaviour as neat lubricants and as additives.

New protic ionic liquids are not only exceptional lubricants of the steel/sapphire contact as neat lubricants, but when they are used as additives in water, the formation of a boundary layer after water evaporation occurs, thus reducing friction and wear with respect to neat water. The formation of this boundary layer on steel under static conditions is described in order to prevent the running-in period with respect to water and the solution of ionic liquid in water, and to reduce the volume of liquid used with respect to neat ionic liquid.

The best lubricating behaviour for the copper/copper contact and also for the steel/sapphire contact is obtained for the diprotic ammonium dianionic adipate, that has two carboxylate groups in its anion. A higher polarity and a higher number of ammonium protons, carboxylate and hydroxyl groups would give rise to stronger surface interaction with the metal surfaces and more stable boundary films.

The tribological performance of new aprotic thiazolium ionic liquids and commercial aprotic imidazolium ionic liquids has been compared as lubricants of the steel/sapphire contact, obtaining the best results for the bis(trifluoromethanesulfonyl)imide derivatives, and also preventing tribocorrosion processes.

The formation of a coating layer on magnesium alloys from phosphonate imidazolium ionic liquids by immersion and by chronoamperometry has been described. The new coatings reduce the abrasive wear in the magnesium-aluminium alloy but they are not effective in the magnesium-zinc alloy, which prevent the formation of continuous coatings.

Electronic microscopy (SEM), energy dispersive (EDX), infrared (FTIR) and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies have been used to study the surface

interactions, wear mechanisms and tribochemical processes that take place in the contacts.

Abreviaturas y símbolos

2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
A ⁻	Anión
a.C.	Antes de Cristo
AFM	Microscopía de fuerza atómica
AIL	Líquido iónico aprótico
ARXPS	Espectrómetro fotoelectrónico de rayos-X con resolución angular
ASLE	Sociedad Americana de Ingenieros de Lubricación
ASME	Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos
ASTM	Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales
BIL	Líquido iónico de boro
BL	Lubricación límite
BMIM	Butilmetilimidazolio
BTA	Benzotriazol
C ⁺	Catión
CE	Electroforesis capilar
CG	Cromatografía de gases
CNT	Nanotubo de carbono
Cu OFHC	Cobre de alta conductividad libre de oxígeno
DAd	Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio]
DCi	Citrato de Tri-[bis(2-hidroxietil)amonio]
DLP	Procesado digital de luz
DO	Oleato de Bis(2-hidroxietil)amonio
DOSS	Dioctilsulfosuccinato
DRX	Difracción de rayos X
DSa	Salicilato de Bis(2-hidroxietil)amonio
DSC	Calorimetría diferencial de barrido
EDX	Energías dispersivas de rayos-X
EEUU	Estados Unidos de América
EHL	Lubricación elastohidrodinámica
EM638	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,2-dimetil-3-propoxitiazolio
EM642	Dicianamida de 1,2-dimetil-3-propoxitiazolio
F _f	Fuerza de fricción
FIB	Haz iónico focalizado
F _N	Fuerza normal
FTIR	Espectroscopía Infrarroja
h	espesor de película
HDL	Lubricación hidrodinámica
HPLC	Cromatografía líquida de alta presión

IL	Líquido iónico
ISO	Organización Internacional para la Estandarización
L106	Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio
LEP102	Etilfosfonato de 1-etil-3-metilimidazolio
liq.	Líquido
LMP101	Metilfosfonato de 1,3-dimetilimidazolio
LMP102	Metilfosfonato de 1-etil-3-metilimidazolio
LNTF104	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio
LNTF106	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio
LOS102	Octilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio
LP106	Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio
LTO	Óxido de silicio de baja temperatura
MCi	Citrato de Tri-(2-hidroxietilamonio)
MEMS	Dispositivo microelectromecánico
MSu	Succinato de Di-(2-hidroxietilamonio)
MWCNT	Nanotubo de carbono de pared múltiple
NEMS	Dispositivo nanoelectromecánico
NPL	Líquido nanoparticulado
OMIM	Octilmetilimidazolio
PAO	Polialfaolefina
Pd	Profundidad de penetración
PEG	Polietilenglicol
PFPE	Perfluoropoliéter
PGDO	Propilenglicol dioleato
PIB	Producto Interior Bruto
PIL	Líquido iónico prótico
$P_{\max}$	Presión máxima de contacto
P_{med}	Presión media de contacto
PPE	Polifeniléter
Ra	Rugosidad superficial
Rec.	Recubrimiento
Rg	Radio efectivo de las moléculas del lubricante
RTIL	Líquido iónico a temperatura ambiente
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SIL	Líquido iónico en soporte
SILM	Membrana de líquidos iónicos
SLM	Membrana líquida soportada
STLE	Sociedad de Tribólogos e Ingenieros de Lubricación
SWCNT	Nanotubo de carbono de pared simple
T	Temperatura
T_d	Temperatura de descomposición

TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TFL	Lubricación por película fina
Tg	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico
TSIL	Líquido iónico para aplicaciones concretas
v	Velocidad de deslizamiento
V	Volumen de desgaste
VOC	Compuesto orgánico volátil
X1-P	Lubricante derivado del fosfaceno
XPS	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X
ZDDP	Ditiofosfato de cinc
η	Viscosidad dinámica
λ	Espesor específico de película lubricante
μ	Coefficiente de fricción

Índice

Agradecimientos	I
Resumen	III
Abstract.....	V
Abreviaturas y símbolos	VII
Índice	XI
Índice de figuras	XVIII
Índice de tablas	XXIX
1. Introducción.....	3
1.1. Tribología	3
1.1.1. Contacto entre superficies	4
1.1.2. Reseña histórica sobre tribología	4
1.1.3. Fricción.....	6
1.1.4. Desgaste y daño superficial	7
1.1.5. Fundamentos de lubricación.....	9
1.1.5.1. Regímenes de lubricación.....	10
1.1.5.2. Lubricantes	13
1.2. Líquidos Iónicos	15
1.2.1. Introducción.....	15
1.2.2. Propiedades y estructura	17
1.2.2.1. Estructura en disolución acuosa	20
1.2.3. Clasificación	21
1.2.4. Aplicaciones	22
1.2.4.1. Disolventes Avanzados	23
1.2.4.2. Líquidos iónicos como medios de reacción para la síntesis de materiales.....	25
1.2.4.2.1. Síntesis electroquímica.....	25
1.2.4.2.2. Síntesis de nanopartículas.....	26
1.2.4.3. Cristales líquidos	27
1.2.4.4. Nanofluidos iónicos y <i>nanocomposites</i>	27
1.2.4.5. Electrolitos.....	28
1.2.4.6. Análisis químico	29
1.2.4.7. Energía solar	29
1.2.4.8. Líquidos para la separación de mezclas azeotrópicas	29
1.2.4.9. Membranas de líquidos iónicos (SILMs)	29
1.2.4.10. Plastificantes.....	30

1.2.4.11. Dispersantes y surfactantes.....	30
1.2.4.12. Agentes antimicrobianos	30
1.2.4.13. Lubricantes y fluidos de corte	31
1.2.5. Puntos débiles de los líquidos iónicos	31
1.2.6. Corrosión en líquidos iónicos	33
1.2.7. Líquidos iónicos como inhibidores de la corrosión.....	35
1.2.8. Nuevos líquidos iónicos próticos (PILs)	35
1.3. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos	37
1.3.1. Aspectos generales	37
1.3.2. Mejoras sobre los lubricantes tradicionales.....	42
1.3.3. Líquidos iónicos como aditivos.....	43
1.3.4. Lubricación con líquidos iónicos libres de halógenos.....	44
1.3.5. Lubricación de sistemas microelectromecánicos y nanoelectromecánicos (MEMS y NEMS).....	45
1.4. Antecedentes del estudio	47
1.4.1. Lubricación del contacto cobre/cobre.....	47
1.4.2. Lubricación del contacto acero/zafiro	48
1.4.3. Obtención de recubrimientos sobre magnesio.....	52
1.5. Objetivos.....	55
2. Materiales, equipos y procedimiento experimental.....	59
2.1. Materiales	59
2.1.1. Cobre de alta conductividad libre de oxígeno (Cu OFHC)	59
2.1.2. Aleación de magnesio AZ31B.....	60
2.1.3. Aleación de magnesio EZ33A.....	61
2.1.4. Acero inoxidable AISI 316L	62
2.1.5. Acero al carbono AISI 52100.....	63
2.1.6. Zafiro	64
2.1.7. Líquidos Iónicos	65
2.1.7.1. Líquidos iónicos apróticos.....	65
2.1.7.2. Líquidos iónicos próticos	67
2.1.8. Lubricante sintético PAO6	68
2.2. Equipos	69
2.2.1. Caracterización y análisis	69
2.2.1.1. Reómetro	69
2.2.1.2. Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR).....	70
2.2.1.3. Centrífuga	71
2.2.1.4. Medidor de pH.....	71

2.2.1.5. Medidor de conductividad	72
2.2.1.6. Determinación del ángulo de contacto	72
2.2.1.7. Analizador termogravimétrico (TGA).....	73
2.2.1.8. Difractómetro de Rayos X (DRX).....	74
2.2.1.9. Rugosímetro	75
2.2.1.10. Microperfilómetro	76
2.2.1.11. Microscopio óptico	77
2.2.1.12. Microscopio electrónico de barrido (SEM) y analizador por energías dispersivas de rayos X (EDX)	77
2.2.1.13. Microscopio electrónico de barrido de haz iónico focalizado (FIB-SEM).....	79
2.2.1.14. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS)	80
2.2.2. Ensayos tribológicos y electroquímicos	82
2.2.2.1. Cortadora de precisión.....	82
2.2.2.2. Pulidora metalográfica.....	82
2.2.2.3. Equipo de ensayos de rayado	83
2.2.2.4. Tribómetros	84
2.2.2.5. Horno de vacío	86
2.2.2.6. Potenciostato.....	86
2.2.2.7. Electrodo de referencia Ag/AgCl	87
2.2.2.8. Celda electrolítica	87
2.3. Procedimiento experimental	88
2.3.1. Estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos con Cobre	88
2.3.1.1. Ensayos de corrosión sobre cobre OFHC.....	88
2.3.1.2. Medida del ángulo de contacto sobre cobre OFHC.....	89
2.3.1.3. Ensayos tribológicos sobre cobre OFHC.....	89
2.3.2. Estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos en el contacto acero/zafiro	89
2.3.2.1. Medida del ángulo de contacto sobre acero.....	90
2.3.2.2. Ensayos con líquidos iónicos apróticos	90
2.3.2.2.1. Ensayos tribológicos sobre acero con líquidos iónicos apróticos... 90	
2.3.2.2.2. Ensayos de corrosión en acero con líquidos iónicos apróticos..... 90	
2.3.2.3. Ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos.....	91
2.3.2.3.1. Ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos puros.....	91
2.3.2.3.2. Ensayos tribológicos con disoluciones de líquidos iónicos próticos en agua.....	91
2.3.2.3.3. Ensayos tribológicos con capa fina de líquidos iónicos próticos ...	91

2.3.3. Recubrimientos sobre aleaciones de magnesio a partir de líquidos iónicos con aniones fosfonato	92
2.3.3.1. Medida del ángulo de contacto sobre magnesio	92
2.3.3.2. Formación de recubrimientos sobre magnesio	92
2.3.3.3. Ensayos de resistencia a la abrasión por rayado en aleaciones de magnesio	93
3. Discusión de resultados	97
3.1. Estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos con cobre OFHC	97
3.1.1. Introducción.....	97
3.1.2. Medida del ángulo de contacto	100
3.1.3. Ensayos de corrosión sobre cobre OFHC.....	102
3.1.3.1. Líquidos iónicos apróticos de imidazolio.....	104
3.1.3.1.1. Derivados del 1-etil-3-metilimidazolio	104
3.1.3.1.2. Derivados del 1-hexil-3-metilimidazolio.....	108
3.1.3.2. Líquidos iónicos próticos de amonio.....	114
3.1.3.2.1. Líquidos iónicos próticos con dos cationes	114
3.1.3.2.2. Líquidos iónicos próticos con un catión.....	119
3.1.4. Ensayos tribológicos sobre cobre OFHC	121
3.1.4.1. Ensayos tribológicos en el contacto Cu/Cu lubricado con líquidos iónicos próticos	121
3.1.4.1.1. Lubricación con DAd	121
3.1.4.1.2. Lubricación con MSu	123
3.1.4.1.3. Lubricación con DSa	125
3.1.4.1.4. Lubricación con DO	127
3.1.4.2. Ensayos tribológicos en el contacto Cu/Cu lubricado con líquidos iónicos apróticos.....	129
3.1.4.2.1. Lubricación con LP106	129
3.1.4.2.2. Lubricación con LNTF106	131
3.1.4.3. Ensayos tribológicos en el contacto Cu/Cu lubricado con PAO6	133
3.1.4.3.1. Lubricación con PAO6 puro.....	133
3.1.4.3.2. Lubricación con PAO+1%DAd.....	135
3.1.4.4. Comparación de resultados de los ensayos tribológicos	137
3.1.5. Conclusiones del estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos con cobre	141
3.2. Estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos en el contacto acero/zafiro	143
3.2.1. Introducción.....	143
3.2.2. Medida del ángulo de contacto de líquidos iónicos sobre acero	145

3.2.3. Ensayos tribológicos sobre acero con líquidos iónicos apróticos.....	147
3.2.3.1. Ensayos tribológicos en el contacto AISI 52100/zafiro lubricado con líquidos iónicos apróticos	147
3.2.3.1.1. Lubricación con EM638	147
3.2.3.1.2. Lubricación con EM642	148
3.2.3.1.3. Lubricación con LNTF104	150
3.2.3.1.4. Comparación de ensayos en el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con líquidos iónicos apróticos	152
3.2.3.2. Ensayos tribológicos en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos apróticos	153
3.2.3.2.1. Lubricación con EM638	153
3.2.3.2.2. Lubricación con EM642	156
3.2.3.2.3. Lubricación con LNTF104	160
3.2.3.2.4. Comparación de ensayos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos apróticos	162
3.2.4. Ensayos de corrosión en acero con líquidos iónicos apróticos.....	164
3.2.5. Ensayos tribológicos en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos puros	166
3.2.5.1. Lubricación con DAd	166
3.2.5.2. Lubricación con DSa	168
3.2.5.3. Lubricación con DCi	171
3.2.5.4. Lubricación con MCi.....	173
3.2.5.5. Lubricación con MSu	175
3.2.5.6. Comparación de ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos puros	178
3.2.6. Ensayos tribológicos sobre en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos en disolución acuosa	180
3.2.6.1. Lubricación con agua	180
3.2.6.2. Lubricación con agua+1%DAd	181
3.2.6.3. Lubricación con agua+1%DSa	183
3.2.6.4. Lubricación con agua+1%DCi	185
3.2.6.5. Lubricación con agua+1%MCi.....	188
3.2.6.6. Lubricación con agua+1%MSu	190
3.2.6.7. Comparación de ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos en disolución acuosa.....	193
3.2.7. Comparación de ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos puros y en disolución acuosa	198
3.2.8. Ensayos tribológicos en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina obtenida a partir de disoluciones acuosas de líquidos iónicos próticos	200
3.2.8.1. Lubricación con capa fina de DAd	200

3.2.8.2. Lubricación con capa fina de otros líquidos próticos	203
3.2.9. Conclusiones del estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos en el contacto acero/zafiro	204
3.3. Recubrimientos sobre aleaciones de magnesio a partir de líquidos iónicos con aniones fosfonato	206
3.3.1. Introducción	206
3.3.2. Obtención del recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ31B a temperatura ambiente	207
3.3.3. Obtención del recubrimiento sobre la aleación de magnesio EZ33A a temperatura ambiente	211
3.3.4. Obtención del recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ31B a 50°C	213
3.3.5. Obtención del recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ31B por vía electroquímica	217
3.3.5.1. Ensayo de generación del recubrimiento por vía electroquímica con LMP101 sobre Mg AZ31B	218
3.3.5.1.1. Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)	218
3.3.5.1.2. Trazado de la curva de polarización	218
3.3.5.1.3. Cronoamperometría	219
3.3.5.1.4. Análisis del recubrimiento generado	220
3.3.5.2. Ensayo de generación del recubrimiento por vía electroquímica con LMP102 sobre Mg AZ31B	221
3.3.5.2.1. Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)	221
3.3.5.2.2. Trazado de la curva de polarización	222
3.3.5.2.3. Cronoamperometría	222
3.3.5.2.4. Análisis del recubrimiento generado	223
3.3.5.3. Ensayo de generación del recubrimiento por vía electroquímica con LEP102 sobre Mg AZ31B	224
3.3.5.3.1. Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)	224
3.3.5.3.2. Trazado de la curva de polarización	225
3.3.5.3.3. Cronoamperometría	225
3.3.5.3.4. Análisis del recubrimiento generado	228
3.3.5.3.5. Análisis del recubrimiento generado por XPS	231
3.3.6. Resistencia a la abrasión	238
3.3.6.1. Resistencia a la abrasión del recubrimiento obtenido a temperatura ambiente	238
3.3.6.1.1. Resistencia a la abrasión de los recubrimientos sobre Mg AZ31B	238
3.3.6.1.2. Resistencia a la abrasión de los recubrimientos sobre Mg EZ33A	240

3.3.6.2. Resistencia a la abrasión del recubrimiento obtenido A 50° C.....	241
3.3.6.3. Resistencia a la abrasión del recubrimiento obtenido por vía electroquímica	245
3.3.7. Ángulo de contacto	250
3.3.8. Conclusiones de la obtención de recubrimientos sobre aleaciones de magnesio a partir de líquidos iónicos con aniones fosfonato	251
4. Conclusiones.....	255
5. Líneas futuras de investigación.	259
6. Referencias	263
6.1. Análisis de la bibliografía empleada	279
6.2. Producción científica derivada de la Tesis	280

Índice de figuras

Figura 1. Mural egipcio que muestra el uso de lubricantes [10].	4
Figura 2. Mecanismo de desgaste por adhesión.	7
Figura 3. (a) Mecanismo de desgaste por abrasión de dos cuerpos y (b) Mecanismo de desgaste por abrasión de tres cuerpos.	8
Figura 4. Mecanismo de desgaste por erosión.	8
Figura 5. Mecanismo de desgaste por fatiga.	8
Figura 6. Curva de Stribeck.	12
Figura 7. Mapa de lubricación [21].	12
Figura 8. Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos con el tiempo desde la síntesis de los primeros ILs estables con la humedad.	16
Figura 9. Estructura cristalina del tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio: (a) Empaquetamiento molecular y (b) Estructura estratificada de aniones y cationes [78].	17
Figura 10. Enlaces de hidrógeno y geometría del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio [74].	17
Figura 11. Estructura supramolecular polimérica de los líquidos iónicos que muestra los enlaces de hidrógeno entre el catión (C^+) y el anión (A^-) [77].	18
Figura 12. Modelo estructural 2D simplificado de los líquidos iónicos derivados del 1,3-dialquilimidazolio desde la estructura polimérica supramolecular en estado puro hasta la separación total de los iones cuando están completamente diluidos [77].	20
Figura 13. Aplicaciones de los líquidos iónicos [87].	23
Figura 14. Estructura de recubrimientos de ILs sobre metales (M = aleaciones de Mg, Al, Zn y X = aniones de los ILs) [103].	26
Figura 15. Nanopartículas y nanotubos modificados por ILs [23].	27
Figura 16. Problemática y nuevas líneas de desarrollo desde la síntesis al desecho de los líquidos iónicos.	32
Figura 17. Síntesis de PILs [184].	36
Figura 18. Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos en tribología con el tiempo.	37
Figura 19. (a) Interacciones IL-superficie sólida y (b) Modelo molecular de la adsorción del IL hexafluorofosfato de alquilimidazolio sobre alúmina.	38
Figura 20. Interacciones metal-IL: (a) Metilsulfonato de 1-butil-1-trimetilamonio; (b) Butilsulfonato de 1-butil-1-trimetilamonio y (c) Butilsulfonato de 1-butil-1-etil-1-dimetilamonio. Los colores rojo, azul y negro representan los grupos sulfonilo en los aniones, los grupos amonio en los cationes y las cadenas alquílicas en ambos iones, respectivamente [199].	38
Figura 21. Interacción de las moléculas del líquido iónico con la superficie metálica [20].	39
Figura 22. Diagrama esquemático de líquidos iónicos con: (a) Cadenas alquílicas largas (catión 1-octil-3-metilimidazolio) y (b) Cadenas más cortas (catión 1-butil-3-metilimidazolio) en TFL [20].	39
Figura 23. Proceso de degradación mecánica del líquido iónico con catión imidazolio y anión bis((trifluorometil)sulfonil)imida [200].	40
Figura 24. Modelo propuesto para la adhesión del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio al silicio [217].	46
Figura 25. Coeficiente de fricción frente a distancia de deslizamiento [235].	52
Figura 26. Chapa de Cu OFHC en ensayo de corrosión.	59
Figura 27. a) Vista del contacto cobre/cobre durante el ensayo tribológico; b) Punzón de Cu OFHC y c) Medida de la curvatura del punzón.	59

Figura 28. Probetas de la aleación de magnesio AZ31B.....	60
Figura 29. Micrografía óptica y electrónica y espectros EDX de la matriz de Mg AZ31B y las partículas intermetálicas.	60
Figura 30. Probetas de la aleación de magnesio EZ33A.....	61
Figura 31. Microestructura de la aleación de magnesio EZ33A y mapas elementales de Mg y Zn.	61
Figura 32. Probetas de acero AISI 316L.....	62
Figura 33. Microestructura del acero inoxidable AISI 316L.....	62
Figura 34. Probetas de acero AISI 52100.....	63
Figura 35. Microestructura del acero AISI 52100.....	63
Figura 36. Contacto acero/zafiro.	64
Figura 37. Termogramas de los diferentes líquidos iónicos apróticos empleados.	66
Figura 38. Termogramas de los diferentes líquidos iónicos próticos empleados.	68
Figura 39. Reómetro AR-G2 de TA Instruments.....	69
Figura 40. Espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700.....	70
Figura 41. Centrífuga CENTROMIX II-BL.....	71
Figura 42. Medidor de pH pH600.....	71
Figura 43. Medidor de conductividad cond600.....	72
Figura 44. Equipo para medida del ángulo de contacto DSA30B.....	73
Figura 45. Modificación del ángulo de contacto estático en función del tiempo: a) Inmediatamente tras la formación de la gota y b) Transcurridos 5 minutos.	73
Figura 46. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT.....	74
Figura 47. Difractómetro de rayos X de polvo BRUKER D8 ADVANCE.....	75
Figura 48. Rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7.....	75
Figura 49. Perfilómetro óptico Taylor Hobson Talysurf CLI 500.....	76
Figura 50. Cálculo del volumen de desgaste.....	76
Figura 51. Microscopio óptico Leica DMR.....	77
Figura 52. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N.....	78
Figura 53. Analizador por energías dispersivas de rayos X de Bruker AXS Microanalysis.....	78
Figura 54. Microscopio electrónico de barrido de haz iónico focalizado (FIB-SEM).....	79
Figura 55. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS). Sistema ESCA 5701.....	80
Figura 56. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos-X con resolución angular VG Theta Probe.....	81
Figura 57. Cortadora de precisión ISOMET 4000.....	82
Figura 58. Pulidora Phoenix Beta.....	83
Figura 59. Equipo de rayado SCRATCH TESTER MTR3.....	84
Figura 60. Esquema del ensayo de abrasión (Pd =Profundidad de Penetración).	84
Figura 61. Tribómetro modelo ISC-200.....	85
Figura 62. Nanotribómetro CSM.....	85
Figura 63. Horno de vacío APT.line VD.....	86
Figura 64. Potenciostato VersaSTAT MC.....	87
Figura 65. Electrodo de referencia Ag/AgCl.....	87
Figura 66. Celda electrolítica.....	87
Figura 67. Conexión en la celda electrolítica.....	88
Figura 68. (a) Proceso de generación de la capa fina; (b) Superficie del disco de AISI 316L antes y (c) Después de la generación de la capa fina de líquido iónico prótico....	92
Figura 69. a) Micrografía SEM de la superficie del cobre OFHC antes de los ensayos; b) Espectro de difracción de rayos-X de la chapa de cobre antes de los ensayos.	99

Figura 70. Análisis XPS de: (a) Superficie de la chapa de cobre antes de los ensayos y (b) Superficie de la chapa de cobre tras eliminar la capa de óxido mediante sputtering durante 30 segundos.....	100
Figura 71. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LOS102.	104
Figura 72. Energías de ligadura de XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LOS102.	105
Figura 73. (a) Micrografía SEM; (b) Espectro EDX y (c) Ampliación y mapa elemental de fósforo en la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LEP102.	106
Figura 74. Energías de ligadura de XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LEP102.	107
Figura 75. Espectro FTIR del LEP102 antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión sobre cobre.....	108
Figura 76. (a) Micrografía SEM; (b) Espectro EDX y (c) Mapas elementales de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LP106.....	109
Figura 77. Energías de ligadura XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LP106.	110
Figura 78. Espectro FTIR de LP106 antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión realizado sobre cobre.....	111
Figura 79. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con L106.	111
Figura 80. Energías de ligadura de XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con L106.	112
Figura 81. Espectro FTIR para el líquido L106 antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.	112
Figura 82. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LNTF106.....	113
Figura 83. Espectro FTIR del LNTF106 antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.	113
Figura 84. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con DAd.	114
Figura 85. Energías de ligadura XPS para la superficie de cobre tras el ensayo de corrosión realizado con DAd.....	115
Figura 86. Espectro FTIR del DAd antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.	115
Figura 87. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con MSu.	116
Figura 88. Energías de ligadura XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con MSu.	117
Figura 89. Cristales obtenidos tras el ensayo de MSu sobre cobre.	117
Figura 90. Espectro FTIR de: (a) MSu antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión y (b) Cristales azules de MSu+Cu.	118
Figura 91. Análisis térmico gravimétrico comparativo (TGA en N ₂) para el MSu puro y los cristales MSu+Cu.	119
Figura 92. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con DSa.	119
Figura 93. Espectro FTIR del DSa antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.	120

Figura 94. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con DO.	120
Figura 95. Espectro FTIR del DO antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.	121
Figura 96. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto cobre/cobre lubricado con DAd.	122
Figura 97. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con DAd.	122
Figura 98. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con DAd.	123
Figura 99. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con MSu.	123
Figura 100. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con MSu.	124
Figura 101. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con MSu.	124
Figura 102. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con DSa.	125
Figura 103. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con DSa.	126
Figura 104. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con DSa.	126
Figura 105. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con DO.	127
Figura 106. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con DO.	128
Figura 107. . Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con DO.	128
Figura 108. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con LP106.	129
Figura 109. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con LP106.	130
Figura 110. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con LP106.	130
Figura 111. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con LNTF106.	131
Figura 112. (a) Perfil topográfico 3D y (b) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con LNTF106.	132
Figura 113. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con LNTF106.	132
Figura 114. Partículas de desgaste en el ensayo tribológico con LNTF106.	132
Figura 115. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6.	133
Figura 116. a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con PAO6.	134
Figura 117. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con PAO6.	134
Figura 118. Partículas de desgaste en el ensayo tribológico con PAO6.	135
Figura 119. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6+1%DAd.	136

Figura 120. a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con PAO6+1%DAd.	136
Figura 121. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con PAO6+1%DAd.	136
Figura 122. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre con todos los lubricantes estudiados.....	137
Figura 123. Valores de coeficiente de fricción en el contacto cobre/cobre con todos los lubricantes estudiados.	138
Figura 124. Modelo propuesto para la interacción líquido iónico protico-cobre.	140
Figura 125. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM638.....	147
Figura 126. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 52100 tras el ensayo tribológico con EM638....	148
Figura 127. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con EM638.	148
Figura 128. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM642.....	149
Figura 129. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 52100 tras el ensayo tribológico con EM642....	149
Figura 130. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con EM642.	150
Figura 131. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con LNTF104.....	151
Figura 132. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 52100 tras el ensayo tribológico con LNTF104.	151
Figura 133. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con LNTF104.	152
Figura 134. Comparación de los perfiles: (a) Bidimensionales y (b) Tridimensionales de las huellas de desgaste sobre acero AISI 52100.	152
Figura 135. (a) Gráfico fricción-distancia de deslizamiento y (b) Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en el contacto AISI 52100/zafiro lubricado con LNTF104, EM638 y EM642.	153
Figura 136. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM638.	154
Figura 137. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con EM638.	154
Figura 138. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con EM638.	155
Figura 139. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con EM638.	155
Figura 140. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM642.	156
Figura 141. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con EM642.	157
Figura 142. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con EM642.	157
Figura 143. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con EM642.	158
Figura 144. Línea de análisis XPS perpendicular a la huella de desgaste del ensayo con EM642.	158

Figura 145. Porcentaje Atómico normalizado de los elementos analizados con XPS a lo largo de la línea perpendicular a la huella de desgaste en el ensayo con EM642.	158
Figura 146. Energías de ligadura XPS para la superficie del acero AISI 316L. Espectros de: (a) S2p y (b) Fe2p en un punto fuera de la huella de desgaste y (c) S2p y (d) Fe2p en un punto dentro de la huella.	159
Figura 147. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104.	160
Figura 148. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con LNTF104.	161
Figura 149. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con LNTF104.	161
Figura 150. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con LNTF104.	162
Figura 151. (a) Gráfico fricción-distancia de deslizamiento y (b) Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104, EM638 y EM642.	163
Figura 152. Comparación de la variación de la tasa de desgaste en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104, EM638 y EM642.	163
Figura 153. Comparación de los perfiles: (a) Bidimensionales y (b) Tridimensionales de las huellas de desgaste sobre acero AISI 316L.	164
Figura 154. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd.	166
Figura 155. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con DAd.	167
Figura 156. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con DAd.	167
Figura 157. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con DAd.	168
Figura 158. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DSa.	169
Figura 159. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con DSa.	169
Figura 160. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con DSa.	170
Figura 161. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con DSa.	170
Figura 162. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DCi.	171
Figura 163. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con DCi.	172
Figura 164. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con DCi.	172
Figura 165. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con DCi.	173
Figura 166. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MCi.	174
Figura 167. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con MCi.	174
Figura 168. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con MCi.	174

Figura 169. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con MCI.....	175
Figura 170. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MSu.....	176
Figura 171. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con MSu.....	176
Figura 172. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con MSu.....	177
Figura 173. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con MSu.....	177
Figura 174. (a) Gráfico fricción-distancia de deslizamiento y (b) Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos.....	178
Figura 175. Comparación de la variación de la tasa de desgaste en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos puros.....	179
Figura 176. Comparación de los perfiles: a) Tridimensionales y b) Bidimensionales de las huellas de desgaste sobre acero AISI 316L.....	179
Figura 177. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua.....	180
Figura 178. a) Perfil topográfico 3D y (b) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua.....	180
Figura 179. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DAd.....	181
Figura 180. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%DAd.....	182
Figura 181. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%DAd.....	182
Figura 182. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%DAd.....	183
Figura 183. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DSa.....	184
Figura 184. Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%DSa.....	184
Figura 185. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%DSa.....	185
Figura 186. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%DSa.....	185
Figura 187. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DCi.....	186
Figura 188. Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%DCi.....	187
Figura 189. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%DCi.....	187
Figura 190. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%DCi.....	188
Figura 191. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MCi.....	189

Figura 192. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%MCi.....	189
Figura 193. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%MCi.....	190
Figura 194. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%MCi.....	190
Figura 195. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MSu.	191
Figura 196. Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%MSu.	192
Figura 197. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%MSu.	192
Figura 198. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%MSu.	193
Figura 199. Comparación del coeficiente de fricción en los ensayos tribológicos realizados con DAd puro (rojo), agua+1%DAd (azul) y agua pura (negro).	193
Figura 200. Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en la fase final de los ensayos tribológicos realizados con disoluciones acuosas que contienen un 1% en peso de líquidos iónicos próticos.....	194
Figura 201. Comparación del valor medio de la tasa de desgaste de los ensayos tribológicos realizados con disoluciones acuosas que contienen un 1% en peso de líquidos iónicos próticos.....	194
Figura 202. Comparación de los perfiles (a) Tridimensionales y (b) Bidimensionales de las huellas de desgaste sobre acero AISI 316L de los ensayos tribológicos realizados con disoluciones acuosas.....	195
Figura 203. Espectros XPS del líquido iónico MSu puro.	196
Figura 204. Espectros XPS de la huella de desgaste en el AISI 316L tras la lubricación con agua+1%MSu.	197
Figura 205. Comparación de la variación del coeficiente de fricción en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos puros (línea negra) y en disolución acuosa al 1% en peso (línea roja) para: (a) DAd, (b) DSa, (c) DCi, (d) MCi y (e) MSu.....	199
Figura 206. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd puro (negro), agua +1% DAd (azul) y DAd en capa fina (rojo).	201
Figura 207. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con capa fina de DAd.....	201
Figura 208. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con capa fina de DAd.	202
Figura 209. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con capa fina de DAd.	202
Figura 210. Comparación de la variación del coeficiente de fricción en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina de líquidos iónicos próticos para: (a) DCi, (b) MCi y (c) MSu.	204
Figura 211. Estructura química de los líquidos iónicos de fosfonato. [$R_1=R_2=CH_3-$ (LMP101); $R_1=CH_3-CH_2-$, $R_2=CH_3-$ (LMP102); $R_1=CH_3-CH_2-$, $R_2=CH_3-CH_2-$ (LEP102)].	206

Figura 212. Recubrimiento superficial obtenido a temperatura ambiente sobre AZ31B con el LMP101: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.....	207
Figura 213. Recubrimiento superficial obtenido a temperatura ambiente sobre AZ31B con el LMP102: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.....	208
Figura 214. Recubrimiento superficial obtenido a temperatura ambiente sobre AZ31B con el LEP102: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.....	209
Figura 215. Ampliación de las micrografías SEM de los recubrimientos obtenidos con: (a) LMP101, (b) LMP102 y (c) LEP102.	210
Figura 216. Energías de ligadura XPS en la superficie del recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ31B: (a) Mg2p, (b) P2p y (c) O1s.	211
Figura 217. Recubrimiento superficial sobre EZ33A con el LEP102: (a) Micrografía SEM a bajos y altos aumentos; (b) Espectro EDX del recubrimiento y (c) Mapas elementales de magnesio, fósforo y cinc.	212
Figura 218. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LMP101: (a) Micrografías SEM a bajos y altos aumentos; (b) Espectro EDX del recubrimiento y (c) Mapas elementales de magnesio y fósforo.....	213
Figura 219. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LMP102: (a) Micrografías SEM a bajos y a altos aumentos; (b) Espectro EDX del recubrimiento y (c) Mapas elementales de magnesio y fósforo.....	214
Figura 220. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LMP101: (a) Micrografías SEM de la capa obtenida a temperatura ambiente y (b) Con ayuda de un potencial electroquímico; (c) Espectros EDX del recubrimiento obtenido a temperatura ambiente y (d) Con ayuda de un potencial electroquímico.	215
Figura 221. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LMP102: (a) Micrografías SEM de la capa obtenida a temperatura ambiente y (b) Con ayuda de un potencial electroquímico; (c) Espectros EDX del recubrimiento obtenido a temperatura ambiente y (d) Con ayuda de un potencial electroquímico.	215
Figura 222. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LEP102: (a) Micrografías SEM a bajos y altos aumentos; (b) Espectro EDX del recubrimiento y (c) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.....	216
Figura 223. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LEP102: (a) Micrografías SEM de la capa obtenida a temperatura ambiente y (b) Con ayuda de un potencial electroquímico; (c) Espectros EDX del recubrimiento obtenido a temperatura ambiente y (d) Con ayuda de un potencial electroquímico.	217
Figura 224. Gráfico OCP para LMP101 sobre Mg AZ31B.	218
Figura 225. Curva de polarización para LMP101 sobre Mg AZ31B: a) Escala natural y (b) Escala logarítmica.....	219
Figura 226. Cronoamperometría durante 30 minutos a -1,4 V con LMP101 sobre Mg AZ31B.....	219
Figura 227. Cronoamperometría durante 4 horas a -1,4 V con LMP101 sobre Mg AZ31B.	220
Figura 228. Recubrimiento superficial obtenido por vía electroquímica sobre AZ31B con el LMP101: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.....	221
Figura 229. Gráfico OCP para LMP102 sobre Mg AZ31B.	222
Figura 230. Curva de polarización para LMP102 sobre Mg AZ31B: a) Escala natural y (b) Escala logarítmica.....	222

Figura 231. Cronoamperometría durante 30 minutos a -1,2 V con LMP102 sobre Mg AZ31B.....	223
Figura 232. Cronoamperometría durante 2 horas a -1,2 V con LMP102 sobre Mg AZ31B.	223
Figura 233. Recubrimiento superficial obtenido por vía electroquímica sobre AZ31B con el LMP102: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.....	224
Figura 234. Gráfico OCP para LEP102 sobre Mg AZ31B.	225
Figura 235. Curva de polarización para LEP102 sobre Mg AZ31B: (a) Escala natural y (b) Escala logarítmica.....	225
Figura 236. Cronoamperometría durante 30 minutos a -0,8 V con LEP102 sobre Mg AZ31B.....	226
Figura 237. Cronoamperometría durante 4 horas a -0,8 V con LEP102 sobre Mg AZ31B.	226
Figura 238. Resultados experimentales de cronoamperometría comparados con los modelos teóricos 3D.	227
Figura 239. Resultados experimentales de cronoamperometría comparados con los modelos teóricos 2D.	228
Figura 240. Recubrimiento superficial obtenido por vía electroquímica sobre AZ31B con el LEP102: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.....	229
Figura 241. (a) Sección de análisis por FIB-SEM; (b) Imagen SEM ampliada de la interfase sustrato-recubrimiento y espesor del recubrimiento y (c) Detalle del recubrimiento sobre una partícula intermetálica de la aleación (gris claro).....	230
Figura 242. (a) Sección de análisis por FIB-SEM indicando las distintas capas y la dirección de análisis elemental en línea y (b) Análisis elemental en línea a lo largo de la sección mostrada en (a).....	231
Figura 243. Análisis XPS del LEP102 antes y después de la cronoamperometría: (a) C1s, (b) O1s, (c) N1s y (d) P2p.....	232
Figura 244. Geometría optimizada del catión imidazolio y del anión etilfosfonato calculada con “ <i>Molecular Mechanics</i> ” (campo de fuerza =MMFF94s) con el software Avogadro [269]. Los átomos de carbono aparecen en gris, los de fósforo en naranja, los de oxígeno en rojo y los de nitrógeno en azul. Los átomos de hidrógeno aparecen en gris claro.	234
Figura 245. Porcentajes atómicos totales en el análisis ARXPS: (a) Del recubrimiento sobre AZ31B con LEP102 y (b) Del LEP102 tras la cronoamperometría.	234
Figura 246. Evolución de la energía de ligadura de XPS para la aleación AZ31B en función del tiempo de sputtering para: (a) Mg2p y (b) O1s.	235
Figura 247. Espectros de XPS para la aleación de magnesio AZ31B antes y después de la generación del recubrimiento por vía electroquímica con LEP102: (a) Mg2p; (b) O1s y (c) P2p.	237
Figura 248. Profundidad de penetración bajo carga progresiva para la aleación Mg AZ31B y para la aleación recubierta con las capas obtenidas con los líquidos iónicos LMP101, LMP102 y LEP102.....	238
Figura 249. Micrografía SEM de la huella de abrasión en la aleación de magnesio AZ31B.	238
Figura 250. Micrografía SEM de las huellas de abrasión y mapas elementales de magnesio y fósforo para los recubrimientos obtenidos con: (a) LMP101, (b) LMP102 y (c) LEP102.....	239

Figura 251. Micrografía SEM del detalle de la huella de abrasión en la aleación Mg AZ31B con la capa obtenida con LEP102.....	240
Figura 252. Profundidad de penetración bajo carga progresiva para la aleación Mg EZ33A y la aleación con la capa obtenida con LEP102.....	241
Figura 253. Evolución de los coeficientes de fricción a lo largo del ensayo de rayado para Mg AZ31B sin recubrir y con los recubrimientos obtenidos con LMP101, LMP102 y LEP102.....	241
Figura 254. Profundidad de penetración (Pd) bajo carga progresiva para la aleación base de magnesio AZ31B y para la aleación con capas formadas con los líquidos iónicos LMP101, LMP102 y LEP102 a 50°C durante 48h.	242
Figura 255. Micrografías SEM de la huella de abrasión en la aleación AZ31B recubierta a partir de LMP102 a 50°C durante 48h para: (a) 25-30N; (b) 20-25 N; (c) Detalle de las escamas del recubrimiento; (d) 10-15N y (e) Al inicio de la abrasión. .	243
Figura 256. Micrografías SEM de la huella de abrasión en Mg AZ31B con recubrimiento generado con LEP102.	244
Figura 257. Mapa elemental de magnesio y fósforo en la huella de rayado sobre Mg AZ31B con recubrimiento obtenido a partir de LEP102.....	245
Figura 258. Coeficiente de fricción frente a distancia de ensayo a: (a) 20 mN; (b) 40 mN y (c) 60 mN.	246
Figura 259. (a) Coeficiente de fricción frente a carga aplicada y (b) Volumen de desgaste frente a carga aplicada.....	247
Figura 260. Huellas de desgaste sobre AZ31B sin recubrimiento y con los recubrimientos obtenidos por cronoamperometría con LMP101, LMP102 y LEP102 para los ensayos tribológicos realizados a: (a) 20 mN; (b) 40 mN y (c) 60 mN.	249
Figura 261. Perfil topográfico 3D de las huellas de desgaste a 40 mN sobre AZ31B con y sin recubrimiento.	249
Figura 262. Análisis cronológico de las referencias bibliográficas empleadas en el presente trabajo.....	279

Índice de tablas

Tabla 1. Cationes y aniones típicos utilizados para preparar líquidos iónicos [17,28].	22
Tabla 2. Pautas generales para la síntesis de líquidos iónicos más “verdes”.	32
Tabla 3. Propiedades del Cu OFHC.	59
Tabla 4. Propiedades de la aleación de Mg AZ31B.	60
Tabla 5. Propiedades de la aleación de Mg EZ33A.	61
Tabla 6. Propiedades del acero AISI 316L.	62
Tabla 7. Propiedades del acero AISI 52100.	63
Tabla 8. Propiedades del zafiro.	64
Tabla 9. Nomenclatura y estructura de los líquidos iónicos apróticos utilizados.	65
Tabla 10. Propiedades de los líquidos iónicos apróticos utilizados.	66
Tabla 11. Nomenclatura y estructura de los líquidos iónicos próticos utilizados.	67
Tabla 12. Propiedades de los líquidos iónicos próticos utilizados.	67
Tabla 13. Propiedades de las disoluciones con líquidos iónicos próticos utilizadas.	68
Tabla 14. Propiedades del PAO6 y de la disolución de PAO6+1%DAd.	68
Tabla 15. Líquidos iónicos utilizados en ensayos sobre cobre OFHC.	98
Tabla 16. Ángulos de contacto de los distintos lubricantes sobre Cu OFHC y fotografías inicial y final de la gota.	101
Tabla 17. Evolución de las chapas de Cu OFHC durante los ensayos de corrosión.	103
Tabla 18. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con DAd.	121
Tabla 19. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con MSu.	123
Tabla 20. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con MSu.	124
Tabla 21. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con DSa.	125
Tabla 22. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con DSa.	126
Tabla 23. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre-cobre lubricado con DO.	127
Tabla 24. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con DO.	128
Tabla 25. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con LP106.	129
Tabla 26. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con LP106.	130
Tabla 27. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con LNTF106.	131
Tabla 28. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con LNTF106.	132
Tabla 29. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6.	133
Tabla 30. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con PAO6.	134
Tabla 31. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6+1%DAd.	135

Tabla 32. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con PAO6+1%DAd.	137
Tabla 33. Resumen de resultados de los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre.	139
Tabla 34. Líquidos iónicos utilizados en ensayos sobre acero.	144
Tabla 35. Ángulos de contacto de los distintos lubricantes sobre acero AISI 52100 y fotografías inicial y final de la gota.	145
Tabla 36. Ángulos de contacto de los distintos lubricantes sobre acero AISI 316L y fotografías inicial y final de la gota.	146
Tabla 37. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM638.	147
Tabla 38. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM642.	148
Tabla 39. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM642.	150
Tabla 40. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con LNTF104.	150
Tabla 41. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM638.	153
Tabla 42. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM638.	155
Tabla 43. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM642.	156
Tabla 44. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM642.	157
Tabla 45. Energías de ligadura de XPS para la superficie del acero AISI 316L dentro y fuera de la huella de desgaste.	159
Tabla 46. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104.	160
Tabla 47. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104.	161
Tabla 48. Evolución de las muestras de acero AISI 52100 durante los ensayos de corrosión.	165
Tabla 49. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd.	166
Tabla 50. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd.	167
Tabla 51. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DSa.	168
Tabla 52. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DSa.	170

Tabla 53. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DCi.....	171
Tabla 54. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DCi.....	172
Tabla 55. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MCi.....	173
Tabla 56. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MCi.....	175
Tabla 57. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MSu.....	175
Tabla 58. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MSu.....	177
Tabla 59. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con Agua+1%DAd.....	181
Tabla 60. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DAd.....	182
Tabla 61. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DSa.....	183
Tabla 62. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DSa.....	185
Tabla 63. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DCi.....	186
Tabla 64. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DCi.....	187
Tabla 65. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MCi.....	188
Tabla 66. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MCi.....	190
Tabla 67. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con Agua+1%MSu.....	191
Tabla 68. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con Agua+1%MSu.....	192
Tabla 69. Análisis XPS del líquido iónico MSu puro.....	195
Tabla 70. Análisis XPS de la huella de desgaste en el AISI 316L tras la lubricación con agua+1%MSu.....	196
Tabla 71. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina de DAd.....	200
Tabla 72. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina de DAd.....	202

Tabla 73. Tasa de desgaste, perfil tridimensional de la huella de desgaste en el disco de AISI 316L y micrografía óptica de la huella en la bola de zafiro para los ensayos tribológicos realizados con DAd.	203
Tabla 74. Rugosidad Superficial.	217
Tabla 75. Energías de ligadura XPS del líquido iónico LEP102 antes y después de la cronoamperometría.	233
Tabla 76. Energías de ligadura de XPS ($eV \pm 0,2$) de los compuestos de magnesio.	235
Tabla 77. Energías de ligadura y porcentajes atómicos de la aleación de magnesio AZ31B antes y después del tratamiento electroquímico con LEP102.	236
Tabla 78. Coeficiente de fricción y volumen de desgaste frente a carga aplicada para AZ31B con y sin recubrimiento.	248
Tabla 79. Ángulos de contacto de los líquidos iónicos LMP101, LMP102 y LEP102 sobre la aleación de magnesio AZ31B y fotografías inicial y final de la gota.	250

1. Introducción

1. Introducción

1.1. Tribología

La palabra tribología se creó en los años 60-70 y, según la Real Academia Española de la Lengua, es la “técnica que estudia el rozamiento entre los cuerpos sólidos, con el fin de producir mejor deslizamiento y menor desgaste de ellos”. Por tanto, es la ciencia y tecnología que describe la interacción entre superficies en movimiento relativo y sus prácticas y materias asociadas, incluyendo fricción, lubricación y desgaste [1-5]. La palabra se deriva de la expresión griega “*τριβος*” (*TRIBOS*) que significa frotamiento.

La tribología requiere de conocimientos de física (mecánica y fluido-mecánica), de química y de ciencia de materiales [4]. Está presente prácticamente en todas las piezas en movimiento tales como: rodamientos, cojinetes, pistones, embragues, frenos, engranajes, árboles de levas, etc. y es una materia muy importante, ya que se ha estimado que la correcta aplicación de los principios tribológicos en la práctica en la industria puede llevar a ahorros del 1,0 % al 1,4 % en el Producto Interior Bruto (PIB) de un país [5].

Recientemente, la conciencia global de la necesidad de sistemas de transporte con un consumo más eficiente y más respetuosos con el medio ambiente ha aumentado enormemente, principalmente debido a la escasez de reservas de petróleo, a los altos precios del combustible y a las regulaciones ambientales que son cada vez más estrictas para combatir las emisiones de gases de efecto invernadero [6,7].

Holmberg y su grupo han estudiado el consumo de energía de combustible debido a la fricción en coches [8] y en vehículos de carretera pesados [7] y han determinado que casi un tercio del consumo de la energía del combustible es debido a la fricción en el motor, en la transmisión, en los neumáticos, en equipos auxiliares y en los frenos. El mismo estudio defiende que, con la adaptación de las tecnologías de control de fricción más avanzadas, las pérdidas por fricción se podrían reducir en un 18% en coches y en un 14% en vehículos pesados a corto plazo. Una reducción en la fricción se traduce en una mejora de 2,5 veces en la eficiencia de combustible, ya que las pérdidas de escape y refrigeración se reducen también. Este ahorro de combustible lleva asociada una reducción de emisiones de CO₂.

Para reducir la fricción, se está estudiando el uso de recubrimientos avanzados de baja fricción, se están realizando mejoras en el acabado superficial de las superficies en deslizamiento y componentes del motor y de la transmisión y se están desarrollando nuevos lubricantes y aditivos de altas prestaciones.

Entre otras muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, los líquidos iónicos (ILs, del inglés, *ionic liquids*) están produciendo un profundo impacto en ciencia de materiales y en tribología.

1.1.1. Contacto entre superficies

Cuando dos superficies sólidas en contacto deslizan una sobre la otra se produce fricción y desgaste [9]. La fricción se genera por la resistencia de las superficies al movimiento, la cual se manifiesta durante el deslizamiento. El desgaste es la pérdida o destrucción de materia superficial, resultante de esa fricción. Tanto la fricción como el desgaste son perjudiciales para la mayoría de mecanismos sujetos a deslizamiento. El desgaste provoca el deterioro de las piezas en movimiento, acortando la vida útil del mecanismo o dispositivo.

Además, casi un tercio del consumo global de energía se debe a pérdidas a causa de la fricción [1], ya que genera calentamiento, por lo que reduciendo la fricción y el desgaste se logra un trabajo más eficiente de los diferentes equipos, lo que lleva a un ahorro energético, disminución de la contaminación y reducción de los costes de mantenimiento en los dispositivos.

1.1.2. Reseña histórica sobre tribología [1,10]

El interés en temas relacionados con la tribología es muy antiguo. En 2005, se publicó una relación con los diez acontecimientos más importantes en la historia de la tribología [10]:

1. Primeros lubricantes. Los hombres de la Prehistoria ya comenzaron a usar materiales naturales como aceites de plantas y grasas animales para disminuir la fricción. Los antiguos egipcios desarrollaron métodos sofisticados utilizando estos materiales para el transporte de grandes bloques de piedra para la construcción de pirámides y monumentos y para engrasar sus carros y carretas (Figura 1), por lo que se podría decir que son los primeros “ingenieros de lubricación”.

Figura 1. Mural egipcio que muestra el uso de lubricantes [10].

2. La rueda. Durante el Paleolítico se utilizaban rodamientos hechos de huesos para perforar agujeros o producir fuego. Alrededor del 3500 a.C. se comprendió que el movimiento de rotación requiere menos esfuerzo que el deslizante y se inventó la rueda. Las tecnologías para la rotación que incluían piedras, troncos y, en última instancia, la rueda y los cojinetes de bolas se empezaron a utilizar para facilitar el movimiento. El Antiguo Egipto de nuevo encabezó el desarrollo de medios lubricantes para disminuir la fricción en el movimiento de rotación. Por otro lado, en China, a mitad del segundo milenio a.C. aparecieron los carruajes con ruedas que utilizaban cojinetes de porcelana y, en el 400 a.C., cojinetes de bronce lubricados. Los griegos desarrollaron mecanismos que usaban la fuerza del agua o sistemas neumáticos con cojinetes y pivotes. Se inventó también el torno, las palancas, poleas y engranajes.

3. Leyes de Fricción. Las teorías, deducciones y experimentos de grandes científicos como Leonardo Da Vinci (1452-1519), Isaac Newton (1643-1727), Guillaume Amontons (1663-1705) y Charles Coulomb (1736-1806) proporcionaron al mundo los primeros conocimientos intelectuales en el campo de la fricción. Leonardo Da Vinci formuló las dos primeras leyes de fricción e introdujo el concepto del coeficiente de fricción. Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas. Sir Isaac Newton formuló las bases de la mecánica de fluidos y de la teoría de la lubricación y formuló la tercera ley de fricción. Charles Coulomb investigó los efectos de la carga, área y tiempo de contacto evaluando la resistencia a la fricción seca de un amplio rango de materiales y desarrolló los conceptos de adhesión y deformación.

4. El pozo de Drake. Hasta el siglo XIX, los lubricantes se derivaban exclusivamente de fuentes animales y vegetales. En 1859, el coronel Edwin Drake y su socio Billy Smith, haciendo caso omiso de los detractores, utilizaron un motor a vapor para perforar el primer pozo de petróleo de cerca de 70 pies de profundidad en Titusville, lo que condujo al desarrollo de lubricantes derivados del petróleo.

5. Lubricación hidrodinámica. La Revolución Industrial impulsó los avances en tribología. Estudiando los métodos de lubricación para ejes de ferrocarril, Beauchamp Tower descubrió la lubricación hidrodinámica en 1883. Se perfeccionó el mecanismo de lubricación por película gruesa y se expresaron matemáticamente sus principios teóricos. Tres años más tarde, Osborne Reynolds publicó una ecuación diferencial que describía la distribución de presión en una película de aceite. Después, en 1905, Arnold Sommerfeld perfeccionó el trabajo en una teoría formal de lubricación hidrodinámica.

6. Lubricantes sintéticos. En 1923, Frans Fischer y Hans Tropsch desarrollaron un proceso para la conversión de metano en sustitutos sintéticos de productos derivados del petróleo. De esta forma, los lubricantes sintéticos como las polialfaolefinas llegaron a dominar el mercado de lubricantes. Los ésteres comenzaron a ganar interés a finales de 1940. Hoy en día, los lubricantes sintéticos incluyen un amplio rango de siliconas, naftalenos, perfluoropoliéteres y muchos más.

7. Aditivos. La Química mejoró considerablemente a principios de 1900 y, en los años 30 y 40, los aditivos lubricantes se desarrollaron a una velocidad vertiginosa. El ahora amenazado ditiofosfato de cinc (ZDDP) irrumpió en la escena en 1941 y pronto se convirtió en el aditivo elegido para reducir la corrosión, como antioxidante y con capacidad anti-desgaste.

8. Ensayos tribológicos. El primer tribómetro (tipo “punzón sobre bloque en V”) nació en 1927, marcando el comienzo de una era de máquinas estandarizadas que permiten obtener unos resultados fiables y reproducibles con lubricantes. Los ingenieros ahora pueden cuantificar y especificar el rendimiento de los lubricantes para aplicaciones específicas. Organizaciones como ASME, ASTM y ASLE (ahora STLE) son comités que acuerdan las pruebas estándar para la medir la eficiencia del motor, el octanaje del combustible, el rendimiento del lubricante y más aspectos.

9. Lubricación elastohidrodinámica. Con la curva de Stribeck, usada para estudiar la transición entre los regímenes de lubricación límite e hidrodinámico y que se publica a

mediados del siglo 20, se establecieron los principios de lubricación elastohidrodinámica. Esto condujo a mejoras en el diseño y la protección de rodamientos en aplicaciones con grandes solicitaciones, como automóviles, fábricas de acero y turbomaquinaria.

10. Materiales auto-lubricantes. Aunque el uso de carbón como lubricante sólido se mencionó por primera vez en 1906, no es hasta los años 30 y 40 cuando se formularon materiales auto-lubricantes como el disulfuro de molibdeno y el politetrafluoroetileno (Teflón), permitiendo la lubricación en condiciones extremas.

Como resultado de los descubrimientos en los mecanismos de lubricación y los avances en tecnología de materiales y fabricación, los aspectos tribológicos y de lubricación se han mejorado enormemente y siguen haciéndolo cada día, siendo éste un campo de estudio muy importante en la actualidad.

1.1.3. Fricción

La fricción se define como la resistencia que ofrece un cuerpo cuando se mueve tangencialmente sobre otro con el que está en contacto [1]. En la mayoría de dispositivos, la energía invertida en fricción no suele contribuir de manera eficiente en el mecanismo en el que se produce y normalmente se transforma en calor perdido. Por tanto, normalmente se intenta reducir. En otras aplicaciones, por el contrario, se busca una alta fricción, por ejemplo en frenos. Esta resistencia al movimiento depende de las características de las superficies. Normalmente se expresa mediante el coeficiente de fricción (μ) que se obtiene de la ecuación (1).

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad (1)$$

donde:

F_f = Fuerza de fricción

F_N = Fuerza o carga normal

El coeficiente de fricción expresa la pérdida gradual de energía cinética que se disipa en forma de calor y en los procesos de deformación y desgaste de las superficies en contacto. Es un coeficiente adimensional y depende de muchos factores como la temperatura, la geometría y propiedades de las superficies en contacto, la velocidad relativa entre las superficies, el lubricante utilizado, etc. [1,4,9].

La mayoría de superficies, incluso las que se consideran pulidas, presentan rugosidad a escala microscópica. Cuando dos superficies son puestas en contacto, el movimiento de una respecto a la otra genera fuerzas tangenciales llamadas fuerzas de fricción, las cuales tienen sentido contrario a la fuerza aplicada. La naturaleza de este tipo de fuerzas está ligada a las interacciones entre las partículas microscópicas de las dos superficies implicadas. Por ello, existen dos tipos de fuerzas de fricción: la fricción estática, que es la fuerza que se requiere para poner en movimiento un cuerpo que se encuentra en contacto con otro, y la fricción dinámica que es la fuerza requerida para mantener el movimiento de dicho cuerpo. Este valor suele ser más bajo que el estático.

1.1.4. Desgaste y daño superficial

Como se ha visto, el desgaste tiene lugar cuando dos superficies sólidas deslizan una sobre otra. Según la norma ASTM G40 [11] el desgaste es el daño que se produce en una superficie sólida, que implica generalmente una pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre esta superficie y otra sustancia o sustancias en contacto con ella. Junto a la corrosión, el desgaste genera las mayores pérdidas económicas en la industria [3,6]. Además, se combina con otros tipos de fallo.

Existen diferentes mecanismos de desgaste en materiales metálicos que pueden darse de manera independiente o simultánea [12]:

- Desgaste por deslizamiento o adhesión (Figura 2). Cuando dos superficies metálicas en deslizamiento se ponen en contacto bajo carga se pueden formar fuertes uniones adhesivas en los puntos en los que las asperezas entran en contacto, ya que las asperezas se deforman plásticamente y finalmente llegan a soldarse debido a las altas presiones locales. En el desgaste adhesivo se produce transferencia de material de un elemento a otro. En general, cuando se tienen materiales de dureza diferente, la transferencia suele ser del material más blando al más duro. Puede producirse de forma muy rápida, dando lugar incluso al gripado de piezas móviles en sistemas mecánicos. El deslizamiento puede ser:
 - Deslizamiento con lubricación: se produce en presencia de un lubricante. Este tipo de desgaste por adhesión suele estar combinado con otros tipos como abrasión, erosión, etc.
 - Deslizamiento en seco: se produce cuando las superficies se desplazan al aire, sin que exista un lubricante. También se denomina así al deslizamiento en condiciones de vacío o espaciales.

Para prevenir este tipo de desgaste se recomienda que el tamaño de grano sea pequeño o que se realice un endurecimiento por dispersión de finos precipitados.

Figura 2. Mecanismo de desgaste por adhesión.

- Desgaste por abrasión (Figura 3). Este mecanismo de desgaste se da en presencia de partículas duras por dos métodos: o bien separadas de las dos superficies en movimiento, denominado “abrasión de tres cuerpos”, a menudo contaminantes; o bien como elemento perteneciente a alguna de ellas denominado “abrasión de dos cuerpos”. El desgaste por deslizamiento (adhesión) puede arrancar partículas que generan desgaste por abrasión. Las piezas que sufren este tipo de desgaste suelen presentar rayados, marcas profundas o ranuras. Para evitar la abrasión, la dureza superficial debe ser mayor que la de las partículas abrasivas. Para ello, se puede someter al material a tratamientos térmicos para endurecer la capa superficial (nitruración, carburación, difusión de elementos de aleación). También se puede dar un recubrimiento superficial con láser, plasma o por implantación iónica. Por

último, se pueden introducir películas blandas de lubricante entre las partículas abrasivas y la superficie.

Figura 3. (a) Mecanismo de desgaste por abrasión de dos cuerpos y (b) Mecanismo de desgaste por abrasión de tres cuerpos.

- Erosión (Figura 4). Se produce por el impacto de partículas incidentes (choque mecánico). Estas partículas externas inciden contra el material con una velocidad y un ángulo determinado, por lo que el desgaste depende de la velocidad y dureza de las partículas incidentes. Para evaluar el desgaste, se mide la pérdida de peso en relación a la unidad de peso de partícula incidente. En materiales dúctiles, la máxima pérdida de material se da a ángulos bajos (por arranque de material), sin embargo, en materiales frágiles se da a 90° (por propagación de grietas).

Figura 4. Mecanismo de desgaste por erosión.

- Fatiga superficial (Figura 5). Bajo cargas cíclicas, en la superficie del material se pueden generar grietas, que pueden propagarse y ramificarse con cada ciclo, produciendo el deterioro del material y el desprendimiento de partículas.

Figura 5. Mecanismo de desgaste por fatiga.

- Desgaste con un elemento químico activo adicional, habitualmente oxidación y/o corrosión. Mientras que en los mecanismos anteriores el factor de desgaste era puramente mecánico, si se combinan con un desgaste químico el deterioro superficial será mayor. Por ejemplo, en un metal, al aumentar la temperatura y eliminar la capa protectora de óxido de la superficie durante el deslizamiento, se favorece el proceso de oxidación [13]. Las partículas de óxido eliminadas, que tienen normalmente mayor dureza, pueden dar lugar a abrasión de tres cuerpos,

de manera que se combina el proceso de degradación por oxidación del material y el mecanismo de abrasión, provocando un mayor deterioro.

El calor generado por fricción y, por tanto, el incremento de temperatura en el contacto influyen en el comportamiento tribológico del sistema y pueden desencadenar un fallo en la lubricación. El desgaste se ve seriamente afectado por este aumento de temperatura durante el deslizamiento [13].

Para los materiales metálicos, el mecanismo de desgaste estará determinado por la temperatura de la superficie. En cerámicos, la influencia de la temperatura es todavía mayor, debido a la alta dureza y a la baja conductividad térmica de estos materiales. Por otro lado, los polímeros y elastómeros en contactos deslizantes operan en el llamado “régimen de control térmico”, en el cual la fricción y el desgaste se ven profundamente afectados por la temperatura en el contacto. De hecho, existe un límite de temperatura crítica de la superficie.

Por todo lo anterior, es importante ser capaces de predecir las temperaturas en el contacto para analizar los resultados tribológicos obtenidos. Kennedy y su grupo [13] han propuesto un método para el cálculo del calor y la temperatura alcanzada en el contacto entre varios materiales y geometrías para ensayos punzón-sobre-disco. Se han analizado con este método las temperaturas alcanzadas durante los ensayos tribológicos en contactos acero/acero a diferentes velocidades de giro y se ha determinado que la temperatura se incrementa con la velocidad y que esto puede ayudar a la generación de películas de óxido protectoras en el contacto, reduciendo el desgaste tanto en el punzón como en el disco metálico. Sin embargo, en el contacto cerámico/metal, el aumento de la temperatura en el contacto genera un mayor desgaste por la transformación de fases que se produce a alta temperatura. Finalmente, la determinación de la temperatura en el caso de punzones hechos de polímeros frente a discos de acero o cerámicos puede ayudar a determinar la máxima velocidad de deslizamiento permitida.

1.1.5. Fundamentos de lubricación

Si se considera que todas las partes móviles de las máquinas están sujetas a fricción y desgaste, se demuestra la importancia de la lubricación en el mundo industrial. La reducción y control de los dos fenómenos citados es uno de los principales objetivos de los lubricantes ya que, como se ha visto, suponen pérdidas importantes para la industria. Por ejemplo, supone averías prematuras, junto a un mal funcionamiento que obliga a frecuentes reparaciones. La reparación supone costes de material y de mano de obra y, además, se produce una pérdida de producción por falta de disponibilidad del equipo que puede suponer un coste muy elevado [9].

Tanto la fricción como el desgaste se pueden reducir si se impide que las superficies en movimiento entren en contacto directo, siendo ésta la función esencial de la lubricación. Por ello, se puede considerar lubricante a toda sustancia (sólida, líquida o gaseosa) interpuesta entre las dos superficies sólidas en deslizamiento que facilite su movimiento relativo y evite el contacto directo. Por otro lado, el calor que se genera en el frotamiento producido por el cizallamiento del lubricante se debe eliminar de manera rápida y eficaz, por lo que un buen lubricante debe poseer una conductividad térmica adecuada para actuar al mismo tiempo como refrigerante en el contacto [9]. Las temperaturas alcanzadas pueden ser muy altas [13,14] por lo que la estabilidad termo-

oxidativa de los lubricantes es esencial para minimizar la degradación durante su servicio y almacenamiento [2,15]. Por ello, se precisan lubricantes poco volátiles y no inflamables.

La viscosidad del lubricante, la carga aplicada y la velocidad de deslizamiento son los factores más importantes que influyen en el rendimiento de lubricación. Los líquidos que poseen alta viscosidad son buenos lubricantes porque forman una película estable entre las superficies y evitan el contacto entre las superficies [2]. Además, la viscosidad es una de las propiedades más importantes en aceites lubricantes, por ello se está estudiando esta propiedad en los líquidos iónicos utilizados como lubricantes y como aditivos [16].

Por otro lado, el contacto directo entre superficies de fricción produce desgaste y lleva a la formación de superficies activas químicamente [2]. Además, se genera una gran cantidad de calor bajo condiciones de “lubricación límite”. Estos factores pueden activar reacciones químicas en el lubricante existente entre las superficies. Estas reacciones se conocen como reacciones triboquímicas. Sin embargo, en determinadas condiciones, pueden favorecer la formación de una película protectora entre las superficies de fricción, es decir, pueden ser beneficiosas [13,17,18].

Otra propiedad importante de los lubricantes es su untuosidad, definida como la capacidad de adherirse a una superficie y se produce por la presencia de moléculas con un fuerte grupo polar, como los alcoholes o ácidos.

Además, es indispensable que el lubricante no provoque la corrosión de los materiales en contacto.

1.1.5.1. Regímenes de lubricación

Según el espesor de la película lubricante se pueden distinguir varios tipos de lubricación (Figura 6).

En lubricación en régimen hidrodinámico (HDL) o por película gruesa no hay desgaste y el coeficiente de fricción se debe al contacto entre las caras intermoleculares del lubricante, esto ocurre cuando la viscosidad del fluido y la velocidad de deslizamiento son lo suficientemente altas, o la carga es baja [17]. La lubricación hidrodinámica recibe su nombre debido a que la película de fluido se produce por el movimiento relativo de las superficies sólidas y el aumento de la presión del fluido. En la lubricación hidrodinámica, una película de líquido separa las superficies, evita el desgaste y reduce la fricción. La película hidrodinámica se forma cuando la geometría, el movimiento de la superficie y la viscosidad del fluido se combinan para aumentar la presión de fluido lo suficiente para soportar la carga. El aumento de la presión separa las superficies y evita el contacto [10].

Por otro lado está la lubricación no hidrodinámica o lubricación límite (BL). Sabemos que una superficie tendrá asperezas diminutas (picos) que estarán en contacto si dos placas se colocan juntas. Si una de las placas se desliza sobre la otra, entonces aumenta la fricción y las asperezas se rompen. La lubricación límite sucede cuando la viscosidad y la velocidad son bajas, o la carga es alta, y el espesor de lubricante es tan pequeño que forma una capa a nivel molecular sobre el metal, ya sea por adsorción

física o química. Los aditivos del lubricante suelen verse atraídos por las cargas positivas de la superficie del metal y en la cola se sitúa el hidrocarburo. Los primeros estudios metódicos del mecanismo de la lubricación por película delgada fueron efectuados por Hardy (1920), quien primero empleó el término de “lubricación límite”. Sus trabajos fueron proseguidos y desarrollados por Bowden y Tabor (1950), cuyas teorías han sido difundidas y ampliamente reconocidas hasta hoy en día [9,19]. Cuando las condiciones de lubricación son severas, el líquido no es capaz de evitar el contacto entre superficies y se produce la lubricación límite. En este caso, la fricción y el desgaste aumentan y también puede dar lugar a reacciones triboquímicas que, según el caso, pueden ser beneficiosas o perjudiciales [2].

El último tipo de lubricación, la lubricación elastohidrodinámica (EHL), se genera como consecuencia de cargas elevadas en los contactos que producen un aumento de viscosidad en el lubricante y deformaciones elásticas en los cuerpos. Al aumentar la viscosidad, aumenta la distribución de presión y la capacidad de carga. Por ello, en la lubricación elastohidrodinámica, el espesor mínimo de película depende de la viscosidad, de la velocidad y de la presión. Si aumenta la presión, la película disminuye y se produce el contacto entre superficies debido a la rugosidad. Esta situación da lugar a lubricación mixta, fase intermedia entre la lubricación límite y la hidrodinámica.

Las condiciones de lubricación serán óptimas cuando la película de lubricante entre las dos superficies en movimiento relativo resulte lo suficientemente gruesa como para impedir el contacto, por lo que el espesor mínimo de la película debe ser algo superior a la suma de las rugosidades de ambas superficies.

Esta película puede lograrse, o bien manteniendo su espesor mediante un sistema de alimentación de lubricante bajo presión (lubricación hidrostática), o bien arrastrada por la superficie móvil gracias a su viscosidad en un régimen de fluencia laminar (lubricación hidrodinámica). La lubricación hidrostática es muy apropiada para velocidades relativas de deslizamiento bajas o, incluso, para los momentos de arranque en las diferentes máquinas o mecanismos. El nivel de rozamiento es muy bajo en este régimen de lubricación.

Existe un parámetro, λ , que determina el régimen de lubricación y se calcula con la expresión (2), en la que λ representa el espesor específico de película y Ra_i la rugosidad media de cada superficie en contacto.

$$\lambda = \frac{\text{espesor mínimo de película lubricante}}{\sqrt{Ra_1^2 + Ra_2^2}} \quad (2)$$

Si $\lambda > 3$ el régimen será hidrodinámico (HDL), si $\lambda < 1$ se produce el fenómeno conocido como lubricación límite (BL), ya que toda la carga la soportan los elementos y no existe película gruesa. Si el valor está comprendido entre 1 y 3 existirá un régimen mixto o régimen elastohidrodinámico (EHL).

La Figura 6 muestra la curva de Stribeck que representa 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. También se representa la variación de λ . Para bajos valores de λ , la fuerza de rozamiento lleva al

calentamiento local y a la oxidación de las asperezas, por lo que el material se elimina por desgaste oxidativo. Según se van eliminando las rugosidades más altas, λ aumenta y las condiciones pasan de EHL parcial a total, por lo que la fricción y el desgaste disminuyen hasta valores bajos y estables.

Figura 6. Curva de Stribeck.

En el caso de lubricación límite, la importancia de la viscosidad disminuye pero aumenta mucho la importancia de la untuosidad y la composición química de las piezas en contacto. La misión del lubricante sigue siendo la de reducir el contacto sólido/sólido y se consigue con un lubricante que posea moléculas largas con grupo polar [20], alta adherencia y un punto de vaporización alto [2].

Se ha propuesto un nuevo mapa de lubricación, Figura 7, que tiene en cuenta el régimen de lubricación por película delgada (TFL), entre el régimen de lubricación límite y el elastohidrodinámico, en el que “h” es el espesor de película, “Rg” el radio efectivo de las moléculas del lubricante y “Ra” la rugosidad combinada de las dos superficies [21].

Figura 7. Mapa de lubricación [21].

Tradicionalmente, conforme el espesor de la película lubricante iba disminuyendo, se diferenciaban los siguientes regímenes de lubricación: (lubricación hidrodinámica) → (lubricación elastohidrodinámica) → (un estado desconocido) → (lubricación límite) → (fricción en seco).

Existe una zona de transición entre la lubricación EHL y la BL con diferencias tanto en los valores de espesor de película como en su comportamiento tribológico. El estado desconocido es, por tanto, la lubricación por película fina (TFL), que en general se da en componentes tribológicos de muy alta precisión, así como en los sistemas microelectromecánicos (MEMS), donde los efectos superficiales son más importantes. En el régimen TFL el valor de “h” puede llegar a ser del orden de nanómetros y tiene mecanismos de lubricación diferentes al resto. Se diferencia de la EHL en que presenta un ordenamiento en la orientación de las moléculas de lubricante y una capacidad de adsorción sobre las superficies en contacto, lo que hace que el comportamiento dependa de parámetros como el tamaño de las moléculas. Por otro lado, difiere de la BL en que el lubricante puede fluir porque el espesor de la película es mayor y, por ello, la viscosidad tiene una influencia muy importante en las propiedades lubricantes. Por tanto, para superficies muy pulidas, se puede llegar a obtener una buena lubricación.

1.1.5.2. Lubricantes

Los lubricantes convencionales se clasifican en [2,22]:

- Aceites lubricantes y grasas
 - Naturales
 - Grasas animales
 - Aceite de tiburón
 - Aceite de ballena
 - Aceites minerales
 - Aceites vegetales
 - Sintéticos
 - Hidrocarburos sintéticos
 - Polialfaolefinas (PAO)
 - Clorofluorocarburos
 - Ésteres
 - Siliconas
 - Silanos
 - Polifeniléteres (PPE)
 - Perfluoropoliéteres (PFPEs)
- Lubricantes sólidos (materiales autolubricados)
- Lubricantes gaseosos

Los lubricantes minerales y sintéticos son los más usados. Suelen ser derivados del petróleo, presentan problemas medioambientales y no se pueden utilizar en todas las condiciones [23].

Una de las principales desventajas de los aceites lubricantes minerales es que se oxidan rápidamente por encima de los 100°C y se vuelven muy viscosos a temperaturas por debajo de -20°C [17]. Estas desventajas no eran importantes hasta la Segunda Guerra Mundial y, en particular, hasta el descubrimiento de la turbina de gas y de los motores de cohetes y vehículos espaciales, en los que las condiciones de presión y temperatura son muy extremas y se precisan lubricantes de altas prestaciones. De esta forma, se impulsa el uso de lubricantes y aditivos sintéticos.

El PFPE tiene muy buenas propiedades lubricantes con baja presión de vapor, buena resistencia a altas velocidades de giro y alta estabilidad termo-oxidativa. Por ello, es uno de los más usados en aplicaciones aeroespaciales. Su desventaja es que produce la degradación catalítica del metal del contacto y tiene capacidad limitada para soportar cargas. Otros lubricantes como el PAO y los poliésteres también se usan en aviación. Con el uso de lubricantes sintéticos se ha ampliado el rango de temperaturas de utilización (el rango va de -70°C a 300°C).

Como se ha visto, todas las superficies poseen asperezas, por lo que, aunque exista una película de líquido entre las superficies en deslizamiento, algunas partes entran en contacto directo. La mayoría de los sistemas lubricados presentan una mezcla entre lubricación EHL y BL, por lo que existen procesos de adhesión, deformación y abrasión. La mayoría de los lubricantes convencionales no son buenos para los regímenes EHL y BL porque tienen una baja capacidad de carga, debido a su reducida polaridad que impide la reactividad y la formación de películas anti-desgaste. Por ello, es necesario el uso de aditivos que mejoren sus propiedades anti-desgaste y ayuden a disminuir la fricción y permitan prevenir la corrosión y degradación. La mayoría de aditivos contienen nitrógeno, fósforo, boro o azufre que reaccionan con la superficie del metal y generan capas anti-desgaste [17,24].

El fósforo tiene un papel muy importante en triboquímica. El Dialquilditiofosfato de cinc (ZDDP) ha sido un aditivo anti-desgaste y reductor de la fricción muy usado en los componentes base de hierro desde 1960 [6]. Además, el dialquiltiofosfonato también es un buen agente anti-desgaste aunque su comportamiento se puede ver afectado por la estructura, la longitud de la cadena lateral y, además, presenta una baja resistencia a la oxidación [25].

Los compuestos que contienen boro son ampliamente usados en un gran número de aplicaciones tribológicas como modificadores de la fricción, antioxidantes, aditivos anti-desgaste y en lubricantes respetuosos con el medio ambiente [26]. La naturaleza y estructura del boro permite su uso en lubricantes sólidos como el ácido bórico o el nitrato de boro; en lubricantes líquidos como los líquidos iónicos; en aditivos de lubricantes como los derivados de boratos libres de halógenos (BILs derivados de ortoboratos) y en recubrimientos de nitrato de boro y boruros. Los compuestos de boro que contienen nitrógeno tales como aminas, amidas e imidas, son los modificadores de fricción más prometedores [24]. Además, el boro es de los más utilizados en aplicaciones biomédicas y biotribológicas.

Desafortunadamente, la mayoría de lubricantes sintéticos de altas prestaciones tienen poca miscibilidad con los aditivos convencionales [17].

Por último, la conciencia global sobre la necesidad de sistemas energéticamente eficientes y la utilización/conversión de la energía mediante formas respetuosas con el medio ambiente ha aumentado enormemente debido a las altas fluctuaciones de los precios del combustible y a las estrictas regulaciones ambientales [6,27]. Un lubricante eficiente debe reducir las pérdidas energéticas y de material debido a la alta fricción y desgaste y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, por lo que hay un aumento de la demanda en el desarrollo de modificadores de fricción respetuosos con el medio ambiente que no contengan azufre, flúor y fósforo pero sin reducir el rendimiento frente al desgaste y a la fricción [24].

Por este motivo, el objeto de este trabajo es desarrollar una nueva línea de materiales usados para lubricación que reduzcan los problemas citados.

1.2. Líquidos Iónicos

1.2.1. Introducción

Durante el siglo XX, “líquido iónico” era un término que se utilizaba para referirse a las “sales fundidas”. Actualmente, el término se aplica para definir unas sales que existen en estado líquido a temperatura ambiente o bajas temperaturas, por debajo de 373K [28,29].

Los líquidos iónicos (ILs) habitualmente están formados por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico [28]. El catión suele tener un alto grado de simetría lo que conduce a una energía de unión pequeña y, por tanto, un bajo punto de fusión [30]. Los iones de estas sales están débilmente unidos y, ya que se suelen mantener en estado líquido a temperatura ambiente, son llamados RTILs (en inglés, *room temperature ionic liquids*) [31,32].

Los líquidos iónicos tienen un gran historial de investigación por las numerosas aplicaciones que presentan [27,28]. Al principio, sus aplicaciones eran limitadas porque, al ser sensibles a la humedad, se debían manejar en una caja cerrada [28].

Tras la primera síntesis de ILs estables con la humedad en 1992 por Wilkes y Zawarotko [33] y Cooper y O’Sullivan [34], y debido a sus excepcionales propiedades físico-químicas, los ILs se han utilizado en numerosos campos de la ciencia [27].

Hay muchos factores que han potenciado el interés por los ILs, como su alta conductividad eléctrica, su amplio rango de *liquidus*, su estabilidad térmica, la presión de vapor tan baja que tienen y la facilidad de acomodar sus propiedades físico-químicas a las condiciones deseadas modificando su estructura [28] en lo que se llaman ILs “hechos a medida”.

De hecho, una de las características más interesantes de los ILs es la posibilidad de combinar sus aniones y cationes y de incorporar grupos funcionales para obtener las propiedades necesarias para cada aplicación [35]. Los líquidos iónicos funcionalizados habitualmente se denominan líquidos iónicos para aplicaciones concretas, en inglés,

Task Specific Ionic Liquids (TSILs). Por ello, se están estudiando los ILs “hechos a medida” para aplicaciones concretas, como es su uso como lubricantes en aplicaciones industriales en condiciones físico-químicas extremas [28].

El hecho de que tengan una baja volatilidad e inflamabilidad, llegando a ser prácticamente nula en algunos casos, hace que sean más seguros que los disolventes orgánicos utilizados normalmente. Además, esto hace que sean más respetuosos con el medio ambiente [28].

Por otro lado, se han estudiado mucho sus propiedades como electrolito para su aplicación en electroquímica [36].

La hibridación de los ILs y otros materiales proporciona materiales cuasi-sólidos que se pueden usar para la fabricación de diferentes dispositivos [37]. También se está estudiando su aplicación como medio de reacción en síntesis química y en síntesis de nanomateriales [38,39]. Además, la baja presión de vapor de estas sustancias permite la fabricación de dispositivos electroquímicos que trabajan en condiciones por debajo de las condiciones ambientales y de vacío, como la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS) para el análisis de líquidos, microscopía electrónica de líquidos, introducción física de vapor en líquidos, etc. [28].

En lo relativo al objeto de este trabajo, los líquidos iónicos han demostrado un comportamiento excepcional como lubricantes y aditivos de lubricantes [2,17,22-24,28,29,40-45], en lubricación de aleaciones ligeras [46-58], inhibidores de la corrosión [59-70] o para formar recubrimientos protectores [71-73].

La Figura 8 muestra el número de publicaciones registradas en la base de datos *ISI Web of Science* relacionadas con el estudio de los líquidos iónicos en los últimos años. Se observa que el número de publicaciones ha experimentado un crecimiento exponencial. Con todo esto se confirma la alta versatilidad de estas sustancias en las aplicaciones industriales.

Figura 8. Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos con el tiempo desde la síntesis de los primeros ILs estables con la humedad.

1.2.2. Propiedades y estructura [74]

El estudio de la estructura de los líquidos iónicos es un gran desafío porque la estructura molecular y electrónica, la distribución de carga y el solapamiento de los orbitales dan lugar a interacciones complejas y a fuerzas electrostáticas, enlaces de hidrógeno [75] e interacciones de Van de Waals [76].

Se ha comprobado [77] que los ILs puros en estado sólido forman una red de cationes y aniones conectados por puentes de hidrógeno [75] y el ordenamiento tridimensional se realiza de forma estratificada [78], formando una red, con zonas diferenciadas de cationes y aniones (Figura 9 y Figura 10).

Figura 9. Estructura cristalina del tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio: (a) Empaquetamiento molecular y (b) Estructura estratificada de aniones y cationes [78].

Figura 10. Enlaces de hidrógeno y geometría del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio [74].

En fase líquida, se mantienen los patrones estructurales del estado sólido [77], las distancias entre iones o átomos son muy parecidas y, habitualmente, el aumento en el volumen entre los estados sólido y líquido es, como mucho, de un 15%. Por ello, la estructura de los líquidos iónicos puros en estado líquido, como en el caso anterior, forma una red supramolecular polimérica, en la que cada anión está rodeado de tres cationes y viceversa, conectados por puentes de hidrógeno (Figura 11).

Figura 11. Estructura supramolecular polimérica de los líquidos iónicos que muestra los enlaces de hidrógeno entre el catión (C^+) y el anión (A^-) [77].

Por otro lado, como se ha dicho, un IL tiene un punto de fusión por debajo de 100°C y un RTIL tiene un punto de fusión por debajo de la temperatura ambiente. Esto se debe a que al menos uno de los dos iones tiene la carga deslocalizada, evitando que se forme una red cristalina estable (los iones se unen por fuerzas electrostáticas) y, como resultado de la débil coordinación de los iones, estos compuestos son líquidos por debajo de 100°C e, incluso, a temperatura ambiente [22].

Ya se han comentado algunas de sus propiedades pero, a continuación, vienen enumeradas [17,32]:

- Extremadamente baja volatilidad.
- Bajo punto de fusión ($<100^{\circ}\text{C}$).
- Estabilidad química y térmica (T_d generalmente por encima de 300°C).
- Amplio rango de *liquidus* (entre 173 y 523K).
- Baja temperatura de fluidez (T_g por debajo de -50°C o, incluso, -100°C).
- No-inflamabilidad.
- Alta conductividad iónica y eléctrica (por encima de $100 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$).
- Alta capacidad calorífica.
- Alta conductividad térmica.
- Buena mojabilidad (mejor en metales nobles y superficies cerámicas que en metales no nobles).
- Alta polaridad (permite la formación de películas adsorbidas y reacciones triboquímicas).
- Buenas propiedades electroquímicas, entre las que destacan su amplia ventana de potencial electroquímico (por encima de 5,8 V) y su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales.
- Disuelven un amplio número de especies, tanto orgánicas, inorgánicas, como compuestos organometálicos y gases como el H_2 , CO y O_2 .
- Permiten usar aditivos.
- Contienen N, P, B y F (aditivos anti-desgaste y para reducir la corrosión).
- Densidad superior a la del agua. Los valores de densidad varían entre $1,12 \text{ g/cm}^3$ y $2,24 \text{ g/cm}^3$.
- Viscosidad mayor que la de los disolventes moleculares convencionales, comprendida entre 10-500 cP.
- Posibilidad de obtener propiedades a medida.
- Se pueden usar en condiciones de vacío.

Además, sus propiedades físicas y químicas, como su polaridad y miscibilidad, pueden ser aprovechadas para numerosas aplicaciones que se analizarán posteriormente, pudiéndose también modificar sus estructuras aniónicas o catiónicas o sus combinaciones. Con la introducción de grupos funcionales específicos en el catión y/o en el anión también es posible modificar las principales propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos. Esta funcionalización puntual se puede conseguir utilizando reactivos, que en ocasiones proceden de fuentes renovables, con un procedimiento de síntesis sencillo. El principal problema de la introducción de nuevos grupos funcionales está relacionado con el hecho de que se incrementa el número de posibles combinaciones del catión y el anión, lo que puede llevar a un líquido con buenas propiedades o que se obtenga un líquido que no sirva para nada. Además de la combinación anión/catión y de la longitud de las cadenas laterales, la naturaleza del grupo funcional introducido y su posición en el catión, anión o en la cadena alquílica influye en las propiedades finales. Por otro lado, los líquidos iónicos pueden combinarse con otros disolventes (incluida el agua) para mejorar sus propiedades [35].

Habitualmente, los líquidos iónicos están formados por cationes con nitrógeno (como el amonio, imidazolio, piridinio y el pirrolidinio), con fósforo (como el fosfonio) o con azufre (como el sulfonio) y diferentes aniones. La combinación de aniones y cationes es elevadísima. Además se pueden encontrar también estructuras con dos o tres cationes, por ejemplo, con un dicatión o tricatión derivados de imidazolio [22].

Los ILs que poseen dos cationes son interesantes sobre todo en estudios tribológicos, ya que la presencia de largas cadenas en el catión favorece las interacciones con la superficie y hacen que la organización de las cadenas moleculares sea mejor. Además, algunos líquidos iónicos dicatiónicos poseen estabilidad térmica hasta los 400°C [15,22].

Por otro lado, los aniones se pueden dividir en hidrófobos e hidrófilos [17]. Dentro de los hidrófobos algunos ejemplos son el PF_6^- , el $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$, el $[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ y el $[\text{CF}_3\text{CF}_2]_3\text{PF}_3^-$. Dentro de los hidrófilos se incluyen los halógenos, el NO_3^- , el ClO_4^- , el BF_4^- , el CF_3CO_2^- , el CH_3CO_2^- y el CF_3SO_3^- .

El punto de fusión y la viscosidad, propiedades muy importantes en un lubricante, dependen fuertemente de la estructura molecular de los líquidos iónicos, de los cationes y de la longitud y el tipo de la cadena lateral del anión. Para líquidos con el mismo anión, la viscosidad aumenta en el orden: imidazolio < piridinio < pirrolidinio. Para los líquidos de imidazolio, conforme se va aumentando la longitud de la cadena lateral en el anión va disminuyendo el punto de fusión, ya que se reduce la polaridad. Sin embargo, cuando el número de carbonos de la cadena alquílica supera los 5, se incrementa el punto de fusión debido al mayor grado de empaquetamiento. La viscosidad se incrementa con la longitud de cadena y el índice de viscosidad disminuye [17].

Por tanto, se comprueba que las propiedades son fuertemente dependientes de la estructura.

1.2.2.1. Estructura en disolución acuosa

La introducción de otras moléculas y macromoléculas en la estructura de los líquidos iónicos produce la ruptura de la red de enlaces de hidrógeno y, en algunos casos, la generación de nanoestructuras con regiones polares y no polares, donde se pueden formar compuestos de tipo inclusión [77]. Estas inclusiones pueden ser moléculas, iones, macromoléculas y nanopartículas [38,39]. Cuando se encuentran muy diluidos en otras sustancias, los iones se encuentran libres y, conforme va aumentando la concentración, se van formando pares de iones, iones triples, agregados, etc. con enlaces de hidrógeno (Figura 12) [77].

Figura 12. Modelo estructural 2D simplificado de los líquidos iónicos derivados del 1,3-dialquilimidazolio desde la estructura polimérica supramolecular en estado puro hasta la separación total de los iones cuando están completamente diluidos [77].

En los líquidos iónicos, el anión o catión suele estar formado por una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica. Esto hace que los líquidos iónicos posean propiedades comparables a las de los anfífilos [79]. Estas propiedades incluyen la formación de micelas y la actividad superficial que permite que los ILs se comporten como agentes emulsionantes o dispersantes. Se han observado interacciones moleculares de los ILs con el agua (electrostáticas, dipolos y enlaces de hidrógeno) [80].

Se cree que el mecanismo de formación de micelas de los ILs en el agua es la asociación de las moléculas de agua rodeando a otros solutos que no son capaces de entrar en el enlace de hidrógeno o interacciones dipolo con las moléculas de agua. De esta manera, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua forman una "jaula de agua o disolvente" en torno a las colas lipofílicas [81].

La estructura más común que forman los surfactantes en disolución acuosa es la de micela esférica [79], pero también pueden formar estructuras elipsoidales, cilíndricas o en forma de disco, bicapas y vesículas.

No se conoce mucho sobre la estructura de los ILs en disolución acuosa. Por un lado no está claro cómo la formación de las micelas, emulsiones o disociación de iones se ven afectadas con la temperatura y composición de la solución acuosa. Por otro lado, tampoco está claro cómo las estructuras dependen de la naturaleza de los demás iones presentes en el sistema y qué tipo de estructura formarán los ILs en cada disolución acuosa [79]. El tamaño y estructura de las micelas influye en las propiedades de los ILs.

Por otro lado, las moléculas de agua presentes en el aire se adsorben por enlaces de hidrógeno con los aniones formando los complejos: anión-HOH-anión. Pequeñas cantidades de agua tienen un gran efecto en la velocidad de difusión en los ILs que poseen aniones fluorados y estos líquidos "mojados" no se consideran como disolventes homogéneos sino como materiales nanoestructurados, ya que los enlaces de hidrógeno pueden tener, en algunos casos, regiones polares y no polares [77,79]. Si se añade la cantidad de agua apropiada a los ILs de cadena larga, se forma espontáneamente un gel cristalino (cristal líquido) ordenado.

Además, se pueden modificar fácilmente las propiedades superficiales de los ILs añadiéndoles sales inorgánicas o alcoholes y, por tanto, también se modificarán las propiedades de las disoluciones acuosas.

Por tanto, mientras que los ILs 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 con regiones polares y no polares.

1.2.3. Clasificación

Teniendo en cuenta su estructura catiónica, los líquidos iónicos se pueden clasificar en siete familias, como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1. Cationes y aniones típicos utilizados para preparar líquidos iónicos [17,28].

Familia	Nombre del catión	Símbolo
1	Tetralquilamonio $R_1R_2R_3R_4N^+$
2	Trialkylimidazolium $R_1R_2R_3Im^+$
3	Alquilpiridinio R_1Py^+
4	Dialquilpirrolidinio $R_1R_2Pyr^+$
5	Dialquilpiperidinio $R_1R_2Pip^+$
6	Tetralquilfosfonio $R_1R_2R_3R_4P^+$
7	Trialkilsulfonio $R_1R_2R_3S^+$
Cadenas laterales comunes	CH_3 , C_2H_5 , $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $n-C_6H_{13}$, $n-C_8H_{17}$, $n-C_{10}H_{21}$, $n-C_{16}H_{33}$, $CH_2(OH)C_2H_4$, CH_3OCH_2 , $CH_3OC_2H_4$	
Aniones comunes	BF_4^- , $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $CH_2CHBF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $C_2F_5BF_3^-$, $n-C_3F_7BF_3^-$, $n-C_4F_9BF_3^-$, PF_6^- , $(C_2F_5)_3PF_3^-$, $CH_3CO_2^-$, $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(COCF_3)(SO_2CF_3)^-$, $N(SO_2F)_2^-$, $EtOSO_3^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^- , $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, $AlCl_4^-$, $ZnCl_4^{2-}$, etc.	

1.2.4. Aplicaciones

Paul T. Anastas, director durante la década de 1990 del Green Chemistry Institute de Estados Unidos, fue el principal responsable del desarrollo del concepto de “química verde” (“*green chemistry*”) [82,83]. La definición que propone Anastas es la siguiente: “el objetivo de la química verde es diseñar productos y procedimientos químicos que permitan reducir o eliminar la utilización y la síntesis de sustancias peligrosas”. A continuación, este movimiento se extendió a Europa y constituye verdaderamente una nueva consideración de la química.

Estos últimos años, los líquidos iónicos se han convertido en uno de los materiales “verdes” más estudiados por químicos e ingenieros de todo el mundo por las excelentes propiedades fisicoquímicas que se han comentado. El término “verdes” es debido a su extremadamente baja volatilidad en comparación con otros compuestos

orgánicos volátiles convencionales (VOCs) [22,27,28,32,84,85], lo que hace que provoquen un escaso impacto medioambiental.

El desequilibrio entre la oferta y la demanda de energía continúa aumentando, siendo el sector de fabricación responsable de alrededor de un tercio del consumo mundial de energía. Por lo tanto, la preocupación por una energía eficiente y un proceso de fabricación respetuoso con el medio ambiente se han convertido en un tema emergente y de mucha importancia [86].

Por las propiedades que se han ido citando, se está extendiendo el uso de los ILs en numerosos campos de ingeniería [32]. En la Figura 13 aparecen las principales aplicaciones [87]. Se van a explicar algunas de ellas a continuación.

Figura 13. Aplicaciones de los líquidos iónicos [87].

1.2.4.1. Disolventes Avanzados

Como se ha visto, hay un gran interés en el desarrollo de “disolventes verdes” para la industria. Por ejemplo, se estima que la industria química de EEUU genera alrededor de 350 millones de toneladas de desechos tóxicos al año y el vertido seguro de éstos cuesta en torno a 20000 millones de dólares al año. El uso de disolventes orgánicos suele producir residuos peligrosos, debido a su naturaleza volátil, lo que tiene un efecto perjudicial sobre el medio ambiente. Por tanto, el uso de materiales alternativos sería muy interesante [27].

Los líquidos iónicos se han convertido en un medio de reacción muy interesante para numerosas transformaciones químicas por ser no inflamables, no volátiles, por su alta solubilidad y por su estabilidad térmica [88] y suponen una buena alternativa a los disolventes orgánicos volátiles [30,88].

Por ello, la principal ventaja de los ILs es que permiten reducir los peligros asociados a la volatilidad e inestabilidad térmica de los disolventes orgánicos. Se han usado para numerosas aplicaciones como **disolventes** orgánicos en reacciones catalíticas como la síntesis de carbonatos cíclicos, reacciones aldólicas y reacciones de acoplamiento cruzado. También se han usado como disolventes en procesos de separación y extracción, catalizadores de enzimas, etc. [30].

Se les conoce como “disolventes de diseño”, ya que es posible ajustar sus propiedades fisicoquímicas a las condiciones requeridas o su comportamiento puede ser controlado modificando sus estructuras [30,89], como ya se había anticipado. Esto se debe a la oportunidad de modificar el catión y seleccionar el anión, así como el enorme número de combinaciones posibles [79].

El alto interés en este tipo de materiales es debido también a que los ILs pueden formar numerosas interacciones moleculares como: enlaces iónicos débiles y fuertes, puentes de hidrógeno, enlaces de Van der Waals, interacciones dispersivas e interacciones $n-\pi$ y $\pi-\pi$ [79].

Se ha demostrado que, si se usa como disolvente un líquido iónico en una reacción de catálisis enzimática, la velocidad de reacción es igual o superior a la que se produce con disolventes orgánicos [90-92].

También se está investigando el uso de ILs para la preparación de **fluidos magneto-reológicos** [93]. Normalmente, un fluido magneto-reológico, que puede ser controlado con un campo magnético, se prepara con dispersiones de micropartículas magnéticas en un fluido portador [28]. Estos fluidos se utilizan en dispositivos **microelectrónicos** y sistemas de **liberación de fármacos**. En 2004 se obtuvo el primer fluido magneto-reológico con ILs y estaba formado por el catión imidazolio y FeCl_2^- , por lo que él mismo era un IL [94,95]. El porqué del uso de estas sustancias como fluidos magneto-reológicos es evitar la sedimentación de las partículas magnéticas en el fluido y la degradación del portador, problemas asociados al uso de otros disolventes [28].

En cuanto a las aplicaciones biológicas, los métodos de transporte de fármacos parecen ser más eficientes con el uso de líquidos iónicos para el suministro transdérmico, ya que la solubilidad de los fármacos es mayor. Por otro lado, los líquidos iónicos permiten un pretratamiento mejor de la biomasa que los métodos convencionales [27].

La disolución de biopolímeros es también una aplicación interesante de los ILs [96,97]. Se está estudiando cuáles son los ILs más adecuados para la disolución de cada material. Por ejemplo, para la celulosa se ha demostrado que los ILs que poseen un anión cloruro son más eficientes que el resto.

Debido a su hidrofobidad variable y a su capacidad de disolución, los ILs se pueden utilizar en procesos de **extracción y separación de gases** [27,98].

Un área muy activa actualmente en investigación es la aplicación de los líquidos iónicos como **disolventes en reacciones catalizadas** con metales de transición como son las reacciones de acoplamiento cruzado. Esta área de investigación está en auge

actualmente debido a que el Premio Nobel de Química de 2010 se otorgó a tres investigadores: Richard F. Heck de la Universidad de Delaware, USA; Ei-ichi Negishi de la Universidad de Purdue, USA, y Akira Suzuki de la Universidad de Hokkaido, Japón [99], por sus investigaciones en las reacciones de acoplamiento cruzado en síntesis orgánica. La catálisis y la cinética de las reacciones se ven mejoradas y esto se traduce en mayor rendimiento de los productos [27].

Los estudios que se están realizando [30,89] muestran que las reacciones clásicas de acoplamiento cruzado de los metales de transición catalizadas por paladio pueden ser desarrolladas de una forma eficiente en los líquidos iónicos ya que, debido a su mejor poder de inmovilización, los ILs tienen muchas ventajas frente a los disolventes orgánicos convencionales. Además, un cambio en las propiedades o estructura del líquido iónico permite optimizar las condiciones de reacción y aumentar la selectividad y la eficiencia.

Duan y su grupo han sintetizado tres líquidos iónicos próticos con el catión piridinio y han demostrado ser buenos medios de reacción en reacciones catalíticas. Además, estos líquidos son más estables en presencia de humedad que otros líquidos iónicos [100].

Por otro lado, los líquidos iónicos se pueden usar para **activar los catalizadores**, mejorar la estabilidad de la reacción de catálisis, no son volátiles ni inflamables y son reciclables, lo que facilita el aislamiento de los productos y aumenta la selectividad de las reacciones. Proporcionan un medio “limpio” para el desarrollo de las reacciones permitiendo la extracción de los productos de manera muy fácil.

Sin embargo, los ILs no son siempre buenos disolventes para los catalizadores y, a veces, son menos efectivos que otros medios orgánicos [101].

1.2.4.2. Líquidos iónicos como medios de reacción para la síntesis de materiales

1.2.4.2.1. Síntesis electroquímica

El uso de líquidos iónicos en el **tratamiento superficial** se remonta a hace más de 60 años. En 1948, Hurley y Wier [102] utilizaron con éxito mezclas de cloruro de etilpiridinio y AlBr_3 para realizar baños de aluminio en galvanoplastia.

Existen numerosos metales y aleaciones que no se pueden electrodepositar en los disolventes orgánicos convencionales, como por ejemplo, Al, Li, Na, La, Al-Mg, Al-Ti, Al-Zr, Al-Hf, Al-V, Al-Nb, Al-Cr, Al-Mo, Al-W, Al-Mn, Nb-Sn, Al-Ni-Cr, Al-Ni-Mo, Al-Mo-Mn, Al-In-Sb, Al-Mo-Ti, [28] y sí lo pueden hacer con ILs [71-73]. La mayoría de electrodepósitos son aleaciones de aluminio en condiciones de no equilibrio. Muchas aleaciones de aluminio preparadas con ILs forman fases amorfas. Las propiedades de estas aleaciones son equivalentes a las de las preparadas por los métodos convencionales como la pulverización. Además, estos **recubrimientos** muestran excelente resistencia a la corrosión en comparación con el aluminio puro.

Debido a la baja volatilidad de los ILs y a su gran ventana electroquímica, permiten la electrodeposición de metales puros y semiconductores que no pueden ser electrodepositados con los disolventes convencionales. Se ha estudiado la deposición de

muchos metales y semiconductores como el Li, Na, K, Cs, Sr, Mg, Mn, Ti, etc. pero el más estudiado es el Si por sus crecientes aplicaciones tecnológicas, sobre todo en **energía solar**. La reacción se desarrolla en una sola etapa de manera irreversible formando capas muy finas (incluso menores de 50nm) sobre diferentes metales [28].

Los líquidos iónicos se han mostrado eficientes como **agentes protectores de la corrosión o inhibidores** [59-70].

En la estrategia de proteger a las aleaciones ligeras frente al desgaste y la corrosión, resultados de otros autores [103] han demostrado que los ILs pueden utilizarse para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras sobre magnesio, aluminio o cinc (Figura 14). Hasta ahora estos depósitos procedentes de los ILs se han mostrado eficaces en la reducción de la corrosión, por ejemplo, en aleaciones de magnesio [104-123].

Figura 14. Estructura de recubrimientos de ILs sobre metales (M = aleaciones de Mg, Al, Zn y X = aniones de los ILs) [103]

Dentro de esta aplicación se encuentra uno de los estudios que posteriormente se presentará en este trabajo.

También se están utilizando los ILs como disolventes en la preparación de **capas porosas** de Pt, Au, Ag y Cu y de Si [28]. Algunos ILs con propiedades interesantes, tales como la alta conductividad eléctrica (100 mS cm^{-1} a 298K), presión de vapor despreciable, y toxicidad muy baja en comparación con las soluciones convencionales de HF, permiten la preparación de **capas mesoporosas** de Si para aplicaciones que incluyen **células solares, condensadores electroquímicos de doble capa, células de combustible y síntesis orgánica** [124-131].

1.2.4.2.2. Síntesis de nanopartículas

El tamaño y la forma de las nanopartículas dependen de las propiedades fisicoquímicas del medio donde se sintetizan. Los ILs son un excelente medio para su formación y estabilización y no precisan de la adición de estabilizantes, frente a los disolventes convencionales que sí lo precisan para evitar la coalescencia de las partículas sintetizadas químicamente [132]. Además, por ser “disolventes de diseño” o “hechos a medida”, para cada tipo de nanopartículas y para cada tipo de reacción, se pueden acomodar las propiedades del IL a usar mediante cambios en su estructura.

Además de partículas esféricas, el uso de ILs ha permitido la obtención de partículas con otras geometrías: triangulares, en forma de varilla y cúbicas [133].

En cuanto a la preparación de nanopartículas por vía física, los ILs han demostrado ser de gran utilidad por su conductividad iónica y baja volatilidad que permiten su uso incluso en condiciones de vacío.

1.2.4.3. Cristales líquidos

Existen numerosos aditivos orgánicos e inorgánicos que pueden introducirse en la estructura de los ILs y formar un gel compuesto por iones. Algunos de estos materiales resultan de añadir materiales poliméricos para la formación de **dispositivos electromecánicos**, o nanopartículas de Si para fabricar el electrolito de las **células solares**, etc. [28].

Los cristales líquidos [134] son materiales únicos dinámicos y anisótropos. Pueden transportar iones y electrones y tienen aplicaciones en **dispositivos electro-ópticos** y **fibras de alta resistencia**. Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los ILs [135].

1.2.4.4. Nanofluidos iónicos y *nanocomposites*

Recientemente, la combinación de ILs y nanofases ha dado lugar a nuevas suspensiones denominadas nanofluidos [38,39,136-139], que están siendo utilizados como **fluidos térmicos**, **lubricantes** y en otras prometedoras aplicaciones en ingeniería.

La capacidad de los ILs para dispersar nanotubos de carbono o modificarlos químicamente ha suscitado un gran interés y ha abierto la posibilidad de obtener suspensiones estables y homogéneas de nanotubos incluso en agua [140].

Uno de los descubrimientos más interesantes es el de la formación de “*bucky gel*” mediante la adición de nanotubos de carbono (CNTs) a líquidos iónicos de imidazolio [136]. Este método fue descrito por Fukushima que propuso la obtención del citado “*bucky gel*” mediante molienda mecánica de ILs de imidazolio y nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs), abriéndose la posibilidad de procesarlos a mayor escala. Los ILs interactúan con los SWCNT (Figura 15) mediante fuerzas de Van der Waals y protegen los fuertes enlaces π - π entre los SWCNTs, estabilizando la dispersión.

Figura 15. Nanopartículas y nanotubos modificados por ILs [23].

Este “gel” es un material elástico que posee conductividad electrónica e iónica. Esta sorprendente propiedad es la que le ha llevado a despertar un gran interés en aplicaciones electroquímicas. Se está usando en **electrodos**, **condensadores**, **biocatalizadores**, **biosensores**, **actuadores**, etc. [137]. Además, se pueden usar para la fabricación de **diodos emisores de luz** por sus buenas características luminiscentes, por su flexibilidad y por su durabilidad [28].

Aunque se había descrito el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) modificados por ILs como aditivos lubricantes de ILs en contactos acero-acero [141,142], el primer precedente del uso de dispersiones de SWCNTs en ILs en tribología es un trabajo reciente [143], donde se ha descrito un nuevo nanofluido iónico por dispersión de SWCNTs en el IL cloruro de 1-octil-3-metilimidazolio como lubricante externo, en particular del contacto policarbonato-acero inoxidable, obteniendo valores de fricción muy bajos ($<0,020$) y nulo desgaste. Este prometedor resultado ha iniciado nuevas líneas de investigación.

Por otro lado, también se ha estudiado la capacidad de los ILs para dispersar grafeno [39] y ha abierto la posibilidad de obtener suspensiones estables y homogéneas de grafeno incluso en agua [144].

Se han obtenido nuevos *nanocomposites* con mayor resistencia al desgaste por adición de SWCNTs modificados por ILs a matrices de polímeros [145] y por adición de grafeno modificado por IL a resina epoxi [39]. Como los ILs son líquidos estables en un amplio rango de temperaturas, ofrecen ventajas tecnológicas sobre otros productos químicos usados en fase líquida, como los plastificantes, con los que la flexibilidad de los polímeros puede ser mejorada. Los problemas más comunes de los plastificantes son la evaporación y escape de la superficie, su inestabilidad a altas temperaturas, su mala lubricación a bajas temperaturas, la filtración dentro del polímero y la toxicidad. Los ILs pueden solventar estos problemas.

Recientemente, se han obtenido *nanocomposites* formados por resina epoxi y líquidos iónicos con capacidad de auto-recuperación frente a desgaste abrasivo [146].

1.2.4.5. Electrolitos

Debido a sus propiedades fisicoquímicas y su buen comportamiento con el medio ambiente los ILs están reemplazando a los electrolitos convencionales [36,103,128,129]. Su amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica [27,28], 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. Para las baterías, las celdas de combustible y los paneles solares, los líquidos iónicos mejoran el rendimiento proporcionando una mayor conductividad a los electrolitos y polímeros usados. Además, mejoran propiedades como la viscosidad, los voltajes de las celdas y la polaridad [147].

Su baja volatilidad ha permitido su uso en **microrreactores** y **transmisores** (actuadores) en condiciones ambientales. Además, se han usado para fabricar electrolitos compuestos de IL/polímero [148].

1.2.4.6. Análisis químico

Se ha estudiado el uso de ILs como **fases estacionarias** en el análisis por cromatografía de gases (**CG**), aditivos para cromatografía líquida de alta presión (**HPLC**) y electrolitos para electroforesis capilar (**CE**) [32].

La espectroscopía llevada a cabo bajo condiciones de vacío es una técnica muy útil para analizar las propiedades de un material. Por ejemplo la espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (**XPS**) da información sobre los elementos que existen en las superficies de las muestras pero, al tener que realizarse en condiciones de vacío, su uso se ve limitado a muestras sólidas [28]. Con los líquidos iónicos esto no ocurre por lo que pueden utilizarse como disolventes de determinadas muestras y analizar su composición. Lo mismo ocurre con el microscopio electrónico **SEM** y el de transmisión **TEM**. La utilidad reside en que hay especies que tienen diferente comportamiento cuando están sólidas o cuando están en disolución, por lo que los ILs permiten el estudio en este segundo caso. Es muy importante eliminar el agua antes de introducir las muestras en el microscopio.

1.2.4.7. Energía solar

Gracias a la estabilidad térmica y las propiedades térmicas (capacidad calorífica) mencionadas, los líquidos iónicos pueden ser utilizados como **fluidos térmicos** que absorben la energía solar y la transforman en calor, pudiendo llegar a ser más eficientes que los fluidos térmicos convencionales [32,149-151].

Como se ha comentado, 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 [128].

1.2.4.8. Líquidos para la separación de mezclas azeotrópicas

La separación de mezclas azeotrópicas próximas a ebullición es uno de los temas más investigados en destilación y procesos de membrana. Este problema se puede solucionar añadiendo **agentes de arrastre** [32]. Los ILs son agentes no volátiles de arrastre que poseen mejores características que los convencionales por:

- Poseer una mayor estabilidad térmica, causando mínima contaminación.
- Poseer altas selectividades y capacidades, ya que se puede utilizar un gran número de ILs con sus propiedades “hechas a medida” según se precisa.
- La destilación extractiva puede ser energéticamente eficiente bajando la relación de reflujo si el agente es adecuado (ILs).
- La regeneración de agentes no volátiles se puede realizar mediante evaporación, secado o cristalización.

1.2.4.9. Membranas de líquidos iónicos (SILMs)

Las membranas son materiales funcionales para numerosos procesos de separación y bioseparación [32]. Estos procesos son eficientes energéticamente, pueden desarrollarse en condiciones moderadas de temperatura y presión y no emiten grandes cantidades de desechos. Las membranas líquidas soportadas (SLMs) son sólidos

porosos impregnados con líquido. Las membranas convencionales normalmente tienen dos problemas, la pérdida de líquido por vaporización o disolución en el contacto de las fases y sus límites de carga. Sin embargo, como los ILs son no volátiles y pueden modificar sus propiedades, han resultado ser mejores que los líquidos convencionales en esta aplicación, utilizándose para **separación de gases, separación de biomoléculas, sensores de membrana y reactores de membrana**.

Los “Líquidos Iónicos en Soporte” (SILs) son líquidos iónicos que se inmovilizan en soportes para transferir sus buenas propiedades al sustrato. Se combinan las ventajas de los ILs con las del sustrato. La excelente estabilidad y durabilidad de los SILs mejora las propiedades de los ILs puros o de los ILs adsorbidos con enlaces covalentes, ya que se reduce la cantidad de líquido y se facilita la recuperación y la reutilización. Esto tiene aplicación en reacciones catalíticas, modificación de superficies, **tecnologías de separación y electroquímica** [37].

1.2.4.10. Plastificantes

Existe una necesidad de nuevos **plastificantes** que posean una buena estabilidad térmica, baja volatilidad y que puedan ser utilizados a bajas temperaturas, evitando también que exista fotooxidación en el polímero. Con algunos ILs se puede conseguir alcanzar estas propiedades además de inducir en el polímero una flexibilidad y estabilidad térmica comparables a la de los plastificantes convencionales, e incluso mejores [152], como se ha visto en el caso de los *nanocomposites*.

1.2.4.11. Dispersantes y surfactantes

Para conseguir mantener estables las pastas de pigmentos, pinturas y lacas cuando están almacenadas en estado líquido, se utilizan agentes **dispersantes**. Un buen dispersante debe evitar la sedimentación y reducir la viscosidad de la pasta [32]. Algunos ILs no convencionales se pueden usar como dispersantes y aditivos en estos tipos de recubrimientos [153].

Por otro lado, los **surfactantes o tensoactivos** son moléculas de larga cadena cuya cola es hidrófoba y su cabeza polar o hidrófila (como los grupos iónicos). Pueden disminuir la tensión interfacial permitiendo el mojado de la superficie, la solubilización, dispersión, emulsión y el frotamiento. Se ha demostrado que los ILs pueden permitir la formación de micelas en solución acuosa [79] y que es posible el uso de algunos ILs como tensoactivos [32]. También se ha estudiado el uso de mezclas de surfactantes iónicos con los convencionales, complementando sus efectos y consiguiendo mejores resultados que ambos materiales por sí solos [150].

1.2.4.12. Agentes antimicrobianos

Se ha demostrado que algunos ILs [154] inhiben el crecimiento de microbios como los *Estafilococos*, *Escherichia Coli*, *Cándida* o *Chlorella pyrenoidosa*. Se ha demostrado que cuanto más larga es la cadena mejor es su actividad antimicrobiana.

1.2.4.13. Lubricantes y fluidos de corte

Como se ha comentado, las propiedades fisicoquímicas de los ILs, al ser no volátiles, no inflamables y de bajo punto de fusión, pueden proporcionar una mejora a los **lubricantes** convencionales o, directamente, sustituirlos [2,17,22,23,28,29,40-43]. En el apartado 1.3. se explicará esta aplicación de manera detenida.

Por otro lado, los **fluidos de corte** son a veces esenciales en el mecanizado. Mediante la formación de una película fina entre la herramienta y el material de trabajo, los fluidos de corte pueden reducir la fricción entre la herramienta y el material y pueden disipar el calor y eliminar las virutas [86,155]. Los líquidos iónicos, debido a que tienen presión de vapor extremadamente baja y alta estabilidad térmica, y a que no se evaporan fácilmente en el aire, incluso durante el mecanizado, podrían ser usados en esta aplicación. También se ha estudiado el potencial de los nanomateriales híbridos formados por líquidos iónicos y grafeno.

1.2.5. Puntos débiles de los líquidos iónicos

En los últimos años, los líquidos iónicos, una alternativa prometedora a los disolventes orgánicos tradicionales, se han extendido como una nueva generación de sustancias químicas con posibles usos en numerosas áreas de la industria. Como se ha visto, se les ha denominado “fluidos verdes” o respetuosos con el medio ambiente. Sin embargo, recientemente se ha descubierto que no todos son tan “verdes” como se había descrito y se están evaluando los riesgos de sus aplicaciones teniendo en cuenta su ciclo de vida completo, así como su impacto sobre el medio ambiente y se están desarrollando líneas futuras de investigación que solucionen estos problemas [27,87,156,157].

Aunque se está estudiando el impacto medioambiental del uso de los líquidos iónicos y de los métodos de obtención, todavía queda mucho por aprender sobre estos compuestos heterogéneos, sus posibilidades estructurales y los riesgos medioambientales. Los ILs convencionales, pueden formar parte de productos y procesos sostenibles debido a sus excelentes propiedades tecnológicas, siempre que se garantice la seguridad de los trabajadores en su manipulación y siempre que se asegure su eliminación con métodos regenerativos. Sin embargo, existe una serie de nuevos líquidos iónicos y disolventes que provienen de productos naturales y pueden formar parte de la nueva dirección en el diseño de ILs [87].

Por ello, a la hora de implementar los ILs en aplicaciones industriales, además del coste, hay que evaluar la disponibilidad, la pureza, la estabilidad, la corrosión y la posibilidad de reciclado o reutilización. Existe una falta de información sobre estos temas y sobre propiedades fundamentales como la biodegradabilidad y la toxicidad [32]. Se está realizando mucho trabajo recientemente para estimar estas propiedades [79,158,159] pero falta ampliarlo y referirlo también a los líquidos iónicos en disolución acuosa, ya que algunos ILs son sensibles a la humedad.

Se debería crear una base de datos que recogiera las propiedades medioambientales de toxicidad, biodegradabilidad y normas de manipulación para hacer que estos ILs se conviertan en verdaderos líquidos verdes. Se ha propuesto un esquema

para el diseño de líquidos iónicos realmente “verdes” y respetuosos con el medio ambiente (Tabla 2) y su aplicación sostenible (Figura 16) [87].

Tabla 2. Pautas generales para la síntesis de líquidos iónicos más “verdes”.

Propiedad	Cadena lateral del catión	Núcleo del catión	Anión
Toxicidad	Recomendado		
	Introducción de cadenas laterales polares cortas	Uso de derivados del morfolinio y pirrolidinio	Uso de aniones sulfato, sulfonato, sales o ácidos orgánicos
	No recomendado		
	Introducción de cadenas alquílicas hidrófobas largas	Uso de derivados del imidazolio	Uso de aniones con flúor
Biodegradabilidad	Recomendado		
	Introducción de cadenas alquílicas hidrófobas largas	Uso de derivados del piridinio	Uso de aniones sulfato, sulfonato, sales o ácidos orgánicos
	No recomendado		
	Introducción de grupos funcionales polares en la cadena lateral	Uso de derivados del imidazolio	Uso de aniones con flúor

Figura 16. Problemática y nuevas líneas de desarrollo desde la síntesis al desecho de los líquidos iónicos.

En resumen, hay tres aspectos que solucionar en lo relativo a líquidos iónicos:

- La falta de información sistemática en las propiedades físicas para que se puedan utilizar con facilidad en aplicaciones industriales.
- La forma de preparar líquidos iónicos libres de impurezas como agua, haluros, plata u otros iones metálicos que influyen en las propiedades físicas de los ILs, como la densidad, viscosidad, etc.
- El que no todos los líquidos iónicos son en realidad “verdes”. Hay algunos líquidos iónicos que se descomponen dando productos como el HF, que es altamente tóxico [156,157].

En cuanto al coste, inicialmente era muy superior al de otros compuestos orgánicos convencionales como la acetona, aunque se podía reducir en función de la composición del IL y la escala de producción [160-162]. Si se preparan a gran escala y con cationes más baratos, el coste no difiere tanto del resto de disolventes orgánicos comunes.

Por otra parte, aunque el precio de algunos ILs puede parecer todavía desalentador, si su rendimiento es mucho mayor que el del material al que sustituye, se pueden necesitar menos cantidades de IL para una aplicación específica [163] y mejorar el rendimiento, lo que supondría un ahorro económico.

El último punto débil de los líquidos iónicos es el de la corrosión, que se explica en el siguiente apartado de forma detallada.

1.2.6. Corrosión en líquidos iónicos

Respecto a la corrosión, hay que tener en cuenta tres aspectos: la corrosión causada por los ILs en la superficie en la que se encuentran, la oxidación del propio IL y el desarrollo de reacciones triboquímicas en las superficies de deslizamiento cuando se usan como lubricantes [22,46,47,151,164-169].

La corrosión está muy relacionada con la composición química tanto del catión como del anión. Los aniones hidrófobos como BF_4^- y PF_6^- pueden causar corrosión en el acero bajo condiciones húmedas. Sin embargo, existen otros aniones menos corrosivos [2]. Además, Bermúdez y Jiménez [46] han propuesto que la longitud de la cadena lateral del catión influye en la corrosión. Algunos autores [170] demuestran como la corrosión decrece cuando se incrementa la longitud de la cadena del sustituyente del grupo alquílico. Por otro lado, la corrosión se produce en mayor medida cuando las superficies metálicas se recubren con un IL que contiene flúor.

Pisarova y su grupo [171] han estudiado la estabilidad termo-oxidativa y la corrosividad de líquidos iónicos que contienen el catión amonio y el anión bis((trifluoro)sulfonyl)imida y el anión metilsulfonato con métodos de envejecimiento. Usando una técnica de espectrometría de masas han determinado que el líquido que contiene el anión metilsulfonato produce corrosión severa y se degrada más rápidamente que los que contienen el anión bis((trifluoro)sulfonyl)imida. Por otro lado, el método de envejecimiento ha determinado que:

- La corrosión de la superficie metálica tratada con los ILs aumenta con la temperatura.
- La corrosividad de los líquidos iónicos depende de su composición (catión y anión).
- La incorporación de un grupo hidroxilo a la cadena alquílica del catión hace a los líquidos menos corrosivos y más respetuosos con el medio ambiente.
- Las superficies corroídas forman capas de óxido y reaccionan con los líquidos iónicos.

Determinados ILs con catión imidazolio y con aniones como el bis(trifluorometanosulfonil)amida sufren corrosión a altas temperaturas. Si se someten a 200°C en el aire durante 1000 horas, se forman depósitos sólidos o el IL se transforma en un líquido oscuro, lo que indica que se ha producido una oxidación térmica. Esto se puede atribuir a la ruptura de los enlaces C-N en la descomposición del catión imidazolio [2,22].

En su uso como lubricantes, se puede producir oxidación. El color oscuro de los líquidos iónicos tras los ensayos tribológicos indica que se ha producido la oxidación de los ILs. Se está estudiando la estabilidad térmica y los cambios de color y viscosidad de los líquidos iónicos y se ha determinado que la estabilidad termo-oxidativa aumenta con la longitud de cadena. Aun así, otros lubricantes como PFPEs y PAOs tienen peor comportamiento [17].

En ocasiones, la reacción triboquímica en las superficies en deslizamiento genera una película protectora que reduce el desgaste. Sin embargo, estas reacciones también pueden dar lugar a corrosión en el sustrato, proceso conocido como tribocorrosión [156,157,170-173]. Normalmente, la corrosión se genera con aniones que contienen halógenos y, en concreto, flúor, que es muy sensible a la humedad y puede generar HF, altamente tóxico y corrosivo [174-176]. Además, la alta polaridad de los ILs aumenta su capacidad de absorción de agua. Si se reduce la absorción de agua, se reduce la corrosión. Se está intentando reemplazar los aniones por otros más hidrófobos o se está intentando eliminar la presencia de F. Cuanto más corta sea la cadena alquílica, más polares son los ILs, incrementando los procesos de tribocorrosión. Se pueden usar aditivos anti-corrosión como el benzotriazol, pero éste tiene un rango de temperatura y presión de trabajo más limitado que los ILs [17,177-179].

Los contactos acero/acero lubricados con ILs pueden presentar corrosión a altas temperaturas debido a la reacción con las superficies deslizantes [164]. Para evitarlo, se han diseñado nuevos ILs dicatiónicos [180].

Recientemente, Li et al. [181] han comprobado que la presencia del grupo vinilo en los ILs de imidazolio reduce la corrosión y permite alcanzar cargas extremas de incluso 1500 N a 150°C. Basándose en los resultados del análisis XPS de la superficie, estos ILs podrían interaccionar con la superficie del acero formándose una capa protectora. Además, se consigue una buena lubricación y baja corrosión a alta temperatura.

Por otro lado, en aleaciones ligeras de aluminio, se han estudiado la corrosión [46] y los fenómenos de corrosión-erosión [182]. Se ha observado que no se produce corrosión cuando se utilizan ILs puros, pero sí en presencia de agua, probablemente

debido a la hidrólisis del anión y formación de fluoruros. En cuanto a los fenómenos de erosión-corrosión, se ha estudiado su presencia en tres aleaciones de aluminio-cobre con tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio (90% en peso) en agua, en presencia de partículas de α -alúmina. Se ha obtenido una velocidad de corrosión de 0,2 mm/año, o incluso menor, que se va incrementando conforme lo hace el contenido de cobre. Esto demuestra que las interacciones con ILs tienen que ser determinadas para cada caso concreto, teniendo en cuenta las condiciones ambientales de temperatura y humedad, el material y la composición del IL.

Para reducir la corrosión que producen los ILs sobre las superficies en las que son aplicados, se han propuestos dos métodos [22]:

- Seleccionar aniones más hidrófobos para reducir la hidrólisis.
- Incorporar aditivos anticorrosivos al IL como el benzotriazol (BTA) para evitar la corrosión superficial.

En ambos casos, la reducción de la corrosión se atribuye a la formación de películas protectoras sobre la superficie.

1.2.7. Líquidos iónicos como inhibidores de la corrosión

A pesar de lo comentado en el apartado anterior, algunos líquidos iónicos se han mostrado eficientes como agentes protectores de la corrosión o inhibidores [59-70, 118] o como precursores de la formación de recubrimientos superficiales [71-73].

Por ejemplo, se ha demostrado [103] que los ILs pueden utilizarse para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras sobre aleaciones ligeras de magnesio, aluminio o cinc. Se han obtenido capas que protegen contra la corrosión en aleaciones de magnesio mediante inmersión en ILs y, en la mayoría de casos, con métodos electroquímicos [106-116, 122, 123].

En su uso como lubricantes, muchos estudios se han centrado en prevenir la tribocorrosión usando inhibidores de la corrosión o ILs menos reactivos. Por ejemplo, el Benzotriazol [177-179] se ha estudiado como aditivo inhibidor de la corrosión, por la formación de películas superficiales.

Los líquidos iónicos libres de halógenos, en concreto libres de flúor, también se han investigado para reducir la corrosión [174, 175].

Se están investigando una serie de nuevos líquidos iónicos próticos que no contienen halógenos y pueden actuar como inhibidores de la corrosión, como se va a ver en el siguiente apartado.

1.2.8. Nuevos líquidos iónicos próticos (PILs)

Los ILs pueden ser divididos en dos grupos [183, 184]: líquidos iónicos apróticos (AILS) y líquidos iónicos próticos (PILs).

Las últimas revisiones sobre RTILs [29, 185, 186] también incluyen a los PILs, que están demostrando muy buenas características [183-191].

Los cationes más comunes usados en los PILs son los iones amonio primarios, secundarios y terciarios.

Los PILs pueden suponer una alternativa a los ILs derivados de imidazolio que contienen flúor y se descomponen dando HF, dada su facilidad de obtención, su bajo coste y su baja toxicidad [192,193], a la vez que mantienen la capacidad para desarrollar propiedades a medida combinando distintos aniones y cationes, y variando la longitud de las cadenas laterales.

Iglesias y su grupo han obtenido líquidos iónicos próticos formados por la combinación estequiométrica de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted (Figura 17) [183,184,189,194]. Han sintetizado una nueva familia de PILs derivados de aminas primarias y ácidos orgánicos modificando la cadena alquílica del ácido orgánico y/o usando hidroxiaminas secundarias y terciarias. Estos nuevos PILs se obtienen con una ruta de síntesis relativamente sencilla (Figura 17), son fáciles de purificar y su coste de preparación es relativamente bajo [183]. Además, están compuestos por el catión amonio y aniones carboxilato y sólo contienen C, O, N y H, por lo que son más respetuosos con el medio ambiente.

Figura 17. Síntesis de PILs [184].

La presencia de protones con una elevada movilidad los hace interesantes en numerosas aplicaciones ya que la presencia de partes dadoras y receptoras de protones en las moléculas del PIL permite crear una red de enlaces de hidrógeno [190]. En concreto, pueden ser utilizados como lubricantes, lo que es objeto del presente trabajo. Dentro de esta aplicación es muy interesante que muchos de ellos son solubles en agua. Los resultados [194] han mostrado que pueden inhibir la corrosión y que sus prestaciones como lubricantes de materiales magnéticos pueden ser superiores a las de los perfluoropoliéteres (PFPEs).

Por otro lado, se están evaluando propiedades como la densidad, la velocidad ultrasónica, la conductividad iónica, el índice de refracción, la viscosidad, la solubilidad y la tensión superficial de algunos PILs [80,183,195]. También se ha estudiado la actividad catalítica y el reciclado de algunos de estos líquidos. Se ha demostrado que al aumentar la temperatura se disminuyen las interacciones entre iones y se obtienen valores más bajos de densidad, velocidad ultrasónica, viscosidad, tensión superficial e índice de refracción, pero aumenta la conductividad. Algunos de estos PILs presentan solubilidad en agua, metanol y etanol.

Además, la cadena orgánica entre los iones que forman los ILs tiene un fuerte efecto sobre las propiedades físico-químicas.

Teniendo en cuenta las investigaciones que se están realizando y las características comentadas anteriormente (bajo coste y facilidad de síntesis), existe un

gran interés en el uso de estas sales para aplicaciones industriales, por lo que va a ser otra de las líneas de investigación del presente trabajo.

1.3. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos

1.3.1. Aspectos generales

Las características que se han ido mencionando en el presente trabajo hacen a los líquidos iónicos unos lubricantes excelentes. Los lubricantes que actualmente se están usando en la industria tienen algunas restricciones. Por ejemplo, los lubricantes para contactos acero/acero no son adecuados para contactos aluminio/cerámico. Si se desarrollara un lubricante versátil que pudiera ser usado en varias aplicaciones, se produciría una mejora en la industria. Este hecho ha impulsado al estudio de líquidos iónicos en sustitución de los lubricantes convencionales [44].

En 1961 se publicó un artículo sobre el uso de sales fundidas como lubricantes [196]. En este artículo se realizó la mezcla de LiF , BeF_2 y UF_2 en una relación molar de 62:37:1 y se fundió a 460°C . La mezcla resultante se sometió a una prueba de deslizamiento a alta temperatura ($650\text{--}815^\circ\text{C}$). Sin embargo, no fue hasta 40 años después cuando se empezó a investigar más detenidamente este tema.

Las primeras investigaciones realizadas sobre el uso de ILs como lubricantes datan de 2001 [44,197] y fueron llevadas a cabo por Liu y su grupo. Desde entonces, se han realizado ensayos tribológicos con diferentes pares de fricción (acero/acero, acero/aluminio, acero/cobre, etc.) y se ha demostrado que los ILs producen una reducción de la fricción y el desgaste incluso mejor que la obtenida con los lubricantes convencionales [28]. El desarrollo de líquidos iónicos en aplicaciones tribológicas se ha incrementado mucho en los últimos años como muestra la Figura 18, en la que se recogen las publicaciones en la base de datos *ISI Web of Science* acerca de ILs en tribología. Este interés se ha plasmado ya en varias revisiones y números especiales sobre lubricantes con líquidos iónicos [2,17,22,23,28,29,40-43].

Figura 18. Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos en tribología con el tiempo.

Los ILs han mostrado una excelente capacidad como lubricantes de materiales metálicos y cerámicos en condiciones severas de deslizamiento, así como en la reducción de los coeficientes de fricción y tasas de desgaste de termoplásticos [172] y de resinas epoxi [198]. Esto puede atribuirse a la formación de películas ordenadas adsorbidas sobre las superficies (Figura 19) [44].

Figura 19. (a) Interacciones IL-superficie sólida y (b) Modelo molecular de la adsorción del IL hexafluorofosfato de alquilimidazolio sobre alúmina.

Se han desarrollado modelos tipo átomo-átomo que representan la interacción entre los líquidos iónicos y las superficies metálicas para explicar sus propiedades lubricantes [199]. Estos modelos son independientes de la topografía y se pueden utilizar para superficies lisas o rugosas (Figura 20). Con estos modelos se ha descubierto que tanto los aniones como los cationes se encuentran en la capa más próxima a la superficie, de un ion de espesor, como resultado de las fuerzas electrostáticas con el medio iónico. Además, cuando las cadenas alquílicas laterales en el anión son más cortas, se observa una segunda capa de aniones con un orden importante. Los grupos principales con carga, especialmente aquéllos que contienen oxígeno, se quedan adsorbidos próximos a la superficie del metal. El papel de las cadenas laterales en el catión y el anión es diferente: mientras que las cadenas laterales en el anión se ordenan perpendicularmente hacia fuera de la superficie, las del catión se orientan de manera paralela a la superficie del metal. La presencia de esta capa adsorbida en la superficie es la responsable del buen comportamiento tribológico [199].

Figura 20. Interacciones metal-IL: (a) Metilsulfonato de 1-butil-1-trimetilamonio; (b) Butilsulfonato de 1-butil-1-trimetilamonio y (c) Butilsulfonato de 1-butil-1-etil-1-dimetilamonio. Los colores rojo, azul y negro representan los grupos sulfonilo en los aniones, los grupos amonio en los cationes y las cadenas alquílicas en ambos iones, respectivamente [199].

Por tanto, los líquidos iónicos poseen buenas propiedades lubricantes debido a la reactividad del anión con la superficie metálica y a la capacidad de adsorción del catión que permite la formación de tribocapas protectoras bajo acción mecánica [200]. En la Figura 21 se observa la interacción de las moléculas de IL con una superficie metálica.

Figura 21. Interacción de las moléculas del líquido iónico con la superficie metálica [20].

Generalmente, el incremento de la longitud de cadena alquílica puede reducir la fricción y el desgaste como consecuencia del incremento de viscosidad. Los aniones, además, también influyen en el comportamiento tribológico porque contienen elementos con habilidad para formar películas adsorbidas en la superficie que reducen la fricción y el desgaste, por ejemplo, en acero, se forma FeB , FeS o FePO_4 . Si se incrementa la polaridad se puede mejorar el comportamiento tribológico, por lo que también se han estudiado líquidos con varios cationes o aniones [17].

Recientemente, Xiao et al. [20] han comprobado que la viscosidad es un factor que influye en el espesor de película adsorbida en lubricación EHL. Sin embargo, en TFL, además, la longitud de las cadenas y la disposición de los cationes de los ILs tienen una gran influencia en dicho espesor de película, como muestra la Figura 22. Se observa que el catión de longitud de cadena más larga es el que forma una película de mayor espesor adsorbida sobre la superficie del metal.

Figura 22. Diagrama esquemático de líquidos iónicos con: (a) Cadenas alquílicas largas (catión 1-octil-3-metilimidazolio) y (b) Cadenas más cortas (catión 1-butil-3-metilimidazolio) en TFL [20].

Para mejorar el comportamiento tribológico, se puede funcionalizar el catión con polietilenglicol (PEG). Sin embargo, la incorporación de algunos grupos funcionales como éteres y ésteres puede disminuir la estabilidad térmica [200].

La baja estabilidad térmica bajo cargas mecánicas y térmicas extremas puede ser una desventaja sobre todo en condiciones de vacío y para aplicaciones espaciales. Por ello, se ha estudiado la degradación mecánico-química de líquidos iónicos de imidazolio con el anión bis((trifluorometil)sulfonyl)imida y se ha demostrado que el estímulo mecánico causa la degradación del anión y del catión, aunque la estabilidad térmica de los líquidos sea alta. De hecho, el análisis termogravimétrico del líquido sin funcionalizar muestra que éste es estable hasta 313°C y que el catión no muestra degradación hasta los 450°C. Sin embargo, al funcionalizar el catión con PEG se reduce su estabilidad drásticamente hasta 208°C. En los ensayos tribológicos, tanto el catión como el anión se descomponen antes. En el catión se descomponen las cadenas alquílicas y los grupos éter en vez del anillo de imidazolio y el anión se descompone generando productos volátiles como CF_x , CH_xF_y y SO_x (Figura 23). La descomposición del anión se da en varias etapas [200].

Por ello, el incremento de temperatura en el contacto parece ser menos importante en la descomposición que el esfuerzo térmico-mecánico que sufren en los ensayos tribológicos, ya que se disocian los enlaces y se forman nuevos iones y radicales [200].

Figura 23. Proceso de degradación mecánica del líquido iónico con catión imidazolio y anión bis((trifluorometil)sulfonyl)imida [200].

En todas estas investigaciones, se ha estudiado el uso de ILs con aniones que contienen flúor, como el BF_4^- y PF_6^- , pero estos aniones se hidrolizan con la humedad del aire y generan ácido fluorhídrico (HF) que, como se ha dicho, es un producto tóxico y corrosivo [156,157,170,172,173]. Las reacciones que se producen son:

Debido a estas desventajas, estos ILs deben ser manejados en condiciones libres de agua si se van a emplear como lubricantes. Por ello, se ha propuesto el uso de un nuevo tipo de líquidos iónicos que no contienen flúor. Éstos son los líquidos iónicos próticos (PILs) que se explicaron en el apartado 1.2.8.

Por otro lado, en un trabajo actual [201] se ha observado que el coeficiente de fricción disminuye conforme la entalpía de formación del enlace IL-superficie metálica se hace más negativa. Sin embargo, si la entalpía de formación del enlace se vuelve demasiado exotérmica, puede producirse una reacción química y destruirse la capacidad del IL de actuar de forma segura y fiable como lubricante. Estos resultados implican que los ILs forman un recubrimiento protector sobre la superficie que los convierte en buenos lubricantes. De nuevo, la formación de una película protectora mediante reacciones triboquímicas en el área de contacto a lubricar durante el proceso de desgaste reduce la fricción y el desgaste. Además, se ha comprobado que los ILs mantienen su integridad estructural con interacciones catión-anión-superficie.

Mediante una técnica en tres dimensiones, Qu et al. [202] han investigado las características y nanoestructura de esta película, así como su composición química, en fundición de hierro, acero y aluminio. La medida del espesor en las películas formadas sobre el hierro, el acero y el aluminio da unos valores de 300, 60 y 200nm respectivamente. Se ha demostrado que las películas son totalmente diferentes en las tres superficies metálicas, tanto física como químicamente. Las películas en las aleaciones férricas están formadas en su mayoría por una fase amorfa mezclada con una distribución homogénea de nanocristales de unos pocos nanómetros. Sin embargo, la película que se forma sobre el aluminio contiene partículas metálicas de mayor tamaño (decenas de nanómetros) distribuidas de una forma menos homogénea. Dado que las características de las películas adsorbidas son tan diferentes, se entiende que los procesos de formación de la película y los mecanismos de desgaste también lo son. Además, no se ha detectado película fuera de la huella de desgaste, lo que indica que se requiere una carga mecánica o térmica para que se produzcan las reacciones entre la superficie metálica y las moléculas de IL (reacciones triboquímicas).

Los líquidos iónicos que contienen el catión trihexil(tetradecil)fosfonio permiten generar películas sobre la superficie de algunos metales y cerámicos. Por ejemplo, el SiO_2 y el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ interaccionan con el anión y el catión del líquido iónico. El anión se adsorbe sobre la superficie positiva metálica y el catión se mantiene unido al anión por lo que forman una doble capa. Sin embargo, el Al_2O_3 , MgO , ZnO y ZrO_2 son menos reactivos, por lo que necesitan grupos hidroxílicos para iniciar la generación de estas capas. La formación de películas adsorbidas aumenta la resistencia al desgaste y a la corrosión y aumenta la durabilidad de las superficies en contacto [203].

En 2008, Minami et al. [204] propusieron el uso de aditivos orgánicos para mejorar la lubricación de los líquidos iónicos de imidazolio y de amonio que se anclan en la superficie del metal conectándola con la fase del IL.

Además, se ha estudiado [44] la utilización del tetrafluoroborato de 1-metil-3-hexilimidazolio (L106) y del tetrafluoroborato de 1-etil-3-hexilimidazolio (L206) en contactos acero/acero, acero/Al, acero/Cu, acero/ SiO_2 , $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$, acero/Si(100), acero/Si-Al-O-N y $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si-Al-O-N}$, resultando ser más eficientes que los lubricantes convencionales como el X-1P y el PFPE. La adición de una pequeña cantidad de agua al IL (5%) mejora la capacidad anti-desgaste en algunos pares friccionales (acero/acero, acero/Al, acero/cerámica) aunque no produce variación en el coeficiente de fricción.

Además, como se ha dicho, la viscosidad es una propiedad muy importante en los lubricantes [2], ya que la lubricación será mejor cuanto mayor sea esta propiedad. Recientemente, Trivedi y Pandey [16] han descubierto que la adición de polietilenglicol (PEG) a diferentes ILs produce una mezcla con mayor viscosidad que la que ambos materiales poseen por separado. Este descubrimiento es muy interesante para la aplicación de los ILs como lubricantes, abriendo un nuevo campo de investigación en el uso de aditivos para mejorar las propiedades tribológicas de los ILs.

Otra propiedad interesante en los lubricantes es la conductividad térmica que permita disipar el calor generado en los procesos de fricción y desgaste. Recientemente [205] se han estudiado nanofluidos formados por oro y líquidos iónicos, en concreto, el oro/hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil imidazolio, que mejoran las propiedades tribológicas y la conductividad térmica del líquido iónico puro. Se ha demostrado que son buenos lubricantes, sobre todo para grandes cargas y altas temperaturas, ya que evacuan muy bien el calor debido a su mayor conductividad térmica.

Por último, cabe decir que para cada combinación de materiales y para cada configuración del contacto, las variables tribológicas que intervienen, como la carga aplicada, la distancia de deslizamiento, la velocidad y la frecuencia, la temperatura (del ambiente y del contacto), la atmósfera, la humedad, etc., pueden cambiar drásticamente los resultados. Además, la geometría y presión del contacto cambian conforme uno de los materiales se va deteriorando. Si las partículas de desgaste se quedan atrapadas entre las superficies de contacto, se forma un tercer cuerpo que puede evitar que se arranque más material o aumentar el daño superficial por abrasión [23].

1.3.2. Mejoras sobre los lubricantes tradicionales

Normalmente, los lubricantes que se han usado en aplicaciones electrónicas, en la industria informática y en aplicaciones aeroespaciales son aceites minerales súper-refinados que tienen desventajas ya que se degradan bajo condiciones extremas y son volátiles a alta temperatura y/o bajo condiciones de vacío. Debido a esto, los ILs son unos buenos sustitutos. Además, como se ha dicho en numerosas ocasiones, los líquidos iónicos pueden ser modificados para adaptarse a las condiciones requeridas [28].

Como se ha visto, cuando dos superficies sólidas en movimiento se ponen en contacto, se genera calor por fricción. Esto provoca cambios en la viscosidad del lubricante. Además, se promueve la auto-oxidación del lubricante debido a las elevadas temperaturas que se alcanzan. Esto tiene un efecto negativo en las propiedades lubricantes de los aceites convencionales, por lo que la termo-estabilidad de un lubricante es una propiedad muy importante. Los ILs tienen una gran estabilidad térmica en comparación con los lubricantes sintéticos convencionales [2].

Por último, los aceites minerales y sintéticos que se utilizan actualmente para reducir la fricción de mecanismos de máquinas y dispositivos contienen sustancias tóxicas como hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los numerosos tipos de aditivos que es preciso añadir para modificar sus propiedades pueden ser incluso más tóxicos y contaminantes. La normativa europea ya prohíbe el uso de plomo o compuestos clorados y prevé reducir progresivamente la presencia de fósforo y azufre en la formulación de lubricantes. Uno de los principales objetivos en el desarrollo de nuevos

lubricantes es la formulación de fluidos ecológicos y biocompatibles capaces de mantener unas excelentes prestaciones tribológicas.

1.3.3. Líquidos iónicos como aditivos

Una de las características más importantes de los ILs es su organización estructural en disolución, con regiones polares y no polares, y su miscibilidad con disolventes polares y no polares. Por ello, los ILs pueden ser utilizados como aditivos en aceites lubricantes [23].

Para poder utilizar los líquidos iónicos como aditivos de aceites convencionales, deben mejorar las propiedades lubricantes de los aditivos comunes y deben tener menor coste o tener una mejor relación rendimiento/precio. Además, debido a la cantidad de estructuras posibles, se pueden diseñar líquidos que sean miscibles con los aceites lubricantes base. Se ha estudiado su uso como aditivos en agua, aceites minerales parafinicos-nafténicos, PGDO, PEG, PAO, PFPEs, etc., y se han obtenido mejoras en el coeficiente de fricción y en el desgaste [17].

Se ha estudiado [49,50] la adición de ILs de 1-n-alkil-3-metilimidazolio en un 1% en peso a aceites sintéticos y minerales para contactos acero/aluminio a 25 y 100°C. A 100°C, todos los aditivos reducen tanto la fricción como el desgaste respecto al aceite base. Los coeficientes de fricción para estos lubricantes con aditivos de ILs son similares o menores que para los ILs puros, mientras que las tasas de desgaste son mucho menores.

Las excelentes propiedades tribológicas que se consiguen utilizando los ILs como aditivos se atribuyen también a la formación de películas que se adsorben físicamente, a la formación de productos triboquímicos durante la fricción sin tribocorrosión y a la buena miscibilidad con el aceite base.

En un trabajo reciente [206], se han utilizado 8 líquidos iónicos derivados del fosfonio y con tres tipos de aniones (organofosfato, carboxilato y sulfonato) solubles en aceite, como aditivos. La solubilidad de estos ILs depende del tamaño de las moléculas y la complejidad de la estructura, aumentando con la longitud y ramificación de las cadenas de los ILs.

Se ha demostrado que el mejor comportamiento anti-desgaste sigue el orden: organofosfato>carboxilato>sulfonato y que todos mejoran el comportamiento del aceite base. Se ha caracterizado la superficie tras el ensayo demostrando la presencia de una tribocapa adsorbida [206].

Los líquidos iónicos obtenidos a partir del ácido aspártico y ácido glutámico también han demostrado ser buenos aditivos anti-desgaste y que reducen la fricción respecto a aceites minerales base [207].

Muy recientemente [208], se ha estudiado el uso de líquidos iónicos derivados del fosfonio como aditivos de lubricantes para motores diésel. Los resultados muestran una mejora en la reducción de la fricción y el desgaste.

1.3.4. Lubricación con líquidos iónicos libres de halógenos

Debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, el uso de los ILs como lubricantes y como aditivos de lubricantes tiene un gran interés. Sin embargo, para aplicaciones prácticas, dos requisitos limitan su uso: la miscibilidad con los aceites minerales convencionales (>5% en peso) y la ausencia de elementos corrosivos como los halógenos en los iones del líquido iónico (en la industria de la lubricación se limita a 0,5-50 ppm) y en los reactivos utilizados en su obtención. Además, es necesario que el líquido iónico sea completamente compatible con los aditivos del aceite base, por lo que el número de candidatos queda reducido [209].

Por ello, se está intentando desarrollar líquidos iónicos libres de halógenos y fósforo como aditivos de lubricantes eficientes y respetuosos con el medio ambiente [6,174,175,209-213].

Westerholt y su grupo [209] han obtenido nuevos líquidos iónicos libres de halógenos (dimetilfosfato de trioctilmetilamonio, dimetilfosfato de tridodecilmetilamonio y dimetilfosfato trioctimetilfosfonio) con un proceso de síntesis de bajo coste y han demostrado sus buenas propiedades lubricantes tanto en estado puro como en forma de aditivos. Para ello, han realizado ensayos tribológicos con un acero de rodamientos y han analizado con XPS la película de líquido iónico formada. Además, han realizado ensayos de corrosión que demuestran la posibilidad de uso de los ILs estudiados en aplicaciones reales.

En la misma línea, se han sintetizado unos líquidos de dioctilsulfosuccinato (DOSS) derivados de amonio cuaternario y se han utilizado como lubricantes puros y como aditivos [214,215]. Se ha examinado la influencia de la estructura en su miscibilidad, estabilidad térmica y propiedades tribológicas. Estos ILs son de bajo coste en comparación con otros líquidos iónicos convencionales que contienen halógenos, no son corrosivos y su hidrólisis es estable debido a que están libres de halógenos. Las propiedades tribológicas de estos ILs como lubricantes puros de los contactos acero/acero y acero/cobre han resultado mejores que otros ILs que contienen halógenos como el bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio (LNTF104) y mucho mejores que cuando se usa el lubricante sintético comercial poli- α -olefina (PAO).

Por otro lado, son solubles en PAO y se han utilizado como aditivos de éste mejorando sus propiedades tribológicas, reduciendo la fricción y el desgaste. Esto supone una gran ventaja en comparación con otros líquidos iónicos convencionales que tienen una solubilidad extremadamente baja en PAO y es difícil su uso como aditivos de este tipo de aceite base. Además, tienen alta capacidad detergente cuando se usan como aditivos en PAO y pueden reducir los depósitos carbonosos, así como los lodos de aceite y la formación de barniz sobre los contactos metálicos en deslizamiento. También pueden dispersarse, eliminar las sustancias nocivas formadas previamente en los contactos y mantenerlos limpios. Por tanto, se ha estudiado la preparación a bajo coste de lubricantes respetuosos con el medio ambiente y no corrosivos [214,215].

En la misma estrategia de desarrollar líquidos iónicos libres de halógenos y fósforo como aditivos de lubricantes eficientes y respetuosos con el medio ambiente en superficies de acero, se han sintetizado y caracterizado líquidos iónicos derivados del

ortoborato [6]. Se ha demostrado que los que contienen anillo aromático poseen una mayor estabilidad térmica que los alifáticos. Además, estos líquidos han demostrado no ser corrosivos y todos son solubles en el lubricante sintético PEG 200. La polaridad de los líquidos iónicos, la reactividad del boro, las fuerzas coulombicas que generan estructuras ordenadas en los líquidos iónicos, la dureza del boro, etc., en conjunto, favorecen el desarrollo de la película triboquímica fina en las superficies de contacto de las bolas de acero, que no sólo reduce la fricción, sino que también las protege.

Del mismo modo, se han sintetizado líquidos iónicos derivados del di[bis(salicilato)borato] de bis(imidazolio)- y bis(amonio)- con cadenas alquílicas variables y con anillos en su estructura y, posteriormente, se han evaluado como aditivos del lubricante PEG 200 en contacto acero/acero [211, 212], reduciéndose la fricción y el desgaste. Los ensayos de corrosión sobre cobre revelaron propiedades no corrosivas de estos líquidos iónicos. Sin embargo, si se sustituye el bis(salicilato)borato con hexafluorofosfato (que lleva flúor), se produce una severa corrosión de la lámina de cobre. Por tanto, estos líquidos iónicos que no contienen halógenos, fósforo ni azufre: (a) protegen las superficies de contacto de procesos de tribocorrosión, (b) reducen la fricción y el desgaste y (c) protegen el medio ambiente.

Por último, con el uso de los nuevos PILs, compuestos exclusivamente por C, O, N y H, como lubricantes, se evita la formación de productos de descomposición tóxicos y además pueden comportarse como inhibidores de la corrosión, obteniéndose muy buenos resultados tribológicos [18,216,217].

1.3.5. Lubricación de sistemas microelectromecánicos y nanoelectromecánicos (MEMS y NEMS)

Otra aplicación interesante de los ILs como lubricantes es en sistemas microelectromecánicos y nanoelectromecánicos (MEMS y NEMS) [218]. Los dispositivos mecánicos micro/nanoeléctricos se lubrican con películas finas del orden de nanómetros [17].

Los avances en nanotecnología han permitido el desarrollo de nuevos materiales y dispositivos a escala nanométrica. Estos nuevos dispositivos deben poseer superficies en las que la adhesión, la fricción y el desgaste sean bajos. Por ejemplo, estas aplicaciones incluyen discos duros magnéticos, cintas magnéticas, los citados sistemas micro/nanoelectromecánicos (MEMS/NEMS), los micro-espejos para los equipos de procesamiento digital de luz (DLP) y el mecanismo que conduce el láser verde de los micro-proyectores [22].

Habitualmente en la industria se utilizan hidrocarburos y perfluoropoliéteres (PFPEs) como lubricantes; estos últimos se usan cuando se requieren condiciones de operación extremas ya que poseen una alta estabilidad térmica y baja presión de vapor. Sin embargo, su conductividad eléctrica es muy baja por lo que no son buenos para aplicaciones nanotecnológicas. En contraste, los ILs tienen una buena conductividad térmica y eléctrica, permitiendo a su vez la disipación de calor en los dispositivos [22] y minimizando la resistencia en el contacto, lo que es necesario para determinadas aplicaciones eléctricas.

Además, la interacción con enlaces de hidrógeno entre los grupos hidroxilo y vinilo de los ILs con el sustrato mejora la capacidad de formar películas finas y, por tanto, el comportamiento tribológico [17]. Es importante analizar y mejorar el desgaste que se produce en la boquilla durante su contacto con el material ferroeléctrico, sobre todo a las velocidades de lectura que se necesitan para manipular los datos durante su funcionamiento [23].

En los sistemas MEMS se utiliza silicio y materiales compuestos de silicio por sus propiedades únicas y porque ya se ha alcanzado un gran nivel de desarrollo en las tecnologías de fabricación de estos sistemas. Sin embargo, sus bajas propiedades tribológicas limitan algunas aplicaciones de los sistemas MEMS, sobre todo para dispositivos que requieren contactos móviles como micromotores o microengranajes [219].

Se ha estudiado la formación de películas muy finas de ILs resistentes al desgaste en estos dispositivos y se ha propuesto un modelo para la adhesión del líquido hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio a la superficie del silicio (Figura 24).

Figura 24. Modelo propuesto para la adhesión del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metil-imidazolio al silicio [218].

Como se ha dicho, la posibilidad de que exista un fallo en el contacto de los dispositivos MEMS, especialmente durante la conmutación a alta temperatura, evita su uso extendido [23]. El desgaste disminuye el rendimiento de los dispositivos de almacenamiento de datos basados en sistemas MEMS de microscopía de fuerza atómica (AFM). Para mejorar el rendimiento tribológico, se pueden aplicar lubricantes líquidos entre las superficies de los dispositivos. El líquido ideal para utilizar como lubricante debe tener una estructura molecular de poco espesor, que se pueda aplicar fácilmente, que sea capaz de formar enlaces con la superficie, que sea respetuoso con el medio ambiente y que posea una adecuada durabilidad [22].

Se puede sintetizar un líquido nanoparticulado (NPL) y depositarlo sobre los contactos de los sistemas MEMS para que actúe como nano-lubricante. Estos NPLs son materiales híbridos compuestos por un núcleo metálico de tamaño nanoscópico y una corona orgánica de baja viscosidad. Los NPLs que se usan habitualmente contienen nanopartículas de Au o Pt como núcleo y un IL de mercaptoetilsulfonato como corona. Los NPLs mejoran el rendimiento y durabilidad en comparación a los contactos sin recubrimientos.

Por otro lado, se está estudiando mucho el uso de ILs puros para lubricar estos sistemas y, sin embargo, no se ha prestado mucha atención al uso de ILs con agua. Recientemente [219], se ha realizado un estudio sobre estos aspectos comparando la lubricación de mezclas agua/IL en algunos sistemas MEMS: un óxido de silicio de baja temperatura (LTO), silicio policristalino (Poli-Si) y películas de nitruro de silicio, sobre todo en el periodo de fricción inicial, con tetrafluoroborato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio en diferentes volúmenes de agua. Se han estudiado tres tribopares:

LTO/Si₃N₄, poli-Si/Si₃N₄ y Si₃N₄/ Si₃N₄ y se ha demostrado que el periodo de “*running-in*” disminuye conforme la concentración de IL en agua aumenta. Sin embargo, se produce desgaste por adhesión y corrosión y se hace más severo conforme la concentración de IL crece.

1.4. Antecedentes del estudio

Por las excelentes propiedades comentadas sobre los líquidos iónicos, el presente trabajo trata del estudio del comportamiento tribológico y de las interacciones de superficie de los líquidos iónicos sobre cobre, acero y magnesio. A continuación, se va a realizar una breve introducción al Estado del Arte de la aplicación de líquidos iónicos en estos materiales.

Recientemente, se ha publicado un trabajo que recoge las principales características de los líquidos iónicos como protectores de superficies que incluye la protección contra la corrosión de aleaciones de cobre, magnesio y acero, así como el uso de los ILs en lubricación y tribología con excelentes resultados [220].

1.4.1. Lubricación del contacto cobre/cobre

Se ha estudiado el contacto cobre/cobre por su gran interés en aplicaciones eléctricas y de transporte [221].

Como se ha visto, además de otras muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, los líquidos iónicos están siendo estudiados como lubricantes de alto rendimiento para la ingeniería [2,17,22,23,28,29,40-44] y precursores de recubrimientos protectores de superficies [210,222,223]. En ambos campos, la habilidad de las moléculas de IL para formar capas superficiales estables tiene mucha importancia. Sin embargo, en el caso de ILs reactivos, en particular aquellos que contienen halógenos, azufre o fósforo en el anión, se puede producir corrosión severa de la superficie metálica, derivando en un fallo del sistema. En concreto, para líquidos con aniones que contienen flúor, la hidrólisis en presencia de agua o humedad produce HF [156,157,170-173,176].

Los procesos de corrosión y tribocorrosión que producen los ILs sobre diferentes metales de ingeniería han sido objeto de numerosos estudios [46,47,151,164-171] y serán objeto de este trabajo. Los resultados muestran que la corrosión disminuye conforme aumenta la longitud de las cadenas alquílicas en el catión.

Cuando se usa el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio como lubricante en acero AISI 52100, se observa la formación de fluoruro de hierro [157]. Con los líquidos que contienen el anión hexafluorofosfato como aditivos de polietilenglicol en lubricación del contacto acero/Cu-Sn, se observa la formación de CuF₂ [173].

Los estudios posteriores se han centrado en prevenir la tribocorrosión usando inhibidores de la corrosión o ILs menos reactivos [204,224,225]. Por ejemplo, el Benzotriazol [177-179] se ha estudiado como aditivo inhibidor de la corrosión en líquidos que contienen el anión hexafluorofosfato en contactos acero/Cu-Sn. El

comportamiento anticorrosivo y anti-desgaste se explica por la formación de películas superficiales compuestas por óxido de cobre y complejos de cobre-benzotriazol.

Los líquidos iónicos libres de halógenos, en concreto libres de flúor, se han investigado para reducir la corrosión, pero no son tan efectivos como los que sí contienen flúor [174,175].

En los primeros trabajos con líquidos iónicos como lubricantes en el año 2001 [44], se estudiaron tetrafluoroboratos de alquilimidazolio en contactos acero/acero, acero/aluminio, acero/cobre, acero/SiO₂, acero/Si(100), acero/SiAlON y Si₃N₄/SiAlON, mostrando una reducción de fricción excelente. En el caso del contacto acero/cobre, se obtuvo un valor de coeficiente de fricción de 0,025 con el líquido tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio.

El comportamiento de los líquidos iónicos como lubricantes se ha plasmado en numerosas revisiones y números especiales [2,17,22,23,28,29,40-43]. Sin embargo, los resultados que se describen están referidos a líquidos iónicos apróticos y, especialmente, a los que contienen el catión imidazolio o sales de amonio y fosfonio. Sin embargo, las revisiones más recientes también incluyen líquidos iónicos próticos [29,185,186].

Los líquidos iónicos próticos utilizados en el presente trabajo han sido sintetizados por Iglesias et al. [183,184] mediante la reacción de ácidos y bases Brønsted, en concreto, mediante la combinación de cationes amonio primarios o secundarios y aniones dicarboxilato. Estos nuevos líquidos iónicos próticos presentan muy buenas características, como una ruta de síntesis simple, bajo coste y baja toxicidad [183,184,189,192,193].

La presencia de partes dadoras yceptoras de protones en las moléculas de líquido iónico permiten la formación de una red de enlaces de hidrógeno que puede mejorar su comportamiento tribológico [18,76].

Los escasos líquidos iónicos próticos previamente utilizados como lubricantes [194,226-228] contienen grupos potencialmente corrosivos, con flúor o azufre en su composición. Sin embargo, en este trabajo se presentan los resultados de líquidos iónicos próticos totalmente orgánicos como lubricantes puros o como aditivos de otros lubricantes y como inhibidores de la corrosión.

1.4.2. Lubricación del contacto acero/zafiro

El acero es un material que se usa mucho en máquinas, por lo que existe un gran interés en reducir la fricción y el desgaste sobre este material y se deben evitar fenómenos como la tribocorrosión [229]. Por ello, se han evaluado mucho las propiedades tribológicas de los ILs en contactos entre aceros [2].

Los aceites lubricantes convencionales para contactos acero/acero suelen mejorarse con aditivos para cumplir los requisitos de sus aplicaciones. Aunque existen algunos aditivos para lubricantes con un coste razonable, la mayoría de ellos han sido desarrollados para aceites minerales y por ello son prácticamente insolubles en los ILs. Además, hay que tener en cuenta que las propiedades que caracterizan a los ILs y los hacen buenos lubricantes son su no volatilidad y su alta estabilidad térmica, por lo que

los aditivos deben poseer estas propiedades, algo difícil de conseguir. Se ha demostrado que las sales derivadas de aminoácidos se pueden utilizar como aditivos [204]. El grupo carboxilo del aditivo tiene afinidad con la superficie del acero. Este grupo funcional, que actúa como ancla, permite la adsorción de las moléculas en la superficie, formando una película protectora. Además, es muy importante que el IL al que se añaden los aditivos sea muy puro para que posea buenas propiedades tribológicas [2].

Otro aspecto que se ha investigado es el uso de los ILs en condiciones de vacío. Por ejemplo, se ha investigado el uso de líquidos iónicos de hexafluorofosfato de alquilimidazolio como lubricantes en condiciones de vacío en contactos acero/acero [230,231]. Estos nuevos lubricantes han mostrado mejores propiedades que los convencionales. Mediante XPS se ha observado que se produce una reacción triboquímica entre el IL y la superficie del acero que forma FePO_4 y FeF_2 . Se ha observado que los ILs estudiados producen una disminución de la fricción y el desgaste bajo condiciones de alto vacío y, además, presentan una gran capacidad de carga.

En cuanto a su uso a temperaturas extremas, se han diseñado nuevos ILs dicatiónicos sustituidos con grupos alquilo o polifluoroalquilo [180] con una alta estabilidad térmica y buenas propiedades lubricantes. En general, los líquidos de imidazolio dicatiónicos tienen una temperatura de degradación mayor ($T_d > 400^\circ\text{C}$) que sus análogos de triazol. La introducción de los grupos polifluoroalquilo favorece la reducción del desgaste pero conlleva un descenso en la temperatura de descomposición. Aun así, presentan propiedades tribológicas muy buenas, incluso a 300°C , lo que muestra su potencial uso como lubricantes a alta temperatura. Se están investigando otros líquidos que también conservan sus propiedades a alta temperatura [23].

Hasta ahora, los ILs más utilizados en tribología contienen el catión imidazolio y han mostrado una excelente capacidad lubricante en materiales metálicos y cerámicos [2,17,22,23,28,29,40-43], así como en termoplásticos y resinas epoxi [172,198]. En el presente trabajo se han estudiado las propiedades lubricantes de otros líquidos iónicos que no contienen el catión imidazolio.

En el presente trabajo se van a presentar los resultados del comportamiento tribológico de tres líquidos apróticos que contienen azufre. Se han sintetizado nuevos líquidos iónicos que contienen el catión tiazolio (catión que contiene azufre) con diferentes sustituyentes y se ha estudiado su uso como lubricantes en contactos acero/zafiro. Se han utilizado dos líquidos iónicos de tiazolio y los resultados han sido comparados con los valores obtenidos para un líquido de imidazolio comercialmente disponible. Dos de ellos presentan el mismo anión bis(trifluorometilsulfonil)imida $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-]$ y otro el anión dicianamida.

Los compuestos orgánicos que contienen nitrógeno y azufre se han utilizado tradicionalmente como inhibidores de la corrosión. Recientemente, se ha publicado un estudio [225] en el que se sintetizan una serie de nuevos líquidos iónicos derivados del triazol que contienen azufre y muestran un comportamiento anticorrosivo, con buenos resultados de fricción y desgaste en diferentes contactos.

El catión tiazolio tiene una estructura similar a la del imidazolio pero con un azufre reemplazando un átomo de nitrógeno en el anillo. Hasta ahora, las sales de tiazolio se han usado como catalizadores y medios de síntesis química. Sin embargo,

hasta el momento, se han realizado muy pocos estudios tribológicos con líquidos iónicos que contengan el catión tiazolio [232].

Recientemente [232] se han sintetizado varios líquidos iónicos que contienen el catión tiazolio con distintos grupos funcionales en la cadena lateral y distintos aniones. Se ha estudiado su punto de fusión, su estabilidad térmica, su conductividad eléctrica y su solubilidad. Además, se ha estudiado su uso como catalizadores en la síntesis de derivados del benzoimidazolio, que tiene aplicaciones en sustancias antiparasitarias, antimicrobianas, agentes antitumorales y antihistamínicos.

Otros estudios con líquidos iónicos que contienen el anión $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ con cationes como el pirrolidinio y el imidazolio como lubricantes del contacto acero/acero han demostrado un buen comportamiento tribológico y la presencia de tribocapas con flúor sobre la superficie del metal [233].

Kronberger et al. [85] estudiaron también un grupo de nuevos líquidos iónicos libres de halógenos que contienen azufre con dos aniones diferentes (el metilsulfato y el metilsulfonato) y con cuatro tipos de cationes como aditivos en glicerol y en estado puro como lubricantes en el contacto acero/acero desde temperatura ambiente hasta 100°C. Los resultados fueron comparados con líquidos iónicos que contienen el anión $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ con los mismos cationes. Se logró la reducción del desgaste y fricción para todas las temperaturas, con una fuerte influencia del anión, siendo el metilsulfato el que mejor resultados proporciona. Mediante XPS se detectó la formación de una película de sulfuro de hierro, con el azufre procedente del sulfato del líquido iónico, presumiblemente como resultado de una reacción redox con el hierro metálico.

En la misma línea, fueron investigados 12 líquidos iónicos como lubricantes del contacto acero/acero con aniones como el cloruro, el bis(trifluorometilsulfonyl)imida, el metanosulfonato y el butanosulfonato, a diferentes temperaturas, demostrando una gran influencia de la estructura del anión y la longitud de la cadena. Las cadenas más largas producían una mejora en el comportamiento tribológico y frente a la corrosión. Los líquidos iónicos que contienen el anión $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ son los que mejores resultados proporcionaron por la creación de una tribocapa en el contacto [234].

Como se ha explicado anteriormente, la mayoría de líquidos iónicos contienen aniones con flúor, que además pueden contener también fósforo o boro, como en el caso de los aniones BF_4^- o PF_6^- . En presencia de agua o humedad o bajo condiciones tribológicas, estos aniones se pueden descomponer liberando productos corrosivos y tóxicos como el HF [156,176].

Los líquidos iónicos que contienen aniones más hidrófobos como el $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ también se han estudiado, pero la presencia de azufre y flúor puede ser una desventaja para su aplicación industrial a gran escala.

Existen otras familias de líquidos iónicos que también han demostrado un buen comportamiento lubricante, como las sales de amonio y fosfonio, pero el desarrollo de otros lubricantes libres de heteroátomos como halógenos, fósforo y azufre más respetuosos con el medio ambiente es una necesidad para cumplir con las cada vez más restrictivas leyes [235].

El agua sería un auténtico ecolubricante, barato, no inflamable, de fácil disponibilidad y compresibilidad relativamente baja. Al mismo tiempo, el agua presenta importantes desventajas debido a su carácter corrosivo, su pobre capacidad lubricante, su elevado punto de fusión y su bajo punto de ebullición. El uso de aditivos con compuestos activos sobre las superficies e interfases, intenta minimizar estos inconvenientes [236]. Sin embargo, estos aditivos también deben poseer un coste reducido y cumplir las normas medioambientales. Los aditivos convencionales, desarrollados para aceites minerales, no son adecuados, dado que en su mayoría son tóxicos o contaminantes y no suelen ser solubles en medio acuoso.

Entre las aplicaciones de los lubricantes basados en agua se encuentran tanto los procesos de estado estacionario como los de enfriamiento o laminación, y procesos no estacionarios como las operaciones de mecanizado, corte y conformado. Tanto en un caso como en otro, el agua actúa como refrigerante y lubricante, reduciendo la deformación plástica, mejorando el acabado superficial, disminuyendo la fricción entre la pieza y la máquina-herramienta, alargando la vida útil de la misma y retirando las virutas y partículas de desgaste de la zona de contacto.

Como ya se ha comentado, los ILs dan lugar a nanoestructuras ordenadas en disolución. La organización de las moléculas de IL en agua está siendo investigada en la actualidad [79]. Sin embargo, el estudio de la estructura y comportamiento tribológico de los ILs como aditivos en agua es muy limitado [219,236,237] y se ha centrado en contactos cerámico-cerámico como $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$. La determinación de las interacciones de superficie en la interfase es un aspecto fundamental para desarrollar las posibles aplicaciones industriales.

En el primer trabajo que se hizo del uso de ILs como lubricantes [44], Liu demostró que la adición de agua (5% de agua) mejoraba el comportamiento anti-desgaste de diferentes contactos entre metales. Cuando se usan los ILs como aditivos en agua [219,237], se reduce el periodo inicial de alta fricción (“*running-in*”) en contactos entre materiales cerámicos. Se ha propuesto un mecanismo de tres etapas. Inicialmente se suaviza la superficie mediante desgaste mecánico, después se forman películas de BF_x y PF_x en la superficie y, finalmente, se crea una capa doble de moléculas de IL, que hace que aumente la viscosidad local cerca de la superficie y la capacidad de soportar carga, disminuyendo el desgaste y la fricción [23].

En 2004, Philips y Zabinski [237] estudiaron el uso de hexafluorofosfatos de imidazolio como aditivos al 2% en agua para lubricar contactos cerámicos. Como se puede apreciar en la Figura 25, el efecto más importante del aditivo es la reducción del periodo inicial de alta fricción o “*running-in*” con respecto al agua o a otras mezclas. Sin embargo, también en este caso tiene lugar la hidrólisis del anión.

Figura 25. Coeficiente de fricción frente a distancia de deslizamiento [237].

En contraposición a las ventajas citadas, se ha demostrado que el agua tiene una influencia negativa en la estabilidad térmica de los ILs [2].

En este trabajo se utilizan nuevos líquidos iónicos próticos que sólo contienen H, N, C y O, compatibles con el medio ambiente y solubles en agua, también en contactos cerámico/metal, que en la actualidad no es posible lubricar con agua debido a las altísimas temperaturas que se alcanzan en el contacto entre asperezas [14].

1.4.3. Obtención de recubrimientos sobre magnesio

Uno de los objetivos más importantes que intenta conseguir la investigación actual en tribología es la reducción de la fricción y el desgaste de aleaciones ligeras de base aluminio [46-50,182,239-241], titanio [51] y magnesio [114].

El uso de estas aleaciones en sectores como el automovilístico o el aeroespacial está en rápida expansión debido a sus buenas propiedades específicas. Sin embargo, presentan elevadas tasas de desgaste en comparación con las aleaciones base hierro y son muy difíciles de lubricar debido a su elevada reactividad con los aditivos de lubricantes convencionales.

Se está dedicando mucho esfuerzo a la protección frente a la corrosión por ejemplo en aleaciones de magnesio [121,242].

El titanio tiene una excelente resistencia a la corrosión en diferentes atmósferas. La resistencia a la corrosión del titanio se debe a la formación de óxidos protectores. Sin embargo, esta película de óxidos protectores no es estable con ácidos reductores. Recientemente [51-53], se han estudiado ILs de amonio y de imidazolio como lubricantes de aleaciones de titanio y se ha descubierto que, para ambos tipos, cuanto mayor sea el tamaño de la cadena mejor es la protección anti-desgaste. A temperatura ambiente, el cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio es el que mayor rendimiento produce, mientras que a 100°C, el hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio proporciona valores más bajos de fricción y desgaste. La lubricación puede ser explicada por la presencia de procesos triboquímicos. Los ILs de tetrafluoroborato de imidazolio se descomponen en el contacto metal/metal produciendo tribocorrosión severa, formando fluoruros metálicos, carburo de boro y óxido de boro. Sin embargo, el hexafluorofosfato forma una capa adsorbida sobre la superficie del titanio y una capa protectora que contiene fosfatos en la superficie del acero.

De entre todas las aleaciones ligeras, las más estudiadas son las de aluminio por sus numerosas aplicaciones. Se ha estudiado el contacto acero/aluminio con diferentes líquidos iónicos como lubricantes. Los ILs de imidazolio con cadenas laterales de fosfonilo han mostrado un rendimiento tribológico mayor que los que no poseen estas cadenas, debido a las interacciones que se producen con los átomos de fósforo. Se cree que se produce una formación de películas de compuestos complejos, fluoruros de metal, óxido de nitrógeno, B_2O_3 , BN y $FePO_4$ entre las superficies en deslizamiento [23].

También se ha estudiado cómo influye la longitud de la cadena en las propiedades lubricantes [48] de los líquidos de 1-n-alkil-3-metilimidazolio para los contactos acero/aluminio. Se observa que se produce un fuerte incremento de la fricción que se asocia a procesos triboquímicos para ILs de tetrafluoroborato y hexafluorofosfato a temperatura ambiente y a 100°C.

Además de los lubricantes de imidazolio, también se ha estudiado el uso de otros líquidos iónicos como los de amonio [240,241]. Éstos presentan propiedades lubricantes muy prometedoras, tanto para ser usados como lubricantes o como aditivos.

Al igual que en los contactos de acero, se está estudiando el uso de lubricantes iónicos a bajas y a altas temperaturas [239].

Por otro lado, se ha estudiado [243] una serie de RTILs con grupos hidroxilo, las tetrafluoroboratos y hexafluorofosfatos de 1(3'-hidroxil-n-propil)3-alkylimidazolio, y se ha demostrado que producen una mayor reducción de la fricción y tienen mejores propiedades anti-desgaste para los contactos acero/aluminio que el lubricante habitualmente utilizado, el X1-P. Esto puede deberse a la actividad química del grupo hidroxilo que genera reacciones triboquímicas que producen películas de fluoruros, óxidos de nitrógeno, BN y $FePO_4$, que actúan disminuyendo la fricción y el desgaste.

También se han sintetizado algunos líquidos iónicos derivados del fosfonato con cationes imidazolio, piridinio y amonio [25] y se ha estudiado su uso como lubricantes en el contacto acero/aluminio, comparando estos resultados con un líquido iónico derivado del fosfato y con parafina líquida. Hasta ahora, hay muy pocos trabajos que utilicen derivados de fosfonato como lubricantes.

Los resultados muestran que los nuevos líquidos iónicos de fosfonato tienen mejor comportamiento tribológico que los de referencia. Los ensayos de corrosión demuestran que las propiedades lubricantes están relacionadas con sus propiedades electroquímicas, por la formación de películas adsorbidas ordenadas y reacciones triboquímicas entre la superficie de aluminio y los ILs [25].

En la estrategia de proteger a las aleaciones ligeras frente al desgaste y la corrosión, resultados de otros autores [103] han demostrado que los ILs pueden utilizarse para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras.

Por tanto, además de su uso como lubricantes, los ILs se han estudiado como agentes protectores frente a la corrosión e inhibidores [59-70,118] o como precursores de la formación de recubrimientos superficiales [71-73]. También se han obtenido capas

que protegen contra la corrosión en aleaciones de magnesio mediante inmersión en ILs y, en la mayoría de casos, con métodos electroquímicos [106-115,122,123].

Se ha demostrado que los recubrimientos que contienen fosfonato depositados sobre la aleación de magnesio AZ31B mejoran la protección frente a corrosión [104] debido a los fuertes enlaces químicos de los grupos de fosfonato con el sustrato de magnesio.

Por otro lado, se han generado películas de alquilfosfonato [105,119,120] para reducir la degradación y potenciar la biocompatibilidad en las aleaciones de magnesio para implantes biodegradables, donde los grupos fosfonato muestran enlaces mono-, bi- y tridentados con la superficie de la aleación de magnesio.

En lo relativo a la mejora del comportamiento tribológico, también se han obtenido monocapas de fosfonato sobre superficies de aluminio [244] y cobre [245].

MacFarlane, Forsyth y su grupo [116] han estudiado las interacciones superficiales y la formación de películas con ILs sobre magnesio metálico y sobre aleaciones de magnesio, así como la protección frente a la corrosión. Los líquidos derivados del trihexil(tetradecil)fosfonato con diferentes aniones que contienen flúor o fósforo han sido los más estudiados como recubrimientos protectores frente a la corrosión.

En otros estudios, se han obtenido películas multicapa mediante inmersión de la aleación de magnesio AZ31 en el líquido iónico Bis(trifluorometanosulfonyl) amida de trihexil(tetradecil)fosfonato [117]. De la misma forma, cuando la aleación AZ31 se estudia bajo voltametría cíclica en el líquido iónico Bis-2,4,4-trimetilpentilfosfinato de trihexil(tetradecil)fosfonato, se forma una capa superficial rica en fósforo sobre las capas de óxido e hidróxido de la superficie [109].

A pesar de que los ILs han mostrado un comportamiento tribológico excelente como lubricantes o como aditivos de lubricantes en contactos en deslizamiento de aleaciones de aluminio o titanio con metales y cerámicos [2,17,22,23,28,29,40-44, 51-58,246], incluso los mejores lubricantes no son capaces de evitar un daño severo en las aleaciones de magnesio, que necesitan ser recubiertas para aplicaciones tribológicas [247].

No hay precedentes en el uso de ILs para la generación de recubrimientos superficiales sobre aleaciones de magnesio para protegerlas frente a abrasión y desgaste. En el presente trabajo, se ha estudiado la capacidad de tres líquidos iónicos de imidazolio derivados de fosfonato para generar capas superficiales sobre dos aleaciones de magnesio para mejorar su resistencia a la abrasión.

1.5. Objetivos

1. En el presente trabajo se pretende analizar el uso como lubricantes de los líquidos iónicos en problemas tribológicos complejos como la lubricación de metales contra sí mismos. Para ello, se va a estudiar el contacto cobre/cobre por su interés en aplicaciones eléctricas, determinando las interacciones superficiales y los procesos de corrosión con diferentes líquidos iónicos próticos y apróticos para desarrollar nuevos lubricantes y aditivos en aceites sintéticos como las polialfaolefinas.
2. La lubricación del contacto cerámico/metal es un proceso complejo debido a las altas temperaturas alcanzadas en el contacto, que impiden la lubricación con agua. Por ello, se va a estudiar el uso de nuevos líquidos iónicos próticos que sólo contienen H, N, C y O, compatibles con el medio ambiente y solubles en agua, cuando se utilizan en estado puro, como aditivos en agua y en forma de película fina sobre la superficie del acero.
3. Se van a evaluar las propiedades lubricantes de líquidos iónicos de nueva síntesis sobre un acero de rodamientos y sobre acero inoxidable, comparándose con líquidos iónicos convencionales y estudiando la influencia del catión y del anión en el comportamiento tribológico.
4. Uno de los objetivos más importantes que intenta conseguir la investigación actual en tribología es la reducción de la fricción y el desgaste de aleaciones ligeras. Cuando no es posible reducir los coeficientes de fricción y desgaste mediante lubricación, como es el caso de las aleaciones de magnesio, los líquidos iónicos se van a estudiar como precursores de recubrimientos protectores para reducir el daño superficial por deslizamiento o abrasión.
5. En todos los casos, se estudiarán los procesos triboquímicos y tribocorrosivos que tengan lugar en las interfases entre los líquidos iónicos y las superficies.

2. Materiales, equipos y procedimiento experimental

2. Materiales, equipos y procedimiento experimental

2.1. Materiales

2.1.1. Cobre de alta conductividad libre de oxígeno (Cu OFHC)

Los ensayos tribológicos y de corrosión se han llevado a cabo con probetas y punzones de cobre de alta conductividad libre de oxígeno (Cu OFHC) suministrado por Goodfellow. Sus propiedades se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades del Cu OFHC.

Composición	99,95% w/w de Cu
Densidad	$8,95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	130 GPa
Coefficiente de Poisson	0,345
Dureza	105 HV
Temperatura máxima de servicio	77-87°C

Los ensayos de corrosión se han realizado sobre chapas de 20x20x1 mm cubiertas con 2 ml de lubricante a temperatura ambiente (Figura 26).

Figura 26. Chapa de Cu OFHC en ensayo de corrosión.

Para los ensayos tribológicos se han utilizado discos de 31 mm de diámetro, 3,2 mm de espesor y una rugosidad superficial media menor a $0,8 \mu\text{m}$, frente a punzones de punta esférica de 0,8 mm de radio (Figura 27).

Figura 27. a) Vista del contacto cobre/cobre durante el ensayo tribológico; b) Punzón de Cu OFHC y c) Medida de la curvatura del punzón.

2.1.2. Aleación de magnesio AZ31B

Las probetas utilizadas para la obtención del recubrimiento superficial (Figura 28) son discos de 25,5 mm de diámetro y 2 mm de espesor de la aleación de magnesio AZ31B. Estas probetas han sido pulidas para que la rugosidad superficial (R_a) esté entre 0,08 y 0,09 μm .

Figura 28. Probetas de la aleación de magnesio AZ31B.

Las propiedades de la aleación se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Propiedades de la aleación de Mg AZ31B.

Composición	3%Al; 1%Zn; 0,6%Mn; 0,1%Si y Mg resto
Densidad	$1,77 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	45 GPa
Coefficiente de Poisson	0,305
Dureza	57 HV
Temperatura máxima de servicio	180-210°C

En la Figura 29 se muestra la microestructura de la aleación, obtenida mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).

Figura 29. Micrografía óptica y electrónica y espectros EDX de la matriz de Mg AZ31B y las partículas intermetálicas.

2.1.3. Aleación de magnesio EZ33A

Las probetas de la aleación EZ33A utilizadas para la obtención del recubrimiento superficial (Figura 30) tienen unas dimensiones de 26x13 mm y 2 mm de espesor. A igual que con la aleación de magnesio AZ31B, estas probetas han sido pulidas para que la rugosidad superficial (R_a) esté entre 0,08 y 0,09 μm .

Figura 30. Probetas de la aleación de magnesio EZ33A.

Sus propiedades se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Propiedades de la aleación de Mg EZ33A.

Composición	2,5-4%Ce; 2-3%Zn; 0,4-1%Zr; 0,1%Cu y Mg resto
Densidad	$1,82 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	46 GPa
Coeficiente de Poisson	0,357
Dureza	59 HV
Temperatura máxima de servicio	232-260°C

En la Figura 31 se muestra la microestructura de la aleación, obtenida mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM).

Figura 31. Microestructura de la aleación de magnesio EZ33A y mapas elementales de Mg y Zn.

Como se puede observar en la Figura 31, existe una fase rica en cinc en los bordes de grano.

2.1.4. Acero inoxidable AISI 316L

Los discos de acero inoxidable AISI 316L utilizados para los ensayos tribológicos en el contacto acero/zafiro (Figura 32) tienen 25 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Estas probetas han sido pulidas para que la rugosidad superficial (R_a) sea menor de 0,1 μm . Se ha seleccionado este acero debido a su alta resistencia a la corrosión.

Figura 32. Probetas de acero AISI 316L.

Las propiedades de este acero se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Propiedades del acero AISI 316L.

Composición	<0,03%C, 16-18,5%Cr, 10-14%Ni, 2-3%Mo, <2%Mn, <1%Si, <0,045%P, <0,03%S, Resto Fe
Densidad	$8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	197,5 GPa
Coefficiente de Poisson	0,27
Dureza	195 HV
Temperatura máxima de servicio	750-925°C

En la Figura 33 se muestra la microestructura del acero AISI 316L.

Figura 33. Microestructura del acero inoxidable AISI 316L.

2.1.5. Acero al carbono AISI 52100

El AISI 52100 es un acero que se utiliza en multitud de aplicaciones mecánicas ya que es relativamente fácil de mecanizar y tiene una alta dureza y resistencia a la abrasión. Además, este acero puede ser tratado térmicamente para mejorar la resistencia a la tracción y a la fatiga, siendo muy usado en la fabricación de rodamientos en los ejes mecánicos.

Los discos de acero AISI 52100 utilizados para los ensayos tribológicos en el contacto acero/zafiro (Figura 34) tienen 25 mm de diámetro y 8 mm de espesor. Como en el caso del acero AISI 316L, estas probetas han sido pulidas para que la rugosidad superficial (R_a) sea menor de $0,1 \mu\text{m}$.

Figura 34. Probetas de acero AISI 52100.

Las propiedades de este acero se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7. Propiedades del acero AISI 52100.

Composición	0,95-1,05%C, 1,30-1,65%Cr, 0,25-0,45%Mn, 0,15-0,35%Si, <0,027%P, <0,025%S, Resto Fe
Densidad	$7,7 \times 10^3 - 8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	190-210 GPa
Coefficiente de Poisson	0,27-0,30
Dureza	732 HV

En la Figura 35 se muestra la microestructura del acero AISI 52100.

Figura 35. Microestructura del acero AISI 52100.

2.1.6. Zafiro

En el penetrador utilizado en los ensayos punzón-sobre-disco (Figura 36) se colocaron bolas de zafiro, con un diámetro de 1,5 mm.

Figura 36. Contacto acero/zafiro.

Las bolas de zafiro fueron suministradas por la empresa GoodFellow.

Las principales propiedades mecánicas del zafiro se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades del zafiro.

Composición	99,9% Al_2O_3
Densidad	$4 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	445 GPa
Coefficiente de Poisson	0,24
Dureza	2750 HV
Temperatura máxima de servicio	1800-1950°C

2.1.7. Líquidos Iónicos

2.1.7.1. Líquidos iónicos apróticos

Tabla 9. Nomenclatura y estructura de los líquidos iónicos apróticos utilizados.

Nomenclatura y abreviatura	Catión	Anión
Metilfosfonato de 1,3-dimetilimidazolio (LMP101)
Metilfosfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (LMP102)
Etilfosfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (LEP102)
Octilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio (LOS102)
Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (L106)		BF_4^-
Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106)		PF_6^-
Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio (LNTF104)
Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio (LNTF106)
Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1,2-dimetil-3-propoxitiazolio (EM638)
Dicianamida de 1,2-dimetil-3-propoxitiazolio (EM642)

Para realizar los ensayos descritos en el presente trabajo, se han utilizado los líquidos iónicos apróticos de la Tabla 9. Como se observa, de los 10 líquidos iónicos apróticos utilizados, ocho contienen el catión imidazolio y dos el catión tiazolio. Por

otro lado, se ha estudiado la influencia de la presencia de fósforo, azufre, flúor y boro en el anión.

En la Tabla 10 se muestran las propiedades de cada uno de estos líquidos iónicos apróticos. Todos los líquidos que contienen el catión imidazolio están disponibles comercialmente y los líquidos que contienen el catión tiazolio fueron suministrados por el Dr. E. Mann (Instituto de Química Orgánica General, CSIC, Madrid). Todos ellos se han usado tal y como se recibieron.

Tabla 10. Propiedades de los líquidos iónicos apróticos utilizados.

Líquido iónico	Viscosidad (Pa·s)	pH	Conductividad (mS·cm ⁻¹)	Temperatura de descomposición (°C)	Fabricante
LMP101	0,067	2,6	4,7	281	Solvionic
LMP102	0,027	2,6	4,0	275	Solvionic
LEP102	0,070	2,6	3,6	247	Solvionic
LOS102	0,248	3,4	0,7	339	Merck
L106	0,115	3,3	1,3	459	Solvionic
LP106	0,329	7,7	0,6	474	Solvionic
LNTf104	0,044	6,9	3,6	449	Solvionic
LNTf106	0,068	6,4	2,0	441	Solvionic
EM638	0,076	4,8	2,0	406	CSIC
EM642	0,048	-	-	288	CSIC

En la Figura 37 se muestran los termogramas de los líquidos iónicos apróticos estudiados.

Figura 37. Termogramas de los diferentes líquidos iónicos apróticos empleados.

2.1.7.2. Líquidos iónicos próticos

En la Tabla 11 se muestra la nomenclatura y estructura de los líquidos iónicos próticos utilizados en el presente trabajo. Todos contienen el catión amonio y, además, sólo contienen C, H, N y O, por lo que son respetuosos con el medio ambiente y evitan el problema de la tribocorrosión que se produce cuando estos líquidos iónicos contienen F y S.

Tabla 11. Nomenclatura y estructura de los líquidos iónicos próticos utilizados.

Nomenclatura y abreviatura	Catión	Anión
Succinato de Di-(2-hidroxiethylamonio) (MSu)		
Adipato de Di-[bis(2-hidroxiethyl)amonio] (DAd)		
Salicilato de Bis(2-hidroxiethyl)amonio (DSa)		
Citrato de Tri-[bis(2-hidroxiethyl)amonio] (DCi)		
Citrato de Tri-(2-hidroxiethylamonio) (MCi)		
Oleato de Bis(2-hidroxiethyl)amonio (DO)		

Todos los líquidos iónicos próticos han sido suministrados por el Dr. M. Iglesias (actualmente en la Universidad Federal de Bahía, Brasil) [183,184] y se han usado como se recibieron. Sus propiedades más importantes vienen recogidas en la Tabla 12.

Tabla 12. Propiedades de los líquidos iónicos próticos utilizados.

Líquido iónico	Viscosidad (Pa·s)	pH	Conductividad (mS·cm ⁻¹)	Temperatura de descomposición (°C)
MSu	0,096	8,7	5,85	239
DAd	1,510	7,8	0,22	328
DSa	1,740	7,5	0,19	244
DCi	2,740	8,0	0,27	234
MCi	1,840	8,3	0,58	242
DO	1,040	8,2	0,03	343

En la Figura 38 se muestran los termogramas de los líquidos iónicos próticos estudiados.

Figura 38. Termogramas de los diferentes líquidos iónicos próticos empleados.

Se han preparado disoluciones al 1% en peso de estos líquidos iónicos próticos en agua. Las propiedades de estas disoluciones se muestran en la Tabla 13. La viscosidad de todas las disoluciones es similar a la del agua: 1×10^{-3} Pa·s.

Tabla 13. Propiedades de las disoluciones con líquidos iónicos próticos utilizadas.

Disolución	pH	Conductividad ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Agua+1%MSu	7,7	3,9
Agua+1%DAd	6,8	2,1
Agua+1%DSa	6,7	1,9
Agua+1%DCi	7,4	2,9
Agua+1%MCI	7,6	4,2

2.1.8. Lubricante sintético PAO6

A la hora de comparar los resultados obtenidos en los ensayos tribológicos cobre/cobre con los diferentes líquidos iónicos estudiados, se ha utilizado también un lubricante comercial sintético previamente usado en este contacto, la polialfaolefina PAO6. También se ha estudiado la adición de un 1% en peso del líquido iónico prótico DAd a este lubricante sintético. Sus propiedades fundamentales vienen recogidas en la Tabla 14.

Tabla 14. Propiedades del PAO6 y de la disolución de PAO6+1%DAd.

Líquido	Viscosidad (Pa·s)	pH	Temperatura de descomposición (°C)
PAO6	0,048	7,14	295
PAO6+1%DAd	0,047	6,99	-

2.2. Equipos

2.2.1. Caracterización y análisis

2.2.1.1. Reómetro

El equipo utilizado para la medida de la viscosidad ha sido el reómetro AR-G2 de TA Instruments. Se trata de un sistema de cojinete axial magnético, que permite un control muy preciso de torque, eliminando cualquier perturbación de ruido o señal de vibración causada por turbulencias de aire en los reómetros habituales de cojinetes de aire (Figura 39). Sus características y especificaciones son:

- Capacidad de realizar experimentos a velocidad y esfuerzo controlados.
- Capaz de realizar estudios de viscoelasticidad de materiales, comportamiento cinético de reacciones de polimerización y curado.
- Amplio rango de control de fuerza normal: 0,01-50 N.
- Rango de par de fuerzas en:
oscilación: 3×10^{-6} -200 mN·m; cizalla: 10^{-5} -200 mN·m.
- Resolución del par de fuerzas: 0,1 nN·m.
- Inercia del motor: 18 μ N·m·s.
- Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado: 0-300 rad/s.
- Rango de velocidad angular en deformación controlada: $1,4 \times 10^{-9}$ -300 rad/s.
- Rango de frecuencias: $7,5 \times 10^{-7}$ -628 rad/s.
- Rango de temperatura con plato peltier: -20 a 200°C.
- Rango de temperatura con platos calientes: 30-400°C.

Figura 39. Reómetro AR-G2 de TA Instruments.

Se han realizado las medidas de viscosidad dinámica a 25°C de todos los lubricantes empleados durante el desarrollo del trabajo. El proceso de medida consiste en una fase inicial en la que la velocidad de cizalla aumenta progresivamente desde 0 hasta 300 s⁻¹ (rampa inicial) hasta llegar a una fase en la que la velocidad se hace constante durante un minuto para después volver a reducir la velocidad hasta detenerse en una ‘rampa final’. Los resultados presentados en este trabajo corresponden a los datos registrados en la fase central de velocidad constante de 60 segundos de duración.

2.2.1.2. Espectrofotómetro infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía infrarroja es una técnica de utilidad en la identificación de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determinación de grupos funcionales en matrices orgánicas, así como en el estudio de la composición molecular de superficies. Debido a la extensa gama de accesorios de muestreo, es posible analizar casi cualquier sólido, líquido o gas, de forma cualitativa y cuantitativa. Para la caracterización de los líquidos empleados, se ha utilizado un espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700 (Figura 40).

Figura 40. Espectrofotómetro infrarrojo Thermo Nicolet 5700.

El sistema óptico utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático y dispone de una bancada óptica monobloque, construida con fundición de aleación de aluminio bajo presión, lo que le confiere una estabilidad excepcional, característica imprescindible en un sistema FTIR de altas prestaciones. Cuenta con las siguientes características:

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45°, de colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita fuente externa de gas para trabajar.
- Resolución mejor de 0,5 cm⁻¹.
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre 0,158 y 5,06 cm/s.
- Precisión en longitud de onda mejor de 0,01 cm⁻¹ para cada punto de dato, medida a 2000 cm⁻¹ y controlada por el láser.
- Precisión en ordenadas mejor del 0,07% de desviación, medida a 4 cm⁻¹ con lámina de poliestireno de 8 μm.
- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de 7400 a 350 cm⁻¹.
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de 12500 a 350 cm⁻¹.
- Fuente infrarroja cerámica, operando a 1525K, con un intervalo espectral de 9600 a 15 cm⁻¹.
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm⁻¹, prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa «*Omnica*», para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio «*Smart Orbit*», para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico, para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.

2.2.1.3. Centrífuga

Para aislar las partículas de desgaste en los ensayos tribológicos o los residuos formados en los ensayos de corrosión para su posterior análisis, se ha utilizado una centrífuga CENTROMIX II-BL, de P. Selecta (Figura 41). Para ello, se han introducido los líquidos que contienen las partículas a separar y se han utilizado los disolventes más adecuados para cada líquido, que posteriormente serán evaporados en el horno. Se han realizado entre 5 y 10 lavados a una velocidad de 4000 rpm durante 5 minutos. Sus principales características son:

- Modelo con cabezales y adaptadores intercambiables.
- Mueble exterior en aleación DUR-AL.
- Cubeta estampada en acero inoxidable AISI 304.
- Volumen máx.: 120 ml.
- Capacidad máx.: 8 tubos de 15 ml.
- Velocidad angular máx. 4400 rpm.
- Dimensiones (exterior): 23x30x35 cm.

Figura 41. Centrífuga CENTROMIX II-BL.

2.2.1.4. Medidor de pH

A la hora de caracterizar los diferentes líquidos iónicos utilizados en el presente trabajo, se ha medido su pH, con un pH600 de Eutech Instruments (Figura 42). Características:

- Rango: pH de -2 a 19,99.
- Resolución y precisión: 0,1/0,01 $\pm$ 0,01 pH.
- Rango de temperaturas: de -10 a 110°C.

Figura 42. Medidor de pH pH600.

2.2.1.5. Medidor de conductividad

Para caracterizar los diferentes líquidos iónicos utilizados en el presente trabajo, se ha medido su conductividad, con un cond600 de Eutech Instruments (Figura 43). Características:

- Rango: hasta 200 mS/cm.
- Resolución y precisión: 0,01/0,1 $\mu\text{S/cm}$ $\pm 1\%$ escala completa.
- Rango de temperaturas: de -10 a 110°C.

Figura 43. Medidor de conductividad cond600.

2.2.1.6. Determinación del ángulo de contacto

Para un posterior análisis de los resultados tanto de los ensayos de corrosión como de los ensayos tribológicos realizados, se han medido los ángulos de contacto de los líquidos iónicos, del lubricante comercial PAO6 y de las disoluciones sobre los diferentes materiales empleados en este trabajo. La medida de los ángulos de contacto permite realizar una mejor caracterización de las interacciones superficiales IL-Metal.

Se ha utilizado el equipo DSA (*Drop Shape Analyzer*), de la marca Krüss, modelo DSA30B (Figura 44). Este aparato permite medir la tensión superficial además del ángulo de contacto. Las características principales de este equipo son:

- Rango de medidas:
 - Ángulo de contacto: 1-180°.
 - Tensión superficial: 0,01-1000 mN/m.
- Resolución:
 - Ángulo de contacto: 0,01°.
 - Tensión superficial: 0,01 mN/m.
- Dimensiones: 660x240x610 mm.

Figura 44. Equipo para medida del ángulo de contacto DSA30B.

Se ha medido el ángulo izquierdo, el derecho y el medio justo al inicio y durante 5 intervalos de 60 segundos cada uno, con el software DSA1. Se ha tomado como valor del ángulo el valor medio del obtenido a los 5 minutos (Figura 45).

Figura 45. Modificación del ángulo de contacto estático en función del tiempo: a) Inmediatamente tras la formación de la gota y b) Transcurridos 5 minutos.

2.2.1.7. Analizador termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una técnica de análisis térmico que mide la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. Permite realizar estudios de evaporación de constituyentes volátiles, descomposiciones en atmósfera inerte u oxidante, así como estudios de oxidación y ferromagnetismo. Los análisis se han llevado a cabo con un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de METTLER-TOLEDO (Figura 46). Cuenta con las siguientes características:

- Horno horizontal, con un rango de temperatura desde ambiente hasta 1600°C.
- Exactitud térmica de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.
- Reproducibilidad térmica de $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$.
- Carga máxima de 1 g, tras el tarado.
- Registro simultáneo de la señal de flujo de calor.
- Resolución de 0,1 μg .
- Deriva de la línea de base $< 2 \mu\text{g}$.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador automático de gases de purga, de 0 a 200 ml/min.

Figura 46. Analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT.

El analizador puede acoplarse a un detector para el análisis de los gases desprendidos. Para ello se cuenta con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier Thermo Nicolet 5700 y un espectrómetro de masas de cuadrupolo, ThermoStar, QMS 300M3, de Balzers, con un rango de barrido de 1 a 300 uma, de 0,2 a 10 s/uma.

2.2.1.8. Difractómetro de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica versátil para examinar sólidos cristalinos, lo que incluye a materiales cerámicos, metales, minerales y compuestos orgánicos. Estos materiales pueden estar en forma de polvo, monocristales, láminas delgadas, fibras o formas irregulares, dependiendo de la medida a realizar. Los difractómetros de polvo se utilizan de forma rutinaria en la identificación de las fases cristalinas de una muestra, así como en su análisis cuantitativo. Resulta de gran utilidad en la identificación de sustancias desconocidas, así como en el control de calidad de procesos. Se ha utilizado un difractómetro de rayos X de polvo BRUKER D8 ADVANCE (Figura 47). Este aparato dispone de una carcasa de protección total contra la radiación de rayos X, estando homologado por el Ministerio de Industria y Energía. Consta de las siguientes partes:

- Goniómetro theta/theta:
 - Vertical con círculo de medida ajustado a 435 mm de diámetro.
 - Amplitud de paso mínimo: 0,0001°.
 - Rango de medida en 2theta: 0-168°.
 - Tubo cerámico de emisión de rayos X tipo KFL-Cu-2K, de 2,2 kW, ánodo de Cu y foco fino largo.
 - Portatubos con indicación luminosa de estado del obturador de la ventana.
 - Portarendijas de haz incidente para alojar una rendija fija de apertura y otra Soller de 2°.
 - Portamuestras rotatorio.

- Portarendijas de haz difractado para alojar una rendija fija antidispersiva, otra receptora y otra para el monocromador secundario; así como un filtro de Ni y una rendija Soller de 2°.
- Monocromador secundario de grafito, para la eliminación de la radiación de fluorescencia de fondo y de la radiación $K\beta$.
- Detector de centelleo de NaI(Tl), con conteo lineal de hasta $2 \cdot 10^6$ cps.
- Generador de rayos X Kristallofex K 760-80F:
 - 3000 W de potencia.
 - Tensión regulable de forma continua entre 20 y 60 kV.
 - Corriente regulable de forma continua entre 5 y 80 mA.
 - Estabilidad: $\pm 0,001\%$.
- Unidades informativas:
 - Paquete de programas DIFFRACPLUS.
 - Base de datos ICDD PDF 2 y PDF 1.
 - Base de datos ICSD.

Figura 47. Difractómetro de rayos X de polvo BRUKER D8 ADVANCE.

Se ha utilizado una longitud de onda de $1,542 \text{ \AA}$ de $\text{Cu-K}\alpha$, con una velocidad angular de 120 s° a temperatura ambiente.

2.2.1.9. 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 DIN4768.

Figura 48. Rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7.

2.2.1.10. Microperfilómetro

Una vez realizados los ensayos, se han obtenido las imágenes topográficas de la superficie en 3D mediante el perfilómetro óptico Taylor Hobson Talysurf CLI 500 (Figura 49). Con este equipo se ha podido comparar el estado inicial y final de la superficie en los ensayos de corrosión y de generación de recubrimientos y calcular la pérdida de volumen en el disco y la tasa de desgaste en los ensayos tribológicos. Las características más destacadas del equipo son las siguientes:

- Rango de medida: 100x50x50 mm.
- Alcance del foco: 1000 μm .
- Peso máximo de la muestra: 10 kg.
- Distancia de trabajo: 10 mm.
- Nivel de ruido: 18 nm.
- Diámetro del punto: 14 μm .
- Límite de la pendiente en superficies reflectantes: $\pm 30^\circ$.
- Parámetros que permite obtener:
 - Medición de micro-alturas.
 - Tamaño y consistencia del granulado.
 - Áreas y volúmenes.
 - Topografía superficial.
 - Rugosidad.
- Software Talymap para análisis de resultados.

Figura 49. Perfilómetro óptico Taylor Hobson Talysurf CLI 500.

Para obtener el valor del volumen de desgaste y el factor de desgaste, se han medido los volúmenes de pico y hueco con el perfilómetro. Como se observa en la Figura 50, el material depositado por encima del nivel medio de la superficie, V_2 , se denomina volumen de pico, y el material arrancado por debajo de la línea media, V_1 , es el volumen de hueco. La resta entre ambos volúmenes da como resultado el volumen de desgaste ($V_{\text{desgaste}} = V_1 - V_2$). A partir de este valor se obtendrá el factor de desgaste.

Figura 50. Cálculo del volumen de desgaste.

2.2.1.11. Microscopio óptico

Para el estudio morfológico y metalográfico de los materiales sometidos a ensayo, se ha utilizado el microscopio óptico Leica DMR (Figura 51). Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software Optimas.

Figura 51. Microscopio óptico Leica DMR.

2.2.1.12. Microscopio electrónico de barrido (SEM) y analizador por energías dispersivas de rayos X (EDX)

El estudio de las superficies ensayadas se ha realizado con un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N (Figura 52). El equipo está configurado para obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable. Consta de los siguientes elementos:

- Cañón de electrones con un voltaje acelerador de 0,5 a 30 kV, ajustable por pasos.
- Fuente de electrones con filamento de W, polarización automática y alineamiento electrónico del cañón.
- Sistema de lentes con supresión de histéresis.
- Corriente de sonda con ajuste manual o automático, ajustable de 1 pA a 1 mA.
- Corrección de astigmatismo manual y electrónica.
- Movimientos motorizados en los ejes X e Y.
- Resolución de imagen de electrones secundarios de al menos 3 nm, en modo de alto vacío.
- Resolución de imagen de electrones retrodispersados de al menos 5 nm, en modo de presión variable. Este detector trabaja en modo composicional o topográfico.
- Rango de magnificación desde 18x hasta 300.000x, en más de 60 etapas.
- Cámara infrarroja.
- Sistema de vacío con control de evacuación, provisto de una bomba difusora y dos bombas rotatorias.

Figura 52. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N.

Además, el equipo lleva acoplado un analizador por energías dispersivas de rayos X (EDX) de Bruker AXS Microanalysis (Figura 53).

- Resolución de 128 eV en el pico $K\alpha$ del Mn a la mitad de su altura.
- Área activa de 10 mm².
- Aplicación informática Quantax 200, capaz de manejar espectros de energías dispersivas de rayos X, perfiles de distribución de elementos a lo largo de una línea y mapas de distribución de elementos en un área seleccionada.

Figura 53. Analizador por energías dispersivas de rayos X de Bruker AXS Microanalysis.

2.2.1.13. Microscopio electrónico de barrido de haz iónico focalizado (FIB-SEM)

Para analizar el recubrimiento generado sobre el magnesio, se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido de haz iónico focalizado (FIB-SEM) NVision 40 (Figura 54). Éste combina el rendimiento de análisis y la captura de imágenes en 3D del SEM con la habilidad de un FIB para el procesamiento de material y la preparación de muestras a escala nanoscópica. Características:

- SEM:
 - Columna Gemini de emisión de campo Schottky.
 - Cañón de electrones con un voltaje de 0,2 a 30 kV.
 - Resoluciones de 1,1 nm a 20 kV y par de 2,5 Nm a 1 kV.
 - Rango de magnificación de 30x a 900kx.
- FIB:
 - Columna SIINT Zeta Ga, con fuente de iones de metal líquido.
 - Entre 1 kV y 30 kV.
 - Corrientes de iones entre 0,1 pA y 45 nA.
 - Resolución del haz de iones de 4 nm en 1 pA.
 - Rango de magnificación de 475x a 500kx.
- Inyección de gas de 4 canales: C, Pt, SiO₂, H₂O.
- Detectores
 - SE+ SE In-lens.
 - EsB (BSE).
 - EDAX Pegasus.
 - EDX+EBSD.

Figura 54. Microscopio electrónico de barrido de haz iónico focalizado (FIB-SEM).

2.2.1.14. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica analítica de superficie ampliamente usada por la combinación excepcional de información composicional y química, fácil manejo, y disponibilidad de equipos comerciales. Para el análisis por XPS se ha utilizado el Sistema ESCA 5701 de Physical Electronics (PHI) (Figura 55) compuesto por:

- Analizador/Detector de Energía Hemisférico (SCA): Modelo PHI 10-360 Analizador de energías de precisión/Detector multicanal (16 Canales).
- Sistema de Ultra Alto Vacío, incluye cámara de análisis con bomba iónica de 220 l/s y sublimador de titanio; precámara de introducción de muestras con bomba rotativa Balzers DUO-2.5 y bomba turbomolecular Balzers TPU-062 de 60 l/s.
- Fuente de Rayos-X estándar con dos ánodos Mg y Al, modelo PHI 04-548.
- Cañón de iones diferencial modelo PHI 04-303A variable hasta 5 keV y de raster hasta 10 mm x 10 mm, para la realización de perfiles de profundidad. Se emplea gas Argón.
- Cañón de electrones modelo PHI 10-110 con voltaje variable 0,5 a 5 keV y diámetro del haz < 10 μm para hacer espectroscopia de Electrones Auger.
- Neutralizador de muestras modelo PHI 04-090.
- Monitor de TV con microscopio y fuente de luz para aumentar y enfocar el punto de análisis.
- Precámara para la preparación de muestras equipada con dos controladores de flujo, calentamiento de muestras y equipo de ultra alto vacío (rotativa Alcatel y turbomolecular Varian de 70 l/s) para la transferencia directa de la muestra a la cámara de análisis.

Figura 55. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (XPS). Sistema ESCA 5701.

Los resultados de XPS se han analizado utilizando el software CasaXPS y las energías se han corregido referenciándolas al pico de 285 eV para el C1s usado como estándar interno [248-250].

Por otro lado, para realizar el análisis XPS en función del ángulo de incidencia (ARXPS), se ha utilizado el espectrómetro fotoelectrónico de rayos-X con resolución angular VG Theta Probe de Thermo Fisher Scientific (Figura 56). Sus características fundamentales son:

- Técnicas opcionales: UPS, Auger.
- Tipo de analizador: Analizador hemisférico con doble foco de 180° con detector bidimensional de ARXPS.
- Monocromador de rayos X: Microfocalizador.
- Realización de perfiles de profundidad: EX05.
- Tipo de fuente de rayos X: Monocromático y microfocalizado de Al K-Alpha.
- Tamaño de la mancha de rayos X: 15-400 μm .
- Descripción del artículo: Sistema Theta Probe de espectrometría de fotoelectrones de rayos X con resolución angular (ARXPS).
- Opciones de preparación de muestras: Inclinar y girar el soporte de muestras, girar el soporte de muestras, soporte de muestras calefactado, soporte de muestras refrigerado, cámara Preploc adicional, selector de 3 gases resistente a temperaturas de desgasificación, pletina de fractura, celda de gas de alta presión.
- Área de muestreo máxima: 70x70 mm.
- Grosor máx. (métrico) de la muestra: 25 mm.
- Sistema de vacío 2 bombas turbomoleculares para las cámaras de análisis y alimentación, encendido automático, bomba de sublimación (TSP) de 3 filamentos.

Figura 56. Espectrómetro fotoelectrónico de rayos-X con resolución angular VG Theta Probe.

2.2.2. Ensayos tribológicos y electroquímicos

2.2.2.1. Cortadora de precisión

El corte de las probetas se ha llevado a cabo con una cortadora de precisión ISOMET 4000 de la casa BUEHLER (Figura 57).

Figura 57. Cortadora de precisión ISOMET 4000.

Las características más importantes son:

- Micrómetro digital motorizado con precisión de 2 μm .
- Velocidad de corte seleccionable entre 200 y 5000 rpm.
- Capacidad de corte:
 - Diámetro: 500 mm.
 - Rectangular: 150x50x13 mm.
- Discos de corte de hasta 200 mm de diámetro.
- Software SMARTCUT.
- Sistema de recirculación de refrigerante de 4 l. Flujo: 3 l/min.

2.2.2.2. Pulidora metalográfica

Para el pulido de las probetas se ha utilizado una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoenix Beta (Figura 58). Las características principales son:

- Velocidad entre 30 y 600 rpm.
- Tamaño de las muestras: 25 mm, 1", 30 mm, 1 1/4", 1 1/2", 40 mm.
- Fuerza aplicada: 0-50 N.
- Dispensador de agua.

Figura 58. Pulidora Phoenix Beta.

En función del acabado superficial que se pretenda conseguir, se llegará a mayor o menor nivel de pulido. Para ello, se utilizan discos de diferente granulometría para una operación inicial de desbaste y, posteriormente, se emplean discos de pulido con el abrasivo óptimo para cada material.

2.2.2.3. Equipo de ensayos de rayado

Para la realización de los ensayos de rayado se ha utilizado el equipo SCRATCH TESTER de la casa MicroTest, modelo MTR3/50-50/NI (Figura 59), cuyas características fundamentales son:

- Rango de fuerza normal: hasta 50 N (Resolución: 0,005 N).
- Rango de fuerza de fricción: hasta 50 N (Resolución: 0,005 N).
- Rayado máximo (eje x) y amplitud (eje y): 120 mm.
- Velocidad de los ejes x e y: 150 mm/min.
- Desplazamiento vertical máximo (eje z): 150 mm.
- Velocidad del eje z: 50 mm/min.
- Rango del sensor: 375 μm .
- Software: SCRATCH-TEST.

Figura 59. Equipo de rayado SCRATCH TESTER MTR3.

Tras la formación del recubrimiento sobre las aleaciones de magnesio, se ha estudiado su resistencia a la abrasión, comparándose con la del metal base. Esta profundidad de penetración (Figura 60) bajo abrasión se ha determinado bajo carga progresiva entre 0 y 30 N en 3 mm de longitud aplicada con un indentador de diamante (diámetro de 200 μm y ángulo de 120°), usando una sonda inductiva con un rango de medida de $\pm 250 \mu\text{m}$ y una precisión de $\pm 0,5 \mu\text{m}$.

Figura 60. Esquema del ensayo de abrasión (P_d = Profundidad de Penetración).

2.2.2.4. Tribómetros

Tribómetro punzón-sobre-disco

Los ensayos tribológicos o ensayos de fricción y desgaste se han realizado bajo la configuración punzón-sobre-disco, con un tribómetro modelo ISC-200, de Implant Sciences (Figura 61). Las medidas del coeficiente de fricción en función de la distancia se registran a tiempo real mediante el programa informático PC- Stripchart. Sus características y especificaciones son:

- Radio del punzón: 1,6-6,3 mm.
- Presión máxima: hasta 2 GPa.
- Tamaño del disco: hasta 76,2 mm de diámetro.
- Velocidad: hasta 150 rpm.
- Fuerza vertical: entre 10 y 1000 g en el centro del brazo, es decir entre 0,05 y 5 N sobre el disco.

Figura 61. Tribómetro modelo ISC-200.

Nanotribómetro:

El nanotribómetro CSM (Figura 62) utilizado para evaluar la resistencia del recubrimiento generado por vía electroquímica sobre la aleación de magnesio AZ31B presenta las siguientes características:

- Dos sensores capacitivos de alta resolución independientes para carga normal y la fuerza de fricción. F_N máxima: 100 mN y F_f máxima: 100 mN.
- Consta de dos módulos:
 - Módulo Rotativo con sensor angular: velocidad máxima: 200 rpm. Radio: 1-15 mm.
 - Módulo lineal avanzado con sensor de desplazamiento: velocidad máxima: 5 cm/s. $\frac{1}{2}$ Amplitud máxima: 2 mm.
- Movimientos motorizados en los ejes X e Y.
- Sensor de temperatura y humedad relativa.
- Medición continua de la profundidad de desgaste.

Figura 62. Nanotribómetro CSM.

2.2.2.5. Horno de vacío

Se ha utilizado el horno de vacío APT.line VD de la casa BINDER (Figura 63). Sus características principales son:

- Capacidad: 23 l.
- Rango de temperaturas: hasta 200°C. Desviación: $\pm 1,5^{\circ}\text{C}$.
- Desviación momentánea de la temperatura: $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.
- Conexión gas inerte.
- Vacío final admisible: 0,01 mbar.
- Bomba de vacío con capacidad desde 1 m³/h a 30 m³/h.

Figura 63. Horno de vacío APT line VD.

2.2.2.6. Potenciostato

Para la realización de los ensayos electroquímicos se ha utilizado el equipo, VersaSTAT MC de la casa Princeton Applied Research (Figura 64). Los datos obtenidos a partir de los experimentos son procesados por el software VersaSTUDIO. Sus características son:

- Rendimiento versátil en 1-4 canales.
- Rango de polarización $\pm 650 \text{ mA}$ / $\pm 10 \text{ V}$.
- Capacidad de medición de la impedancia estándar en todos los canales para la operación simultánea y/o independientes de 10 μHz a 1 MHz sin analizador por separado normalmente requerido.
- Opciones para cada canal entre $\pm 2 \text{ A}$, y amplificador de hasta $\pm 20 \text{ A}$.
- Alta velocidad de medición de corriente continua y secuenciación del experimento.

Para generar los recubrimientos, el magnesio (electrodo de trabajo) se somete al potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia inmerso en un electrolito (líquido iónico) en una celda electroquímica. Se utiliza un electrodo auxiliar para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo. Este electrodo auxiliar es de platino.

Figura 64. Potenciostato VersaSTAT MC.

2.2.2.7. Electrodo de referencia Ag/AgCl

El electrodo de referencia empleado en los ensayos electroquímicos es un electrodo Ag/AgCl, proporcionado por la empresa BAS Inc (Figura 65).

Figura 65. Electrodo de referencia Ag/AgCl.

2.2.2.8. Celda electrolítica

La celda electrolítica es de teflón (Figura 66). La muestra (electrodo de trabajo) se sitúa entre los dos bloques de teflón y se fija con los tornillos. La cavidad superior se llena con el electrolito, quedando éste en contacto con la muestra, y se tapa.

Figura 66. Celda electrolítica.

Para su conexión, se ha seguido el esquema mostrado en la Figura 67:

- Electrodo de trabajo: Aleación de magnesio (cable verde y blanco).
- Electrodo de referencia: Electrodo de Ag/AgCl 3.5 M (cable blanco).
- Contraelectrodo: Platino (cable rojo).

Figura 67. Conexión en la celda electrolítica.

2.3. Procedimiento experimental

2.3.1. Estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos con Cobre

2.3.1.1. Ensayos de corrosión sobre cobre OFHC

Se han llevado a cabo estudios sistemáticos de inmersión sobre cobre de alta conductividad libre de oxígeno (*Oxygen-free high conductivity* -OFHC-) con nueve líquidos iónicos (MSu, DAd, DSa, DO, LEP102, LOS102, L106, LP106, LNTF106), con el fin de estudiar las interacciones superficiales y reacciones de corrosión a las que dan lugar y determinar su posible uso como lubricantes en ese contacto.

Los ensayos de corrosión [251] se han realizado sobre chapas de cobre OFHC de dimensiones 20x20x1 mm cubiertas con 2 ml de los diferentes ILs a temperatura ambiente y en aire (30-50%HR) durante 6 días. Transcurrido ese tiempo, se recoge el líquido sobrante para su análisis FTIR y se limpian las muestras con agua desionizada tipo I y etanol.

Una vez concluidos los periodos de inmersión, se han determinado los cambios de peso y de rugosidad según la norma ISO 25178 [252] y se han estudiado las capas superficiales mediante SEM (microscopía electrónica de barrido) y EDX (espectroscopía de energías dispersivas), así como mediante XPS (espectroscopía fotoelectrónica de rayos X).

2.3.1.2. Medida del ángulo de contacto sobre cobre OFHC

Para un posterior análisis de los resultados tanto de los ensayos de corrosión como de los ensayos tribológicos realizados, se han medido los ángulos de contacto de los nueve líquidos iónicos, del lubricante comercial PAO6 y del lubricante modificado con un 1% del líquido iónico DAd sobre la chapa de cobre. La medida de los ángulos de contacto nos permite realizar una mejor caracterización de las interacciones superficiales IL-Cu.

2.3.1.3. Ensayos tribológicos sobre cobre OFHC

Una vez realizados los ensayos de corrosión, se han llevado a cabo ensayos tribológicos con algunos de los líquidos iónicos estudiados [253]. Además, se ha realizado la comparación de resultados con los obtenidos para un lubricante comercial, el PAO6, y este mismo lubricante modificado con un 1% del líquido iónico que mejor actúa como lubricante en estado puro.

Los ensayos tribológicos se han llevado a cabo bajo la configuración punzón-sobre-disco con discos de cobre OFHC de idéntico tamaño (12,5 mm de diámetro; 3,2 mm de espesor; rugosidad de la superficie $R_a < 0,08 \mu\text{m}$) y punzones de punta esférica (0,9 mm de radio) en el tribómetro ISC-200 en ambiente de laboratorio. La carga normal aplicada ha sido de 0,49 N ($P_{\text{med}} = 0,6 \text{ GPa}$, $P_{\text{max}} = 0,9 \text{ GPa}$), con un radio de giro de 9 mm, una velocidad de $0,1 \text{ ms}^{-1}$ y una distancia de 500 m. Se ha añadido 0,5 ml de lubricante antes de comenzar cada ensayo. El tribómetro va registrando el coeficiente de fricción de manera continua.

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

Todos los líquidos iónicos próticos han sido ensayados como lubricantes del contacto cobre/cobre bajo la configuración punzón-sobre-disco para poder establecer una relación entre tasa de corrosión y comportamiento tribológico.

En cuanto a los líquidos iónicos apróticos, de los cinco líquidos estudiados en los ensayos de corrosión, se han utilizado dos líquidos derivados del 1-hexil-3-metilimidazolio, el LP106 y el LNTF106, ya que son los que menor tasa de corrosión presentan.

2.3.2. Estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos en el contacto acero/zafiro

En este trabajo se han realizado ensayos con dos tipos de acero, un acero de rodamientos, el AISI 52100 y un acero inoxidable, el AISI 316L. Se han escogido ocho líquidos iónicos: cinco líquidos iónicos próticos derivados del catión amonio (MSu, DAd, DSA, DCi y MCi) y tres apróticos, uno de ellos derivado del catión imidazolio

(LNTF104) y dos derivados del catión tiazolio (EM638 y EM642). Esto nos permitirá analizar la influencia tanto del anión como del catión en los resultados obtenidos.

2.3.2.1. Medida del ángulo de contacto sobre acero

Como en el caso del cobre, para un posterior análisis de los resultados tanto de los ensayos de corrosión como de los ensayos tribológicos realizados con los dos tipos de acero, se han medido los ángulos de contacto de los ocho líquidos iónicos sobre las muestras de acero. La medida de los ángulos de contacto nos permite realizar una mejor caracterización de las interacciones superficiales IL-Acero.

2.3.2.2. Ensayos con líquidos iónicos apróticos

2.3.2.2.1. Ensayos tribológicos sobre acero con líquidos iónicos apróticos

En el presente trabajo se ha estudiado el comportamiento tribológico de nuevos líquidos iónicos que contienen el catión tiazolio, catión que contiene azufre con diferentes sustituyentes. Se ha estudiado su uso como lubricantes en contactos acero/zafiro.

Se han utilizado dos líquidos iónicos de tiazolio denominados EM638 y EM642 y los resultados han sido comparados con los valores obtenidos para un líquido iónico de imidazolio, el LNTF104, comercialmente disponible. El EM638 y el LNTF104 presentan el mismo anión, el $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. El EM642 contiene el anión dicianamida.

Los ensayos tribológicos [253] se han llevado a cabo en el tribómetro ISC-200 bajo la configuración punzón-sobre-disco con discos de acero inoxidable AISI 316L y discos de acero de rodamientos AISI 52100 (25 mm de diámetro y $R_a < 0,1 \mu\text{m}$) frente a punzones de bola de zafiro (0,75 mm de radio) en ambiente de laboratorio. La carga normal aplicada ha sido de 0,98 N ($P_{\text{med}_316\text{L}}=1,30 \text{ GPa}$, $P_{\text{max}_316\text{L}}=1,95 \text{ GPa}$; $P_{\text{med}_52100}=1,34 \text{ GPa}$, $P_{\text{max}_52100}=2,02 \text{ GPa}$), con un radio de giro de 9 mm, una velocidad de $0,1 \text{ ms}^{-1}$ y una distancia de 500 m, añadiendo 0,5 ml de lubricante antes del ensayo.

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

2.3.2.2.2. Ensayos de corrosión en acero con líquidos iónicos apróticos

Las probetas de acero AISI 52100 se han sometido a estudios de inmersión en los líquidos iónicos apróticos que mejores resultados tribológicos han dado en el contacto acero/zafiro, el EM638 y el LNTF104, con el fin de estudiar las reacciones de corrosión a las que dan lugar y comprobar si podrían ser utilizados como lubricantes en ese contacto. No se han realizado estos ensayos con el acero AISI 316L por tratarse de un acero inoxidable y tampoco se han realizado los ensayos con los líquidos iónicos próticos porque en estudios previos ya se había demostrado que no producen corrosión en el acero.

Para ello, se han cortado chapas de acero en forma de sector circular a las que se les ha añadido un peso de líquido iónico en relación 1:1 con el peso de la probeta en un vial de manera que quedasen totalmente sumergidas. Tras un mes de exposición, se han determinado los cambios de peso y de rugosidad.

2.3.2.3. Ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos

2.3.2.3.1. Ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos puros

Se han realizado ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro usando como lubricantes cinco líquidos iónicos próticos en las mismas condiciones de ensayo que los realizados con líquidos iónicos apróticos.

2.3.2.3.2. Ensayos tribológicos con disoluciones de líquidos iónicos próticos en agua

Se han preparado disoluciones acuosas de los diferentes líquidos iónicos próticos al 1% en peso con agua tipo II y se han llevado a cabo ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro durante 1500 m en las mismas condiciones de carga, velocidad y radio que en el caso anterior. En primer lugar, se ha estudiado el agua tipo II pura para comprobar cómo afecta la adición al agua de un 1% en peso de los diferentes líquidos iónicos próticos estudiados en el apartado anterior.

2.3.2.3.3. Ensayos tribológicos con capa fina de líquidos iónicos próticos

Se han generado capas finas de líquidos iónicos próticos sobre los discos de acero AISI 316L. El proceso de obtención de la capa fina (Figura 68), se ha ido optimizando. En primer lugar, se cubrió la superficie de los discos con la disolución de agua+1%IL en peso y se introdujo al horno a 60°C durante 48 h hasta la evaporación total del agua, dejándolo reposar posteriormente en un desecador durante 24 h. Las películas finas obtenidas eran homogéneas y estables, pero el tiempo de obtención era muy grande por lo que se propuso otro método. Se ha bajado la presión dentro de la estufa para alcanzar la presión de vapor del agua a 60°C, 200 mbar, de manera que se reduce el tiempo de preparación: 3 horas en la estufa (a 60°C y 200 mbar) + 1 día en el desecador.

Tras la preparación de las capas, se han realizado ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro en las mismas condiciones de ensayo que los realizados con líquidos iónicos próticos puros sin generación de capa.

Figura 68. (a) Proceso de generación de la capa fina; (b) Superficie del disco de AISI 316L antes y (c) Después de la generación de la capa fina de líquido iónico prótico.

2.3.3. Recubrimientos sobre aleaciones de magnesio a partir de líquidos iónicos con aniones fosfonato

En los ensayos con magnesio, se han empleado tres líquidos iónicos derivados del fosfonato (LMP101, LMP102 y LEP102).

2.3.3.1. Medida del ángulo de contacto sobre magnesio

Se han estudiado los ángulos de contacto de los tres líquidos con dos aleaciones de magnesio, la aleación AZ31B y la EZ33A.

2.3.3.2. Formación de recubrimientos sobre magnesio

Las probetas ensayadas son discos de 25,5 mm de diámetro y 2 mm de espesor de la aleación de magnesio AZ31B y probetas rectangulares de 26x13 mm y 2 mm de espesor de la aleación de magnesio EZ33A. Estas probetas han sido pulidas para que la rugosidad superficial (R_a) esté entre 0,08 y 0,09 μm .

Se han realizado tres tipos de ensayos. En los ensayos a temperatura ambiente la superficie de las probetas ha sido completamente cubierta con aproximadamente 1,5 ml de cada uno de los tres líquidos iónicos y mantenida durante 14 días en las condiciones de laboratorio ($23\pm 1^\circ\text{C}$ y HR de $35\pm 5\%$). También se ha intentado reducir el tiempo de obtención de la misma, elevando la temperatura a 50°C y manteniéndolo solo en inmersión durante 48 h. Por último, se ha procedido a la obtención de la capa por métodos electroquímicos.

Los recubrimientos obtenidos se han analizado con perfilometría óptica, SEM, FIB-SEM, EDX, XPS y ARXPS.

2.3.3.3. Ensayos de resistencia a la abrasión por rayado en aleaciones de magnesio

Tras la formación de la capa, se ha estudiado la resistencia a la abrasión de los nuevos recubrimientos, comparándose con la del metal base. La profundidad de penetración bajo abrasión se ha determinado con el equipo de rayado de Microtest, bajo carga progresiva entre 0 y 30 N en 3 mm de longitud aplicada con un indentador de diamante (diámetro de 200 μm y ángulo de 120°) [38].

En el caso del recubrimiento obtenido por vía electroquímica, se han realizado ensayos tribológicos con un nanotribómetro CSM operando en modo recíproco lineal según la norma ASTM G133-06, con carga 20, 40 y 60 mN en 3 mm de longitud a 5 mm/s y una distancia de ensayo de 3,6 m frente a bolas de acero AISI 52100 (2 mm de diámetro).

Finalmente, se han comparado los resultados obtenidos a temperatura ambiente, a 50°C y bajo aplicación de un potencial electroquímico previamente descritos.

3. Discusión de resultados

3. Discusión de resultados

En esta sección de Discusión de resultados, se presentarán los resultados obtenidos en el uso de lubricantes basados en líquidos iónicos próticos y apróticos, tanto en estado puro como en forma de aditivos de aceites sintéticos o de agua.

En primer lugar, se describen los resultados obtenidos para el contacto cobre/cobre. A continuación, se estudian contactos acero/zafiro. Se describe el comportamiento lubricante de capas límite generadas tanto en condiciones de deslizamiento como en condiciones estáticas.

Finalmente, se aborda el problema de las aleaciones de magnesio, para las que no existen lubricantes capaces de protegerlas del desgaste y de la corrosión. En este caso, los líquidos iónicos se utilizan como precursores de recubrimientos protectores, cuya formación, caracterización y comportamiento tribológico se estudian en diversas condiciones experimentales.

3.1. Estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos con cobre OFHC [216, 217]

3.1.1. Introducción

En el presente trabajo se determinan las interacciones superficiales y los procesos de corrosión sobre cobre OFHC con diferentes líquidos iónicos para desarrollar nuevos lubricantes y aditivos lubricantes en aceites sintéticos y prevenir la corrosión. Se ha estudiado el contacto cobre/cobre por su gran interés en aplicaciones eléctricas y de transporte [221].

Se ha evaluado el comportamiento tribológico de nuevos líquidos iónicos próticos derivados del catión amonio y de líquidos iónicos apróticos derivados del catión imidazolio como lubricantes y como aditivos del lubricante comercial polialfaolefina 6 en el contacto cobre/cobre y se han comparado los resultados con los obtenidos para el lubricante comercial puro.

Los líquidos iónicos próticos utilizados en el presente trabajo han sido sintetizados por Iglesias et al. [183,184] mediante la reacción de ácidos y bases Brønsted, en concreto, mediante la combinación de cationes amonio primarios o secundarios y aniones dicarboxilato.

Los escasos líquidos iónicos próticos previamente utilizados como lubricantes [194,226-228] contienen grupos potencialmente corrosivos, con flúor o azufre en su composición. Sin embargo, los cuatro líquidos iónicos próticos utilizados sólo contienen C, O, N y H, por lo que evitan la formación de productos de descomposición tóxicos y además pueden comportarse como inhibidores de la corrosión.

Los resultados se comparan con cinco líquidos iónicos apróticos derivados del catión imidazolio con distintas cadenas laterales y aniones reactivos como el octilsulfato, el etilfosfonato, el tetrafluoroborato, el hexafluorofosfato y el bis(trifluorometilsulfonil)imida [254].

Los aniones tetrafluoroborato y hexafluorofosfato ya han sido estudiados como lubricantes [44,48-52,255,256]. Los derivados del fosfonato están siendo estudiados como precursores de recubrimientos contra la abrasión [210,221-223]. Los líquidos derivados del anión octilsulfato se consideran más respetuosos con el medio ambiente que los que contienen flúor [84]. Por último, recientemente se han realizado varios estudios con líquidos iónicos que contienen el anión bis(trifluorometilsulfonyl)imida obteniendo muy buenos resultados tribológicos para contactos acero/acero [85,233,234].

En la Tabla 15 se muestran las estructuras químicas, la nomenclatura y las abreviaturas de los ILs utilizados en este trabajo con cobre OFHC. De los ILs apróticos, dos de ellos contienen el catión 1-etil-3-metilimidazolio y los otros tres el catión 1-hexil-3-metilimidazolio, con diferentes aniones. Esto nos permitirá analizar la influencia tanto del anión como del catión en los resultados obtenidos.

Tabla 15. Líquidos iónicos utilizados en ensayos sobre cobre OFHC.

Nomenclatura y abreviatura	Catión	Anión
Succinato de Di-(2-hidroxietilamonio) (MSu)		
Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DAd)		
Salicilato de Bis(2-hidroxietil)amonio (DSa)		
Oleato de Bis(2-hidroxietil)amonio (DO)		
Etilfosfonato de 1-etil-3-metilimidazolio (LEP102)		
Octilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio (LOS102)		
Tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio (L106)		BF_4^-
Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106)		PF_6^-
Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio (LNTF106)		

El objeto principal de este trabajo es estudiar las interacciones superficiales y los procesos de corrosión para poder establecer los mejores candidatos para ser utilizados como lubricantes de altas prestaciones.

Para analizar los resultados obtenidos con estos líquidos iónicos, se han realizado ensayos con un lubricante comercial, una polialfaolefina (PAO6), con el fin de comparar sus prestaciones.

La Figura 69 muestra una micrografía SEM obtenida de la superficie del cobre y el espectro de difracción de rayos-X de la chapa de cobre antes de realizar los ensayos.

Figura 69. a) Micrografía SEM de la superficie del cobre OFHC antes de los ensayos; b) Espectro de difracción de rayos-X de la chapa de cobre antes de los ensayos.

Los picos de difracción se corresponden con los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura cúbica centrada en las caras característica del cobre metálico.

En cuanto al análisis por XPS de la chapa, la Figura 70 muestra las energías de ligadura de XPS (B.E.) para la chapa de cobre antes de los ensayos de corrosión. La Figura 70a muestra que, como se esperaba, la superficie del cobre está cubierta de una capa de óxidos. El pico de mayor energía (934,96 eV) se puede asignar al Cu(II) del CuO, mientras que el pico a 932,98 eV podría asignarse al Cu(I) del Cu₂O [257]. Sólo

se observa un pico para el O1s a 532,03 eV. El pico de cobre metálico solo aparece en el Cu2p a 933,38 eV tras limpiar la superficie con la técnica de sputtering (Figura 70b).

Figura 70. Análisis XPS de: (a) Superficie de la chapa de cobre antes de los ensayos y (b) Superficie de la chapa de cobre tras eliminar la capa de óxido mediante sputtering durante 30 segundos.

3.1.2. Medida del ángulo de contacto

Para un posterior análisis de los resultados tanto de los ensayos de corrosión como de los ensayos tribológicos realizados, se han medido los ángulos de contacto de los nueve líquidos iónicos, del lubricante comercial PAO6 y del lubricante modificado con un 1% del líquido iónico DAd sobre la chapa de cobre. La medida de los ángulos de contacto nos permite realizar una mejor caracterización de las interacciones superficiales IL-Cu.

Para la obtención del ángulo de contacto se ha medido el ángulo izquierdo, el derecho y el medio justo al inicio y durante 5 intervalos de 60 segundos cada uno. Se ha tomado como valor del ángulo el valor medio del obtenido a 1 y 5 minutos.

La Tabla 16 muestra los resultados para cada lubricante sobre la chapa de Cu y las fotografías de la evolución de la gota sobre la superficie.

Tabla 16. Ángulos de contacto de los distintos lubricantes sobre Cu OFHC y fotografías inicial y final de la gota.

Líquido	Ángulo medio (Desviación estándar)	Inicial	Final
MSu	Inicial: 37,5° (0,7) Final: 31,8° (1,2)
DAd	Inicial: 65,5° (3,2) Final: 60,7° (2,2)
DSa	Inicial: 53,6° (0,3) Final: 48,6° (2,8)
DO	Inicial: 56,1° (1,0) Final: 54,2° (2,8)
LEP102	Inicial: 35,2° (1,0) Final: 33,4° (1,2)
LOS102	Inicial: 7,8° (0,8) Final: 4,6° (0,4)
L106	Inicial: 22,5° (1,9) Final: 20,2° (0,7)
LP106	Inicial: 20,2° (2,7) Final: 17,7° (1,3)
LNTF106	Inicial: 43,5° (0,2) Final: 43,2° (0,6)
PAO6	Inicial: 18,3° (1,1) Final: 20,2° (2,8)
PAO6+ 1%DAd	Inicial: 18,3° (2,2) Final: 20,9° (2,8)

A partir de los resultados obtenidos, se concluye que:

- Como $\theta < 90^\circ$, todos los líquidos estudiados mojan el sólido.
- El ángulo de contacto del líquido iónico LOS102 sobre cobre es el que más se aproxima a 0, por lo que se trata del líquido iónico que mejor se expande sobre la superficie.

3.1.3. Ensayos de corrosión sobre cobre OFHC

Se han llevado a cabo estudios sistemáticos de inmersión sobre cobre OFHC con los nueve líquidos iónicos de la Tabla 15, con el fin de estudiar las interacciones superficiales y reacciones de corrosión a las que dan lugar y determinar su posible uso como lubricantes en ese contacto.

Los ensayos de corrosión [251] se llevaron a cabo sobre chapas de cobre OFHC de dimensiones 20x20x1 mm cubiertas con 2 ml de los diferentes ILs a temperatura ambiente y en aire (30-50%HR) durante 6 días. Transcurrido ese tiempo, se recoge el líquido sobrante para su análisis FTIR y se limpian las muestras con agua desionizada tipo I y etanol para analizarlas con XPS [248].

Los picos de difracción de la chapa de cobre antes de los ensayos, como se vio anteriormente, se corresponden con los planos cristalográficos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura cúbica centrada en las caras característica del cobre metálico (Figura 69). Tras los ensayos de corrosión, se observa el mismo espectro de difracción para todos los ILs, lo que indica que no se forman fases cristalinas en suficiente proporción.

La Tabla 17 muestra las fotografías de las chapas de Cu OFHC al inicio del ensayo de corrosión, tras 6 días de ensayo y una vez limpias y secas, así como la variación de masa y rugosidad [252].

De los líquidos iónicos próticos estudiados, la variación de masa más significativa la presenta el líquido MSu y la menor el DAd.

La mayor variación de masa en el caso de los líquidos iónicos apróticos sometidos a ensayos de corrosión la presenta el LEP102 y la menor el LNTF106.

En el siguiente apartado se va a analizar cada caso en profundidad.

Tabla 17. Evolución de las chapas de Cu OFHC durante los ensayos de corrosión.

IL	Inicial	6 días	Seco final	$\Delta m(\%)$	$\Delta Ra(\%)$
MSu				-1,40	79,3
DAd				-0,04	6,5
DSa				-0,05	22,3
DO				-0,08	45,6
LEP102				-2,07	201,1
LOS102				-0,44	1803,1
L106				-0,25	5047,1
LP106				0,12	-7,1
LNTF106				0,03	38,6

3.1.3.1. Líquidos iónicos apróticos de imidazolio

3.1.3.1.1. Derivados del 1-etil-3-metilimidazolio

Los líquidos iónicos que contienen el catión 1-etil-3-metilimidazolio, LEP102 y LOS102, provocan corrosión severa, pero los productos de reacción dependen de la naturaleza del anión.

Por un lado, el LOS102 (con el anión octilsulfato) reacciona completamente con el cobre, ya que no se puede recuperar ningún líquido después del ensayo y la superficie del cobre resulta totalmente cubierta por los productos de reacción, en particular, por un precipitado sólido azul (Tabla 17).

En contraste con la superficie del cobre original (Figura 69), la micrografía SEM tras el ensayo de corrosión con el LOS102 (Figura 71a) muestra la presencia de productos de reacción de corrosión formando una capa no uniforme que cubre la superficie del cobre. Como ya se ha comentado, el ángulo de contacto de este líquido con el Cu OFHC era el más bajo (Tabla 16), lo que permite que el líquido moje toda la superficie.

El espectro EDX (Figura 71b) confirma la presencia de oxígeno y azufre del anión octilsulfato.

El análisis XPS (Figura 72) realizado a la superficie de cobre tras el ensayo muestra una energía de ligadura del $\text{Cu}2p_{3/2}$ a 935,5 eV que se corresponde con el sulfato de cobre y está en concordancia con el pico de $\text{S}2p_{3/2}$ a 169,3 eV y con el pico de $\text{O}1s$ a 532 eV del anión sulfato presente en el líquido iónico.

Por otro lado, el LEP102, que contiene el anión etilfosfonato, presenta un ángulo de contacto inicialmente grande (Tabla 16) pero, al final del ensayo, también cubre por completo la superficie de la chapa de Cu, volviéndose azul oscuro y dejando la superficie del cobre ligeramente empañada tras su limpieza (Tabla 17).

Figura 72. Energías de ligadura de XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LOS102.

Como se puede observar en la micrografía SEM correspondiente a la chapa tras el ensayo (Figura 73), el líquido iónico LEP102 produce un ataque corrosivo severo, eliminando las capas superficiales y dejando una superficie porosa con numerosas picaduras.

El espectro EDX (Figura 73b) muestra picos que se corresponden únicamente con cobre, pero el mapa elemental de fósforo (Figura 73c) muestra que la superficie del cobre está completamente cubierta por fósforo procedente del anión fosfonato del líquido iónico.

Figura 73. (a) Micrografía SEM; (b) Espectro EDX y (c) Ampliación y mapa elemental de fósforo en la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LEP102.

En los espectros XPS obtenidos (Figura 74), se observa que la curva del cobre se obtiene por la convolución de dos picos a 935,2 eV y 933,2 eV que se pueden asociar al Cu(II) y al Cu(I) respectivamente [257,258].

El líquido iónico sobre la superficie del cobre muestra picos para el C1s a 285,0 eV (carbono alifático), a 286,2 eV y 287,9 eV (que podrían atribuirse a los enlaces N-C-N y C-C-N del anillo del imidazolio, respectivamente) y a 289,5 eV (carbonos enlazados al grupo fosfonato en el anión). El pico en el N1s a 399,8 eV coincide con el correspondiente al nitrógeno del catión imidazolio [259].

Los picos de P2p_{3/2} y P2p_{1/2} a 133,4 y 134,8 eV se pueden asignar al anión fosfonato. El pico principal en el O1s se puede dividir en dos picos a 531,6 y 532,7 eV, en una proporción 2:1, correspondiéndose con los átomos de oxígeno del anión fosfonato.

Figura 74. Energías de ligadura de XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LEP102.

El espectro infrarrojo de la fase líquida recogida de la superficie del cobre después del ensayo (Figura 75) muestra claros cambios con respecto al espectro realizado del líquido LEP102 puro. Se observan bandas anchas debido a la absorción de agua durante el ensayo. La banda a 1571 cm^{-1} se asigna a la vibración $\nu(\text{C-N})$ del anillo de imidazolio [260] y permanece inalterada. La banda que para el líquido iónico puro aparece a $929,6 \text{ cm}^{-1}$ cambia a una frecuencia mayor, a $940,3 \text{ cm}^{-1}$, y se puede asignar al P-OCu . La absorción a $1226,6 \text{ cm}^{-1}$ es característica de la vibración del enlace P=O . Esta banda cambia a una frecuencia menor y aparece a $1200,6 \text{ cm}^{-1}$, indicando un cambio en el grupo fosfonato debido a la interacción con el cobre.

Figura 75. Espectro FTIR del LEP102 antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión sobre cobre.

3.1.3.1.2. Derivados del 1-hexil-3-metilimidazolio

De los cinco líquidos iónicos de imidazolio estudiados, el LP106, con el anión hexafluorofosfato (PF_6^-), y el LNTF106, con el anión Bis(trifluorometilsulfonyl)imida ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$), son los que presentan una tasa de corrosión menor. Como se observa en la Tabla 17, los cambios de masa y rugosidad son despreciables y tampoco hay cambio en el color del líquido durante el ensayo ni en el aspecto de la superficie al finalizar éste.

Como se puede observar en la Figura 76, el LP106 genera una capa continua superficial sobre el área de la chapa de cobre cubierta con el IL. El espectro EDX de esta región presenta picos en el C, F y P (Figura 76b) y los mapas elementales (Figura 76c) muestran la interfase entre la superficie original del cobre sin recubrir y la nueva capa superficial generada mediante la interacción con el líquido iónico. Además, el aumento de masa tras el ensayo de corrosión (Tabla 17) podría explicarse por la aparición de esta capa.

El análisis XPS (Figura 77) demuestra la presencia del imidazolio y del anión hexafluorofosfato sobre la superficie del cobre. El pico en el $\text{Cu}2p_{3/2}$ a 935,3 eV se podría asignar al fosfato de cobre, mientras que el pico a 934,2 eV se asignaría al CuO . Se puede realizar la deconvolución del espectro de $\text{P}2p$ en dos picos a 136,4 y 137,5 eV que podrían atribuirse al fosfato de cobre y al anión hexafluorofosfato respectivamente.

Figura 76. (a) Micrografía SEM; (b) Espectro EDX y (c) Mapas elementales de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LP106.

Figura 77. Energías de ligadura XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LP106.

El espectro FTIR de la fase líquida recogida tras el ensayo coincide con el espectro del líquido iónico puro (Figura 78). Los picos a 1574 cm^{-1} y 1168 cm^{-1} se deben al $\nu(\text{C-N})$ y $\nu(\text{C-H})$ del anillo de imidazolio [260]. Los grandes picos obtenidos a 816 cm^{-1} y 554 cm^{-1} se pueden asignar a la vibración del enlace P-F.

Figura 78. Espectro FTIR de LP106 antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión realizado sobre cobre.

En los ensayos realizados con L106, que contiene el anión tetrafluoroborato (BF_4^-), el líquido iónico ya no se mantiene inalterado (Tabla 17). En este caso el líquido iónico se pone azul oscuro tras el ensayo y hay un cambio de rugosidad en la superficie de la chapa de cobre considerable, el mayor de todos.

El L106 ha sido previamente descrito como lubricante del contacto acero/cobre, con un coeficiente de fricción muy bajo (0,025) [44]. El buen comportamiento tribológico se atribuía a la formación de capas protectoras que contenían boro y flúor en las condiciones de deslizamiento de los ensayos tribológicos.

En este caso, la micrografía SEM de la Figura 79a muestra la superficie del cobre cubierta con un precipitado sólido discontinuo que, según el espectro EDX (Figura 79b) está compuesto de óxido de cobre. No se ha detectado flúor.

Figura 79. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con L106.

El análisis XPS (Figura 80) refleja la existencia del catión imidazolio y del óxido de cobre [261], sin embargo, en este caso, no se detectan energías de ligadura para el boro ni el flúor, elementos presentes en el anión.

Figura 80. Energías de ligadura de XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con L106.

Aunque, como ya se ha comentado, se detecta un cambio de color en el líquido tras el ensayo, los espectros de FTIR de la fase líquida realizados antes y después del ensayo (Figura 81), son idénticos, con bandas para el catión imidazolio y a 1047 cm^{-1} para el anión tetrafluoroborato BF_4^- .

Figura 81. Espectro FTIR para el líquido L106 antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.

Estos resultados se pueden explicar mediante la descomposición del anión BF_4^- en presencia de humedad, ya que los ensayos de corrosión se han llevado a cabo en aire.

Por último, el tercer líquido que contiene el catión 1-hexil-3-metilimidazolio es el LNTF106, con el anión Bis(trifluorometilsulfonil)imida $((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$. Este líquido no produce cambios en la superficie del cobre tras el ensayo, y tampoco sufre variación alguna de color (Tabla 17).

Como se puede observar en la Figura 82a, dado que la superficie del cobre permanece igual que al inicio del ensayo y que el espectro EDX (Figura 82b) sólo contiene los picos del Cu, en este caso no se ha realizado análisis XPS de la superficie de la chapa tras el ensayo.

Figura 82. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con LNTF106.

En cuanto a los espectros FTIR realizados al líquido antes y después del ensayo de corrosión, tampoco se observan diferencias (Figura 83).

Figura 83. Espectro FTIR del LNTF106 antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.

3.1.3.2. Líquidos iónicos próticos de amonio

3.1.3.2.1. Líquidos iónicos próticos con dos cationes

El líquido iónico diprótico Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DAd) (Tabla 15) muestra una tasa de corrosión muy baja (Tabla 17), con cambios despreciables de peso y rugosidad. El DAd, además, es el que presenta el mayor ángulo de contacto (Tabla 16) de todos los líquidos estudiados.

El líquido permanece inalterado durante los ensayos de corrosión, sin cambios en el color (Tabla 17), y no se forman precipitados sobre la superficie del cobre. Esta superficie solamente sufre un pequeño cambio de color tras el ensayo.

Como se observa en la Figura 84a, la micrografía SEM de la superficie del cobre muestra un ligero inicio de grietas en la interfase entre la región cubierta por el líquido iónico y la descubierta. Sin embargo, el análisis EDX (Figura 84b) muestra sólo presencia de cobre.

Figura 84. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con DAd.

Los espectros XPS de la superficie del cobre tras el ensayo con DAd se muestran en la Figura 85. La curva del Cu2p presenta un pico principal y su satélite. Este pico principal de Cu2p_{3/2} se puede descomponer en dos picos a 934,7 eV y 933,6 eV, con sus correspondientes satélites en el Cu2p_{1/2}. La contribución a mayor energía de ligadura (934,7 eV) se puede asignar al Cu(II) mientras que la de energía 933,6 eV se puede asignar al Cu(I) [257,258].

En cuanto al C1s, los tres picos procedentes de la deconvolución de la curva quedan asignados de la siguiente manera: el de 285,0 eV al carbono alifático o contaminación, el de 286,3 eV al carbono alifático o enlace -C-O y el de 288,4 eV al enlace -C=O y -COO⁻.

Sólo se observa un pico en el O1s a 531,8 eV que se podría asignar al -C-O o al -COO⁻, pero también a los grupos hidroxilo del catión. El pico en el N1s del catión amonio aparece a 399,8 eV.

Figura 85. Energías de ligadura XPS para la superficie de cobre tras el ensayo de corrosión realizado con DAd.

Estos resultados corroboran la formación de una capa superficial de moléculas de DAd adsorbidas sobre la superficie del cobre. Este tipo de interacción, junto con la baja tasa de corrosión, será favorable para el uso de este líquido iónico como lubricante.

Por último, la Figura 86 muestra la superposición de los espectros FTIR del líquido antes y después del ensayo de corrosión. No se observan cambios significativos por lo que se concluye que no hay formación de una nueva fase soluble por la reacción entre el cobre y el DAd.

Figura 86. Espectro FTIR del DAd antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.

Los resultados obtenidos con el DAd contrastan con los que se obtienen para el Succinato de Di-(2-hidroxietilamonio) (MSu) (Tabla 15). Este líquido iónico prótico forma un producto de corrosión azul oscuro que cubre por completo la superficie de la chapa de cobre al final del ensayo (Tabla 17).

En este caso, el análisis SEM/EDX (Figura 87) de la superficie seca después del ensayo de corrosión muestra una alta rugosidad, tal y como se muestra en la Tabla 17. En el espectro EDX (Figura 87b) se observan picos de oxígeno y carbono junto con los picos de cobre.

Figura 87. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con MSu.

El análisis XPS (Figura 88) presenta picos a 933,8 eV, asignable al Cu(I), y a 935,2 eV, asignable a Cu(II).

La deconvolución del pico del C1s muestra energías de ligadura similares a las descritas para el DAd, con un nuevo pico a mayor energía que podría asignarse al $-\text{COOCu}$.

Además, en este caso, el pico O1s puede ser descompuesto en dos picos a 531,5 eV y 533,1 eV. El pico de menor energía se puede asignar al óxido de cobre [177] y el de mayor energía a las interacciones $-\text{COOCu}$.

Como en el caso del DAd, solo hay un pico de N1s, a 399,8 eV del catión amonio.

Figura 88. Energías de ligadura XPS para la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con MSu.

Los productos de reacción han sido separados del líquido tras el ensayo, obteniéndose unos cristales azules violáceos (Figura 89) designados como MSu+Cu. El espectro FTIR de (MSu+Cu) se puede observar en la Figura 90b. Los dos picos intensos a 3235 y 3150 cm^{-1} se pueden asignar a la vibración del enlace $\nu(\text{OH})$, mientras que las bandas a 2954 , 2938 y 2864 cm^{-1} se asignan a $\nu(\text{NH})$ y $\nu(\text{CH})$. Los picos a 1561 y 1419 cm^{-1} se corresponden con $\nu(\text{OCO})$ asimétrico y simétrico, respectivamente, mientras que las energías de ligadura de $\delta(\text{OCO})$ se observan a 738 y 750 cm^{-1} . Por tanto, la precipitación de los cristales se asigna a la formación de un complejo de cobre con succinato de hidroxietilamonio.

Figura 89. Cristales obtenidos tras el ensayo de MSu sobre cobre.

Al extraerse del líquido sobrante los productos de reacción tras el ensayo de corrosión, el espectro FTIR (Figura 90a) del MSu antes y después del ensayo de corrosión es idéntico.

Figura 90. Espectro FTIR de: (a) MSu antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión y (b) Cristales azules de MSu+Cu.

Se ha llevado a cabo un análisis térmico gravimétrico (TGA) del líquido iónico MSu puro y de los cristales obtenidos de los productos de corrosión (Figura 91). La pérdida de masa progresiva es similar en ambos casos pero se produce a mayor temperatura para el MSu+Cu.

El líquido iónico MSu sufre tres etapas de pérdida de masa con temperaturas de inicio a 120°C (-12,8% pérdida de peso), a 182°C (-38,2%) y 239°C (-47,9%).

El producto de corrosión MSu+Cu muestra también tres etapas, con temperaturas de inicio a 144°C (-4,4%), 171°C (-18,4%) y 215°C (-49,7%).

Figura 91. Análisis térmico gravimétrico comparativo (TGA en N_2) para el MSu puro y los cristales MSu+Cu.

La diferencia principal encontrada en el análisis térmico gravimétrico es el porcentaje final de residuos, un 0,98% para el líquido puro y un 24,5% para el MSu+Cu. Si se considera una proporción 1:1 de MSu/CuO, este valor calculado de 24,88% estaría de acuerdo con que el CuO fuese el residuo final, tras la desintegración de la molécula por descomposición térmica del compuesto cristalino azul MSu+Cu.

3.1.3.2.2. Líquidos iónicos próticos con un catión

Se han ensayado también dos líquidos iónicos próticos que poseen un solo catión, el Salicilato de Bis(2-hidroxietil)amonio (DSa) y el Oleato de Bis(2-hidroxietil)amonio (DO).

En primer lugar, el DSa (Tabla 15) muestra una tasa de corrosión muy baja (Tabla 17), con cambios despreciables de peso y rugosidad. El líquido permanece inalterado durante los ensayos de corrosión, sin cambios en el color (Tabla 17), y no se forman precipitados sobre la superficie del cobre.

La superficie del cobre permanece prácticamente igual que al inicio del ensayo (Figura 92a) y el espectro EDX (Figura 92b) sólo contiene los picos del Cu. En este caso tampoco se ha realizado análisis XPS de la superficie de la chapa de cobre.

Figura 92. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con DSa.

En cuanto a los espectros FTIR del líquido antes y después del ensayo de corrosión, no se observan diferencias (Figura 93), por lo que se puede concluir que no se produce corrosión y que se puede usar como lubricante de este contacto.

Figura 93. Espectro FTIR del DSA antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.

Sin embargo, el DO produce un mayor cambio de rugosidad que el DSA y el DAd, tal y como se aprecia en la micrografía SEM (Figura 94a). En el análisis EDX sólo se observan picos de cobre (Figura 94b) por lo que el cambio es a nivel topográfico, no químico. Los valores de cambio de peso y rugosidad indican que la tasa de corrosión es muy baja, de manera que apenas habrá cambios significativos en la superficie.

Figura 94. (a) Micrografía SEM y (b) Espectro EDX de la superficie del cobre tras el ensayo de corrosión realizado con DO.

Además, el DO sufre un cambio de color a azul (Tabla 17) durante el ensayo de corrosión pero el espectro FTIR del líquido antes y después del ensayo de corrosión (Figura 95) no muestra diferencias, por lo que no hay productos de corrosión en el mismo.

Figura 95. Espectro FTIR del DO antes (rojo) y después (azul) del ensayo de corrosión.

3.1.4. Ensayos tribológicos sobre cobre OFHC

Una vez realizados los ensayos de corrosión, se han llevado a cabo ensayos tribológicos [253] con algunos de los líquidos iónicos estudiados. Además, se ha realizado la comparación de resultados con los obtenidos para un lubricante comercial, el PAO6, y este mismo lubricante modificado con un 1% del líquido iónico que mejor actúa como lubricante en estado puro.

Todos los líquidos iónicos próticos han sido ensayados como lubricantes del contacto cobre/cobre en configuración punzón-sobre-disco para poder establecer una relación entre tasa de corrosión y comportamiento tribológico.

En cuanto a los líquidos iónicos apróticos, de los cinco líquidos estudiados en los ensayos de corrosión, se han utilizado dos líquidos derivados del 1-hexil-3-metilimidazolio, el LP106 y el LNTF106, ya que son los que menor tasa de corrosión presentan.

3.1.4.1. Ensayos tribológicos en el contacto Cu/Cu lubricado con líquidos iónicos próticos [262]

3.1.4.1.1. Lubricación con DAd

En apartados previos se ha comprobado que el líquido iónico diprótico Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DAd) muestra una tasa de corrosión muy baja.

En cuanto al comportamiento tribológico, en la Tabla 18 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto cobre/cobre lubricado con DAd.

Tabla 18. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con DAd.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,077 (0,008)	0,010 (0,002)

La Figura 96 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos con DAd. Se observa que, tras un periodo de alta fricción inicial, el valor de coeficiente de fricción se estabiliza en un valor muy bajo, menor de 0,01.

Figura 96. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto cobre/cobre lubricado con DAd.

Como se observa en la Figura 97, no hay apenas huella de desgaste sobre la superficie de cobre tras el ensayo. Solo se aprecia un ligero efecto de pulido por la zona por la que ha pasado el punzón, con una reducción de la rugosidad tras el ensayo ($R_a=0,063 \mu\text{m}$) con respecto al inicio del mismo ($R_a=0,071 \mu\text{m}$).

Figura 97. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con DAd.

Además, como se puede comprobar en las micrografías del punzón que se muestran en la Figura 98, la huella de desgaste en el punzón es muy pequeña, por lo que se considera una tasa de desgaste despreciable.

Figura 98. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con DAd.

Los resultados obtenidos con el DAd pueden atribuirse a que posee dos cationes, a su gran polaridad y a la presencia de dos grupos carboxilato, lo que favorece la interacción superficial IL-Cu, ya que aporta un gran número de partes activas, y permite formar películas adsorbidas más estables gracias a la presencia de grupos hidroxilo que se pueden unir a la superficie por puentes de hidrógeno [76,190].

3.1.4.1.2. Lubricación con MSu

Con el otro líquido iónico prótico con dos cationes, el Succinato de Di-(2-hidroxietilamonio) (MSu), no se obtienen resultados tan buenos como con el DAd. En este caso, como se ha visto, la tasa de corrosión es elevada (Tabla 17). En la Tabla 19 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto cobre/cobre lubricado con MSu.

Tabla 19. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con MSu.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,059 (0,005)	0,026 (0,006)

La Figura 99 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos con MSu. En este caso, en las mismas condiciones de deslizamiento, se obtiene una curva para el coeficiente de fricción frente a distancia de ensayo muy irregular y el coeficiente de fricción no llega a estabilizarse. El valor medio de fricción es de 0,026 aunque presenta picos máximos de 0,050.

Figura 99. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con MSu.

En estos ensayos realizados con MSu se produce un desgaste abrasivo como se muestra en la Figura 100. En las micrografías que se muestran se pueden observar las marcas paralelas de abrasión dentro de la huella.

Figura 100. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con MSu.

Por otro lado, la huella producida en el punzón tras el ensayo es mucho mayor que en el caso anterior, como muestra la Figura 101.

Figura 101. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con MSu.

El valor de desgaste medio para los ensayos realizados viene recogido en la Tabla 20.

Tabla 20. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con MSu.

Volumen de desgaste (mm^3) (desviación)	Factor de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) (desviación)	Factor de desgaste (mm^3/m) (desviación)	Área de desgaste en el punzón (mm^2) (desviación)
$1,03 \times 10^{-4}$ ($2,97 \times 10^{-5}$)	$4,19 \times 10^{-7}$ ($1,21 \times 10^{-7}$)	$2,06 \times 10^{-7}$ ($5,93 \times 10^{-8}$)	0,077 (0,006)

El aumento en la fricción y el desgaste cuando se usa como lubricante el MSu con respecto al DAd se atribuye a la reactividad entre el MSu y el cobre, lo que impide la formación de una capa superficial lubricante adsorbida.

3.1.4.1.3. Lubricación con DSa

En cuanto al líquido iónico prótico Salicilato de Bis(2-hidroxietil)amonio (DSa), al igual que el DAd, presenta una baja tasa de corrosión (Tabla 17).

En lo referente al comportamiento tribológico, en la Tabla 21 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto cobre/cobre lubricado con DSa.

Tabla 21. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con DSa

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,066 (0,004)	0,032 (0,007)

La Figura 102 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos con DSa. Se observa que tras un periodo de alta fricción inicial, el valor del coeficiente de fricción se va reduciendo hasta que se estabiliza en torno a un valor de 0,03.

Figura 102. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con DSa.

Con el DSa se obtiene un gráfico de fricción mucho más estable que en el caso del MSu aunque el valor de fricción medio sea similar.

Como se observa en la Figura 103, no hay apenas huella de desgaste sobre el disco de cobre tras el ensayo. Además la huella en el punzón es muy pequeña (Figura 104).

Figura 103. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con DSa.

Figura 104. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con DSa.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados vienen recogidos en la Tabla 22.

Tabla 22. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con DSa.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)	Área de desgaste en el punzón (mm ²) (desviación)
1,28x10 ⁻⁴ (3,22x10 ⁻⁵)	5,22x10 ⁻⁷ (1,31x10 ⁻⁷)	2,56x10 ⁻⁷ (6,44x10 ⁻⁸)	0,018 (0,006)

Como se puede comprobar en la Figura 103 y la Tabla 22, el DSa tiene un muy buen comportamiento frente a desgaste. La anchura de la huella de desgaste es muy baja, la huella en el punzón es pequeña también (Figura 104 y Tabla 22) y no se generan partículas de desgaste. Sin embargo, los resultados son ligeramente peores que los del DAd debido a que el anillo aromático es más rígido y tiene un comportamiento tribológico peor.

3.1.4.1.4. Lubricación con DO

Con el otro líquido iónico prótico monoiónico, el Oleato de Bis(2-hidroxietil)amonio (DO), no se obtienen resultados tan buenos como con el DSA. En este caso, como se ha visto, la tasa de corrosión es un poco mayor (Tabla 17).

En cuanto al comportamiento tribológico, en la Tabla 23 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto cobre/cobre lubricado con DO.

Tabla 23. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre-cobre lubricado con DO.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coeficiente de fricción inicial (desviación estándar)	Coeficiente de fricción final (desviación estándar)
0,065 (0,014)	0,021 (0,004)	0,145 (0,008)

La Figura 105 muestra el gráfico de coeficiente de fricción para el ensayo con DO. En este caso, en las mismas condiciones de deslizamiento, se obtiene una curva para el coeficiente de fricción frente a distancia de ensayo muy irregular, y que presenta dos fases. Empieza el ensayo con valores de fricción muy bajos (0,02) pero posteriormente sufre una transición a alta fricción. Se alcanza un valor máximo de 0,2 y después se estabiliza en 0,14.

Figura 105. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con DO.

En estos ensayos realizados con DO se produce un desgaste abrasivo como se muestra en la Figura 106. Como muestra la Figura 107, existen marcas paralelas de abrasión dentro de la huella del disco y la huella en el punzón tras el ensayo es mucho mayor que en el caso anterior.

Figura 106. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con DO.

Figura 107. . Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con DO.

El valor de desgaste medio viene recogido en la Tabla 24.

Tabla 24. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con DO.

Volumen de desgaste (mm^3) (desviación)	Factor de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) (desviación)	Factor de desgaste (mm^3/m) (desviación)	Área de desgaste en el punzón (mm^2) (desviación)
$1,46 \times 10^{-3}$ ($4,34 \times 10^{-4}$)	$5,96 \times 10^{-6}$ ($1,77 \times 10^{-6}$)	$2,92 \times 10^{-6}$ ($8,68 \times 10^{-7}$)	0,053 (0,012)

Estos valores de desgaste se han calculado al final del ensayo. El desgaste se genera fundamentalmente en el periodo de alta fricción, pues si se detiene el ensayo antes de pasar a dicho periodo, no se observa desgaste. Los malos resultados obtenidos con el DO se pueden atribuir a la dificultad de formar películas adsorbidas ordenadas en la superficie debido a la longitud de cadena del oleato.

3.1.4.2. Ensayos tribológicos en el contacto Cu/Cu lubricado con líquidos iónicos apróticos

3.1.4.2.1. Lubricación con LP106

Se han realizado ensayos tribológicos con el líquido iónico aprótico Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (LP106) debido a que presenta un buen comportamiento frente a corrosión y debido a la formación de una capa superficial que contiene fósforo y flúor que podría proteger frente al desgaste.

En lo referente al comportamiento tribológico, en la Tabla 25 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto cobre/cobre lubricado con LP106.

Tabla 25. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con LP106.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,058 (0,004)	0,029 (0,003)

La Figura 108 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos con LP106. Se observa que tras un periodo de alta fricción inicial pequeño, el valor de coeficiente de fricción va bajando y se estabiliza en un valor alrededor de 0,03. Con el LP106 se obtiene un gráfico de fricción mucho más estable que en el caso del MSu aunque el valor de fricción medio sea similar. Además, el periodo inicial de alta fricción es más pequeño que en el caso del DSa, que tarda más en estabilizarse. Se observa como el valor del coeficiente de fricción se mantiene estable durante todo el ensayo, lo que indica la ausencia de procesos de tribocorrosión.

Figura 108. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con LP106.

Como se observa en la Figura 109, la huella de desgaste sobre el disco de cobre tras el ensayo es muy pequeña y la observada en el punzón también (Figura 110).

Figura 109. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con LP106.

Figura 110. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con LP106.

El valor de desgaste medio para los ensayos realizados viene recogido en la Tabla 26.

Tabla 26. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con LP106.

Volumen de desgaste (mm^3) (desviación)	Factor de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) (desviación)	Factor de desgaste (mm^3/m) (desviación)	Área de desgaste en el punzón (mm^2) (desviación)
$3,61 \times 10^{-5}$ ($2,68 \times 10^{-6}$)	$1,47 \times 10^{-7}$ ($1,00 \times 10^{-8}$)	$7,23 \times 10^{-8}$ ($5,36 \times 10^{-9}$)	0,025 (0,006)

Según lo que muestra la Figura 109 y la Tabla 26, el LP106 tiene un muy buen comportamiento frente a desgaste. La anchura de la huella de desgaste es muy baja, la huella en el punzón es pequeña también (Figura 110 y Tabla 26) y no se generan partículas de desgaste. Sin embargo, los resultados son ligeramente peores que los del DAd porque la película adsorbida sobre la superficie parece menos resistente a la abrasión.

3.1.4.2.2. Lubricación con LNTF106

También se han realizado ensayos tribológicos con el líquido iónico aprótico Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-hexil-3-metilimidazolio (LNTF106), debido a su buen comportamiento frente a corrosión.

En lo referente al comportamiento tribológico, en la Tabla 27 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto cobre/cobre lubricado con LNTF106.

Tabla 27. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con LNTF106.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coeficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,133 (0,047)	0,083 (0,007)

La Figura 111 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos con LNTF106.

Figura 111. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con LNTF106.

Se observa que, tras un periodo de alta fricción inicial pequeño, el valor de coeficiente de fricción va bajando y se estabiliza en un valor alrededor de 0,08. Este valor es el más alto de los obtenidos con el resto de líquidos iónicos, con excepción del obtenido en la fase de alta fricción final con el DO.

Además, en este caso se produce un desgaste abrasivo severo como se muestra en la Figura 112. Se pueden observar las marcas paralelas de abrasión dentro de la huella. Por otro lado, la huella en el punzón tras el ensayo es mucho mayor que en el caso anterior como muestra la Figura 113.

El valor de desgaste medio para los ensayos realizados viene recogido en la Tabla 28.

Figura 112. (a) Perfil topográfico 3D y (b) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con LNTF106.

Figura 113. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con LNTF106.

Tabla 28. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con LNTF106.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)	Área de desgaste en el punzón (mm ²) (desviación)
1,49x10 ⁻³ (2,19x10 ⁻⁴)	6,07x10 ⁻⁶ (8,95x10 ⁻⁷)	2,97x10 ⁻⁶ (4,39x10 ⁻⁷)	0,073 (0,003)

Con este líquido iónico no se obtienen resultados tribológicos tan buenos como con el LP106, ni como los obtenidos con los próticos DAd y DSa. El desgaste es del orden del obtenido con el DO y con el MSu, por lo que lo descartamos como lubricante. Además, se han obtenido grandes partículas de desgaste (Figura 114) que presentan signos de deformación plástica con una morfología plana y redondeada.

Figura 114. Partículas de desgaste en el ensayo tribológico con LNTF106.

3.1.4.3. Ensayos tribológicos en el contacto Cu/Cu lubricado con PAO6

3.1.4.3.1. Lubricación con PAO6 puro

Para poder comparar los resultados obtenidos con los distintos líquidos iónicos, se han llevado a cabo ensayos tribológicos en las mismas condiciones con un lubricante comercial, el PAO6.

En lo referente al comportamiento tribológico, en la Tabla 29 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6.

Tabla 29. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,065 (0,001)	0,100 (0,006)

La Figura 115 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos con PAO6. Se observa que, tras un periodo de baja fricción inicial pequeño, el valor de coeficiente de fricción va subiendo y se estabiliza en un valor alrededor de 0,12. Este valor es el más alto que los obtenidos con los líquidos iónicos, con excepción del obtenido en la fase de alta fricción final con el DO.

Figura 115. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6.

Además, en este caso se produce un desgaste abrasivo severo como se muestra en la Figura 116. Se pueden observar las marcas paralelas de abrasión dentro de la huella. Por otro lado, la huella en el punzón tras el ensayo es muy grande como muestra la Figura 117, presentando también marcas de abrasión.

Figura 116. a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con PAO6.

Figura 117. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con PAO6.

El valor de desgaste medio para los ensayos realizados viene recogido en la Tabla 30.

Tabla 30. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con PAO6.

Volumen de desgaste (mm^3) (desviación)	Factor de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) (desviación)	Factor de desgaste (mm^3/m) (desviación)	Área de desgaste en el punzón (mm^2) (desviación)
$2,27 \times 10^{-3}$ ($3,93 \times 10^{-4}$)	$9,27 \times 10^{-6}$ ($1,60 \times 10^{-6}$)	$4,54 \times 10^{-6}$ ($7,86 \times 10^{-7}$)	0,088 (0,038)

Se observa como con este lubricante se obtienen los peores resultados. Todos los líquidos iónicos mejoran el comportamiento tribológico en el contacto cobre/cobre, excepto el DO. Además, se han obtenido grandes partículas de desgaste (Figura 118) que presentan signos de deformación plástica con una morfología plana y redondeada.

Figura 118. Partículas de desgaste en el ensayo tribológico con PAO6.

3.1.4.3.2. Lubricación con PAO+1%DAd

De todos los líquidos iónicos estudiados como lubricantes en el contacto cobre-cobre, el que mejor comportamiento frente a corrosión y mejores resultados de fricción y desgaste presenta es el líquido iónico prótico Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DAd). Por ello, se ha preparado una disolución con un 1% en peso de DAd en el lubricante comercial PAO6 para intentar mejorar su comportamiento tribológico.

La adición de un 1% de DAd al PAO6 no produce cambios significativos en sus propiedades, ni tampoco en el ángulo de contacto (Tabla 16). Sin embargo, en lo referente al comportamiento tribológico, en la Tabla 31 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6+1% de DAd. Como se puede comprobar, se produce una reducción del coeficiente de fricción con respecto al PAO6 puro del 20%.

Tabla 31. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6+1%DAd.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,072 (0,004)	0,076 (0,010)

La Figura 119 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos con PAO6+1%DAd. Se observa que, tras un periodo de baja fricción inicial pequeño, el valor de coeficiente de fricción va subiendo y se estabiliza en un valor alrededor de 0,08.

El hecho de que la adición de un 1% de DAd al PAO6 reduzca la fricción con respecto al PAO puro indica que un número relativamente pequeño de moléculas pueden ser suficientes una vez que se ha formado la capa límite entre las superficies en deslizamiento.

En este caso se produce un desgaste abrasivo menos severo que para el PAO puro, como se muestra en la Figura 120. Se pueden observar las marcas paralelas de abrasión dentro de la huella. Por otro lado, la huella en el punzón tras el ensayo es también más pequeña, como muestra la Figura 121.

Figura 119. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre lubricado con PAO6+1%DAd.

Figura 120. a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de cobre tras el ensayo tribológico con PAO6+1%DAd.

Figura 121. Micrografía óptica del punzón de cobre: (a) Antes y (b) Después del ensayo tribológico con PAO6+1%DAd.

El valor de desgaste medio para los ensayos realizados viene recogido en la Tabla 32.

Tabla 32. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto cobre/cobre lubricado con PAO6+1%DAd.

Volumen de desgaste (mm^3) (desviación)	Factor de desgaste ($\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) (desviación)	Factor de desgaste (mm^3/m) (desviación)	Área de desgaste en el punzón (mm^2) (desviación)
$1,50 \times 10^{-3}$ ($2,72 \times 10^{-4}$)	$6,12 \times 10^{-6}$ ($1,11 \times 10^{-6}$)	$3,00 \times 10^{-6}$ ($5,44 \times 10^{-7}$)	0,063 (0,026)

Se observa que, además de una reducción en la fricción, la adición de un 1% de DAd al PAO produce una disminución del desgaste del 34%, por lo que sería un buen candidato para su uso como aditivo de otros lubricantes.

3.1.4.4. Comparación de resultados de los ensayos tribológicos

En la Figura 122 se muestran las curvas de fricción para todos los ensayos tribológicos realizados en el contacto cobre/cobre y en la Figura 123 se muestran los coeficientes de fricción medios. En la Tabla 33 se recogen los valores medios de los coeficientes de fricción y de las tasas de desgaste.

Figura 122. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento en el contacto cobre/cobre con todos los lubricantes estudiados.

Figura 123. Valores de coeficiente de fricción en el contacto cobre/cobre con todos los lubricantes estudiados.

En primer lugar, en todos los ensayos tribológicos realizados se observa una correspondencia entre los valores de fricción y desgaste, es decir, valores mayores de fricción generan mayor daño superficial en la superficie del disco y del punzón. Además, hay una relación con los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión, siendo los dos líquidos con capacidad de formar una capa adsorbida sobre la superficie del cobre los que mejores resultados tribológicos presentan: el DAd y el LP106.

En todos los casos, las huellas de desgaste son demasiado estrechas para poder realizar análisis XPS fuera y dentro de la huella y poder comparar la composición, por lo que no se ha realizado dicho análisis.

Se han realizado análisis EDX de la huella de desgaste en todos los casos, sin encontrar diferencias significativas de composición entre el interior y el exterior de la misma.

Como se observa en la Figura 122 y en la Tabla 33 y como ya se ha comentado, el líquido iónico prótico Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DAd) es el que mejores resultados proporciona, con una fricción muy baja y un desgaste despreciable. La presencia de dos grupos carboxilato y dos cationes dipróticos amonio favorecen la interacción del líquido iónico con la superficie del cobre. Su mayor polaridad y el alto número de puntos de reacción activos hacen que se puedan generar capas adsorbidas estables. Por tanto, la reducción en fricción y desgaste se atribuye a la formación de enlaces de hidrógeno con las superficies en deslizamiento.

Tabla 33. Resumen de resultados de los ensayos tribológicos en el contacto cobre/cobre.

Lubricante	Coef. fricción	Tasa de desgaste (mm^3/m)	Área desgastada en el punzón	Perfil 3D de la huella
DAd	0,01	-
MSu	0,03	$2,06 \times 10^{-7}$
DSa	0,03	$2,56 \times 10^{-7}$
DO	0,15	$2,92 \times 10^{-6}$
LP106	0,03	$7,23 \times 10^{-8}$
LNTF106	0,08	$2,97 \times 10^{-6}$
PAO6	0,1	$4,54 \times 10^{-6}$
PAO6 +1%DAd	0,08	$3,00 \times 10^{-6}$

La Figura 124 representa un modelo propuesto para describir la interacción de los líquidos iónicos próticos y la superficie de óxido de cobre.

Figura 124. Modelo propuesto para la interacción líquido iónico prótico-cobre.

Del resto de líquidos iónicos próticos, el DSa también presenta un muy buen comportamiento tribológico. El valor medio del coeficiente de fricción es muy bajo y la curva de fricción obtenida es muy estable (Figura 122). Además, tiene un comportamiento excepcional frente a desgaste. La huella obtenida es muy suave y no se producen partículas de desgaste.

Sin embargo, cuando el MSu se ensaya en las mismas condiciones, se obtiene una curva de fricción muy irregular, aunque el valor medio del coeficiente de fricción sea el mismo, y un desgaste abrasivo mucho mayor. Este incremento en la fricción y desgaste se puede atribuir a la reactividad entre el MSu y el cobre que impide la formación de una capa lubricante adsorbida.

En cuanto al líquido iónico prótico DO, presenta dos fases, una fase de baja fricción inicial y una fase de alta fricción final. En esta segunda fase se genera un daño superficial que lo convierte en el peor lubricante de todos los estudiados. La presencia de una larga cadena en el anión parece ser el motivo de que no se forme una capa lubricante entre las superficies en deslizamiento.

En cuanto a los líquidos iónicos apróticos, el LP106 proporciona unos resultados excelentes. Su comportamiento es muy similar al del líquido prótico DSa, obteniéndose una curva de fricción muy estable a lo largo del ensayo con valores para el coeficiente de fricción bajos. Además, la huella de desgaste es muy pequeña tanto en el disco como en el punzón de cobre. Como se ha comprobado con los ensayos de corrosión, este líquido genera una capa adsorbida sobre la superficie del cobre que contiene fósforo y flúor y podría ser responsable de su buen comportamiento tribológico.

Sin embargo, el líquido iónico aprótico LNTF106 presenta un coeficiente de fricción mayor y una mayor tasa de desgaste, con un desgaste severo por abrasión.

Por último, a la luz de los resultados obtenidos (Figura 122 y Tabla 33), todos los líquidos iónicos, excepto el DO, mejoran el comportamiento tribológico en el contacto cobre/cobre con respecto al lubricante comercial PAO6. La adición de un 1% en peso de DAd al PAO6 produce una mejora considerable en fricción y desgaste.

Los resultados obtenidos son muy interesantes ya que confirman un excepcional comportamiento del líquido iónico prótico DAd. Este IL no contiene halógenos en su estructura, siendo así respetuoso con el medio ambiente por lo que podría ser un buen sustituto a los lubricantes convencionales o ser usado como aditivo.

3.1.5. Conclusiones del estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos con cobre

- Se ha determinado la variación de masa y rugosidad del cobre OFHC tras estar en contacto con nueve líquidos iónicos, cuatro líquidos iónicos próticos derivados del amonio (DAd, DSa, DCi, MCi y MSu) y cinco líquidos iónicos apróticos derivados de imidazolio (LEP102, LOS102, L106, LP106 y LNTF106), con el fin de determinar las reacciones de corrosión a las que dan lugar y estudiar su posible uso como lubricantes en el contacto cobre/cobre.
- Todos los líquidos iónicos de imidazolio muestran reactividad con el cobre, excepto el LNTF106, con diferentes mecanismos dependiendo de la naturaleza de los aniones.
- La mayor pérdida de masa se produce para el LEP102, debido a la formación de especies solubles cobre-fosfonato. Por otro lado, como era de esperar, la alta reactividad del LOS102 con el cobre hace que el ángulo de contacto sea menor y genera un precipitado de sulfato de cobre en la superficie del cobre, con un alto incremento de la rugosidad.
- El mayor incremento de rugosidad se produce para el L106 debido a la descomposición del anión tetrafluoroborato, el cual probablemente forma especies solubles con el cobre.
- El menor incremento de peso y rugosidad se produce para el LP106 por la formación de una capa uniforme sobre la superficie del cobre, debido a la reactividad del anión hexafluorofosfato, que podía actuar como recubrimiento protector.
- En cuanto a los líquidos iónicos próticos, con el DAd se obtiene la menor tasa de corrosión y se demuestra la formación de una capa superficial adsorbida sobre el cobre que lo convierte en un buen candidato para su uso en lubricación. De hecho, es el que mejores resultados tribológicos proporciona respecto a todos los líquidos estudiados, con un valor de coeficiente de fricción de 0,01 y un desgaste despreciable.
- El líquido iónico prótico DSa y el aprótico LP106 proporcionan también buenos resultados en fricción y desgaste, con curvas de fricción estables y de bajo coeficiente de fricción y con tasas de desgaste muy pequeñas.
- El líquido iónico MSu, sin embargo, presenta un mal comportamiento tribológico debido a la reactividad con el cobre. Además, el líquido iónico prótico DO es el que peores resultados proporciona debido a la gran longitud de la cadena en el anión que impide la formación de capas adsorbidas estables.
- Todos los líquidos iónicos estudiados excepto el DO tienen mejor comportamiento tribológico que el lubricante comercial PAO6, con el cual se produce abrasión severa tanto en la superficie del cobre como en el punzón.
- La adición de un 1% de DAd al PAO6 disminuye el coeficiente de fricción en un 20% y el factor de desgaste en un 34% con respecto al lubricante base, demostrando que los líquidos iónicos próticos se pueden usar también como aditivos de otros lubricantes.
- El mecanismo de desgaste en la superficie del cobre es principalmente abrasivo, con una buena correlación entre el desgaste generado en el disco y en el punzón, obteniéndose mejores resultados tribológicos cuanto menor es la tasa de corrosión.

- La reducción en fricción y desgaste obtenida con los líquidos iónicos próticos se puede atribuir a su polaridad, la habilidad de los protones del catión amonio para la formación de puentes de hidrógeno y a los grupos hidroxilo y carboxilato que permiten la interacción con la superficie del metal.

3.2. Estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos en el contacto acero/zafiro

3.2.1. Introducción

Hasta ahora, los ILs más utilizados en tribología contienen el catión imidazolio, que ha demostrado una excelente capacidad como lubricante de materiales metálicos y cerámicos, termoplásticos y resinas epoxi. En el presente trabajo se han estudiado las propiedades lubricantes de otro tipo de líquidos iónicos que no contienen el catión imidazolio.

Se van a presentar los resultados de comportamiento tribológico de tres líquidos apróticos que contienen azufre. Se han sintetizado nuevos líquidos iónicos que contienen el catión tiazolio con diferentes sustituyentes y se ha estudiado su uso como lubricantes en contactos acero/zafiro. Se han utilizado dos líquidos iónicos de tiazolio, EM638 y EM642 y los resultados han sido comparados con los valores obtenidos para un líquido de imidazolio (LNTF104), comercialmente disponible. El EM638 y el LNTF104 presentan el mismo anión $(CF_3SO_2)_2N^-$. El EM642 contiene el anión dicianamida.

Por otro lado, en este trabajo se utilizan nuevos líquidos iónicos próticos que sólo contienen H, N, C y O, compatibles con el medio ambiente y solubles en agua, también en contactos cerámico/metal, que en la actualidad no es posible lubricar con agua debido a las altísimas temperaturas que se alcanzan en el contacto entre asperezas [14].

Por tanto, se va a estudiar el comportamiento tribológico del contacto acero/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos puros y como aditivos en agua y, por otro lado, se va a proponer un método de obtención de una capa fina superficial de estos líquidos iónicos próticos sobre el acero antes de realizar los ensayos tribológicos.

En la Tabla 34 se muestran las estructuras químicas, la nomenclatura y las abreviaturas de los ILs utilizados en este estudio con dos tipos de acero, un acero de rodamientos, el AISI 52100, y un acero inoxidable, el AISI 316L.

Se han escogido ocho líquidos iónicos, cinco líquidos iónicos próticos derivados del catión amonio y tres apróticos, uno de ellos derivado del catión imidazolio y dos derivados del catión tiazolio. Esto nos permitirá analizar la influencia tanto del anión como del catión en los resultados obtenidos.

Tabla 34. Líquidos iónicos utilizados en ensayos sobre acero.

	Nomenclatura y abreviatura	Catión	Anión
Líquidos iónicos próticos	Succinato de Di-(2-hidroxietilamonio) (MSu)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ + \end{array} \right]_2$	
	Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DAd)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ + \end{array} \right]_2$	
	Salicilato de Bis(2-hidroxietil)amonio (DSa)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ + \end{array}$	
	Citrato de Tri-[bis(2-hidroxietil)amonio] (DCi)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ + \end{array} \right]_3$	
	Citrato de Tri-(2-hidroxietilamonio) (MCi)	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ + \end{array} \right]_3$	
Líquidos iónicos apróticos	Bis(trifluorometilsulfonil) imida de 1,2-dimetil-3-propoxitiazolio (EM638)		
	Dicianamida de 1,2-dimetil-3-propoxitiazolio (EM642)		
	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio (LNTF104)		

3.2.2. Medida del ángulo de contacto de líquidos iónicos sobre acero

Para un posterior análisis de los resultados tanto de los ensayos de corrosión como de los ensayos tribológicos realizados con los dos tipos de acero, se han medido los ángulos de contacto de los ocho líquidos iónicos sobre las muestras de acero. La medida de los ángulos de contacto nos permite realizar una mejor caracterización de las interacciones superficiales IL-Acero.

Como en los casos anteriores, para la obtención del ángulo de contacto se ha medido el ángulo izquierdo, el derecho y el medio justo al inicio y durante 5 intervalos de 60 segundos cada uno. Se ha tomado como valor del ángulo el valor medio del obtenido a los 5 minutos.

La Tabla 35 muestra los resultados para cada líquido iónico sobre los discos de acero AISI 52100 y las fotografías de la evolución de la gota sobre la superficie.

Tabla 35. Ángulos de contacto de los distintos lubricantes sobre acero AISI 52100 y fotografías inicial y final de la gota.

Líquido	Ángulo medio (Desviación estándar)	Inicial	Final
EM638	Inicial: 21,4° (0,7) Final: 22,5° (0,8)
EM642	Inicial: 19,7° (0,7) Final: 19,7° (0,6)
LNTF104	Inicial: 13,8° (0,5) Final: 13,9° (0,6)

Del mismo modo, la Tabla 36 muestra los resultados de ángulo medio de contacto de los ocho líquidos iónicos que se han usado con el acero inoxidable AISI 316L, así como las fotografías de evolución de la gota sobre la superficie.

Tabla 36. Ángulos de contacto de los distintos lubricantes sobre acero AISI 316L y fotografías inicial y final de la gota.

Líquido	Ángulo medio (Desviación estándar)	Inicial	Final
EM638	Inicial: 31,1° (1,1) Final:31,9° (0,3)
EM642	Inicial: 30,1° (1,1) Final:31,1° (0,5)
LNTF104	Inicial: 17,2° (1,3) Final:17,0° (0,9)
DAd	Inicial: 34,0° (0,6) Final:33,9° (0,4)
DSa	Inicial: 35,0° (1,6) Final:33,7° (0,8)
DCi	Inicial: 38,1° (1,6) Final:37,0° (0,9)
MCi	Inicial: 42,4° (2,5) Final:39,8° (1,5)
MSu	Inicial: 41,4° (0,7) Final:41,2° (0,5)

A partir de los resultados obtenidos, se concluye:

- Como $\theta < 90^\circ$, todos los líquidos estudiados mojan el sólido.
- El ángulo de contacto del líquido iónico LNTF104 sobre los dos tipos de acero es el que más se aproxima a 0, por lo que se trata del líquido iónico que mejor se expande sobre la superficie.
- En cuanto a los líquidos iónicos próticos, el DAd y el DSa son los que menor ángulo de contacto presentan y, por tanto, los que más mojan la superficie.

3.2.3. Ensayos tribológicos sobre acero con líquidos iónicos apróticos

Los ensayos tribológicos se han llevado a cabo bajo la configuración punzón-sobre-disco [253] con discos de acero inoxidable AISI 316L y discos de acero de rodamientos AISI 52100 frente a punzones de bola de zafiro en ambiente de laboratorio.

Se ha estudiado el comportamiento tribológico de nuevos líquidos iónicos que contienen el catión tiazolio, catión que contiene azufre con diferentes sustituyentes. Se han utilizado dos líquidos iónicos de tiazolio denominados EM638 y EM642 y los resultados han sido comparados con los valores obtenidos para un líquido iónico de imidazolio, el LNTF104, comercialmente disponible. El EM638 y el LNTF104 presentan el mismo anión, el $(CF_3SO_2)_2N^-$. El EM642 contiene el anión dicianamida.

3.2.3.1. Ensayos tribológicos en el contacto AISI 52100/zafiro lubricado con líquidos iónicos apróticos

3.2.3.1.1. Lubricación con EM638

En la Tabla 37 se muestra el valor medio de fricción obtenido para el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con el líquido iónico de tiazolio EM638.

Tabla 37. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM638.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,059 (0,002)	0,075 (0,001)

La Figura 125 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos tribológicos del contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM638. Se observa que, tras una corta fase inicial con ligeras fluctuaciones, el coeficiente de fricción se estabiliza en torno a 0,075.

Figura 125. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM638.

Como se observa en la Figura 126, no hay apenas huella de desgaste sobre la superficie del disco de acero AISI 52100 tras el ensayo tribológico.

Figura 126. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 52100 tras el ensayo tribológico con EM638.

Como se puede observar en la Figura 127, la huella en la bola de zafiro es inapreciable, por lo que el desgaste se considera despreciable.

Figura 127. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con EM638.

3.2.3.1.2. Lubricación con EM642

Con el otro líquido iónico aprótico que contiene en catión tiazolio pero con el anión dicianamida, el EM642, se obtienen resultados muy similares para el coeficiente de fricción en el contacto acero AISI 52100/zafiro, como se muestra en la Tabla 38.

Tabla 38. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM642.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coeficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,063 (0,005)	0,072 (0,002)

La Figura 128 muestra el gráfico de fricción media para el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM642.

Figura 128. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM642.

En este caso, en las mismas condiciones de deslizamiento que con el EM638, se obtiene una curva de coeficiente de fricción frente a distancia de ensayo mucho más irregular, el coeficiente de fricción no llega a estabilizarse. El valor medio de coeficiente de fricción es de 0,072 pero presenta picos máximos de 0,100.

La huella generada tanto en el disco de acero (Figura 129) como en la bola de zafiro (Figura 130) en los ensayos tribológicos del contacto AISI 52100/zafiro lubricado con EM642 es muy pequeña, aunque no despreciable como en el caso anterior. Las marcas paralelas en el interior de la huella de desgaste indican que el mecanismo de desgaste es de tipo abrasivo y las partículas de acero adheridas a la bola de zafiro indican que también se ha producido desgaste por adhesión.

Figura 129. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 52100 tras el ensayo tribológico con EM642.

Figura 130. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con EM642.

Los valores medios de desgaste para los ensayos realizados con EM642 vienen recogidos en la Tabla 39.

Tabla 39. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con EM642.

Volumen de desgaste (mm³) (desviación)	Factor de desgaste (mm³/N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm³/m) (desviación)
5,21x10 ⁻⁴ (1,23x10 ⁻⁴)	1,06x10 ⁻⁶ (2,51x10 ⁻⁷)	1,04x10 ⁻⁶ (2,46x10 ⁻⁷)

El análisis EDX de la composición dentro y fuera de la huella de desgaste no muestra diferencias significativas, por lo que no se ha incluido.

Dado que el EM638 y el EM642 tienen el mismo catión, el aumento en los valores de desgaste con el EM642 podría deberse al peor comportamiento lubricante del anión dicianamida.

3.2.3.1.3. Lubricación con LNTF104

En el contacto acero AISI 52100/zafiro, se han realizado ensayos tribológicos usando como lubricante un líquido iónico aprótico que contiene el catión imidazolio, catión muy usado previamente en tribología, y disponible comercialmente, con el fin de comparar los resultados con los dos nuevos líquidos que contienen el catión tiazolio descritos anteriormente. Con este líquido, el LNTF104, que contiene el mismo anión que el EM638, el (CF₃SO₂)₂N⁻, se obtienen resultados muy similares para el coeficiente de fricción, como se muestra en la Tabla 40.

Tabla 40. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con LNTF104.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coeficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,070 (0,003)	0,071 (0,004)

La Figura 131 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos tribológicos del contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con LNTF104. Se observa que desde el principio se obtiene un valor estable del coeficiente de fricción en torno a 0,07.

Figura 131. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con LNTF104.

Como ocurría para el EM638, no hay apenas huella de desgaste sobre el disco de acero AISI 52100 tras el ensayo tribológico (Figura 132).

Figura 132. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 52100 tras el ensayo tribológico con LNTF104.

Como se puede observar en la Figura 133, la huella en la bola de zafiro es prácticamente inapreciable, por lo que, de nuevo, el desgaste se considera despreciable.

Figura 133. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con LNTF104.

3.2.3.1.4. Comparación de ensayos en el contacto acero AISI 52100/zafiro lubricado con líquidos iónicos apróticos

En el presente trabajo se pretendía comparar los resultados tribológicos de dos nuevos líquidos iónicos de tiazolio con los valores obtenidos para el Bis(trifluorometanosulfonyl)amida de 1-butil-3-metilimidazolio (LNTF104), comercialmente disponible, y que contiene el catión imidazolio, usado más comúnmente en estudios tribológicos previos.

El desgaste es despreciable en el caso del contacto AISI 52100/zafiro lubricado con LNTF104 y EM638 (Figura 134), y muy bajo cuando se usa EM642.

Figura 134. Comparación de los perfiles: (a) Bidimensionales y (b) Tridimensionales de las huellas de desgaste sobre acero AISI 52100.

Para el acero de rodamientos, los valores de fricción con los tres líquidos son muy similares (Figura 135) aunque la curva de fricción para el EM642 es mucho más irregular (Figura 135a), por lo que este líquido de tiazolio que contiene el anión dicianamida tiene un comportamiento peor frente a fricción y desgaste.

Figura 135. (a) Gráfico fricción-distancia de deslizamiento y (b) Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en el contacto AISI 52100/zafiro lubricado con LNTF104, EM638 y EM642.

3.2.3.2. Ensayos tribológicos en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos apróticos

3.2.3.2.1. Lubricación con EM638

Se han realizado ensayos tribológicos con el contacto acero AISI 316L/zafiro usando como lubricantes los tres líquidos iónicos apróticos que se describieron en el apartado anterior, para los ensayos con el acero de rodamientos, en las mismas condiciones de ensayo.

En la Tabla 41, se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con EM638 como lubricante.

Tabla 41. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM638.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,069 (0,002)	0,083 (0,008)

La Figura 136 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM638. Se puede observar que tras un periodo inicial de mayor coeficiente de fricción, éste alcanza un valor en torno a 0,08 y se mantiene muy estable durante todo el ensayo.

Figura 136. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM638.

Como se observa en la Figura 137, existen marcas paralelas de abrasión en el interior de la huella en el disco de acero y una ligera deformación plástica en los bordes, aunque este desgaste no es muy severo.

Figura 137. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con EM638.

La Figura 138 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y EM638 como lubricante. Se aprecian partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo con componentes de abrasión en la probeta.

Figura 138. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con EM638.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM638 vienen recogidos en la Tabla 42.

Tabla 42. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM638.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
1,37x10 ⁻³ (3,11x10 ⁻⁴)	2,80x10 ⁻⁶ (6,34x10 ⁻⁷)	2,74x10 ⁻⁶ (6,21x10 ⁻⁷)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono, oxígeno y azufre (Figura 139) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con EM638, mediante análisis EDX. Sólo se aprecia un ligero aumento del porcentaje de oxígeno en el interior de la huella.

Figura 139. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con EM638.

3.2.3.2.2. Lubricación con EM642

Se han realizado también ensayos tribológicos en este contacto en las mismas condiciones con el líquido iónico de tiazolio que contiene el anión dicianamida, el EM642, como lubricante.

La Tabla 43 recoge el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con EM642.

Tabla 43. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM642.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coeficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,066 (0,006)	0,122 (0,005)

La Figura 140 muestra el gráfico de coeficiente de fricción medio en los ensayos realizados con EM642 como lubricante.

Figura 140. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM642.

El coeficiente de fricción medio obtenido con el líquido iónico aprótico de tiazolio que contiene el anión dicianamida, el EM642, es mayor que el obtenido con el otro líquido iónico de tiazolio que contiene el anión $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, el EM638. Además, la curva de fricción frente a distancia de ensayo obtenida con el EM642 es mucho más irregular, como se observa en la Figura 140, y no llega a estabilizarse. Aunque el valor medio sea de 0,122, alcanza valores de 0,17. Cabe esperar que esta fricción produzca un desgaste más severo en el material.

Como muestra la Figura 141, existen marcas paralelas de abrasión en el interior de la huella y se ha producido una deformación plástica con acumulación de material en los bordes de la misma. La profundidad del surco es mucho mayor que con el EM638.

Figura 141. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con EM642.

En cuanto a la bola de zafiro, como se observa en la Figura 142, existe metal adherido a la superficie, así como las líneas paralelas que le dan carácter abrasivo al desgaste. Por lo que se ha producido una combinación de desgaste de tipo abrasivo y adhesivo.

Figura 142. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con EM642.

El valor de desgaste medio viene recogido en la Tabla 44.

Tabla 44. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con EM642.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
2,28x10 ⁻³ (2,38x10 ⁻⁴)	4,65x10 ⁻⁶ (4,85x10 ⁻⁷)	4,56x10 ⁻⁶ (4,75x10 ⁻⁷)

Tal y como se observa en los mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con el EM642 (Figura 143), en el interior de la huella se produce un aumento del porcentaje de azufre con respecto a la superficie fuera de la huella.

Figura 143. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con EM642.

Se ha realizado un análisis XPS en una línea perpendicular a la huella de desgaste como se observa en la Figura 144.

Figura 144. Línea de análisis XPS perpendicular a la huella de desgaste del ensayo con EM642.

Con dicho análisis (Figura 145), se ha corroborado el aumento del porcentaje de azufre en el interior de la huella.

Figura 145. Porcentaje Atómico normalizado de los elementos analizados con XPS a lo largo de la línea perpendicular a la huella de desgaste en el ensayo con EM642.

En la Figura 146 se muestran los espectros del análisis XPS para el azufre y para el hierro en un punto fuera de la huella de desgaste y en un punto dentro de ésta. En la Tabla 45 se recogen los valores de energías de ligadura para dichos puntos. Se puede comprobar que aparece un nuevo pico dentro de la huella de desgaste que podría atribuirse a la formación de sulfuro de hierro tanto en el espectro del azufre como en el de hierro y podría ser el responsable del peor comportamiento tribológico de este líquido iónico.

Figura 146. Energías de ligadura XPS para la superficie del acero AISI 316L. Espectros de: (a) S2p y (b) Fe2p en un punto fuera de la huella de desgaste y (c) S2p y (d) Fe2p en un punto dentro de la huella.

Tabla 45. Energías de ligadura de XPS para la superficie del acero AISI 316L dentro y fuera de la huella de desgaste.

Elemento	Energía de ligadura (eV) fuera de la huella (%at.)	Energía de ligadura (eV) dentro de la huella (%at.)
C 1s	285,0 (33,17%)	285,0 (31,40%)
	286,4 (3,52%)	286,5 (7,11%)
	288,7 (3,75%)	288,8 (5,37%)
N 1s	399,2 (1,12%)	399,3 (1,69%)
	405,5 (0,80%)	405,6 (0,68%)
O 1s	530,1 (22,76%)	530,2 (19,07%)
	531,8 (17,97%)	531,8 (16,99%)
	532,7 (2,84%)	532,9 (4,47%)
Fe 2p	-	708,8 (3,47%)
	709,9 (11,38%)	710,8 (6,86%)
	712,8 (2,03%)	714,4 (0,69%)
S 2p	-	162,0 (1,28%)
	169,3 (0,67%)	169,2 (0,92%)

3.2.3.2.3. Lubricación con LNTF104

En el contacto acero AISI 316L/zafiro también se han realizado ensayos tribológicos usando como lubricante el LNTF104, que contiene el catión imidazolio, con el fin de comparar los resultados con los dos nuevos líquidos que contienen el catión tiazolio descritos anteriormente.

En la Tabla 46 se muestran los valores del coeficiente de fricción obtenidos para el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104.

Tabla 46. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coeficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,072 (0,003)	0,078 (0,003)

La Figura 147 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos con LNTF104. Se observa que el coeficiente de fricción se mantiene estable durante todo el ensayo en torno a un valor de 0,08. Se obtienen resultados muy similares a los obtenidos para el EM638, líquido iónico de tiazolio que contiene el mismo anión, el $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$.

Figura 147. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104.

En cuanto al desgaste, la huella de desgaste sobre AISI 316L lubricado con el líquido de imidazolio LNTF104 (Figura 148) presenta marcas de abrasión en el interior de la huella y deformación plástica en los bordes. Sin embargo, como se vio anteriormente, la huella producida con el lubricante de tiazolio EM638 es más suave, sin abrasión severa aunque los valores de tasa de desgaste sean similares (Tabla 47).

Figura 148. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con LNTF104.

En la bola de zafiro (Figura 149) se pueden observar una serie de rayados paralelos, tratándose de partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo con componentes de abrasión en la probeta.

Figura 149. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con LNTF104.

Tabla 47. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
1,51x10 ⁻³ (3,24x10 ⁻⁴)	3,09x10 ⁻⁶ (6,60x10 ⁻⁷)	3,03x10 ⁻⁶ (6,47x10 ⁻⁷)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono, oxígeno y azufre (Figura 150) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con LNTF104, mediante análisis EDX. Al igual que con el EM638, sólo se aprecia un ligero aumento del porcentaje de oxígeno en el interior de la huella.

Figura 150. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con LNTF104.

3.2.3.2.4. Comparación de ensayos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos apróticos

Con los ensayos tribológicos bajo configuración punzón-sobre-disco, se ha comprobado que el líquido iónico de tiazolio EM638 se comporta como el líquido de imidazolio LNTF104 que contiene el mismo anión, obteniéndose valores similares de coeficientes de fricción (Figura 151) y tasas de desgaste (Figura 152) para los contactos estudiados. Sin embargo, el líquido de tiazolio que contiene el anión dicianamida, el EM642, tiene un comportamiento peor frente al desgaste, obteniéndose mayores tasas de desgaste. Además, la curva de fricción obtenida con este último es mucho más irregular (Figura 151a).

Aunque el LNTF104 y el EM638 presentan tasas de desgaste similares (Figura 152), se ha producido un mecanismo de desgaste distinto, más severo para el líquido de imidazolio, como se observa en la Figura 153.

Analizando los resultados de SEM y EDX, se observa que, para el AISI 316L, se produce un aumento de oxígeno en el interior de la huella de desgaste para el LNTF104 y el EM638 (oxidación de la huella). Sin embargo, con el EM642 se produce un aumento del porcentaje de azufre con respecto a la superficie fuera de la huella que podría atribuirse a la formación de sulfuro de hierro y podría ser el responsable de su peor comportamiento tribológico.

Figura 151. (a) Gráfico fricción-distancia de deslizamiento y (b) Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104, EM638 y EM642.

Figura 152. Comparación de la variación de la tasa de desgaste en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con LNTF104, EM638 y EM642.

Figura 153. Comparación de los perfiles: (a) Bidimensionales y (b) Tridimensionales de las huellas de desgaste sobre acero AISI 316L.

3.2.4. Ensayos de corrosión en acero con líquidos iónicos apróticos

Se han llevado a cabo estudios sistemáticos de inmersión de las probetas de acero AISI 52100 en los líquidos iónicos apróticos que mejores resultados tribológicos han dado en el contacto acero/zafiro, el EM638 y el LNTF104, con el fin de estudiar las reacciones de corrosión a las que dan lugar y comprobar si podrían ser utilizados como lubricantes en ese contacto.

No se han realizado estos ensayos con el acero AISI 316L por tratarse de un acero inoxidable y tampoco se han realizado los ensayos con los líquidos iónicos próticos porque en estudios previos ya se había demostrado que no producen corrosión en el acero.

Para ello, se han cortado chapas de acero en forma de sector circular a las que se les ha añadido un peso de líquido iónico en relación 1:1 con el peso de la probeta en un vial de manera que quedasen totalmente sumergidas (Tabla 48). Tras un mes de exposición, se han determinado los cambios de peso y de rugosidad que se recogen en la Tabla 48.

Tabla 48. Evolución de las muestras de acero AISI 52100 durante los ensayos de corrosión.

Líquido	Inicial	24h	1 semana	1 mes	Seco final	Δm (%)	ΔR (%)
LNTF104	$R_a = 0,0301 \mu m$ $m_i = 3,6371 g$	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Parte superior Parte inferior $R_a = 0,0318 \mu m$ $m_f = 3,6369 g$	0	5,7
EM638	$R_a = 0,0443 \mu m$ $m_i = 2,9635 g$	Sin cambios	Sin cambios	Sin cambios	Parte superior Parte inferior $R_a = 0,0435 \mu m$ $m_f = 2,9635 g$	0	-1,9

Tal y como se observa en la Tabla 48, ninguno de los dos líquidos que mejores resultados de fricción y desgaste dan provoca variaciones en el peso, rugosidad o aspecto de las chapas de acero. Por tanto, no producen ataque sobre la superficie del metal y por consiguiente no hay corrosión, lo que permite el uso de los dos líquidos como lubricantes.

3.2.5. Ensayos tribológicos en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos puros

Se han realizado ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro usando como lubricantes cinco líquidos iónicos próticos en las mismas condiciones de ensayo que los realizados con líquidos iónicos apróticos.

3.2.5.1. Lubricación con DAd

En la Tabla 49, se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con el líquido iónico prótico con dos cationes Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio], DAd, como lubricante.

Tabla 49. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,091 (0,008)	0,099 (0,004)

La Figura 154 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd. Se puede observar que tras un periodo inicial de mayor coeficiente de fricción, éste alcanza un valor en torno a 0,1 y se mantiene muy estable durante todo el ensayo.

Figura 154. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd.

Como se observa en la Figura 155, el desgaste producido sobre el disco de AISI 316L es muy suave.

Figura 155. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con DAd.

La Figura 156 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y DAd como lubricante. Se aprecian pequeñas partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo suave en la probeta.

Figura 156. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con DAd.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd vienen recogidos en la Tabla 50.

Tabla 50. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
3,26x10 ⁻⁴ (3,18x10 ⁻⁵)	6,66x10 ⁻⁷ (6,49x10 ⁻⁸)	6,52x10 ⁻⁷ (6,36x10 ⁻⁸)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 157) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con DAd mediante análisis EDX y no se han observado cambios en la composición dentro y fuera de la huella.

Figura 157. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con DAd.

Con los resultados anteriores se confirma el buen comportamiento tribológico de este líquido iónico prótico, con valores de fricción bajos y una tasa de desgaste muy pequeña, al igual que ocurría en los ensayos con cobre OFHC.

3.2.5.2. Lubricación con DSa

En la Tabla 51 se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con el líquido iónico prótico Salicilato de Bis(2-hidroxietil)amonio, DSa, como lubricante.

Tabla 51. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DSa.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,084 (0,004)	0,111 (0,002)

La Figura 158 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DSa. Se puede observar que el coeficiente de fricción tiene un valor en torno a 0,11 y se mantiene muy estable durante todo el ensayo.

Figura 158. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DSa.

Como se observa en la Figura 159, el desgaste producido sobre el disco de AISI 316L con el DSa como lubricante, como en el caso del DAd, es muy suave.

Figura 159. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con DSa.

La Figura 160 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y DSa como lubricante. De nuevo, se aprecian pequeñas partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo suave en la probeta.

Figura 160. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con DSa.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DSa vienen recogidos en la Tabla 52.

Tabla 52. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DSa.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
3,42x10 ⁻⁴ (2,46x10 ⁻⁵)	6,97x10 ⁻⁷ (5,01x10 ⁻⁸)	6,83x10 ⁻⁷ (4,91x10 ⁻⁸)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 161) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con DSa mediante análisis EDX y no se han observado cambios en la composición dentro y fuera de la huella.

Figura 161. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con DSa.

Con los resultados anteriores, también se confirma el buen comportamiento tribológico de este líquido iónico prótico, con valores de fricción bajos y una tasa de desgaste muy pequeña.

3.2.5.3. Lubricación con DCi

En la Tabla 53 se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con el líquido iónico prótico con tres cationes Citrato de Tri-[bis(2-hidroxietil)amonio], DCi, como lubricante.

Tabla 53. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DCi.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coeficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,084 (0,005)	0,117 (0,006)

La Figura 162 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DCi. Se puede observar que el coeficiente de fricción va subiendo y se estabiliza en un valor en torno a 0,12 al final del ensayo.

Figura 162. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DCi.

Como se observa en la Figura 163, el desgaste producido sobre el disco de AISI 316L con el DCi como lubricante, como en el caso del DAd y DSa, es muy suave.

La Figura 164 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y DCi como lubricante. De nuevo, se aprecian pequeñas partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo suave en la probeta.

Figura 163. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con DCi.

Figura 164. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con DCi.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DCi vienen recogidos en la Tabla 54.

Tabla 54. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DCi.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
3,56x10 ⁻⁴ (2,28x10 ⁻⁶)	7,27x10 ⁻⁷ (4,64x10 ⁻⁹)	7,12x10 ⁻⁷ (4,55x10 ⁻⁹)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 165) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con DCi mediante análisis EDX y no se han observado cambios en la composición dentro y fuera de la huella.

Figura 165. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con DCi.

Con los resultados anteriores, también se confirma el buen comportamiento tribológico de este líquido iónico prótico, con valores de fricción bajos y una tasa de desgaste muy pequeña, resultados muy similares a los dos casos anteriores.

3.2.5.4. Lubricación con MCi

En la Tabla 55 se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con el líquido iónico prótico Citrato de Tri-(2-hidroxietilamonio), MCi, como lubricante.

Tabla 55. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MCi.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coefficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,086 (0,002)	0,102 (0,002)

La Figura 166 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MCi. Se puede observar que, al igual que ocurría con el DCi, el coeficiente de fricción va subiendo y se estabiliza en un valor en torno a 0,1 al final del ensayo.

Como se observa en la Figura 167, el desgaste producido sobre el disco de AISI 316L con el MCi como lubricante, como en el los casos anteriores, es suave, aunque ligeramente mayor.

La Figura 168 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y MCi como lubricante. De nuevo, se aprecian pequeñas partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo suave en la probeta.

Figura 166. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MCI.

Figura 167. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con MCI.

Figura 168. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con MCI.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MCI vienen recogidos en la Tabla 56.

Tabla 56. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MCI.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
4,34x10 ⁻⁴ (5,80x10 ⁻⁶)	8,85x10 ⁻⁷ (1,18x10 ⁻⁸)	8,67x10 ⁻⁷ (1,16x10 ⁻⁸)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 169) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con MCI mediante análisis EDX y no se han observado cambios en la composición dentro y fuera de la huella.

Figura 169. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con MCI.

Con los resultados anteriores, también se confirma el buen comportamiento tribológico de este líquido iónico prótico. La tasa de desgaste es ligeramente superior a la obtenida con los demás líquidos próticos pero continúa siendo muy pequeña.

3.2.5.5. Lubricación con MSu [18]

En la Tabla 57 se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con el líquido iónico prótico Succinato de Di-(2-hidroxietilamonio), MSu, como lubricante.

Tabla 57. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MSu.

Rugosidad media (μm) (desviación estándar)	Coeficiente de fricción medio (desviación estándar)
0,090 (0,003)	0,099 (0,006)

La Figura 170 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MSu. Se puede observar que la

curva de fricción es más irregular que en los casos anteriores. El coeficiente de fricción comienza en valores altos y, tras un periodo transitorio, se va estabilizando en torno a un valor de 0,1 al final del ensayo.

Figura 170. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MSu.

Como se observa en la Figura 171, el desgaste producido sobre el disco de AISI 316L con el MSu como lubricante es un desgaste suave. Se produce una pequeña deformación plástica en los bordes de la huella y, además, hay ligeras marcas de abrasión en el interior de la huella.

Figura 171. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con MSu.

La Figura 172 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y MSu como lubricante. Se aprecia que hay presencia de pequeñas partículas de acero AISI 316L adheridas a la bola de zafiro, pero la huella es casi inexistente. Por

tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste suave adhesivo con componentes de abrasión en la probeta de acero.

Figura 172. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con MSu.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MSu vienen recogidos en la Tabla 58.

Tabla 58. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con MSu.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
$7,65 \times 10^{-4}$ ($1,95 \times 10^{-6}$)	$1,56 \times 10^{-6}$ ($3,98 \times 10^{-9}$)	$1,53 \times 10^{-6}$ ($3,90 \times 10^{-9}$)

Se han obtenido los mapas elementales de carbono y oxígeno (Figura 173) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con MSu mediante análisis EDX y no se han observado cambios en la composición dentro de la huella.

Figura 173. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con MSu.

3.2.5.6. Comparación de ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos puros

Con los ensayos tribológicos se ha comprobado que todos los líquidos iónicos próticos tienen un comportamiento tribológico bastante similar. El que mejor se comporta es de nuevo el DAd, como en el contacto cobre/cobre. Se obtienen valores similares de coeficientes de fricción (Figura 174) y tasas de desgaste (Figura 175) para los contactos estudiados. Sin embargo, la curva de fricción obtenida con el MSu es mucho más irregular (Figura 174a) y el desgaste es mayor (Figura 175).

Figura 174. (a) Gráfico fricción-distancia de deslizamiento y (b) Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos.

Se concluye que todos los líquidos iónicos próticos se comportan bien cuando se usan como lubricantes puros, obteniéndose valores de desgaste y de fricción muy bajos, siendo el DAd el que mejor comportamiento presenta.

Figura 175. Comparación de la variación de la tasa de desgaste en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos puros.

La Figura 176 muestra los perfiles topográficos de las huellas de desgaste con los diferentes líquidos próticos estudiados.

Figura 176. Comparación de los perfiles: a) Tridimensionales y b) Bidimensionales de las huellas de desgaste sobre acero AISI 316L.

3.2.6. Ensayos tribológicos sobre en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos en disolución acuosa [18]

3.2.6.1. Lubricación con agua [263]

En primer lugar se han llevado a cabo ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro durante 1500 m en las mismas condiciones de carga, velocidad y radio con agua tipo II, para comprobar cómo afecta la adición al agua de un 1% en peso de los diferentes líquidos iónicos próticos estudiados en el apartado anterior.

La Figura 177 muestra la evolución del coeficiente de fricción con la distancia de ensayo cuando se usa como lubricante el agua pura. Tras un periodo inicial con un coeficiente de fricción de 0,29, se produce un primer aumento del coeficiente de fricción a 0,36 desde los 200 a los 600 m y, en este punto, se produce un pronunciado cambio a 0,78 entre 600 y 1500 m. Bajo estas condiciones tan severas, el cambio brusco de fricción que se produce al final del ensayo se debe a la completa evaporación del agua de la superficie del disco debido las altas temperaturas que se alcanzan entre las asperezas en el contacto y que da lugar a un deslizamiento en seco [14,18].

Figura 177. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua.

Como era de esperar, la alta fricción provoca también un desgaste severo sobre la superficie del disco de AISI 316L, como se observa en la Figura 178, con un valor de $6,2 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ para la tasa de desgaste.

Figura 178. a) Perfil topográfico 3D y (b) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua.

3.2.6.2. Lubricación con agua+1%DAd

En la Tabla 59, se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con agua+1%DAd como lubricante. En este tipo de ensayos, transcurrido un tiempo, se produce una evaporación del agua en el contacto, lo que supone un cambio en el coeficiente de fricción a esa distancia, por lo que se diferencian dos fases, un periodo inicial de alta fricción y una fase final.

Tabla 59. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con Agua+1%DAd.

Rugosidad media (μm) (desviación)	Coeficiente de fricción inicial (desviación)	Coeficiente de fricción final (desviación)	Distancia a la que se produce la reducción de fricción (m) (desviación)
0,093 (0,006)	0,270 (0,017)	0,138 (0,006)	581 (49)

La Figura 179 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DAd. Se puede observar que tras un periodo inicial de mayor coeficiente de fricción, se produce un salto a baja fricción en la fase final del ensayo cuando el agua se evapora.

Figura 179. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DAd.

Estos valores tan bajos de fricción obtenidos al final del ensayo se pueden explicar si se considera que se ha formado una capa fina de líquido iónico adsorbida sobre la superficie, tras la evaporación del agua.

Como se observa en la Figura 180, existen marcas paralelas de abrasión en el interior de la huella en el disco de acero y deformación plástica en los bordes.

Figura 180. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%DAd.

La Figura 181 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y Agua+1%DAd como lubricante. Se aprecian partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo y abrasivo en la probeta.

Figura 181. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%DAd

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DAd vienen recogidos en la Tabla 60.

Tabla 60. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DAd.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
5,19x10 ⁻² (7,78x10 ⁻³)	3,46x10 ⁻⁵ (5,18x10 ⁻⁶)	3,53x10 ⁻⁵ (5,29x10 ⁻⁶)

Si se detiene el ensayo en el momento de producirse el salto de fricción, se comprueba que el desgaste es el mismo que al final del ensayo, por lo que todo el desgaste se produce en la fase inicial de alta fricción.

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 182) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con agua+1%DAd, mediante análisis EDX. Sólo se aprecia un muy ligero aumento del porcentaje de oxígeno y carbono en el interior de la huella que podría deberse a la capa de DAd adsorbida sobre la superficie del acero.

Figura 182. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%DAd.

3.2.6.3. Lubricación con agua+1%DSa

En la Tabla 61, se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con agua+1%DSa como lubricante. Al igual que ocurría con el DAd, en este tipo de ensayos, transcurrido un tiempo, se produce una evaporación del agua en el contacto, lo que supone un cambio en el coeficiente de fricción a esa distancia, por lo que se diferencian dos fases, un periodo inicial de alta fricción y una fase final.

Tabla 61. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DSa.

Rugosidad media (μm) (desviación)	Coeficiente de fricción inicial (desviación)	Coeficiente de fricción final (desviación)	Distancia a la que se produce la reducción de fricción (m) (desviación)
0,123 (0,006)	0,239 (0,014)	0,147 (0,001)	847 (102)

La Figura 183 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DSa. Se puede observar el periodo inicial de alta fricción y la fase final de baja fricción.

Figura 183. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DSa.

Como en el caso anterior, se ha formado una capa fina de líquido iónico adsorbida sobre la superficie, tras la evaporación del agua.

Como se observa en la Figura 184, existen marcas paralelas de abrasión en el interior de la huella en el disco de acero y deformación plástica en los bordes.

Figura 184. Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%DSa.

La Figura 185 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y agua+1%DSa como lubricante. Se aprecian partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo y abrasivo en la probeta.

Figura 185. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%DSa.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DSa vienen recogidos en la Tabla 62.

Tabla 62. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DSa.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
$5,47 \times 10^{-2}$ ($5,31 \times 10^{-3}$)	$3,65 \times 10^{-5}$ ($3,54 \times 10^{-6}$)	$3,72 \times 10^{-5}$ ($3,61 \times 10^{-6}$)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono, oxígeno y azufre (Figura 186) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con agua+1%DSa, mediante análisis EDX. Sólo se aprecia un muy ligero aumento del porcentaje de oxígeno y carbono en el interior de la huella por la capa de IL adsorbida.

Figura 186. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%DSa.

3.2.6.4. Lubricación con agua+1%DCi

En la Tabla 63, se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con agua+1%DCi como lubricante. Al igual que ocurría con el DAd y DSa, en este tipo de ensayos, transcurrido un tiempo, se produce una evaporación del agua en el contacto, lo que supone una reducción gradual del coeficiente de fricción.

Tabla 63. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DCi.

Rugosidad media (μm) (desviación)	Coefficiente de fricción inicial (desviación)	Coefficiente de fricción final (desviación)
0,097 (0,006)	0,250 (0,011)	0,148 (0,009)

La Figura 187 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DCi. Se puede observar el periodo inicial muy irregular de alta fricción y la fase final de baja fricción. Como en el caso anterior, se ha formado una capa fina de líquido iónico adsorbida sobre la superficie tras la evaporación del agua.

Figura 187. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DCi.

Como se observa en la Figura 188, existen marcas paralelas de abrasión en el interior de la huella en el disco de acero y deformación plástica en el interior y en los bordes.

La Figura 189 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y agua+1%DCi como lubricante. Se aprecian partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo y abrasivo en la probeta.

Figura 188. Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%DCi.

Figura 189. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%DCi.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DCi vienen recogidos en la Tabla 64.

Tabla 64. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%DCi.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
1,13x10 ⁻¹ (1,19x10 ⁻²)	7,52x10 ⁻⁵ (7,91x10 ⁻⁶)	7,68x10 ⁻⁵ (8,07x10 ⁻⁶)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 190) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con agua+1%DCi, mediante análisis EDX. Se aprecia un aumento del porcentaje de oxígeno y carbono en el interior de la huella que podría atribuirse a la capa fina de DCi adsorbida.

Figura 190. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%DCi.

3.2.6.5. Lubricación con agua+1%MCi

En la Tabla 65, se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con agua+1%MCi como lubricante. De nuevo se diferencian dos fases, un periodo inicial de alta fricción y una fase final.

Tabla 65. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MCi.

Rugosidad media (μm) (desviación)	Coeficiente de fricción inicial (desviación)	Coeficiente de fricción final (desviación)	Distancia a la que se produce la reducción de fricción (m) (desviación)
0,090 (0,000)	0,256 (0,009)	0,147 (0,011)	428 (203)

La Figura 191 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MCi. Se puede observar el periodo inicial de alta fricción y la fase final de baja fricción. La curva es mucho más irregular que en los casos anteriores y va decreciendo el coeficiente de fricción hasta el final del ensayo.

Como en el caso anterior, se ha formado una capa fina de líquido iónico adsorbida sobre la superficie tras la evaporación del agua.

Figura 191. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MCi.

Como se observa en la Figura 192, existen marcas paralelas de abrasión en el interior de la huella en el disco de acero y deformación plástica en el interior y en los bordes de la huella.

Figura 192. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%MCi.

La Figura 193 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y agua+1%MCi como lubricante. Se aprecian partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir de nuevo que se ha producido un desgaste adhesivo y abrasivo en la probeta.

Figura 193. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%MCi.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MCi vienen recogidos en la Tabla 66.

Tabla 66. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MCi.

Volumen de desgaste (mm³) (desviación)	Factor de desgaste (mm³/N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm³/m) (desviación)
1,18x10 ⁻¹ (1,46x10 ⁻²)	7,85x10 ⁻⁵ (9,71x10 ⁻⁶)	8,01x10 ⁻⁵ (9,91x10 ⁻⁶)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 194) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con agua+1%MCi, mediante análisis EDX. Se aprecia de nuevo un ligero aumento del porcentaje de oxígeno y carbono en el interior de la huella por la capa de MCi adsorbida.

Figura 194. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%MCi.

3.2.6.6. Lubricación con agua+1%MSu

En la Tabla 67, se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con agua+1%MSu como lubricante. Se diferencian dos fases, un periodo inicial de alta fricción y una fase final de muy baja fricción.

Tabla 67. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con Agua+1%MSu.

Rugosidad media (μm) (desviación)	Coeficiente de fricción inicial (desviación)	Coeficiente de fricción final (desviación)	Distancia a la que se produce la reducción de fricción (m) (desviación)
0,097 (0,006)	0,345 (0,025)	0,037 (0,008)	821 (88)

La Figura 195 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MSu. Se puede observar el periodo inicial de alta fricción y la fase final de muy baja fricción. Como en el caso anterior, se ha formado una capa fina de líquido iónico adsorbida sobre la superficie tras la evaporación del agua, pero en este caso, es todavía más efectiva que en los anteriores.

Figura 195. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MSu.

Como se observa en la Figura 196, existen marcas paralelas de abrasión en el interior de la huella en el disco de acero y deformación plástica en el interior y en los bordes.

La Figura 197 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y Agua+1%MSu como lubricante. Se aprecian partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo y abrasivo en la probeta, generado en la fase inicial de alta fricción.

Figura 196. Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con agua+1%MSu.

Figura 197. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con agua+1%MSu.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua+1%MSu vienen recogidos en la Tabla 68.

Tabla 68. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con Agua+1%MSu.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
1,70x10 ⁻² (4,63x10 ⁻³)	3,47x10 ⁻⁵ (8,90x10 ⁻⁶)	3,40x10 ⁻⁵ (8,73x10 ⁻⁶)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 198) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con agua+1%MSu, mediante análisis EDX. Se aprecia un aumento del porcentaje de oxígeno y carbono en el interior de la huella que podría atribuirse a la capa fina de MSu adsorbida.

Figura 198. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con agua+1%MSu.

3.2.6.7. Comparación de ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos en disolución acuosa

Como se ha visto, la adición de un 1% en peso de los diferentes líquidos iónicos próticos al agua reduce el periodo inicial de alta fricción con respecto al agua pura y, además, genera un descenso en el coeficiente de fricción cuando el agua se evapora, llegando a alcanzar los valores que se obtenían con el líquido iónico prótico puro. Por ejemplo, en la Figura 199 se observa lo que ocurre en el caso del DAd.

Figura 199. Comparación del coeficiente de fricción en los ensayos tribológicos realizados con DAd puro (rojo), agua+1%DAd (azul) y agua pura (negro).

Los valores tan bajos de fricción obtenidos con las disoluciones de agua+1% de los diferentes líquidos iónicos próticos al final de los ensayos se pueden explicar si se considera que las moléculas de líquido iónico, bajo esas condiciones de ensayo, quedan adheridas a la superficie del acero formando una capa fina tras la evaporación del agua. Esto ha quedado demostrado con el análisis EDX. Los mapas elementales de carbono y oxígeno han revelado un aumento del porcentaje de estos elementos en el interior de la huella de desgaste, lo que implica la formación de dicha capa de líquido iónico en el contacto.

En la Figura 200 aparecen representados los valores del coeficiente de fricción medio en la fase final de ensayo, tras la evaporación del agua, para las diferentes disoluciones acuosas estudiadas. Se puede observar que el líquido iónico prótico MSu es el que mejores resultados proporciona, es decir, presenta un menor coeficiente de fricción en la fase final.

Figura 200. Comparación del valor medio del coeficiente de fricción en la fase final de los ensayos tribológicos realizados con disoluciones acuosas que contienen un 1% en peso de líquidos iónicos próticos.

En la Figura 201 viene representada la tasa de desgaste media para los ensayos con disoluciones acuosas. Los valores de desgaste son muy similares para los ensayos con agua con un 1% de DAd, DSa y MSu, siendo los que peor comportamiento presentan los citratos: DCi y MCI.

Figura 201. Comparación del valor medio de la tasa de desgaste de los ensayos tribológicos realizados con disoluciones acuosas que contienen un 1% en peso de líquidos iónicos próticos.

En la Figura 202 se muestran los perfiles de las huellas de desgaste generadas sobre los discos de AISI 316L tras los ensayos tribológicos y se comprueba de manera gráfica los resultados expuestos anteriormente. A la vista de los resultados obtenidos, podemos concluir que la disolución que mejores resultados nos proporciona es la de agua+1%MSu, aunque las obtenidas con DAd y DSa presentan un comportamiento tribológico muy similar.

Figura 202. Comparación de los perfiles (a) Tridimensionales y (b) Bidimensionales de las huellas de desgaste sobre acero AISI 316L de los ensayos tribológicos realizados con disoluciones acuosas.

Para obtener más información sobre las interacciones superficiales que han tenido lugar en el contacto acero/zafiro lubricado con las disoluciones de agua+1%IL, se ha realizado un análisis XPS de la huella en la superficie de acero tras el ensayo tribológico. En primer se ha analizado el líquido iónico puro para tomarlo como referencia.

En la Tabla 69 y en la Figura 203 se muestran los resultados obtenidos para el líquido iónico prótico MSu puro.

Tabla 69. Análisis XPS del líquido iónico MSu puro.

Elemento	Energía de ligadura (eV) (% área relativa)	% Atómico
C1s	285,00 (45,46)	51,64
	286,14 (30,46)	
	287,86 (15,00)	
	288,93 (9,08)	
O1s	531,38 (33,33)	38,29
	532,11 (33,33)	
	533,07 (33,33)	
N1s	399,67 (79,93)	10,07
	401,57 (20,07)

Figura 203. Espectros XPS del líquido iónico MSu puro.

Se obtienen tres picos de la misma intensidad para el O1s a las energías de 531,38 eV, 532,11 eV y 533,07 eV asignables a los grupos (-C=O), (-OH) y (-C-O-) presentes en las moléculas del líquido iónico prótico, respectivamente. El pico en el N1s del catión amonio aparece a 399,67 eV mientras que en el C1s se observan cuatro picos a 285,00 eV, 286,14 eV, 287,86 eV y 288,93 eV que se pueden asignar, respectivamente, al carbono en el grupo alquílico y a los enlaces (-C-O-), (-C-N-) y (-C=O) presentes en el catión y en el anión del MSu.

En la Tabla 70 y en la Figura 204 se muestran los resultados obtenidos para el análisis de la huella en el disco de acero tras el ensayo con agua+1%MSu.

Tabla 70. Análisis XPS de la huella de desgaste en el AISI 316L tras la lubricación con agua+1%MSu.

Elemento	Energía de ligadura (eV) (% área relativa)	% Atómico
C1s	285,00 (81,7)	74,73
	286,60 (11,3)	
	288,37 (7,0)	
O1s	529,57 (41,0)	17,49
	531,59 (43,3)	
	532,94 (15,17)	
N1s	399,97 (22,9)	4,67
	401,56 (77,1)	
Fe2p	710,03 (63,3)	2,05
	723,36 (36,7)	
Cr2p	574,60 (55,7)	1,06
	577,24 (17,3)	
	586,59 (27,0)

Figura 204. Espectros XPS de la huella de desgaste en el AISI 316L tras la lubricación con agua+1%MSu.

Se observan dos picos para el Fe2p (Figura 204). El pico principal a 710,03 eV se puede asignar al $\text{Fe}2p_{3/2}$ de los óxidos de hierro FeO y Fe_3O_4 y el pico a 723,36 eV se puede asignar al $\text{Fe}2p_{1/2}$.

En el análisis del Cr2p, las energías a 575,6 y 586 eV se podrían corresponder con el $\text{Cr}2p_{1/2}$ y $\text{Cr}2p_{3/2}$ del Cr_2O_3 , respectivamente, mientras que el pico a 577,24 eV se asignaría a sales de cromo o complejos de cromo y amonio que se podrían haber formado con la reacción entre el catión y la superficie de acero.

En la Tabla 70 se observa que los porcentajes atómicos de hierro y cromo son muy bajos, lo que indica que la superficie está cubierta por moléculas de MSu, como ya se había comprobado con el EDX.

Para el O1s, los picos a 529,57 y 531,59 eV se corresponderían con los óxidos de cromo y hierro. El pico de mayor energía, a 532,94 eV, se puede asignar a hidróxidos orgánicos como el grupo –OH presente en el catión amonio del MSu.

El pico principal en el N1s a 399,97 eV se puede asignar al átomo de nitrógeno del catión amonio.

Por último, la energía de ligadura del C1s a 285,00 eV se puede asignar a los carbonos alifáticos presentes tanto en el anión como en el catión del IL y a contaminación. Los picos a 286,60 eV y 288,37 eV se corresponderían con los grupos carboxilato presentes en el anión.

De estos resultados se concluye que la superficie está compuesta principalmente por óxidos metálicos y moléculas del líquido iónico.

El buen comportamiento tribológico de los líquidos iónicos se ha atribuido a su habilidad para suprimir las interacciones de Van der Waals [76] y adhesivas entre superficies, por lo que la presencia de estas moléculas en la superficie es la responsable del buen comportamiento tribológico. Además, con estos líquidos iónicos próticos, se favorece la formación de una red de enlaces de hidrógeno y proporcionan más partes polares activas para interaccionar con la superficie del material del contacto. El modelo de interacción entre los líquidos iónicos próticos y la superficie metálica ya se ha estudiado en el apartado del cobre.

3.2.7. Comparación de ensayos tribológicos con líquidos iónicos próticos puros y en disolución acuosa

En la Figura 205 se han representado las curvas de fricción para los ensayos con los líquidos iónicos próticos puros (en negro) y los resultados para las disoluciones de estos mismos líquidos al 1% en peso en agua (en rojo).

En el caso del DSa, el salto en el coeficiente de fricción (evaporación del agua y formación de la capa fina adsorbida) se produce a más de 500 m de distancia de ensayo por lo que se han tenido que representar los 1500 m de distancia de ensayo.

En todos los casos se observa que se produce una reducción del coeficiente de fricción al evaporarse el agua.

Figura 205. Comparación de la variación del coeficiente de fricción en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con líquidos iónicos próticos puros (línea negra) y en disolución acuosa al 1% en peso (línea roja) para: (a) DAd, (b) DSa, (c) DCi, (d) MCI y (e) MSu.

3.2.8. Ensayos tribológicos en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina obtenida a partir de disoluciones acuosas de líquidos iónicos próticos

En los apartados previos se ha estudiado el uso del agua como lubricante en el contacto acero/zafiro y se ha comprobado que, al evaporarse del contacto, se produce una transición a deslizamiento en seco, con un acusado incremento del coeficiente de fricción tras un periodo denominado “*running-in*”. Por ello, se ha estudiado también la adición de un 1% en peso de los líquidos iónicos próticos al agua, para evitar el desgaste en seco que se producía cuando ésta se evaporaba. Se ha comprobado que la adición de un 1% en peso de IL no sólo reduce el periodo de alta fricción inicial, sino que además provoca una transición a baja fricción cuando el agua se evapora debido a la formación de una película fina de IL adsorbida sobre la superficie del metal.

Por ello, se ha buscado un método para la obtención de una película fina sobre la superficie del metal tratando de evitar o reducir el periodo de alta fricción inicial que es la parte del ensayo en la que se genera todo el desgaste en los ensayos con disoluciones acuosas y reducir el volumen de líquido iónico por ensayo que se utiliza cuando se usa el líquido iónico puro como lubricante.

Se han generado capas finas de líquidos iónicos próticos sobre los discos de acero AISI 316L. El proceso de obtención de la capa fina, se ha ido optimizando, tal y como se comentó en el apartado 2.3.

3.2.8.1. Lubricación con capa fina de DAd

En la Tabla 71, se muestra el valor del coeficiente de fricción medio para los ensayos realizados con la capa fina obtenida con el líquido iónico prótico Adipato de Di-[bis(2-hidroxietil)amonio], DAd, como lubricante. Se ha elegido este líquido iónico prótico por los buenos resultados obtenidos en el resto de ensayos tribológicos y porque, al tener un ángulo de contacto menor (Tabla 36), moja más la superficie del disco de acero.

Tabla 71. Valores medios de rugosidad superficial del disco y coeficiente de fricción para los ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina de DAd.

Rugosidad media (μm) (desviación)	Coeficiente de fricción inicial (desviación)
0,112 (0,025)	0,091 (0,007)

La Figura 206 muestra el gráfico de fricción media para los ensayos realizados con el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina de DAd y la comparación con el resto de ensayos. Se puede observar que el coeficiente de fricción se mantiene estable en un valor incluso inferior al obtenido con el DAd puro durante todo el ensayo.

Figura 206. Gráfico fricción-distancia de deslizamiento para el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con DAd puro (negro), agua +1% DAd (azul) y DAd en capa fina (rojo).

Como se observa en la Figura 207, el desgaste producido sobre el disco de AISI 316L es muy suave.

Figura 207. (a) Perfil topográfico 3D; (b) Micrografía óptica y (c) Micrografía SEM de la superficie del disco de acero AISI 316L tras el ensayo tribológico con capa fina de DAd.

La Figura 208 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo con AISI 316L y DAd como lubricante. Se aprecian pequeñas partículas adheridas a la bola de zafiro de la muestra de AISI 316L. Por tanto se puede concluir que se ha producido un desgaste adhesivo suave en la probeta.

Los valores de desgaste medio para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina de DAd vienen recogidos en la Tabla 72.

Figura 208. Micrografía óptica de la bola de zafiro después del ensayo tribológico con capa fina de DAd.

Tabla 72. Valores medios de desgaste para el ensayo tribológico del contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina de DAd.

Volumen de desgaste (mm ³) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación)	Factor de desgaste (mm ³ /m) (desviación)
3,69x10 ⁻⁴ (2,56x10 ⁻⁵)	7,54x10 ⁻⁷ (5,22x10 ⁻⁸)	7,39x10 ⁻⁷ (5,12x10 ⁻⁸)

Se han obtenido los mapas elementales de hierro, carbono y oxígeno (Figura 209) de la superficie del disco de acero AISI 316L tras los ensayos con capa fina de DAd mediante análisis EDX y no se han observado cambios en la composición dentro y fuera de la huella.

Figura 209. Mapas elementales de la superficie de acero AISI 316L tras el ensayo con capa fina de DAd.

Los valores de desgaste medio, los perfiles tridimensionales de las huellas de desgaste en el disco y las huellas generadas en la bola para los ensayos realizados en el contacto acero AISI 316L/zafiro en todos los ensayos con DAd vienen recogidos en la Tabla 73.

Tabla 73. Tasa de desgaste, perfil tridimensional de la huella de desgaste en el disco de AISI 316L y micrografía óptica de la huella en la bola de zafiro para los ensayos tribológicos realizados con DAd.

Lubricante	Agua+1%DAd	DAd puro	Capa fina de DAd
Tasa de desgaste (mm³/N·m)	$3,46 \times 10^{-5}$	$6,66 \times 10^{-7}$	$7,54 \times 10^{-7}$
Huella en el disco
Huella en el punzón

Se puede observar que el desgaste producido con el DAd puro y con la capa fina es muy suave, obteniéndose un valor muy inferior al obtenido con el agua+1%DAd. Este valor de tasa de desgaste tan alto se produce en el periodo de alta fricción inicial, por lo que, eliminando este periodo, se consigue llegar a valores de tasa de desgaste muy bajos, ya que las huellas generadas en el disco y en el punzón son casi inapreciables.

Por tanto, con la formación de la capa fina a 60°C y 200 mbar con el DAd sobre la superficie del acero AISI 316L antes del ensayo, se ha logrado reducir el periodo de alta fricción inicial presente en los ensayos de agua+1%IL y reducir el desgaste. Además, se obtienen valores de fricción y desgaste muy similares a los obtenidos con el DAd puro, reduciendo el volumen de líquido iónico necesario.

3.2.8.2. Lubricación con capa fina de otros líquidos próticos

Se han llevado a cabo ensayos de capa fina con otros líquidos iónicos próticos obteniéndose resultados muy similares a los obtenidos con el DAd (Figura 210). En todos los ensayos, el comportamiento lubricante de la capa fina superficial generada sobre los discos de AISI 316L es muy similar al que se obtiene con el líquido iónico prótico puro.

Figura 210. Comparación de la variación del coeficiente de fricción en el contacto AISI 316L/zafiro lubricado con capa fina de líquidos iónicos prácticos para: (a) DCi, (b) MCI y (c) MSu.

3.2.9. Conclusiones del estudio de las interacciones de superficie y comportamiento tribológico de líquidos iónicos en el contacto acero/zafiro

- En el presente trabajo se han sintetizado nuevos líquidos iónicos apróticos que contienen el catión tiazolio con diferentes sustituyentes y se ha estudiado su uso como lubricantes en contactos acero/zafiro, comparando estos resultados con un líquido de imidazolio.
- El mejor comportamiento frente a fricción y desgaste se produce para los dos lubricantes que contienen el anión Bis(trifluorometanosulfonil)imida, el EM638 y el LNTF104, independientemente del catión, imidazolio o tiazolio.
- El nuevo líquido iónico de tiazolio EM638 muestra un coeficiente de fricción y tasa de desgaste similares al líquido comercialmente disponible LNTF104, pero disminuye la abrasión en AISI 316L. Sin embargo, el líquido de tiazolio que contiene el anión dicianamida, el EM642, tiene un peor comportamiento tribológico, obteniéndose mayores tasas de desgaste y una curva de fricción muy irregular, lo que podría deberse a la formación de sulfuro de hierro.
- En presencia de los lubricantes EM638 y LNTF104, no se produce un daño superficial ni desgaste para el contacto AISI 52100/zafiro.
- Los ensayos de inmersión demuestran que no se produce un ataque corrosivo significativo en un mes. Estos resultados indican que el nuevo líquido de tiazolio

EM638 puede ser un buen candidato para el desarrollo de nuevos lubricantes y aditivos.

- Se han llevado a cabo ensayos tribológicos en el contacto acero AISI 316L/zafiro lubricado con agua, agua+1% en peso de diferentes líquidos iónicos próticos, con los líquidos iónicos próticos puros y con capas finas de líquidos iónicos próticos generadas sobre acero AISI 316L.
- Cuando se usan los diferentes líquidos iónicos próticos derivados del catión amonio puros, se elimina el periodo de alta fricción inicial y se obtiene un valor del coeficiente de fricción muy bajo y estable, obteniéndose muy buenos resultados en desgaste. Los mejores resultados se obtienen con el DAd.
- El uso de agua pura como lubricante produce una transición a contacto en seco cuando ésta se evapora tras el periodo denominado “*running-in*” con un marcado incremento del coeficiente de fricción.
- La adición al agua de un 1% de cada uno de los líquidos iónicos próticos estudiados, no sólo reduce el periodo de alta fricción inicial, sino que produce una transición a baja fricción cuando el agua se evapora debido a la formación de una película fina de líquido iónico adsorbida sobre la superficie del metal.
- Por último, con la formación de la capa fina en condiciones estáticas con el líquido iónico prótico sobre la superficie del acero AISI 316L antes del ensayo, se ha logrado también eliminar el periodo de alta fricción inicial presente en los ensayos de agua+1%IL y reducir el desgaste. Además, se obtienen valores de fricción y desgaste muy similares a los obtenidos con el líquido iónico puro, reduciendo el volumen de líquido iónico y, por tanto, el coste.

3.3. Recubrimientos sobre aleaciones de magnesio a partir de líquidos iónicos con aniones fosfonato

3.3.1. Introducción

No hay precedentes en el uso de ILs para la generación de recubrimientos superficiales sobre aleaciones de magnesio para protegerlas frente a la abrasión y al desgaste. En el presente trabajo, se ha estudiado la capacidad de tres líquidos iónicos de imidazolio derivados de fosfonato para generar capas superficiales sobre dos aleaciones de magnesio y mejorar su resistencia a la abrasión.

Para la obtención de los recubrimientos, se han empleado tres líquidos iónicos derivados del fosfonato: LMP101, LMP102 y LEP102 (Figura 211).

Figura 211. Estructura química de los líquidos iónicos de fosfonato. [$R_1=R_2=CH_3-$ (LMP101); $R_1=CH_3-CH_2-$, $R_2=CH_3-$ (LMP102); $R_1=CH_3-CH_2-$, $R_2=CH_3-CH_2-$ (LEP102)].

Las probetas ensayadas son discos de 25,5 mm de diámetro y 2 mm de espesor de la aleación de magnesio AZ31B y probetas rectangulares de 26x13 mm y 2 mm de espesor de la aleación de magnesio EZ33A. La superficie de las probetas ha sido completamente cubierta con aproximadamente 1,5 ml de cada uno de los tres líquidos iónicos y mantenidas durante 14 días en las condiciones de laboratorio en el caso de los ensayos a temperatura ambiente. También se ha intentado reducir el tiempo de obtención de la misma, elevando la temperatura a 50°C y manteniéndolo solo en inmersión durante 48 h. Por último, se ha procedido a la obtención de la capa con ayuda de un potencial electroquímico.

Tras la formación de la capa, se ha estudiado la resistencia a la abrasión de los nuevos recubrimientos, comparándose con la del metal base y se han estudiado los ángulos de contacto de los tres líquidos con las aleaciones de magnesio, para analizar las interacciones superficiales.

Finalmente, se han comparado los resultados a temperatura ambiente, a 50°C y bajo aplicación de un potencial electroquímico previamente descritos.

3.3.2. Obtención del recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ31B a temperatura ambiente [222]

La Figura 212a es una micrografía SEM de bajos aumentos que muestra la capa continua que cubre la superficie de la aleación de magnesio AZ31B tras estar en contacto a temperatura ambiente durante dos semanas con el líquido Metilfosfonato de 1,3-dimetilimidazolio (LMP101). La Figura 212b muestra la estructura granular del recubrimiento que, como se puede apreciar en el espectro EDX (Figura 212c), está compuesta de oxígeno, fósforo y magnesio. Los mapas elementales de fósforo y magnesio (Figura 212d) muestran que los granos están cubiertos con una capa que contiene fósforo, con el sustrato de magnesio en los bordes de grano. En la Figura 215a aparece una ampliación de la Figura 212b.

Figura 212. Recubrimiento superficial obtenido a temperatura ambiente sobre AZ31B con el LMP101: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.

Para las mismas condiciones de contacto, el líquido iónico Metilfosfonato de 1-etil-3-metil-imidazolio (LMP102) presenta un comportamiento diferente. Como se observa en la Figura 213, la morfología del recubrimiento formado es distinta a la del recubrimiento obtenido con LMP101. La Figura 213b es una micrografía SEM tomada a los mismos aumentos que la Figura 212b y, sin embargo, se aprecia que los granos que forman el recubrimiento tienen un mayor tamaño y la capa es menos continua que con LMP101. Si se amplía la Figura 213b (Figura 215b), se puede observar que existen dos capas de recubrimiento, la capa más externa es una capa de grano más grueso y discontinua, pero la capa del recubrimiento más próxima al sustrato de AZ31B tiene un tamaño de grano menor y mayor continuidad.

Figura 213. Recubrimiento superficial obtenido a temperatura ambiente sobre AZ31B con el LMP102:
(a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas
elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.

La Figura 214 muestra las micrografías SEM a bajos (Figura 214a) y altos (Figura 214b) aumentos, el espectro EDX (Figura 214c) y los mapas elementales (Figura 214d) del recubrimiento obtenido con el líquido iónico Etilfosfonato de 1-etil-3-metil-imidazolio (LEP102). El análisis EDX del recubrimiento obtenido con el LEP102 (Figura 214c) muestra que existen zonas que presentan mayor y menor porcentaje de fósforo, pero, en todos los casos, menor que en los recubrimientos obtenidos con LMP101 y LMP102. Este hecho podría deberse a un menor espesor del recubrimiento formado, indicando un mecanismo de generación de la capa diferente a los casos anteriores. La Figura 215c muestra una ampliación de la Figura 213b.

Figura 214. Recubrimiento superficial obtenido a temperatura ambiente sobre AZ31B con el LEP102: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.

Según los análisis de EDX de los recubrimientos obtenidos con LMP101 (Figura 212c), LMP102 (Figura 213c) y LEP102 (Figura 214c), el porcentaje relativo de fósforo en la capa generada sigue la relación $LMP101 > LMP102 > LEP102$. La Figura 215 muestra una ampliación a los mismos aumentos de los recubrimientos obtenidos con LMP101 (Figura 215a), LMP102 (Figura 215b) y LEP102 (Figura 215c). Se observa que los tres recubrimientos tienen morfología diferente. El recubrimiento obtenido con LMP101 presenta un tamaño de grano menor y mayor continuidad que el obtenido con LMP102, en el cual se observan dos capas de recubrimiento y una mayor distancia intergranular. El recubrimiento obtenido con LEP102 presenta una menor distancia intergranular y sólo se desarrolla en una capa, por lo que esto, unido al menor porcentaje de fósforo observado en el EDX, podría atribuirse a un menor espesor de recubrimiento con mayor continuidad que los dos anteriores.

Figura 215. Ampliación de las micrografías SEM de los recubrimientos obtenidos con:
(a) LMP101, (b) LMP102 y (c) LEP102.

Estas capas superficiales generadas sobre la aleación de magnesio AZ31B han sido estudiadas con XPS. La Figura 216 muestra las energías de ligadura de los tres principales elementos. Los picos a 50,4 eV para el Mg2p, 133,6 eV para el P2p y 531,8 eV para el O1s podrían asignarse al grupo fosfonato unido a la superficie de magnesio [105]. En los espectros también se pueden apreciar otros dos picos de menor intensidad en todos los elementos. Los picos a 49,3 eV y 51,8 eV para el caso del Mg2p y a 530,4 eV para el O1s se podrían asignar al óxido de magnesio o al carbonato de magnesio [264], mientras que los picos en el espectro P2p a 132,6 eV y en el O1s a 532,9 eV se pueden asociar al líquido iónico adsorbido sobre la superficie de la aleación.

Figura 216. Energías de ligadura XPS en la superficie del recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ31B: (a) Mg2p, (b) P2p y (c) O1s.

Las interacciones entre los líquidos iónicos y las aleaciones de magnesio son complejas, ya que hay numerosas variables, como el método de preparación de la superficie de la probeta [265], la absorción de humedad y el contenido en agua [111,264] y la duración y condiciones del tratamiento con ILs [106,118], que influyen en la formación de las capas, su morfología y sus propiedades.

3.3.3. Obtención del recubrimiento sobre la aleación de magnesio EZ33A a temperatura ambiente [222]

Siguiendo el mismo procedimiento que para el caso de la aleación de magnesio AZ31B, se ha obtenido un recubrimiento sobre la aleación de magnesio EZ33A a temperatura ambiente. La Figura 217 muestra las micrografías SEM (Figura 217a), el espectro EDX (Figura 217b) y los mapas elementales (Figura 217c) para el líquido iónico LEP 102 sobre la aleación EZ33A a temperatura ambiente, ya que para los demás líquidos la capa formada ha sido prácticamente inapreciable.

Figura 217. Recubrimiento superficial sobre EZ33A con el LEP102: (a) Micrografía SEM a bajos y altos aumentos; (b) Espectro EDX del recubrimiento y (c) Mapas elementales de magnesio, fósforo y cinc.

En la Figura 217 se observa la formación de una capa discontinua sobre la aleación de magnesio EZ33A sobre los granos de la aleación, quedando sin recubrir los bordes de los mismos. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de una fase rica en Zn en los bordes de grano que no existía en la aleación Mg AZ31B. Esta fase es menos reactiva y evita la formación de un recubrimiento continuo con el IL.

La influencia que aquí se ve reflejada de la composición y microestructura de las aleaciones de magnesio se corresponde con observaciones previas [114] de otras capas formadas con líquidos iónicos que contienen fósforo sobre aleaciones de magnesio. Estos estudios mostraban cómo los líquidos iónicos presentan una reactividad despreciable con el ZnO comparada con otras aleaciones más ricas en magnesio.

3.3.4. Obtención del recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ31B a 50°C [210]

En el apartado previo se ha estudiado el proceso de formación de una capa resistente a la abrasión sobre aleaciones de magnesio por inmersión de la misma en tres líquidos iónicos de fosfonato: LMP101, LMP102 y LEP102, a temperatura ambiente durante 2 semanas. Con este estudio se pretende reducir el tiempo de obtención de la misma con respecto a la obtenida a temperatura ambiente, elevando la temperatura a 50°C y manteniéndolo solo en inmersión durante 48h.

La Figura 218a muestra las micrografías SEM de la capa obtenida sobre la aleación de magnesio AZ31B tras estar en contacto con el líquido iónico LMP101. Como se aprecia en la Figura 218b, esta capa, según el espectro EDX, está compuesta de oxígeno, fósforo y magnesio. Los mapas elementales de magnesio y fósforo (Figura 218c) muestran que se ha formado un recubrimiento que contiene fósforo, con el magnesio del sustrato en los bordes de grano. Lo mismo ocurre con la capa obtenida con el líquido LMP102 (Figura 219).

Figura 218. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LMP101: (a) Micrografías SEM a bajos y altos aumentos; (b) Espectro EDX del recubrimiento y (c) Mapas elementales de magnesio y fósforo.

Figura 219. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LMP102: (a) Micrografías SEM a bajos y a altos aumentos; (b) Espectro EDX del recubrimiento y (c) Mapas elementales de magnesio y fósforo.

A diferencia de lo observado a temperatura ambiente, los recubrimientos obtenidos a 50°C con LMP101 (Figura 218) y LMP102 (Figura 219) no presentan una buena adherencia con el sustrato, desprendiéndose en algunas zonas.

Figura 220. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LMP101: (a) Micrografías SEM de la capa obtenida a temperatura ambiente y (b) Con ayuda de un potencial electroquímico; (c) Espectros EDX del recubrimiento obtenido a temperatura ambiente y (d) Con ayuda de un potencial electroquímico.

Figura 221. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LMP102: (a) Micrografías SEM de la capa obtenida a temperatura ambiente y (b) Con ayuda de un potencial electroquímico; (c) Espectros EDX del recubrimiento obtenido a temperatura ambiente y (d) Con ayuda de un potencial electroquímico.

Como se observa en la Figura 222, para el líquido iónico LEP102 la composición y morfología de la capa (Figura 222a) es distinta que en los casos anteriores. En este caso, (Figura 222b) hay mayor presencia de óxido de magnesio. La reactividad de este líquido al elevar la temperatura cambia y favorece la formación de este óxido. Al igual que en el estudio previo de obtención de la capa a temperatura ambiente, se podría decir que la capa de fosfonato tiene un bajo espesor y buena adherencia (Figura 223).

Esta mayor adherencia y menor espesor de la capa continua obtenida con el LEP102 lleva a un menor incremento de la rugosidad con respecto a la aleación base que el observado con los otros dos ILs, tal y como se puede comprobar en la Tabla 74.

Figura 222. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LEP102: (a) Micrografías SEM a bajos y altos aumentos; (b) Espectro EDX del recubrimiento y (c) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.

Figura 223. Recubrimiento superficial sobre AZ31B con el LEP102: (a) Micrografías SEM de la capa obtenida a temperatura ambiente y (b) Con ayuda de un potencial electroquímico; (c) Espectros EDX del recubrimiento obtenido a temperatura ambiente y (d) Con ayuda de un potencial electroquímico.

Tabla 74. Rugosidad Superficial.

Material	Ra (μm) (desviación estándar)
AZ31B	0,22 (0,03)
AZ31B+LMP101	0,68 (0,08)
AZ31B+LMP102	2,10 (0,31)
AZ31B+LEP102	0,34 (0,03)

3.3.5. Obtención del recubrimiento sobre la aleación de magnesio AZ31B por vía electroquímica [223]

En este apartado se describe el estudio realizado para la obtención del recubrimiento protector sobre la aleación de Mg AZ31B con ayuda de un potencial electroquímico. De esta manera, se busca reducir el tiempo de preparación de la misma, optimizar el proceso de obtención del recubrimiento protector y mejorar su resistencia a la abrasión.

Los ensayos electroquímicos están divididos en cuatro fases:

- Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP).
- Trazado de la curva de polarización.
- Cronoamperometría.
- Análisis de la superficie con SEM, EDX, FIB-SEM, XPS y ARXPS.

3.3.5.1. Ensayo de generación del recubrimiento por vía electroquímica con LMP101 sobre Mg AZ31B

3.3.5.1.1. Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)

La finalidad del ensayo de potencial de circuito abierto (OCP) consiste en la medición del potencial en circuito abierto en presencia del líquido iónico, para determinar el tiempo que tarda la aleación de Mg AZ31B en estabilizarse. Para ello se prepara la celda electrolítica y se introduce 1 ml aproximadamente del líquido iónico LMP101. El gráfico tras el ensayo de OCP es el que se muestra en la Figura 224. De esta gráfica se observa que el potencial en circuito abierto para el líquido iónico LMP101 está en torno a -2,1 V.

Figura 224. Gráfico OCP para LMP101 sobre Mg AZ31B.

3.3.5.1.2. Trazado de la curva de polarización

La finalidad del trazado de la curva de polarización será obtener gráficamente la zona de pasivación, es decir, conocer a qué potencial se produce el bloqueo intenso del proceso anódico, creándose una barrera que aisle la superficie de la aleación.

El procedimiento es el mismo que para el OCP. Se prepara la celda electrolítica con un 1 ml de LMP101 y, posteriormente, se somete la probeta a diferentes valores de potencial, hasta obtener la curva de polarización adecuada donde se pueda observar correctamente la zona de pasivación. A partir de ésta, mediante cronoamperometría, se buscará la formación de una película protectora lo más homogénea posible. En el potencióstato se ha introducido un rango de potenciales entre -3 V y -0,1 V. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 225.

De la Figura 225a, se ha obtenido la zona de pasivación, consecuencia de la formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad que prácticamente aísla el metal del medio, obteniendo un rango aproximado entre -2,2 y -1,8 V.

Figura 225. Curva de polarización para LMP101 sobre Mg AZ31B: a) Escala natural y (b) Escala logarítmica.

En la Figura 225b, que es exactamente la misma que la anterior con la única diferencia que está expresada en escala logarítmica, se puede observar un pico, que es el valor de potencial de circuito abierto.

3.3.5.1.3. Cronoamperometría

Una vez que se conoce la zona de pasivación, y aplicando un potencial superior al potencial de circuito abierto, se ha comprobado que se forma una capa protectora. Con un valor de potencial por debajo del OCP, al estar por debajo de la zona de pasivación, no hay formación de recubrimiento, no sucede nada.

Se prepara la celda electrolítica como se ha descrito previamente y se somete a un potencial fijo (-1,8; -1,7; -1,6 V...) durante 30 minutos hasta determinar el potencial óptimo para la formación de la capa.

El potencial óptimo para el líquido iónico LMP101 sobre Mg AZ31B ha sido de -1,4 V, obteniendo el gráfico de la Figura 226 donde se registra la variación de la intensidad de corriente frente al tiempo.

Figura 226. Cronoamperometría durante 30 minutos a -1,4 V con LMP101 sobre Mg AZ31B.

Una vez obtenido el potencial óptimo para el cual se forma la capa, se ha realizado este mismo ensayo variando su duración. Se ha realizado para 30 min, 1, 2 y 4 horas, con el fin de determinar para qué duración el recubrimiento sobre la superficie de la aleación de magnesio ha sido más homogéneo. Para ello, se ha realizado:

- Medida de la rugosidad.
- Análisis mediante microscopio óptico.
- Análisis mediante microscopio electrónico de barrido (SEM).

En el caso del líquido LMP101, se ha comprobado que la duración de la cronoamperometría para la óptima formación de una capa homogénea ha sido de 4 horas. El gráfico se muestra en la Figura 227.

Figura 227. Cronoamperometría durante 4 horas a -1,4 V con LMP101 sobre Mg AZ31B.

3.3.5.1.4. Análisis del recubrimiento generado

La Figura 228a es una micrografía SEM de bajos aumentos que muestra la capa continua que cubre la superficie de la aleación de magnesio AZ31B tras el ensayo electroquímico con el líquido LMP101. La Figura 228b muestra la estructura granular del recubrimiento que, como se puede apreciar en el espectro EDX (Figura 228c), está compuesta de oxígeno, fósforo y magnesio. Los mapas elementales de fósforo y magnesio (Figura 228d) muestran que los granos están cubiertos con una capa que contiene fósforo, con el substrato de magnesio en los bordes de grano.

Figura 228. Recubrimiento superficial obtenido por vía electroquímica sobre AZ31B con el LMP101:
(a) Micrografía SEM a bajos y **(b)** A altos aumentos; **(c)** Espectro EDX del recubrimiento y **(d)** Mapas
 elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.

3.3.5.2. Ensayo de generación del recubrimiento por vía electroquímica con LMP102 sobre Mg AZ31B

3.3.5.2.1. Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)

El gráfico tras la interacción entre la aleación y el líquido iónico LMP102 es el que se muestra en la Figura 229. De esta gráfica se observa que el potencial en circuito abierto para el líquido iónico LMP102 está en torno a -1,9 V.

Figura 229. Gráfico OCP para LMP102 sobre Mg AZ31B.

3.3.5.2.2. Trazado de la curva de polarización

En el potenciostato se ha introducido un rango de potenciales entre -2,5V y -1V. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 230.

Figura 230. Curva de polarización para LMP102 sobre Mg AZ31B: a) Escala natural y (b) Escala logarítmica.

De la Figura 230a, se ha obtenido la zona de pasivación entre -2,2 y -1,7V.

3.3.5.2.3. Cronoamperometría

Se prepara la celda electrolítica como se ha descrito previamente y se somete a un potencial fijo (-1,7; -1,6; -1,5 V...) durante 30 minutos hasta determinar el potencial óptimo para la formación de la capa.

El potencial óptimo para el líquido iónico LMP102 sobre Mg AZ31B ha sido de -1,2 V, obteniendo el gráfico de la Figura 231, donde se registra la variación de la intensidad de corriente frente al tiempo.

Figura 231. Cronoamperometría durante 30 minutos a -1,2 V con LMP102 sobre Mg AZ31B.

En el caso del líquido LMP102, se ha comprobado que la duración de la cronoamperometría para la óptima formación de una capa homogénea ha sido de 2 horas. El gráfico se muestra en la Figura 232.

Figura 232. Cronoamperometría durante 2 horas a -1,2 V con LMP102 sobre Mg AZ31B.

3.3.5.2.4. Análisis del recubrimiento generado

La Figura 233a es una micrografía SEM a bajos aumentos que muestra la capa continua que cubre la superficie de la aleación de magnesio AZ31B tras el ensayo electroquímico con el líquido LMP102. Al igual que en el caso anterior, la Figura 233b muestra la estructura granular del recubrimiento que, como se puede apreciar en el espectro EDX (Figura 233c), está compuesta de carbono, oxígeno, fósforo, aluminio y magnesio. Los mapas elementales de fósforo y magnesio (Figura 233d) muestran que los granos están cubiertos con una capa que contiene fósforo, con el sustrato de magnesio en los bordes de grano.

Figura 233. Recubrimiento superficial obtenido por vía electroquímica sobre AZ31B con el LMP102:
(a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas
elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.

3.3.5.3. Ensayo de generación del recubrimiento por vía electroquímica con LEP102 sobre Mg AZ31B

3.3.5.3.1. Ensayo de potencial de circuito abierto (OCP)

El gráfico tras el ensayo de OCP con LEP102 es el que se muestra en la Figura 234. De esta gráfica se observa que el potencial en circuito abierto para el líquido iónico LEP102 está en torno a -1,9 V.

Figura 234. Gráfico OCP para LEP102 sobre Mg AZ31B.

3.3.5.3.2. Trazado de la curva de polarización

En el potenciostato se ha introducido un rango de potenciales entre -2,5 V y -0,9 V. Las curvas obtenidas se muestran en la Figura 235.

Figura 235. Curva de polarización para LEP102 sobre Mg AZ31B: (a) Escala natural y (b) Escala logarítmica.

La zona de pasivación se encuentra entre -2,2 y -1,6 V.

3.3.5.3.3. Cronoamperometría

Se prepara la celda electrolítica y se somete a un potencial fijo (-1,9 V; -1,8 V; -1,7 V...) durante 30 minutos hasta determinar el potencial óptimo para la formación de la capa.

El potencial óptimo para el líquido iónico LEP102 sobre Mg AZ31B ha sido de -0,8 V, obteniendo el gráfico de la Figura 236 donde se registra la variación de corriente frente al tiempo.

Figura 236. Cronoamperometría durante 30 minutos a -0,8 V con LEP102 sobre Mg AZ31B.

En el caso del líquido LEP102, se ha comprobado que la duración de la cronoamperometría para la óptima formación de una capa homogénea ha sido de 4 horas. El gráfico se muestra en la Figura 237.

Figura 237. Cronoamperometría durante 4 horas a -0,8 V con LEP102 sobre Mg AZ31B.

En la Figura 238 aparecen los valores de la cronoamperometría normalizados a la máxima intensidad y tiempo para compararlos con los modelos electroquímicos de formación y crecimiento de la capa.

Estudios previos [147,266] han establecido una relación intensidad-tiempo para determinar la cinética del mecanismo de nucleación y crecimiento. Para el caso de nucleación instantánea, la nucleación ocurre de manera simultánea en unos pocos puntos activos y presenta un crecimiento lento. En la nucleación progresiva, hay numerosos puntos activos y se da una mayor velocidad de crecimiento, formándose nuevos núcleos continuamente. En este último caso, la geometría de las partículas en crecimiento se puede estimar asumiendo que se pueden formar tanto islas bidimensionales (2D) como agrupaciones tridimensionales (3D).

Figura 238. Resultados experimentales de cronoamperometría comparados con los modelos teóricos 3D.

Los modelos para los diferentes tipos de nucleación y mecanismos de crecimiento se muestran en las ecuaciones (3) para 2D instantáneo, (4) para 2D progresivo, (5) para 3D instantáneo y (6) para 3D progresivo:

$$\frac{I}{I_{max}} = \frac{t}{t_{max}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{t^2 - t_{max}^2}{t_{max}^2} \right) \right] \quad (3)$$

$$\frac{I}{I_{max}} = \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \exp \left[-\frac{2}{3} \left(\frac{t^3 - t_{max}^3}{t_{max}^3} \right) \right] \quad (4)$$

$$\left(\frac{I}{I_{max}} \right)^2 = \frac{3,8181}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1,2564 \left(\frac{t}{t_{max}} \right) \right] \right\}^2 \quad (5)$$

$$\left(\frac{I}{I_{max}} \right)^2 = \frac{1,2254}{t/t_{max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2,3367 \left(\frac{t}{t_{max}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (6)$$

donde I_{max} y t_{max} son los valores de intensidad y tiempo del pico máximo.

Con el objetivo de caracterizar el proceso de electrodeposición, se han medido los valores experimentales del LEP102 y se han comparado con las curvas teóricas (calculadas para el mecanismo de nucleación y crecimiento 3D) (Figura 238). La curva experimental coincide con el mecanismo de nucleación 3D progresivo y, en concreto, con el inicio a $2t_{max}$. Para tiempos mayores, el ajuste de la curva es menos exacto, probablemente debido a la coalescencia de los núcleos. Por tanto, se puede asumir que las partículas del recubrimiento son esféricas y que se distribuyen por toda la superficie del electrodo con una distribución bastante amplia del tamaño de partícula.

La Figura 239 muestra que la curva experimental no se ajusta al modelo del mecanismo 2D.

Figura 239. Resultados experimentales de cronoamperometría comparados con los modelos teóricos 2D.

3.3.5.3.4. Análisis del recubrimiento generado

La Figura 240a es una micrografía SEM a bajos aumentos que muestra la capa continua que cubre la superficie de la aleación de magnesio AZ31B tras el ensayo electroquímico con el líquido LEP102.

La Figura 240b muestra la estructura granular del recubrimiento que, como se puede apreciar en el espectro EDX (Figura 240c), está compuesta de oxígeno, fósforo y magnesio, aunque en este caso, con el LEP 102, la proporción relativa de fósforo es menor que en los casos anteriores, lo que indica que la capa formada es más fina. Los mapas elementales de fósforo y magnesio (Figura 240d) muestran que los granos están cubiertos con una capa que contiene fósforo, con el sustrato de magnesio en los bordes de grano.

Figura 240. Recubrimiento superficial obtenido por vía electroquímica sobre AZ31B con el LEP102: (a) Micrografía SEM a bajos y (b) A altos aumentos; (c) Espectro EDX del recubrimiento y (d) Mapas elementales de magnesio, oxígeno y fósforo.

Se ha utilizado la técnica FIB-SEM (Figura 241) para caracterizar el espesor del recubrimiento y la interfase recubrimiento-sustrato.

La Figura 241 y la Figura 242, muestran que el recubrimiento forma una capa uniforme, con un espesor medio de $374(\pm 36)$ nm, muy bien adherido al sustrato, incluso a las partículas intermetálicas presentes en la matriz de la aleación de magnesio AZ31B.

Figura 241. (a) Sección de análisis por FIB-SEM; (b) Imagen SEM ampliada de la interfase sustrato-recubrimiento y espesor del recubrimiento y (c) Detalle del recubrimiento sobre una partícula intermetálica de la aleación (gris claro).

El análisis EDX en línea (Figura 242b) en la sección perpendicular al recubrimiento muestra un descenso continuo de la concentración de magnesio junto con un aumento de la concentración de oxígeno y fósforo desde el sustrato hacia la capa externa del recubrimiento. Se puede observar también una capa intermedia (Figura 242a) que confirma la buena adhesión del recubrimiento al sustrato.

Figura 242. (a) Sección de análisis por FIB-SEM indicando las distintas capas y la dirección de análisis elemental en línea y (b) Análisis elemental en línea a lo largo de la sección mostrada en (a).

3.3.5.3.5. Análisis del recubrimiento generado por XPS

Con el fin de realizar un análisis más preciso de la composición del recubrimiento obtenido, se ha realizado un análisis XPS del líquido iónico LEP102 antes y después de la cronoamperometría. También se ha analizado la superficie de la probeta de la aleación de Mg AZ31B antes y después de la obtención del recubrimiento.

La Figura 243 y la Tabla 75 muestran las energías de ligadura y los porcentajes atómicos determinados por análisis XPS para el LEP102 puro antes y después de la cronoamperometría.

Figura 243. Análisis XPS del LEP102 antes y después de la cronoamperometría:
 (a) C1s, (b) O1s, (c) N1s y (d) P2p.

La región C1s (Figura 243a) se compone de cuatro picos debido a la presencia de cuatro átomos de carbono no equivalentes en la molécula de LEP102. El pico etiquetado como C₁ a 285,0 eV se asigna a los carbonos alquílicos del líquido iónico. El pico a 286,1 eV (C₂) se asigna a los carbonos unidos a los oxígenos y nitrógenos del anillo de imidazolio. El área de este pico se ha fijado a 1,5 veces el área del C₁. El pico C₃ a 286,4 eV se debe a los dos átomos de carbono $-N^+-C=C-N-$ en el anillo de imidazolio. El área de este pico cumple la relación $C_3/C_1=1$. Por último, el pico C₄ se debe al enlace del carbono con los dos nitrógenos en el anillo de imidazolio $-N^+=C-N-$. Su energía de ligadura es 286,9 eV y su área corresponde a la mitad de C₁.

Tabla 75. Energías de ligadura XPS del líquido iónico LEP102 antes y después de la cronoamperometría.

% atómico estequiométrico en el líquido iónico	Elemento	Resultados de XPS del líquido iónico puro		Resultados de XPS del líquido iónico tras la cronoamperometría	
		Energía de Ligadura (eV)	% atómico	Energía de Ligadura (eV)	% atómico
57	C1s	285,0 286,1 286,4 286,9	56	285,0 286,1 286,4 286,9	55
14	N1s	401,6	13	401,6	12
7	P2p	132,1	10	132,2 133,1	8 2
21	O1s	530,2 532,2	13 7	530,2 531,0 532,1	11 3 5
	O1s (agua)	532,9	1	532,8	3

La señal O1s (Figura 243b) muestra la presencia de dos picos a 530,3 y 532,2 eV con una relación de áreas 2:1 debido a los dos átomos de oxígeno en el enlace $\text{O}=\text{P}-\text{O}^-$ y al átomo de oxígeno en el enlace $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}$, respectivamente. Existe un tercer pico a 532,9 eV que se puede asignar a la presencia de agua absorbida.

El pico de N1s (Figura 243c) está centrado en 401,6 eV.

Los picos para el P2p (Figura 243d) aparecen desdoblados con energías de ligadura de $\text{P}2\text{p}_{1/2}$ y $\text{P}2\text{p}_{3/2}$, separados 0,9 eV y con una relación de áreas 1:2 [267]. La energía de ligadura para el $\text{P}2\text{p}_{2/3}$ es 132,1 eV.

La composición del LEP102 puro estequiométrica coincide muy bien con la determinada experimentalmente (Tabla 75) excepto en el caso del fósforo, en el que la experimental (10%) es mayor que la esperada (7%).

Tras la cronoamperometría, las señales para el C1s y N1s no experimentan cambios, mientras que aparecen picos nuevos para el O1s a 531, 0 eV y para el P2p a 133,1 eV. Estos nuevos picos se pueden asignar a especies HPO_4^{2-} [268].

El perfil de profundidad de la superficie del líquido ha sido estudiado por análisis XPS de ángulo resuelto (ARXPS) [269]. Para muestras orgánicas, la profundidad para 0° es del orden de sólo 7-9 nm. La sensibilidad superficial se puede incrementar elevando el ángulo de 0° a 70° o mayores. Se estima que la profundidad para 80° es de 1-1,5 nm [270].

Estudios previos de ARXPS [269] muestran que hay una mayor proporción de cadenas alquílicas en la zona cerca de la superficie para los líquidos iónicos que no están funcionalizados. En este caso, el análisis ARXPS del LEP102 tras su uso como electrolito (Figura 245b) refleja que no hay diferencias en la distribución elemental en función del ángulo. La profundidad de análisis (1,5 nm para el mayor ángulo de incidencia) es mayor que el tamaño del catión y del anión (7 y 5 Å respectivamente),

como muestra el modelo molecular de la Figura 244. Concretamente, la longitud del catión es de 7,195 Å y la del anión es 4,665 Å, mientras que la distancia entre los hidrógenos denominados 1 y 2 es de 7,084 Å.

Figura 244. Geometría optimizada del catión imidazolio y del anión etilfosfonato calculada con “*Molecular Mechanics*” (campo de fuerza =MMFF94s) con el software Avogadro [271]. Los átomos de carbono aparecen en gris, los de fósforo en naranja, los de oxígeno en rojo y los de nitrógeno en azul. Los átomos de hidrógeno aparecen en gris claro.

Figura 245. Porcentajes atómicos totales en el análisis ARXPS: (a) Del recubrimiento sobre AZ31B con LEP102 y (b) Del LEP102 tras la cronoamperometría.

Se ha realizado un análisis XPS en función del tiempo de sputtering de la aleación de magnesio AZ31B antes del ensayo electroquímico. La Figura 246 muestra la evolución de la energía de ligadura del Mg2p desde 52,2 eV, al inicio, a 49,4 eV, tras 2940 segundos de sputtering. Del mismo modo, la Figura 246 muestra la evolución de

los picos de O1s de la aleación desde 534,6 eV a 530,8 eV con el tiempo de sputtering. Tras 1440 segundos, el pico de mayor energía de ligadura desaparece y el de menor energía de ligadura disminuye progresivamente su intensidad.

Figura 246. Evolución de la energía de ligadura de XPS para la aleación AZ31B en función del tiempo de sputtering para: (a) Mg2p y (b) O1s.

La alta reactividad de las aleaciones de magnesio en aire lleva a la formación de sales de magnesio, como el carbonato, el óxido o el hidróxido [272]. Con el fin de obtener una referencia para la asignación de los picos de Mg2p y O1s, se han analizado por XPS estándares de óxido, hidróxido y carbonato de magnesio comerciales.

La Tabla 76 muestra las energías de ligadura para los tres estándares. Teniendo en cuenta estos resultados como referencia, el análisis por sputtering descrito arriba (Figura 246) se puede asignar a la presencia inicial de carbonato de magnesio en la superficie exterior (bajo tiempo de sputtering), a la presencia de óxido e hidróxido de magnesio en capas intermedias y a magnesio metálico al final del análisis en las capas más profundas.

Tabla 76. Energías de ligadura de XPS (eV±0,2) de los compuestos de magnesio.

	MgO	Mg(OH) ₂	MgCO ₃
Mg2p	49,9	50,0	51,4
O1s	530,1	531,5	531,8
C1s			290,1

La Figura 247 y la Tabla 77 muestran el análisis XPS de la aleación de magnesio AZ31B con el recubrimiento generado con LEP102, tras la cronoamperometría.

Tabla 77. Energías de ligadura y porcentajes atómicos de la aleación de magnesio AZ31B antes y después del tratamiento electroquímico con LEP102.

Elemento	AZ31B sin recubrimiento		Recubrimiento	
	Energía de ligadura (eV)	% atómico	Energía de ligadura (eV)	% atómico
C1s	289,7	5,0	289,9	3,5
Mg2p	50,0	30,0	50,3	33,0
	51,0	8,0	-	-
O1s	531,2	34,0	530,1	3,0
	532,1	18,0	531,8	36,0
	533,3	4,0	532,6	15,0
Al2p	74,2	0,4	74,4	5,0
Zn2p	1022,0	0,5	1022,0	0,1
P2p	No detectado	-	133,0	3,0
	No detectado	-	133,9	2,5

En la Figura 247 y en la Tabla 77 se observa que el magnesio en la aleación sin recubrimiento está principalmente en forma de hidróxido y carbonato. Se detecta una cantidad muy baja de aluminio y cinc.

El espectro general del recubrimiento sobre AZ31B tras la cronoamperometría muestra la presencia de Mg, Al, O, C y P. Existe una pequeña contaminación de flúor, probablemente por la celda electroquímica de PTFE.

Como se observa en la Figura 247, tras la cronoamperometría, el espectro de Mg2p presenta un pico centrado a $50,3 \pm 0,2$ eV y la señal de oxígeno tiene tres picos a $530,1 \pm 0,2$ eV, $531,8 \pm 0,2$ eV y $532,6 \pm 0,2$ eV. La señal de fósforo tiene también dos picos a $133,0 \pm 0,2$ eV y $133,9 \pm 0,2$ eV.

Como se muestra en la Tabla 77, los porcentajes atómicos indican que el recubrimiento está enriquecido en aluminio en comparación con la aleación base. Además, teniendo en cuenta las energías de ligadura, el recubrimiento está compuesto principalmente por hidróxidos de magnesio, carbonato de magnesio, y fosfatos de magnesio y aluminio.

Se ha comprobado que, tanto la forma de obtención del recubrimiento sobre AZ31B (por inmersión a temperatura ambiente durante 2 semanas, con ayuda un potencial de -0,8 V durante 4 h y por inmersión a 50°C durante 48 h), como el líquido iónico usado influyen en la morfología y propiedades de la misma.

Figura 247. Espectros de XPS para la aleación de magnesio AZ31B antes y después de la generación del recubrimiento por vía electroquímica con LEP102: (a) Mg2p; (b) O1s y (c) P2p.

3.3.6. Resistencia a la abrasión

La capa formada tras el ensayo, al tener mayor dureza que el material original, podría actuar como protectora. Por ello, se someten las piezas a ensayos de rayado para evaluar sus propiedades superficiales y resistencia a la abrasión.

3.3.6.1. Resistencia a la abrasión del recubrimiento obtenido a temperatura ambiente

3.3.6.1.1. Resistencia a la abrasión de los recubrimientos sobre Mg AZ31B

La Figura 248 muestra la variación en la profundidad de penetración bajo carga progresiva sobre la aleación base de magnesio AZ31B sin recubrimiento y la misma aleación con los recubrimientos superficiales generados con cada líquido iónico a temperatura ambiente.

Figura 248. Profundidad de penetración bajo carga progresiva para la aleación Mg AZ31B y para la aleación recubierta con las capas obtenidas con los líquidos iónicos LMP101, LMP102 y LEP102.

Como se observa en la Figura 248, conforme aumenta la carga aplicada, la profundidad de penetración en AZ31B se incrementa de manera lineal hasta 10 N y, posteriormente, presenta una transición a un daño superficial mayor con deformación plástica de 10 a 16 N (Figura 249), finalizando un comportamiento asintótico de 25 a 30 N, donde la profundidad de penetración no crece con la carga aplicada.

Figura 249. Micrografía SEM de la huella de abrasión en la aleación de magnesio AZ31B.

Bajo condiciones relativamente suaves, hasta 7,5 N, todos los recubrimientos presentan una resistencia a la abrasión similar. En los recubrimientos obtenidos con LMP101 y LMP102, la reducción de la profundidad de penetración con respecto a la aleación base se observa a partir de 10 N de carga. Sin embargo, en ambos casos, la profundidad de penetración va aumentando con la carga sin alcanzar el comportamiento

asintótico obtenido para la aleación sin recubrir. De esta forma, la máxima reducción en la profundidad de penetración se obtiene entre 15 y 20 N, siendo menor al final del ensayo. Por otro lado, el recubrimiento obtenido con LEP102 sufre una menor abrasión a partir de 10 N, es más resistente y presenta de nuevo un comportamiento asintótico entre 15 y 30 N. Por ello, la mayor reducción en la profundidad de penetración se produce al final del ensayo.

Los valores de reducción de la profundidad de penetración al final del ensayo para la capa formada con los líquidos LMP101, LMP102 y LEP102 sobre Mg AZ31B son un 36,6%, un 12,7% y un 67,6% respectivamente con respecto a la aleación base a 30 N. El mejor comportamiento frente a abrasión del recubrimiento obtenido con el líquido iónico LEP102 se puede atribuir a la formación de una capa continua con mejor adherencia a la superficie de magnesio (Figura 250c).

La Figura 250 compara las diferentes huellas de abrasión realizadas sobre los tres recubrimientos. Como se puede observar, en los recubrimientos obtenidos con los líquidos LMP101 (Figura 250a) y LMP102 (Figura 250b), el indentador no sólo elimina la capa superficial formada en la huella de rayado, sino que también se desprenden las partes adyacentes a la huella, quedando la aleación base al descubierto.

Figura 250. Micrografía SEM de las huellas de abrasión y mapas elementales de magnesio y fósforo para los recubrimientos obtenidos con: (a) LMP101, (b) LMP102 y (c) LEP102.

Sin embargo, en el caso del LEP102, el daño superficial está limitado a la zona de contacto, existiendo una capa continua y homogénea que contiene fósforo fuera de la huella. En este caso, como muestra la Figura 251, la carga aplicada con el indentador de diamante produce la penetración de algunos fragmentos del recubrimiento en la matriz de magnesio a lo largo de la huella de desgaste, por lo que algunas regiones del interior de la huella de desgaste permanecen cubiertas con la capa que contiene fósforo y esto la hace más resistente.

Figura 251. Micrografía SEM del detalle de la huella de abrasión en la aleación Mg AZ31B con la capa obtenida con LEP102.

La baja adhesión de las capas obtenidas con LMP101 y LMP102 también se puede atribuir a la absorción de agua, dada la gran higroscopicidad de estos dos líquidos.

3.3.6.1.2. Resistencia a la abrasión de los recubrimientos sobre Mg EZ33A

La Figura 252 muestra que la resistencia a la abrasión del recubrimiento obtenido sobre la aleación de Mg EZ33A con el líquido iónico LEP102 a temperatura ambiente no mejora el comportamiento de la aleación base, como ocurría con la aleación Mg AZ31B. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de una fase menos reactiva rica en cinc en los bordes de grano de esta aleación (Figura 217) que evita la formación de un recubrimiento continuo mediante reacción con el IL.

Teniendo en cuenta los malos resultados obtenidos, no se han realizado más ensayos con esta aleación.

Figura 252. Profundidad de penetración bajo carga progresiva para la aleación Mg EZ33A y la aleación con la capa obtenida con LEP102.

3.3.6.2. Resistencia a la abrasión del recubrimiento obtenido A 50° C

En la Figura 253 se puede observar la evolución de los coeficientes de fricción con el incremento progresivo de la carga en los ensayos de rayado para los cuatro materiales: la aleación Mg AZ31B sin recubrir y con los recubrimientos obtenidos con los tres ILs. Se comprueba que hay correspondencia entre los valores de rugosidad (Tabla 74) y los coeficientes de fricción. El menor coeficiente de fricción se obtiene para la aleación sin recubrir, que está más pulida, mientras que el mayor coeficiente de fricción se obtiene para el material con la mayor rugosidad media, el recubierto a partir del LMP102.

Figura 253. Evolución de los coeficientes de fricción a lo largo del ensayo de rayado para Mg AZ31B sin recubrir y con los recubrimientos obtenidos con LMP101, LMP102 y LEP102.

La Figura 254 muestra la variación en la profundidad de penetración bajo carga progresiva sobre la aleación base de magnesio AZ31B sin recubrimiento y la misma

aleación con los recubrimientos superficiales generados con cada líquido iónico a 50°C durante 48 h.

Hasta 10 N, los recubrimientos obtenidos con LMP101 y LMP102 se comportan de manera muy similar a la aleación base. Sin embargo, el obtenido con LEP102 sufre una menor abrasión desde el principio, es más resistente. A partir de esa carga, las tres muestras recubiertas presentan una reducción de la profundidad de penetración con respecto a la aleación base y, en el final del ensayo, se produce una reducción de la profundidad de penetración (Pd) de un 27,6% (LMP101), 11,5% (LMP102) y 44,5% (LEP102) con respecto a la aleación base a 30 N. En el caso del LEP102, la profundidad de penetración es mucho menor y tiene un comportamiento asintótico.

Figura 254. Profundidad de penetración (Pd) bajo carga progresiva para la aleación base de magnesio AZ31B y para la aleación con capas formadas con los líquidos iónicos LMP101, LMP102 y LEP102 a 50°C durante 48 h.

De nuevo, la capa formada con el LEP102 es más continua y se adhiere mejor a la superficie, ya que tras las operaciones de rayado las capas formadas con los líquidos iónicos LMP101 y LMP102 han quedado parcialmente dañadas (Figura 255).

Como se observa en la Figura 255, para el LMP102 el indentador no sólo elimina la capa superficial formada en la huella de rayado, sino que también se desprenden las partes adyacentes a la huella, quedando la aleación base al descubierto. Además, en la Figura 255b, se aprecia que una de esas escamas del recubrimiento (Figura 255c) ha quedado en posición perpendicular a la huella, por lo que se puede medir el espesor de la misma. Se ha determinado que tiene un espesor de 6-7 µm. En estudios previos de generación del recubrimiento, se determinó que el espesor de la capa estaba en torno a 300-400 nm. Este hecho podría explicar la baja adhesión de la capa, ya que esta es mucho más gruesa para este ensayo.

También se aprecia en la Figura 255 el aumento de la severidad de desgaste y la destrucción del recubrimiento conforme aumenta la carga. Este mecanismo explica los altos valores de coeficiente de fricción (Figura 253). Además, en la Figura 255e se observa la fractura en el inicio de aplicación de la carga, donde disminuye el tamaño de los granos del recubrimiento. Un mecanismo similar se observa con el LMP101.

Figura 255. Micrografías SEM de la huella de abrasión en la aleación AZ31B recubierta a partir de LMP102 a 50°C durante 48 h para: (a) 25-30 N; (b) 20-25 N; (c) Detalle de las escamas del recubrimiento; (d) 10-15 N y (e) Al inicio de la abrasión.

Sin embargo, con el LEP102 se obtienen resultados diferentes. La capa es más fina y está mejor adherida. Este comportamiento podría atribuirse a que los ILs con cadenas alquílicas más cortas, como el LMP101 y LMP102, tienen mejor reactividad con el sustrato, por lo que se forman recubrimientos más gruesos y peor adheridos.

La Figura 256 muestra las micrografías SEM del recubrimiento con LEP102. En este caso no hay fractura ni generación de escamas, ya que la capa penetra en la aleación base.

Figura 256. Micrografías SEM de la huella de abrasión en Mg AZ31B con recubrimiento generado con LEP102.

Por último, en el mapa elemental (Figura 257) de la huella de rayado sobre el recubrimiento obtenido con LEP102, se observa que la huella de desgaste por debajo de 10 N mantiene el recubrimiento y por encima de esa carga se produce abrasión, pero no se desprende el recubrimiento de las zonas adyacentes a la huella. Este mecanismo es similar al que se producía a temperatura ambiente.

Figura 257. Mapa elemental de magnesio y fósforo en la huella de rayado sobre Mg AZ31B con recubrimiento obtenido a partir de LEP102.

3.3.6.3. Resistencia a la abrasión del recubrimiento obtenido por vía electroquímica

Dado que el recubrimiento obtenido por este método tiene un espesor menor (en torno a 300-400 μm) y diferente morfología que los obtenidos por inmersión a temperatura ambiente y a 50°C, el método de evaluación de resistencia a la abrasión no puede ser tan agresivo como en los apartados anteriores en los que se alcanzan 30 N (presiones máximas de contacto de 11 GPa).

Por ello, se van a realizar ensayos tribológicos con un nanotribómetro operando de manera recíproca lineal a 20, 40 y 60 mN en 3 mm de longitud a una velocidad de 5 mm/s y con una distancia total de ensayo de 3,6 m con bolas de acero AISI 52100 (presión máxima de contacto a 60 mN = 0,17 GPa).

La Figura 258 compara las gráficas del coeficiente de fricción frente a distancia de ensayo para la aleación de magnesio AZ31B sin recubrimiento y con recubrimiento generado con LMP101, LMP102 y LEP102 tras la cronoamperometría a 20, 40 y 60 mN.

Tal y como se observa en la Figura 258, los recubrimientos obtenidos con los líquidos LMP101 y LMP102 por cronoamperometría no mejoran el coeficiente de fricción con respecto a la aleación AZ31B sin recubrimiento para ninguna de las cargas estudiadas. Sin embargo, el recubrimiento obtenido con LEP102 tiene un comportamiento diferente.

El valor inicial del coeficiente de fricción está en torno a 0,6, independientemente de la carga y del recubrimiento. Para 20 y 40 mN, el material con el recubrimiento generado con LEP102 comienza comportándose de manera similar a la aleación base y presenta una disminución del coeficiente de fricción tras 1 m de distancia de ensayo, alcanzando valores de 0,4 o incluso inferiores con una reducción del coeficiente de fricción respecto a la aleación sin recubrir del 28% para 20 mN y del 33% para 40 mN. Sin embargo, a 60 mN no se reduce el coeficiente fricción, lo que demuestra el colapso del recubrimiento bajo altas presiones de contacto.

El periodo de alta fricción inicial se puede relacionar con la diferencia de composición dentro de la huella de desgaste con respecto a la superficie original, en particular, con la eliminación del óxido de magnesio.

Figura 258. Coeficiente de fricción frente a distancia de ensayo a: (a) 20 mN; (b) 40 mN y (c) 60 mN.

En la Figura 259 y en la Tabla 78 se muestran los coeficientes de fricción medios y las tasas de desgaste en función de la carga aplicada para la aleación con y sin recubrimiento.

La aleación base muestra, como era de esperar, una dependencia entre la carga aplicada y el volumen de desgaste, con un aumento lineal del volumen de desgaste conforme aumenta la carga.

Como se observa en la Tabla 78 y en la Figura 259, sólo el recubrimiento obtenido mediante cronoamperometría con LEP102 produce mejoras significativas en el coeficiente de fricción y en el volumen de desgaste.

Figura 259. (a) Coeficiente de fricción frente a carga aplicada y (b) Volumen de desgaste frente a carga aplicada.

Tabla 78. Coeficiente de fricción y volumen de desgaste frente a carga aplicada para AZ31B con y sin recubrimiento.

Carga	Material	Coeficiente de fricción	Volumen de desgaste (μm^3)
20 mN	AZ31B	0,60	$6,3 \times 10^5$
	Recubrimiento AZ31B+LMP101	0,65	$8,9 \times 10^5$
	Recubrimiento AZ31B+LMP102	0,69	$6,2 \times 10^5$
	Recubrimiento AZ31B+LEP102	0,43	$9,5 \times 10^4$
40 mN	AZ31B	0,55	$1,0 \times 10^6$
	Recubrimiento AZ31B+LMP101	0,54	$1,4 \times 10^6$
	Recubrimiento AZ31B+LMP102	0,58	$1,1 \times 10^6$
	Recubrimiento AZ31B+LEP102	0,38	$1,0 \times 10^5$
60 mN	AZ31B	0,53	$1,5 \times 10^6$
	Recubrimiento AZ31B+LMP101	0,50	$1,8 \times 10^6$
	Recubrimiento AZ31B+LMP102	0,51	$1,3 \times 10^6$
	Recubrimiento AZ31B+LEP102	0,56	$9,0 \times 10^5$

Observando los coeficientes de fricción, bajo cargas pequeñas (20 y 40 mN) el recubrimiento obtenido con LEP102 sobre AZ31B presenta un volumen de desgaste en torno a $1 \times 10^5 \mu\text{m}^3$, siendo éste un orden de magnitud inferior al producido sobre la aleación de magnesio AZ31B sin recubrimiento. Sin embargo, se produce una transición a desgaste severo, hasta alcanzar un volumen de desgaste de $9 \times 10^5 \mu\text{m}^3$, a 60 mN.

La Figura 260 muestra las huellas de desgaste en cada uno de los materiales ensayados en función de la carga normal aplicada. La aleación sin recubrimiento sufre una eliminación de material severa como se aprecia en las partículas de desgaste acumuladas en el exterior de la huella. Lo mismo ocurre para los líquidos LMP101 y LMP102. Sin embargo, con el LEP102 se producen muy pocas partículas de desgaste a 20 y 40 mN.

La Figura 261 compara la topografía de las huellas generadas a 40 mN sobre los discos de magnesio con y sin recubrimiento.

Figura 260. Huellas de desgaste sobre AZ31B sin recubrimiento y con los recubrimientos obtenidos por cronoamperometría con LMP101, LMP102 y LEP102 para los ensayos tribológicos realizados a: (a) 20 mN; (b) 40 mN y (c) 60 mN.

Figura 261. Perfil topográfico 3D de las huellas de desgaste a 40 mN sobre AZ31B con y sin recubrimiento.

Como se describió en el apartado de generación del recubrimiento por inmersión a temperatura ambiente durante dos semanas, en el mecanismo de abrasión en el caso del recubrimiento sobre AZ31B con LEP102, el recubrimiento penetra en la matriz de magnesio a lo largo de la huella de desgaste por la presión de contacto. La mejora del comportamiento tribológico de la aleación AZ31B con recubrimiento generado con LEP102 y la reducción de partículas de desgaste puede ser atribuido a la buena adherencia de la capa de fosfato. El LEP102 presenta una mayor longitud de cadena alquílica en el anión y esto podría producir una mejor interacción con la aleación de magnesio AZ31B que la que se produce con el LMP101 y LMP102 que son más reactivos por poseer una cadena más corta y los recubrimientos formados serán más gruesos y estarán peor adheridos.

3.3.7. Ángulo de contacto

La Tabla 79 muestra los resultados de ángulo de contacto y las fotografías de la evolución de la gota sobre la superficie para cada líquido iónico con la aleación de magnesio AZ31B.

Tabla 79. Ángulos de contacto de los líquidos iónicos LMP101, LMP102 y LEP102 sobre la aleación de magnesio AZ31B y fotografías inicial y final de la gota.

Líquido	Ángulo medio (Desviación estándar)	Inicial	Final
LMP101	Inicial: 35,8° (1,6) Final: 34,9° (3,4)
LMP102	Inicial: 40,3° (4,0) Final: 31,6° (3,0)
LEP102	Inicial: 30,7° (1,1) Final: 29,1° (2,9)

A partir de los resultados obtenidos, con los siguientes ángulos medios, para LMP101 34,9°; LMP102 31,6° y LEP102 29,1° se concluye:

- Como $\theta < 90^\circ$ para los tres casos, los tres líquidos iónicos estudiados mojan el sólido, que en este caso es la aleación de magnesio AZ31B.
- Los mejores resultados se han obtenido con el IL LEP102 ya que su ángulo es el que más se aproxima a 0, por lo que el LEP102 es el que presenta mayor mojabilidad y esto podría facilitar la interacción superficial para dar lugar a una capa más continua y con mayor adherencia.

3.3.8. Conclusiones de la obtención de recubrimientos sobre aleaciones de magnesio a partir de líquidos iónicos con aniones fosfonato

- En el presente trabajo se ha estudiado la capacidad de tres líquidos iónicos de imidazolio derivados de fosfonato (LMP101, LMP102 y LEP102) para generar capas superficiales sobre dos aleaciones de magnesio (AZ31B y EZ33A) para mejorar su resistencia a la abrasión.
- Se han realizado tres tipos de ensayos de generación del recubrimiento: inmersión durante 14 días a temperatura ambiente, inmersión durante 48 horas a 50°C y con ayuda de un potencial electroquímico.
- El recubrimiento generado a temperatura ambiente sobre la aleación de magnesio AZ31B contiene óxido, hidróxido y carbonato de magnesio, así como fosfonato y moléculas de líquido iónico adsorbidas. El porcentaje relativo de fósforo en la capa generada sigue la relación $LMP101 > LMP102 > LEP102$ y los tres recubrimientos tienen morfología diferente. El obtenido con LMP101 presenta un tamaño de grano menor y mayor continuidad que el obtenido con LMP102, en el cual se observan dos capas de recubrimiento y una mayor distancia intergranular. El recubrimiento obtenido con LEP102 presenta una menor distancia intergranular y sólo se desarrolla en una capa, por lo que esto, unido al menor porcentaje de fósforo, podría atribuirse a un menor espesor de recubrimiento con mayor continuidad que los dos anteriores.
- Se ha observado la formación de una capa discontinua sobre la aleación de magnesio EZ33A por la presencia de una fase rica en Zn en los bordes de grano menos reactiva que evita la formación de un recubrimiento continuo con el IL.
- Para reducir el tiempo de obtención del recubrimiento superficial de 14 días a 48 horas, se han realizado los ensayos de formación de la capa a 50°C. Se ha logrado la generación de recubrimientos que contienen óxido de magnesio y fosfonato con los líquidos LMP101, LMP102 y LEP102, aunque con este último prevalece la formación de óxido de magnesio sobre la superficie de la aleación. Con el LEP102 se obtiene mayor adherencia y menor espesor de la capa continua y un menor incremento de la rugosidad con respecto a la aleación base.
- Por último, se ha descrito la obtención del recubrimiento sobre la aleación AZ31B mediante cronoamperometría mediante un mecanismo progresivo 3D. La capa está compuesta principalmente por óxido, hidróxido y carbonato de magnesio y fosfato de magnesio y aluminio.
- Con los recubrimientos obtenidos a temperatura ambiente sobre AZ31B con LMP101, LMP102 y LEP102, aumenta la resistencia a la abrasión en ensayos de rayado progresivo, disminuyendo la profundidad de penetración (Pd) en un 36,6%, 12,7% y 67,6% respectivamente, con respecto a la aleación base a 30 N. Sin embargo, con la aleación Mg EZ33A, no se aprecia mejora por la discontinuidad del recubrimiento.
- Aunque los tres líquidos iónicos utilizados reducen la profundidad de penetración en los ensayos de abrasión a carga progresiva, el más efectivo es el recubrimiento obtenido con LEP102, que presenta el menor ángulo de contacto y genera un recubrimiento más fino y homogéneo.
- La mejora de la resistencia a la abrasión en los ensayos a 50°C durante 48h en la aleación de Mg AZ31B con los tres líquidos se traduce en una reducción de la Pd de un 27,6% para el LMP101, en un 11,5% para el LMP102 y en un 44,5%

para el LEP102 a 30 N. Los resultados obtenidos son peores que a temperatura ambiente debido al mayor espesor y peor adherencia del mismo.

- En los ensayos tribológicos con el recubrimiento obtenido con LEP102 sobre AZ31B mediante cronoamperometría, se produce una reducción en el coeficiente de fricción del 32% con respecto a la aleación base y un descenso del volumen de desgaste de un 90%.
- La mejora del comportamiento tribológico de la aleación AZ31B con recubrimiento generado con LEP102 y la reducción de partículas de desgaste puede ser atribuido a la buena adherencia de la capa de fosfato. El LEP102 presenta una mayor longitud de cadena alquílica en el anión y esto podría producir una mejor interacción con la aleación de magnesio AZ31B que la que se produce con el LMP101 y LMP102 que son más reactivos por poseer una cadena más corta y los recubrimientos formados serán más gruesos y estarán peor adheridos.

4. Conclusiones

4. Conclusiones

1. Los ensayos de corrosión sobre cobre OFHC muestran un mayor ataque corrosivo con mayor pérdida de peso e incremento de rugosidad en el caso de los líquidos iónicos apróticos con aniones reactivos como octilsulfato, tetrafluoroborato y fosfonato, y en el caso del líquido iónico prótico derivado de succinato, debido a la reactividad con el cobre.
2. Con excepción del líquido iónico prótico derivado del oleato, todos los líquidos iónicos estudiados presentan mejor comportamiento tribológico que el lubricante comercial polialfaolefina 6. Los líquidos iónicos próticos demuestran una alta eficacia en la reducción de la fricción y el desgaste tanto en estado puro como aditivos del lubricante comercial en el contacto cobre/cobre.
3. Cuando se comparan los líquidos iónicos apróticos derivados de imidazolio y tiazolio como lubricantes del contacto acero/zafiro, el mejor comportamiento se obtiene para los derivados del anión bis(trifluorometanosulfonil)imida, que previenen tanto el desgaste como los procesos de tribocorrosión.
4. Los nuevos líquidos iónicos próticos no sólo son buenos lubricantes del contacto acero inoxidable/zafiro cuando se utilizan en estado puro, sino que, como aditivos en agua, pueden generar películas adsorbidas sobre la superficie del metal que reducen los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste una vez que se ha producido la evaporación del agua. Para evitar el periodo de alta fricción inicial y desgaste severo en presencia de agua, se ha puesto a punto un método para generar las películas de líquido iónico adsorbido sobre la superficie del acero inoxidable en condiciones estáticas.
5. El mejor comportamiento lubricante tanto en el contacto cobre/cobre como en el contacto acero inoxidable/zafiro se obtiene para el líquido iónico prótico derivado del anión adipato, con dos grupos carboxílicos. Las interacciones de los grupos hidroxilo y carboxilato con la superficie metálica y los puentes de hidrógeno entre el catión y el anión podrían ser los responsables del buen comportamiento tribológico.
6. Se han generado recubrimientos superficiales sobre aleaciones de magnesio a partir de tres líquidos iónicos derivados del anión fosfonato por inmersión a temperatura ambiente, a 50°C y mediante cronoamperometría. Los nuevos recubrimientos reducen el daño superficial por deslizamiento o abrasión de la aleación magnesio-aluminio pero no de la aleación magnesio-cinc, que impide la formación de recubrimientos continuos.
7. De los tres líquidos iónicos derivados de fosfonato estudiados, el que contiene el grupo etilo tanto en el anión como en el catión es el que da lugar a recubrimientos protectores más continuos y mejores resultados frente a desgaste.

5. Líneas futuras de investigación

5. Líneas futuras de investigación.

Esta Tesis Doctoral deja abierta algunas líneas de investigación que complementarían el presente estudio. Entre ellas cabe destacar:

- Generar películas autolubrificantes sobre otras superficies diferentes del acero inoxidable y estudiar su comportamiento, tanto frente a la corrosión como al desgaste.
- Desarrollar nuevos lubricantes modificados por adición de líquidos iónicos.
- Estudiar el comportamiento de líquidos iónicos próticos y apróticos en condiciones más severas de deslizamiento, como pueden ser altas temperaturas y grandes distancias de deslizamiento.
- Desarrollar nuevos recubrimientos protectores contra la corrosión y el desgaste sobre diferentes tipos de sustratos metálicos, utilizando líquidos iónicos no solo libres de haluros, sino también biodegradables y biocompatibles.

6. Referencias

6. Referencias

- [1] Williams J.A., “*Engineering Tribology*”, Oxford Science Publications (1994), ISBN: 0 19 856503 8.
- [2] Minami I., “*Ionic Liquids in Tribology*”, *Molecules* 14 (2009) 2286-2305.
- [3] Jost H.P., “*Lubrication (Tribology) Education and Research (“Jost Report”)*”, Department of Education and Science, HMSO. Reino Unido, (1966).
- [4] Ludema K.C., “*Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology*”, CRC Press (1996), ISBN: 0-8493-2685-0.
- [5] Jost, H.P. “*Tribology: How a word was coined 40 years ago*”, *Tribology & Lubrication Technology* 62 (2006) 24-28.
- [6] Gusain R., Khatri O.P., “*Halogen-free ionic liquids: effect of chelated orthoborate anion structure on their lubrication properties*”, *RSC Advances* 5 (2015) 25287-25294.
- [7] Holmberg K., Andersson P., Nylund N.O., Mäkelä K., Erdemir A., “*Global energy consumption due to friction in trucks and buses*”, *Tribology International* 78 (2014) 94-114.
- [8] Holmberg K., Andersson P., Erdemir A., “*Global energy consumption due to friction in passenger cars*”. *Tribology International* 47 (2012) 221-34.
- [9] Valverde Martínez A., “*Fundamentos y técnicas de la lubricación*”, Ed. Alcion Madrid (1985), ISBN: 978-84-300-2271-7.
- [10] Carnes K., Gresham R., Canter N., Anderson M., “*The Ten Greatest Events in Tribology History*” *Tribology & Lubrication Technology* 61 (2005) 38.
- [11] ASTM G40-13, “*Standard Terminology Relating to Wear and Erosion*”, (2015).
- [12] Williams J.A., “*Wear modelling: analytical, computational and mapping: a continuum mechanics approach*”, *Wear* 225–229 (1999) 1-17.
- [13] Kennedy F.E., Lu Y., Baker I., “*Contact temperatures and their influence on wear during pin-on-disk tribotesting*”, *Tribology International* 82 (2015) 534-542.
- [14] Bogdanovich P.N., Tkachuk D.V., “*Temperature distribution over contact area and “hot spots” in rubbing solid contact*”, *Tribology Internacional*, 39 (2006) 1355-1360.
- [15] Maton C., De Vos N., Stevens C.V., “*Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools*”, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 5963-5977.
- [16] Trivedi S., Pandey S., “*Interactions within a [Ionic Liquid + Poly(ethylene glycol)] Mixture Revealed by Temperature-Dependent Synergistic Dynamic Viscosity and Probe-Reported Microviscosity*”, *Journal of Physical Chemistry B*, 115 (2011) 22, 7405-7416.
- [17] Zhou F., Liang Y., Liu W., “*Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications*”, *Chemical Society Reviews* 28 (2009) 2590-2599.
- [18] Espinosa T., Jiménez M., Sanes J., Jiménez, A.E., Iglesias M., Bermúdez M.D., “*Ultralow Friction with a Protic Ionic Liquid Boundary Film at the Water-Lubricated Sapphire-Stainless Steel Interface*”. *Tribology Letters* 53 (2014) 1-9.
- [19] Bowden F.P., Tabor D., “*The Friction and Lubrication of Solids*”, Oxford University Press (2001) 200-227.
- [20] Xiao H., Guo D., Liu S., Pan G., Lu X., “*Film Thickness of Ionic Liquids Under High Contact Pressures as a Function of Alkyl Chain Length*”, *Tribology Letters* 41 (2011) 471-477.
- [21] Zhang C. H., “*Research on Thin Film Lubrication: State of the Art*”, *Tribology International*, 38 (2005) 443-448.

- [22] Palacio M., Bhushan B., “*A Review of Ionic Liquids for Green Molecular Lubrication in Nanotechnology*”, Tribology Letters 40 (2010) 247–268.
- [23] Bermúdez M.D., Jiménez A.E., Sanes J., Carrión F.J., “*Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids*”, Molecules 14 (2009) 2888-2908.
- [24] Tang Z., Li S., “*A review of recent developments of friction modifiers for liquid lubricants (2007–present)*”, Current Opinion in Solid State and Materials Science 18 (2014) 119-139.
- [25] Han Y., Qiao D., Zhang L., Feng D., “*Study of tribological performance and mechanism of phosphonate ionic liquids for steel/aluminum contact*”, Tribology International 84 (2015) 71-80.
- [26] Shah F.U., Glavatskih S., Antzutkin O.N., “*Boron in Tribology: From Borates to Ionic Liquids*”, Tribology Letters 51 (2013) 281-301.
- [27] Patel D.D., Lee J.M., “*Applications of Ionic Liquids*”, Chemical Record 12 (2012) 329-355.
- [28] Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K., Kuwabata S., “*New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids*”, Advanced Materials 22 (2010) 1196–1221.
- [29] Angell C.A., Ansari Y., Zhao Z.F., “*Ionic liquids: past, present and future*”, Faraday Discussions 154 (2012) 9-27.
- [30] Singh R., Sharma M., Mamgain R., Rawat D.S., “*Ionic liquids: a versatile medium for palladium-catalyzed reactions*”, Journal of the Brazilian Chemical Society 19 (2008) ISSN 0103-5053.
- [31] Adams D. J., Dyson P. J., Taverner S. J., “*Chemistry in Alternative Reaction Media*”, 1st ed., Wiley-VCH (2003).
- [32] Zhao H., “*Innovative Applications of Ionic Liquids as “Green” Engineering Liquids*”, Chemical Engineering Communications 193 (2006) 1660-1677.
- [33] Wilkes J.S., Zaworotko M.J., “*Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*”. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1992) 965.
- [34] Cooper E.I., O’Sullivan E.J.M., “*PV92-16*”, en: Proceedings of the 8th International Symposium on Molten Salts (Eds: R. J. Gale, G. Blomgren, H. Kojima), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1992) 386.
- [35] Chiappe C., Pomelli C.S., “*Point-Functionalization of Ionic Liquids: An Overview of Synthesis and Applications*”, European Journal of Organic Chemistry (2014) 6120-6139.
- [36] Galisnki M., Lewandowski A., Stepniak I., “*Ionic Liquid as Electrolytes*”, Electrochimica Acta 51 (2006) 5567-5580.
- [37] Xin B., Hao J., “*Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces*”, Chemical Society Reviews 43 (2014) 7171-7187.
- [38] Espejo C., Carrión F.J., Bermúdez M.D., “*Scratch resistance of new polystyrene nanocomposites with ionic liquid-modified multi-walled carbon nanotubes*”, Tribology Letters 52 (2013) 271-285.
- [39] Saurin N., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Effect of Graphene and Ionic Liquid Additives on the Tribological Performance of Epoxy Resin*”, Tribology Letters 56 (2014) 133-142.
- [40] Schluecker E., Wasserscheid P., “*Ionic liquids in mechanical engineering*”, Chemie Ingenieur Technik 83 (2011) 1476-1484.
- [41] “*Ionic liquids in tribology*”, Tribology Letters 40 (2010) 213-284.
- [42] “*Ionic liquids as lubricants*”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: The Journal of Engineering Tribology 226 (2012) 889-1006.

-
- [43] Predel T., Pohrer B., Schlucker E., “*Ionic liquids as alternative lubricants for special applications*”, Chemical Engineers and Technology 33 (2010) 132-136.
 - [44] Ye C. F., Liu W. M., Chen Y. X., Yu L. G., “*Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant*”, Chemical Communications (2001) 2244-2245.
 - [45] Somers A., Howlett P., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*A Review of Ionic Liquid Lubricants*”, Lubricants 1 (2013) 3-21.
 - [46] Bermudez M.D., Jimenez A.E., Martinez-Nicolas G., “*Study of surface interactions of ionic liquids with aluminium alloys in corrosion and erosion-corrosion processes*”, Applied Surface Science 253 (2007) 7295-7302.
 - [47] Bermudez M.D., Jimenez A.E., “*Surface interactions and tribochemical processes in ionic liquid lubrication of aluminium-steel contacts*”, International Journal of Surface Science and Engineering 1 (2007) 100–110.
 - [48] Jimenez A.E., Bermudez M.D., Iglesias P., Carrion F.J., Martinez-Nicolas G., “*1-N-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel-aluminium contacts*”, Wear 260 (2006) 766-782.
 - [49] Jimenez A.E., Bermudez M.D., Carrion F.J., Martinez-Nicolas G., “*Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel-aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature*”, Wear 261 (2006) 347-359.
 - [50] Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication*”, Wear 265 (2008) 787-798.
 - [51] Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact*”, Tribology Letters 33 (2009) 111-126.
 - [52] Jiménez A.E., Bermúdez M.D., “*Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. Part 2: Friction, wear and surface interactions at high temperature*”, Tribology Letters 37 (2010) 431-443.
 - [53] Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. Part 3. Ti₆Al₄V lubricated with imidazolium ionic liquids with different alkyl chain lengths*”, Tribology Letters 40 (2010) 237-246.
 - [54] Somers A.E., Khemchandani B., Howlett P.C., Sun J.Z., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*Ionic liquids as antiwear additives in base oils: influence of structure on miscibility and antiwear performance for steel on aluminium*”, ACS Applied Materials & Interfaces 5 (2013) 11544-11553.
 - [55] Somers A.E., Biddulph S.M., Howlett P.C., Sun J.Z., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium*”, Physical Chemistry Chemical Physics 14 (2012) 8224–8231.
 - [56] Qiao D., Wang H.Z., Feng D.P., “*Tribological performance of phosphate ionic liquids as lubricants for steel-on-aluminum contact*”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology 227 (2013) 1261-1271.
 - [57] Jiang D., Hu L.T., Feng D.P., “*Tribological behaviours of novel crown-type phosphate ionic liquids as lubricants for steel/aluminium contacts*”, Industrial Lubrication and Tribology 65 (2013) 219-225.
 - [58] Qiao D., Wang H., Feng D., “*Tribological performance and mechanism of phosphate ionic liquids as additives in three base oils for steel-on-aluminum contact*”. Tribology Letters 55 (2014) 517-531.
 - [59] Ashassi-Sorkhabi H., Es’haghi M., “*Corrosion inhibition of mild steel in acidic media by [BMIm]Br ionic liquid*”, Materials Chemistry and Physics 114 (2009) 267-271.
 - [60] Zhang Q.B., Hua Y.X., “*Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid*”, Electrochimica Acta 54 (2009) 1881-1887.

- [61] Shukla S.K., Murulana L.C., Ebenso E.E., *"Inhibitive effect of imidazolium based aprotic ionic liquids on mild steel corrosion in hydrochloric acid medium"*, International Journal of Electrochemical Science 6 (2011) 4286-4295.
- [62] Ibrahim M.A.M., Messali M., Moussa Z., Alzahrani A.Y., Alamry S.N., Hammouti B., *"Corrosion inhibition of carbon steel by imidazolium and pyridinium cations ionic liquids in acidic environment"*, Portugaliae Electrochimica Acta 29 (2011) 375-389.
- [63] Zarrouk A., Messali M., Zarrok H., Salghi R., Ali A.A., Hammouti B., Al-Deyab S.S., Bentiss F., *"Synthesis, characterization and comparative study of new functionalized imidazolium-based ionic liquids derivatives towards corrosion of c38 steel in molar hydrochloric acid"*, International Journal of Electrochemical Science 7 (2012) 6998-7015.
- [64] Likhanova N.V., Domínguez-Aguilar M.A., Olivares-Xometl O., Nava-Entzana N., Arce E., Dorantes H., *"The effect of ionic liquids with imidazolium and pyridinium cations on the corrosion inhibition of mild steel in acidic environment"*, Corrosion Science 52 (2010) 2088-2097.
- [65] Guzmán-Lucero D., Olivares-Xometl O., Martínez-Palou R., Likhanova N.V., Domínguez-Aguilar M.A., Garibay-Febles V., *"Synthesis of selected vinylimidazolium ionic liquids and their effectiveness as corrosion inhibitors for carbon steel in aqueous sulfuric acid"*, Industrial & Engineering Chemistry Research 50 (2011) 7129-7140.
- [66] Likhanova N.V., Olivares-Xometl O., Guzmán-Lucero D., Domínguez-Aguilar M.A., Nava N., Corrales-Luna M., Mendoza M.C., *"Corrosion inhibition of carbon Steel in acidic environment by imidazolium ionic liquids containing vinyl-hexafluorophosphate as anion"*, International Journal of Electrochemical Science 6 (2011) 4514-4536.
- [67] Tüken T., Demir F., Kicir N., Sigircik G., Erbil M., *"Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion"*, Corrosion Science 59 (2012) 110-118.
- [68] Barham H.A., Brahim S.A., Rozita Y., Mohamed K.A., *"Carbon steel corrosion behaviour in aqueous carbonated solution of MEA/[bmim] [DCA]"*, International Journal of Electrochemical Science 6 (2011) 181-198.
- [69] Zhou X., Yang H., Wang F., *"[BMIM]BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution"*, Electrochimica Acta 56 (2011) 4268-4275.
- [70] Scendo M., Uznanska J., *"The effect of ionic liquids on the corrosion inhibition of copper in acidic chloride solutions"*, International Journal of Corrosion (2011) (Art ID 718626).
- [71] Abbott A.P., McKenzie K.J., *"Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals"*, Physical Chemistry Chemical Physics 8 (2006) 4265-4279.
- [72] Endres F., MacFarlane D.R., Abbott A. (Eds.), *"Electrodeposition from Ionic Liquids"*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2008).
- [73] Abbott A.P., Frisch G., Ryder K.S., *"Electroplating using ionic liquids"*, Annual Review of Materials Research 43 (2013) 335-358.
- [74] Dong K., Wang Q., Lu X., Zhou Q., Zhang S., *"Structure, Interaction and Hydrogen Bond"*, en: Structures and Interactions of Ionic Liquids (Eds. Zhang S. et al.). Structure and Bonding 151 (2014).
- [75] Hunt P.A., Ashworth C.R. Matthews R.P., *"Hydrogen bonding in ionic liquids"*, Chemical Society Reviews 44 (2015) 1257-1288.
- [76] Asencio R.A., Cranston E.D., Atkin R., Rutland M.W., *"Ionic liquid nanotribology: stiction suppression and surface induced shear thinning"*, Langmuir 28 (2012) 9967-9976.

-
- [77] Dupont J., “*On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids*”, Journal of the Brazilian Chemical Society, 15 (2004) 341-350.
- [78] Matsumoto K., Hagiwara R., Mazej Z., Benkic P., Zemva B., “*Crystal structures of frozen room temperature ionic liquids, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMImBF₄), hexafluoronioate (EMImNbF(6)) and hexafluorotantalate (EMImTaF(6)), determined by low-temperature X-ray diffraction*”, Solid State Sciences 8 (2006) 1250-1257.
- [79] Łuczak J., Hupka J., Thoming J., Jungnickel C., “*Self-organization of imidazolium ionic liquids in aqueous solution*”, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 329 (2008) 125-133.
- [80] Huibers P.D.T., Lobanov V.S., Katritzky A.R., Shah D.O., Karelson M., “*Prediction of critical micelle concentration using a quantitative structure-property relationship approach .2. Anionic surfactants*”, Journal of Colloid and Interface Science 187 (1997) 113-120.
- [81] Santos D., Costa F., Franceschi E., Santos A., Dariva C., “*Synthesis and physico-chemical properties of two protic ionic liquids based on stearate anion*”, Fluid Phase Equilibria 376 (2014) 132-140.
- [82] Anastas P. T., Warner J. C., “*Green Chemistry: Theory and Practice*”, New York: Oxford University Press 30 (1998).
- [83] Anastas, P.T., Zimmerman, J.B., “*Design through the Twelve Principles of Green Engineering*”, Environmental Science & Technology 37 (2003) 94A-101A.
- [84] Wasserscheid P., van Hal R., Bosmann A., “*1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate-an even ‘greener’ ionic liquid*”, Green Chemistry 4 (2002) 400-404.
- [85] Kronberger M., Pejaković V., Gabler C., Kalin M., “*How anion and cation species influence the tribology of a green lubricant based on ionic liquids*”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology 226 (2012) 933-951.
- [86] Yoon H.S., Kim E.S., Kim M.S., Lee J.Y., Lee G.B., Ahn S.H., “*Towards greener machine tools – A review on energy saving strategies and technologies*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 48 (2015) 870-891.
- [87] Cvjetko Bubalo M., Radošević K., Radojčić Redovniković I., Halambek J., Gaurina Srček V., “*A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids*”, Ecotoxicology and Environmental Safety 99 (2014) 1-12.
- [88] Gauchot V., Kroutil W., Schmitzer A.R., “*Highly Recyclable Chemo-Biocatalyzed Cascade Reactions with Ionic Liquids: One-Pot Synthesis of Chiral Biaryl Alcohols*”, Chemistry - A European Journal (2010) 16, 6748-6751.
- [89] Negishi E., “*Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*”; Wiley-Interscience: New York 1 (2002).
- [90] Lau R.M., van Rantwijk F., Seddon K.R., Sheldon R. A., “*Lipase-catalyzed reactions in ionic liquids*”, Organic Letters 2 (2000) 4189-4191.
- [91] Itoh T., Akasaki E., Kubo K., Shirakami S., “*Lipase-catalyzed enantioselective acylation in the ionic liquid solvent system: Reaction of enzyme anchored to the solvent*”, Chemistry Letters (2001) 262-263.
- [92] Kennedy J.F., Kumar H., Panesar P.S., Marwaha S.S., Goyal R., Parmar A., Kaur S., “*Enzyme-catalyzed regioselective synthesis of sugar esters and related compounds*”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 81 (2006) 866-876.

- [93] Gomez-Ramirez A., Lopez-Lopez M.T., Gonzalez-Caballero F., Duran J.D.G., “*Stability of magnetorheological fluids in ionic liquids*”, Smart Materials & Structures 20 (2011) 045001.
- [94] Hayashi S., Hamaguchi H., “*Discovery of a Magnetic Ionic Liquid [bmim]FeCl₄*”, Chemistry Letters 33 (2004) 1590-1591.
- [95] Lee S.H., Ha S.H., You C.Y., Koo Y.M., “*Recovery of magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄ using electromagnet*”, Korean Journal of Chemical Engineering 24 (2007) 436-437.
- [96] Zhu S., Wu Y., Chen Q., Yu Z., Wang C., Jin S., Ding Y., Wu G., “*Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini-review*”, Green Chemistry 8 (2006) 325-326.
- [97] Phillips D.M., Drummy L.F., Conrady D.G., Fox D.M., Naik R.R., Stone M.O., Trulove P.C., De Long H.C., Manz R.A., “*Dissolution and regeneration of Bombyx mori Silk fibroin using ionic liquids*”, Journal of the American Chemical Society 126 (2004) 14350-14351.
- [98] Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M., “*Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*”, Inorganic Chemistry 35 (1996) 1168-1178.
- [99] Bäckvall J.E., “*Palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis*”, Scientific Background on the Nobel Prize in Chemistry 2010, Kungl. Vetenskaps-Akademien, The Royal Swedish Academy of Sciences (2010).
- [100] Duan Z., Gu Y., Zhang J., Zhu L., Deng Y., “*Protic pyridinium ionic liquids: Synthesis, acidity determination and their performances for acid catalysis*”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 250 (2006) 163-168.
- [101] Dyson P.J., “*Electrospray mass spectrometry of [Ru₄(η⁶-C₆H₆)₄(OH)₄]⁴⁺: first direct evidence for the persistence of the cubane unit in solution and its role as a precatalyst in the hydrogenation of benzene*”, Inorganic Chemistry Communications 4 (2001) 571-573.
- [102] Hurley F. H., “*Electrodeposition of Aluminium*”, Patente 2446331, EEUU (1948).
- [103] Macfarlane D.R., Forsyth M., Howlett P. C., Pringle J. M., Sun J., Annat G., Neil W., Izgorodina E. I., “*Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial Electrochemistry*”, Accounts of Chemical Research 40 (2007) 1165-1173.
- [104] Khramov A.N., Balbyshev V.N., Kasten L.S., Mantz R.A., “*Sol-gel coatings with phosphonate functionalities for surface modification of magnesium alloys*”, Thin Solid Films 514 (2006) 174-181.
- [105] Grubac Z., Metikos-Hukovic M., Roncevic I.S., Petravic M., Peter R., “*Functionalization of biodegradable magnesium alloy implants with alkylphosphonate self-assembled films*”, Materials Science and Engineering C: Materials for Biological Applications 33 (2013) 2152-2158.
- [106] Forsyth M., Howlett P.C., Tan S.K., MacFarlane D.R., Birbilis N., “*An ionic liquid surface treatment for corrosion protection of magnesium alloy AZ31*”, Electrochemical and Solid-State Letters 9 (2006) B52-B55.
- [107] Howlett P.C., Efthimiadis J., Hale P., van Riessen G.A., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*Characterization of the magnesium alloy AZ31 surface in the ionic liquid trihexyl(tetradecyl)phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide*”, Journal of The Electrochemical Society 157 (2010) C392-C398.
- [108] Birbilis N., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*Exploring corrosion protection of Mg via ionic liquid pretreatment*”, Surface and Coatings Technology 201 (2007) 4496-4504.

- [109] Howlett P.C., Khoo T., Mooketsi G., Efthimiadis J., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*The effect of potential bias on the formation of ionic liquid generated surface films on Mg alloys*”, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2377-2383.
- [110] Caporali S., Ghezzi F., Giorgetti A., Lavacchi A., Tolstogousov A., Bardi U., “*Interaction between an imidazolium based ionic liquid and the AZ91D magnesium alloy*”, *Advanced Engineering Materials* 9 (2007) 185-190.
- [111] Shkurankov A., El Abedin S.Z., Endres F., “*AFM-assisted investigation of the corrosion behaviour of magnesium and AZ91 alloys in an ionic liquid with varying water content*”, *Australian Journal of Chemistry* 60 (2007) 35-42.
- [112] Sun J., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Lin J., Forsyth M., “*Synthesis and physical property characterisation of phosphonium ionic liquids based on P(O)2(OR)2 and P(O)2(R)2-anions with potential application for corrosion mitigation of magnesium alloys*”, *Electrochimica Acta* 54 (2008) 254-260.
- [113] Efthimiadis J., Neil W.C., Bunter A., Howlett P.C., Hinton B.R.W., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*Potentiostatic control of ionic liquid surface film formation on ZE41 magnesium alloy*”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 2 (2010) 1317-1323.
- [114] Forsyth M., Neil W.C., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Hinton B.R.W., Rocher N., Kemp T. F., Smith M.E., “*New insights into the fundamental chemical nature of ionic liquid film formation on magnesium alloy surfaces*”, *ACS Applied Materials & Interfaces* 1 (2009) 1045-1052.
- [115] Zhang D.F., Gou Y.N., Liu Y.P., Guo X.X., “*A composite anodizing coating containing superfine Al₂O₃ particles on AZ31*”, *Surface and Coatings Technology* 236 (2013) 52-57.
- [116] Huang P.P., Latham J.A., MacFarlane D.R., Howlett P.C., Forsyth M., “*A review of ionic liquid surface film formation on Mg and its alloys for improved corrosion performance*”, *Electrochimica Acta* 110 (2013) 501-510.
- [117] Howlett P.C., Efthimiadis J., Hale P., van Riesen G.A., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*Characterization of the magnesium AZ31 surface in the ionic liquid trihexyl(tetradecyl) phosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide*”, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) C392-C398.
- [118] Elsentriecy H.H., Luo H.M., Meyer H.M., Grado L.L., Qu J., “*Effects of pre-treatment and process temperature of a conversion coating produced by an aprotic ammonium-phosphate ionic liquid on magnesium corrosion protection*”. *Electrochimica Acta* 123 (2014) 58-65.
- [119] Hornberger H., Virtanen S., Bocarini A. R., “*Biomedical Coatings on Magnesium Alloys. A Review*”, *Acta Biomaterialia* B (2012) 2442-2455.
- [120] Wu G., Ibrahim J. M., Chu P. K., “*Surface Design of Biodegradable Magnesium Alloys. A Review*”, *Surface and Coatings Technology* 233 (2013) 2-12.
- [121] Song, G. L., Ed. “*Corrosion of Magnesium Alloys*”. Woodhouse: Cambridge (U.K.) (2011).
- [122] Szillies S., Thissen P., Tabatabai D., Feil F., Furbeth W., Fink N., Grundmeier G., “*Formation and Stability of Organic Acid Monolayers on Magnesium Alloy AZ31: The Role of Alkyl Chain Length and Head Group Chemistry*”, *Applied Surface Science* 283 (2013) 339-347.
- [123] Lathan J.A., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*Passive Film Formation in Dilute Ionic Liquid Solutions on Magnesium Alloy AZ31*”, *Electrochemistry Communications* 19 (2012) 90-92.
- [124] Hagiwara R., Hirashige T., Tsuda T., Ito Y., “*A highly conductive room temperature molten fluoride: EMIF center dot 2.3HF*”, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002) D1-D6.

- [125] Matsumoto K., Hagiwara R., “*Structural characteristics of alkylimidazolium-based salts containing fluoroanions*”, Journal of Fluorine Chemistry 128 (2007) 317-331.
- [126] Hagiwara R., Nohira T., Shimada T., Fujinaga T., Konno S., Tsuda T., “*Ionic Liquid Fluorohydrogenates and Their Applications*”, ECS Transactions 3 (2007) 187-193.
- [127] Tsuda T., Hagiwara R., “*Chemistry in heterocyclic ammonium fluorohydrogenate room-temperature ionic liquid*”, Journal of Fluorine Chemistry 129 (2008) 4-13.
- [128] Matsumoto H., Matsuda T., Tsuda T., Hagiwara R., Ito Y., Miyazaki Y., “*The application of room temperature molten salt with low viscosity to the electrolyte for dye-sensitized solar cell*”, Chemistry Letters 30 (2001) 26-27.
- [129] Ue M., Takeda M., Toriumi A., Kominato A., Hagiwara R., Ito Y., “*Application of low-viscosity ionic liquid to the electrolyte of double-layer capacitors*”, Journal of The Electrochemical Society 150 (2003) A499-A502.
- [130] Hagiwara R., Nohira T., Matsumoto K., Tamba Y., “*A fluorohydrogenate ionic liquid fuel cell operating without humidification*”, Electrochemical and Solid-State Letters 8 (2005) A231-A233.
- [131] Yoshino H., Matsubara S., Oshima K., Matsumoto K., Hagiwara R., Ito Y., “*Halofluorination of alkenes with ionic liquid EMIMF(HF)(2.3)*”, Journal of Fluorine Chemistry 125 (2004) 455-458.
- [132] Migowski P., Dupont J., “*Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids*”, Chemistry - A European Journal 13 (2007) 32-39.
- [133] Wang Y., Yang H., “*Synthesis of CoPt nanorods in ionic liquids*”, Journal of the American Chemical Society 127 (2005) 5316-5317.
- [134] Demus, D., Goodby, J. W., Gray, G. W., Spiess, H.-W., Vill, V., “*Handbook of Liquid Crystals*”, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [135] Gordon C. M., Holbrey J. D., Kennedy A. R., Seddon K. R., “*Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts*”, Journal of Materials Chemistry 8 (1998) 2627-2636.
- [136] Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y., Yamamoto T., Takigawa T., Ishii N., Aida T., “*Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes*”, Science 300 (2003) 2072-2074.
- [137] Fukushima T., Aida T., “*Ionic liquids form soft functional materials with carbon nanotubes*”, Chemistry-A European Journal 13 (2007) 5048-5058.
- [138] Wang J., Chu H., Li Y., “*Why single-walled carbon nanotubes can be dispersed in imidazolium-based ionic liquids*”, ACS Nano 2 (2008) 2540-2546.
- [139] Choi S.U.S., “*Nanofluids: from vision to reality through research*”. Journal of Heat Transfer 131 (2009) 033106.
- [140] Zhou X.S., Wu T.B., Ding K.L., Hu B.J., Hou M.Q., Han B.X., “*The dispersion of carbon nanotubes in water with the aid of very small amounts of ionic liquid*”, Chemical Communications 14 (2009) 1897-1899.
- [141] Wang B., Wang X., Lou W., Hao J., “*Rheological and tribological properties of ionic liquid-based nanofluids containing functionalized multi-walled carbon nanotubes*”, The Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 8749-8754.
- [142] Yu B., Liu Z., Zhou F., Liu W., Liang Y., “*A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids*”, Materials Letters 62 (2008) 2967-2969.
- [143] Carrión F.J., Sanes J., Bermúdez M.D., Arribas A., “*New single-walled carbon nanotubes-ionic liquid lubricant. Application to polycarbonate-stainless steel sliding contact*”, Tribology Letters 41 (2011) 199-207.

- [144] Arenas Sabater N., “*Tribología del contacto acero-zafiro con aditivos iónicos y grafeno*”, Trabajo Fin de Grado, Universidad Politécnica de Cartagena (2015).
- [145] Carrión F.J., Espejo C., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics*”, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 2160-2167.
- [146] Saurin Serrano N., Sanes Molina J., Bermúdez Olivares M.D., “*Self-Healing of Abrasion Damage in Epoxy Resin–Ionic Liquid Nanocomposites*”, *Tribology Letters* 58 (2015) 1-9.
- [147] Thirsk H.R., Harrison J. A., “*A Guide to the Study of Electrode Kinetics*”, Academia Press: London (1972).
- [148] Lu W., Fadeev A.G., Qi B.H., Smela E., Mattes B.R., Ding J., Spinks G.M., Mazurkiewicz J., Zhou D.Z., Wallace G.G., MacFarlane D.R., Forsyth S.A., Forsyth M., “*Use of ionic liquids for pi-conjugated polymer electrochemical devices*”, *Science* 297 (2002) 983-987.
- [149] Reddy R.G., Zhang Z.J., Arenas M.F., Blake D.M., “*Thermal stability and corrosivity evaluations of ionic liquids as thermal energy storage media*”, *High Temperature Materials and Processes* 22 (2003) 87-94.
- [150] Moens L., Blake D.M., Rudnicki D.L., Hale M.J., “*Advanced thermal storage fluids for solar parabolic trough systems*”, *Journal of Solar Energy Engineering* 125 (2003) 112-116.
- [151] Perissi I., Bardi U., Caporali S., Fossati A., Lavacchi A., “*Ionic liquids as diathermic fluids for solar trough collector’s technology: a corrosion study*”, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) 510-517.
- [152] Rahman M., Shoff H.W., Brazel C.S., “*Ionic Liquids in Polymer Systems*”, American Chemical Society (2005) 103–118.
- [153] Weyershausen B., Lehmann, K., “*Industrial application of ionic liquids as performance additives*”, *Green Chemistry* 7 (2005) 15-19.
- [154] Pernak J., Sobaszekiewicz K., Mirska I., “*Anti-microbial activities of ionic liquids*”, *Green Chemistry* 5 (2003) 52-56.
- [155] Chetan, Ghosh S., Rao P.V., “*Application of sustainable techniques in metal cutting for enhanced machinability: a review*”, *Journal of Cleaner Production* 100 (2015) 17-34.
- [156] Swatloski R.P., Holbrey J.D., Rogers R.D., “*Ionic liquids are not always so green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*”, *Green Chemistry* 5 (2003) 361-363.
- [157] Uerdingen M., Treber C., Balser M., Schmitt G., Werner C., “*Corrosion behaviour of ionic liquids*”, *Green Chemistry* 7 (2005) 321-325.
- [158] Jastorff B., Molter K., Behrend P., Bottin-Weber U., FLlser J., Heimers A., Ondruschka B., Ranke J., Schaefer M., Schroder H., Stark A., Stepnowski P., Stock F., Stormann R., Stolte S., Welz-Biermann U., Ziegert S., Thoming J., “*Progress in evaluation of risk potential of ionic liquids-basis for an eco-design of sustainable products*”, *Green Chemistry* 7 (2005) 362-372.
- [159] Siedlecka E.M., Czerwicka M., Stolte S., Stepnowski P., “*Stability of Ionic Liquids in Application Conditions*”, *Current Organic Chemistry* 15 (2011) 1974-1991.
- [160] Renner R., “*Ionic liquids: an industrial cleanup solution*”, *Environmental Science & Technology* 35 (2001) 410A–413A.
- [161] Cornils B., Herrmann W.A., Horvath I.T., Leitner W., Mecking S., Olivier-Bourbigou H., Vogt D. (Eds.), “*Multiphase homogeneous catalysis*”, Wiley-VCH, Weinheim 1 (2005).

- [162] Cole-Hamilton, D.J., Tooze, R.P. (Eds.), *"Catalyst separation, recovery and recycling: chemistry and process design"*, Springer, Dordrecht (2006).
- [163] Short P.L., *"Out of the ivory tower"*, Chemical & Engineering News 84 (2006) 15-21.
- [164] Perissi I., Bardi U., Caporali S., Lavacchi A., *"High temperature corrosion properties of ionic liquids"*, Corrosion Science 48 (2006) 2349-2362.
- [165] Bardi U., Chenakin S.P., Caporali S., Lavacchi A., Perissi I., Tolstogousov A., *"Surface modification of industrial alloys induces by long-term interaction with an ionic liquid"*, Surface and Interface Analysis 38 (2006) 1768-1772.
- [166] Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M.C., Chu Y.H., *"On the chemical stabilities of ionic liquids"*, Molecules 14 (2009) 3780-3813.
- [167] Scammells P.J., Scott J.L., Singer R.D., *"Ionic liquids: the neglected issues"*, Australian Journal of Chemistry 58 (2005) 155-169.
- [168] Gabler C., Tomastik C., Brenner J., Pisarova L., Doerr L.N., Allmaier G., *"Corrosion properties of ammonium based ionic liquids evaluated by SEM-EDX, XPS and ICP-OES"*, Green Chemistry 13 (2011) 2869-2877.
- [169] Marczewska-Boczkowska K., Kosmulski M., *"The effect of chloride and water on the corrosion of copper in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate"*, Materials and Manufacturing Processes 24 (2009) 1173-1179.
- [170] Zhao Z., Shao Y. W., Wang T. M., Feng D. P., Liu W. M., *"Study on corrosion property of a series of hexafluorophosphate ionic liquids on steel surface"*, Corrosion Engineering Science and Technology, 46 (2011) 330-333.
- [171] Pisarova L., Gabler C., Dörr N., Pittenauer E., Allmaier G., *"Thermo-oxidative stability and corrosion properties of ammonium based ionic liquids"*, Tribology International 46 (2012) 73-83.
- [172] Sanes J., Carrión F.J., Bermúdez M.D., Martínez-Nicolás G., *"Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions"*, Tribology Letters 21 (2006) 121-133.
- [173] Cai M.R., Liang Y.M., Zhou F., Liu W.M., *"Anticorrosion imidazolium ionic liquids as the additive in poly(ethylene glycol) for steel/Cu-Sn alloy contacts"*, Faraday Discussions 156 (2012) 147-157.
- [174] Wasserscheid P., van Hal R., Bosmann A., *"New, halogen-free ionic liquids-synthesis, properties, and applications"*, en: Molten Salts XIII, Trulove P.C., DeLong H.C., Mantz R.A., Stafford G.R., Matsunaga M. (Eds.), Colección: Electrochemical Society Series (2002) 146-154.
- [175] Minami I., Inada T., Okada Y., *"Tribological properties of halogen-free ionic liquids"*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: The Journal of Engineering Tribology 226 (2012) 891-902.
- [176] Wamser C.A., *"Hydrolysis of fluoboric acid in aqueous solution"*, Journal of the American Chemical Society 70 (1948) 1209-1215.
- [177] Liu X., Zhou F., Liang Y., Liu W., *"Benzotriazole as the additive for ionic liquid lubricant: one pathway towards actual application of ionic liquids"*, Tribology Letters 23 (2006) 191-196.
- [178] Yu B., Zhou F., Pang C., Wang B., Liang Y., Liu W., *"Tribological evaluation of α,ω -diimidazoliumalkylene hexafluorophosphate ionic liquid and benzotriazole as additive"*, Tribology International 41 (2008) 797-801.
- [179] Kamimura H., Kubo T., Minami I., Mori S., *"Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants"*, Tribology International 40 (2007) 620-625.
- [180] Jin C.M., Ye C.F., Phillips B.S., Zabinski J.S., Liu X.Q., Liu W.M., Shreeve J.M., *"Polyethylene glycol functionalized dicationic ionic liquids with alkyl or polyfluoroalkyl"*

- substituents as high temperature lubricants*", Journal of Materials Chemistry 16 (2006) 1529-1535.
- [181] Li D.M., Cai M.R., Feng D.P., Zhou F., Liu W.M., "Excellent lubrication performance and superior corrosion resistance of vinyl functionalized ionic liquid lubricants at elevated temperature", Tribology International 44 (2011) 1111-1117.
- [182] Jiménez A. E., "Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero. Interacciones Superficiales y Triboquímicas", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena (2007).
- [183] Iglesias M., Gonzalez-Olmos R., Cota I., Medina F., "Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations", Chemical Engineering Journal 162 (2010) 802-808.
- [184] Álvarez V. H., Mattedi S., Martin-Pastor M., Aznar M., Iglesias M., "Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion", Fluid Phase Equilibria 299 (2010) 42-50.
- [185] Greaves T.L., Drummond C.J., "Protic ionic liquids: properties and applications", Chemical Reviews 108 (2008) 206-237.
- [186] Greaves T.L., Kennedy D.F., Weerawardena A., Tse N.M.K., Kirby N., Drummond C.J., "Nanostructured protic ionic liquids retain nanoscale features in aqueous solution while precursor Brønsted acids and bases exhibit different behaviour", Journal of Physical Chemistry B 115 (2011) 2055-2066.
- [187] Rana U.A., Vijayaraghavan R., Walther M., Sun J.Z., Torriero A.A.J., Forsyth M., MacFarlane D.R., "Protic ionic liquids based on phosphonium cations: comparison with ammonium analogues", Chemical Communications 47 (2011) 11612-11614.
- [188] Pinkert A., Ang K.L., Marsh K.N., Pang S.S., "Density, viscosity and electrical conductivity of protic alkanolammonium ionic liquids", Physical Chemistry Chemical Physics 13 (2011) 5136-5143.
- [189] Alvarez V.H., Mattedi S., Martin-Pastor M., Aznar M., Iglesias M., "Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium acetate plus (water, methanol, or ethanol)}", The Journal of Chemical Thermodynamics 43 (2011) 997-1010.
- [190] Miran M.S., Kinoshita H., Yasuda T., Abu Bin M., Susanz H., Watanabe M., "Hydrogen bonds in protic ionic liquids and their correlation with physicochemical properties", Chemical Communications 47 (2011) 12676-12678.
- [191] Tamar L., Greaves L., Weerawardena A., Fong C., Krodkiewska I., Drummond C.J., "Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties", Journal of Physical Chemistry B 110 (2006) 22479-22487.
- [192] Peric B., Marti E., Sierra J., Cruañas R., Iglesias M., Garau M.A., "Terrestrial ecotoxicity of short aliphatic protic ionic liquids", Environmental Toxicology and Chemistry 30 (2011) 2802-2809.
- [193] Mattedi S., Carvalho P.J., Coutinho J.A.P., Alvarez V.H., Iglesias M., "High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids", Journal of Supercritical Fluids 56 (2011) 224-230.
- [194] Kondo H., "Protic ionic liquids with ammonium salts as lubricants for magnetic thin film media", Tribology Letters 31 (2008) 211-218.
- [195] Álvarez V.H., Serrão D., Lopes da Silva J., Ricken Barbosa M., Aznar M., "Vapor-liquid and liquid-liquid equilibrium for binary systems ester + a new protic ionic liquid", Ionics 19 (2013) 1263-1269.
- [196] Smith P.G., "High-Temperature Molten-Salt Lubricated Hydrodynamic Journal Bearings", ASLE Transactions 4 (1961) 263-274.

- [197] Liu W. M., Ye C. F., Gong Q. Y., Wang H. Z., Wang P., “*Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant*”, Tribology Letters 13 (2002) 81-85.
- [198] Sanes J., Carrión F.J., Bermúdez M.D., “*Effect of the addition of room temperature ionic liquid and ZnO nanoparticles on the wear and scratch resistance of epoxy resin*”, Wear 268 (2010) 1295-1302.
- [199] Mendonça A.C.F., Malfreyt P., Pádua A.A.H., “*Interactions and Ordering of Ionic Liquids at a Metal Surface*”, Journal of Chemical Theory and Computation 8 (2012) 3348-3355.
- [200] Mahrova M., Conte M., Roman E., Nevshupa R., “*Critical Insight into Mechanochemical and Thermal Degradation of Imidazolium-Based Ionic Liquids with Alkyl and Monomethoxypoly(ethylene glycol) Side Chains*”, The Journal of Physical Chemistry C 118 (2014) 22544-22552.
- [201] Carper W.R., Wahlbeck P.G., Nooruddin N.S., “*Semi-Empirical Molecular Modeling of Ionic Liquid Tribology: Ionic Liquid–Aluminum Oxide Surface Interactions*”, Tribology Letters 43 (2011) 163-168.
- [202] Qu J., Chi M., Meyer III H.M., Blau P.J., Dai S., Luo H., “*Nanostructure and Composition of Tribo-Boundary Films Formed in Ionic Liquid Lubrication*”, Tribology Letters 43 (2011) 205-211.
- [203] Forsyth M., Kemp T.F., Howlett P.C., Sun J., Smith M.E., “*A potential novel rapid screening NMR approach to boundary film formation at solid interfaces in contact with ionic liquids*”, Journal of Physical Chemistry C 112 (2008) 13801-13804.
- [204] Minami I., Watanabe N., Nanao H., Mori S., Fukumoto K., Ohno H., “*Aspartic acid-derived wear-preventing and friction-reducing agents for ionic liquids*”, Chemistry Letters 37 (2008) 300-301.
- [205] Wang B.G., Wang X.B., Lou W.J., Hao J.C., “*Gold-ionic liquid nanofluids with preferably tribological properties and thermal conductivity*”, Nanoscale Research Letters 6 (2011) 259.
- [206] Zhou Y., Dyck J., Graham T.W., Luo H., Leonard D.N., Qu J., “*Ionic Liquids Composed of Phosphonium Cations and Organophosphate, Carboxylate, and Sulfonate Anions as Lubricant Antiwear Additives*”, Langmuir 30 (2014) 13301-13311.
- [207] Khatri P.K., Thakre G.D., Jain S.L., “*Tribological Performance Evaluation of Task-Specific Ionic Liquids Derived from Amino Acids*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 52 (2013) 15829-15837.
- [208] Anand M., Hadfield M., Viesca J.L., Thomas B., Hernández Battez A., Austen S., “*Ionic liquids as tribological performance improving additive for in-service and used fully-formulated diesel engine lubricants*”, Wear 334 (2015) 67-74.
- [209] Westerholt A., Weschta M., Bösmann A., Tremmel S., Korth Y., Wolf M., Schlücker E., Wehrum N., Lennert A., Uerdingen M., Holweger W., Wartzack S., Wasserscheid P., “*Halide-Free Synthesis and Tribological Performance of Oil-Miscible Ammonium and Phosphonium-Based Ionic Liquids*”, ACS Sustainable Chemistry & Engineering 3 (2015) 797-808.
- [210] Espinosa T., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Halogen-free Phosphonate Ionic Liquids as Precursors of Abrasion Resistant Surface Layers on AZ31B Magnesium Alloy*”. Coatings 5 (2015) 39-53.
- [211] Gusain R., Gupta P., Saran S., Khatri O.P., “*Halogen-free bis(imidazolium)/bis(ammonium)-di[bis(salicylato)borate] ionic liquids as energy-efficient and environmentally friendly lubricant additives*”, ACS Applied Materials & Interfaces 6 (2014) 15318-15328.

- [212] Gusain R., Singh R., Sivakumar K.L.N., Khatri O.P., “*Halogen-free imidazolium/ammoniumbis(salicylato)borate ionic liquids as high performance lubricant additives*”, RSC Advances 4 (2014) 1293-1301.
- [213] Totolin V., Minami I., Gabler C., Dörr N., “*Halogen-free borate ionic liquids as novel lubricants for tribological applications*”, Tribology International 67 (2013) 191-198.
- [214] Fan M., Yang D., Wang X., Liu W., Fu H., “*DOSS⁻ Based QAILs: As Both Neat Lubricants and Lubricant Additives with Excellent Tribological Properties and Good Detergency*”, Industrial & Engineering Chemistry Research 53 (2014) 17952-17960.
- [215] Fan M.J., Song Z.H., Liang Y.M., Zhou F., Liu W.M., “*Laxative Inspired Ionic Liquid Lubricants with Good Detergency and No Corrosion*”, ACS Applied Materials & Interfaces 6 (2014) 3233-3241.
- [216] Espinosa T., Sanes J., Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Surface interactions, corrosion processes and lubricating performance of protic and aprotic ionic liquids with OFHC copper*”, Applied Surface Science 273 (2013) 578-597.
- [217] Espinosa T., Sanes J., Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper*”, Wear 303 (2013) 495-509.
- [218] Palacio M., Bushan B., “*Ultrathin wear-resistant ionic liquid films for novel MEMS/NEMS applications*”, Advanced Materials 10 (2008) 1194-1198.
- [219] Xie G., Liu S., Guo D., Wang Q., Luo J., “*Investigation of the running-in process and friction coefficient under the lubrication of ionic liquid/water mixture*”, Applied Surface Science 255 (2009) 6408-6414.
- [220] Arias Pardilla J., Espinosa T., Bermúdez M.D., “*Ionic Liquids in Surface Protection*”, en: Electrochemistry in Ionic Liquids (Ed.: Torriero A.A.J.), Springer International Publishing, Switzerland, 2 (2015) 533-561.
- [221] Bermúdez M.D., Carrión F.J., Jiménez A.E., Sanes J., Martínez-Nicolas G., Espejo C., Espinosa T., Arias J., Ojados G., Gonzalez N., Jiménez M., “*Tribological performance and surface interactions of new ionic nanofluids and nanomaterials*”, en: Chemistry and Physics in Tribology. ACS Tribology Symposium. 244st ACS National Meeting and Exposition of the American Chemical Society (ACS), Philadelphia, PA, USA, 2012, 205-COLL.
- [222] Espinosa T., Jiménez A.E., Martínez-Nicolás G., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Abrasion Resistance of Magnesium Alloys with Surface Films Generated from Phosphonate Imidazolium Ionic Liquids*”, Applied Surface Science 320 (2014) 267-273.
- [223] Jiménez A.E., Rossi A., Fantauzzi M., Espinosa T., Arias-Pardilla J., Martínez-Nicolas G., Bermúdez M.D., “*Surface Coating from Phosphonate Ionic Liquid Electrolyte for the Enhancement of the Tribological Performance of Magnesium Alloy*”, ACS Applied Materials & Interfaces 7 (2015) 10337-10347.
- [224] Minami I., Watanabe N., Nanao H., Mori S., Fukumoto K., Ohno H., “*Improvement in the tribological properties of imidazolium-derived ionic liquids by additive technology*”, Journal of Synthetic Lubrication 25 (2008) 45-55.
- [225] Li J., Li D., Zhou F., Feng D., Xia Y., Liu W., “*Tribological and corrosive properties of ionic liquids containing triazole functional groups*”, Industrial Lubrication and Tribology 67 (2015) 210-215.
- [226] Qu J., Truhan J.J., Dai S., Luo H., Blau P.J., “*Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives*”, Tribology Letters 22 (2006) 207-214.
- [227] Cranston E.D., Werzer O., Alvarez R., Atkin R., Rutland M.W., “*Nanotribology of protic ionic liquids: green lubricants for micro-/nano-electromechanical devices*”, en: Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 241st National Meeting and

- Exposition of the American-Chemical-Society (ACS), Anaheim, CA (USA), 241 (2011) 1133-1140.
- [228] Zhao Q., Zhao G., Zhang M., Wang X., Liu W., “*Tribological behaviour of protic ionic liquids with dodecylamine salts of dialkyldithiocarbamate as additives in lithium complex grease*”, Tribology Letters 48 (2012) 133-144.
- [229] de Frutos A., Arenas M.A., Fuentes G.G., Rodríguez R.J., Martínez R., Avelar-Batistac J.C., de Damborenea J.J., “*Tribocorrosion behaviour of duplex surface treated AISI 304 stainless steel*”, Surface and Coatings Technology 204 (2010) 1623-1630.
- [230] Suzuki A., Shinka Y., Masuko M., “*Tribological characteristics of imidazolium-based room temperature ionic liquids under high vacuum*”, Tribology Letters 27 (2007) 307-313.
- [231] Wang H.Z., Lu Q.M., Ye C.F., Liu W.M., Cui Z.J., “*Friction and wear behaviors of ionic liquid of alkylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact*”, Wear 256 (2004) 44-48.
- [232] Yan Q., Zang H., Wu C., Feng J., Li M., Zhang M., Wang L., Cheng B., “*Synthesis, characterization and catalytic application of novel ionic liquids based on thiazolium cation*”, Journal of Molecular Liquids 204 (2015) 156-161.
- [233] López Sánchez F., Otero I., López E.R., Fernández J., “*Tribological Properties of Two Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-Based Ionic Liquids on Steel-Steel Contact*”, Tribology Transactions 57 (2014) 637-646.
- [234] Pagano F., Gabler C., Zare P., Mahrova M., Dörr N., Bayon R., Fernandez X., Binder W.H., Hernaiz M., Tojo E., Igartua A., “*Dicationic ionic liquids as lubricants*”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J-Journal of Engineering Tribology 226 (2012) 952-964.
- [235] Nagendramma P., Kaul S., “*Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: an overview*”, Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012) 764-774.
- [236] Tomala A., Karpinska A., Werner W.S.M., Olver A., Störi H., “*Tribological properties of additives for water-based lubricants*”, Wear 269 (2010) 804-810.
- [237] Phillips B.S., Zabinski J.S., “*Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment*”, Tribology Letters 17 (2004) 533-541.
- [238] Phillips B.S., Mantz R.A., Trulove P.C., Zabinski J.S., “*Ionic liquids IIIA: fundamentals, progress, challenges and opportunities, properties and structure*”, en: ACS Symposium Serie, Rogers R.D., Seddon K.R. (eds.) 901 (2005) 244-253.
- [239] Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Ionic liquids as lubricants for steel-aluminum contacts at low and elevated temperatures*”, Tribology Letters 26 (2007) 53-60.
- [240] Qu J., Blau P.J., Sheng D., Huimin L., Meyer J.M., Truhan J.J., “*Tribological characteristics of aluminium alloys sliding against steel lubricated by ammonium and imidazolium ionic liquids*”. Wear 267 (2009) 1226-1231.
- [241] Iglesias P., Bermudez M.D., Carrion F.J., Martinez-Nicolas G., “*Friction and wear of aluminium-steel contacts lubricated with ordered fluids. Neutral and ionic liquid crystals as oil additives*”, Wear 256 (2004) 386-392.
- [242] Howlett P.C., Zhang S., MacFarlane D.R., Forsyth M., “*An investigation of a phosphinate-based ionic liquid for corrosion protection of magnesium alloy AZ31*”, Australian Journal of Chemistry 60 (2007) 43-46.
- [243] Li X., Mu Z.G., Wang X.X., Zhang S.X., Liang Y.M., Zhou F., “*Tribological Performance of Ionic Liquids Bearing Hydroxyl Groups as Lubricants in the Aluminum-on-steel Contacts*”, Advances in Superalloys, PTS 1 AND 2 Book Series: Advanced Materials Research 146-147 (2011) 1147-1153.

- [244] Hoque E., De Rose J.A., Hoffmann P., Mathieu H.J., Bhushan B., Cichomski M., “*Phosphonate self-assembled monolayers on aluminium surfaces*”, The Journal of Chemical Physics 124 (2006) (Art. No. 174710).
- [245] Moine M.M., Roizard X., Melot J.M., Carpentier L., Cornault P.H., Lallemand F., Rauch J.M., Heintz O., Lallemand S., “*Grafting and characterization of dodecylphosphonic acid on copper: macrotribological behaviour and surface properties*”, Surface and Coatings Technology 232 (2013) 567-574.
- [246] Bermúdez M.D., Jiménez, A.E., “*Surface interactions in lubrication of titanium, aluminium, and titanium-aluminium alloys with the ionic liquid [C(2)mim]Tf2N under increasing temperature*”, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J- Journal of Engineering Tribology 226 (2012) 977-990.
- [247] Taltavull C., Lopez A.J., Torres B., Rams J., “*Dry sliding wear behaviour of laser surface melting treated AM60B magnesium alloy*”, Surface and Coatings Technology 236 (2013) 368-379.
- [248] Zhang M., Xu X.D., Zhang M.L., “*Hydrothermal synthesis of sheaf-like CuO via ionic liquids*”, Materials Letters 62 (2008) 385-388.
- [249] Arcifa A., Rossi A., Espinosa-Marzal R.M., Spencer N.D., “*Environmental Influence on the Surface Chemistry of Ionic-Liquid Mediated Lubrication in a Silica/Silicon Tribopair*”, The Journal of Physical Chemistry C 118 (2014) 29389-29400.
- [250] Smith E. F., Rutten F.J.M., Villar-García I.J., D. Briggs D., Licence P., “*Ionic Liquids in Vacuo: Analysis of Liquid Surfaces using Ultra-high Vacuum Techniques*”. Langmuir 22 (2006) 9386-9392.
- [251] ASTM D130-12, “*Standard test method for detection of copper corrosion from petroleum products by the copper strip tarnish test*”, (2012).
- [252] ISO 25178-2, “*Geometrical product specifications (GPS). Surface texture: Areal. Part 2: Terms, definitions and surface texture parameters*”, (2012).
- [253] ASTM G99-05, “*Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*”, (2010).
- [254] Muhammad A., Mutalib M.I.A., Wilfred C.D., Murugesan T., Shafeeq A., “*Thermophysical properties of 1-hexyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate, hexafluorophosphate and bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide anions*”, Journal of Chemical Thermo dynamics 40 (2008) 1433-1438.
- [255] Sanes J., Carrión F.J., Jiménez A.E., Bermúdez M.D., “*Influence of temperature on PA6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant*”, Wear 263 (2007) 658-662.
- [256] Jiménez A.E., Bermúdez M.D., Iglesias P., “*Lubrication of Inconel 600 with ionic liquids at high temperature*”, Tribology International 42 (2008) 1744-1751.
- [257] Lázaro-Martínez J.M., Rodríguez-Castellón E., Torres R.M., Denaday L.R., Buldain G.Y., Campo Dall’Orto V., “*XPS studies on the Cu(I,II)-polyampholyte heterogeneous catalyst: an insight into its structure and mechanism*”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 339 (2011) 43-51.
- [258] Parmigiani F., Pacchioni G., Illas F., Bagus P.S., “*Studies of the Cu-O bond in cupric oxide by X-ray photoelectron spectroscopy and ab initio electronic structure models*”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 59 (1992) 255-269.
- [259] Caporali S., Bardi U., Lavacchi A., “*X-ray photoelectron spectroscopy and low energy ion scattering studies on 1-butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethane) sulfonimide*”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 151 (2006) 4-8.

- [260] Zhang Q.G., Wang N.N., Yu Z.W., “*The hydrogen bonding interactions between the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and water*”, Journal of Physical Chemistry B 114 (2010) 4747-4754.
- [261] Biesinger M.C., Lau L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C., “*Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn*”, Applied Surface Science 257 (2010) 887-898.
- [262] Bermúdez M.D., Jiménez A.E., Sanes J., “*Protic ionic liquids*”. Patente #P201131590, España (2011).
- [263] Jiménez Martínez, M., “*Formación de películas lubricantes límite en deslizamiento de alúmina contra acero lubricado por fluidos compatibles con el medio ambiente*”, Proyecto Fin de Carrera, Universidad Politécnica de Cartagena (2011).
- [264] Santamaria M., DiQuarto F., Zanna S., Marcus P., “*Initial surface film on magnesium metal: a characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and photocurrent spectroscopy (PCS)*”, Electrochimica Acta 53 (2007) 1314-1324.
- [265] Howlett P.C., Neil W., Khoo T., Sun J.Z., Forsyth M., MacFarlane D.R., “*An electrochemical impedance study of ionic liquid film formation and aqueous corrosion of magnesium alloy ZE41*”, Israel Journal of Chemistry 48 (2008) 313-318.
- [266] Bade K., Tsakova V., Schultze J.W., “*Nucleation, Growth and Branching of Polyaniline from Microelectrode Experiments*”, Electrochimica Acta 37 (1992) 2255-2261.
- [267] Crobu M., Rossi A., Mangolini F., Spencer N.D., “*Chain-Length-Identification Strategy in Zinc Polyphosphate Glasses by Means of XPS and ToF-SIMS*”, Analytical and Bioanalytical Chemistry 403 (2012) 1415-1432.
- [268] NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database <http://srdata.nist.gov/xps/> (último acceso 31/03/2015)
- [269] Cumpson P. J., “*Angle-Resolved XPS and AES: Depth Resolution Limits and a General Comparison of Properties of Depth-Profile Reconstruction Methods*”, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 73 (1995) 25-52.
- [270] Lovelock K.R.J., Villar-García I.J., Maier F., Steinrück H.P., Licence P., “*Photoelectron Spectroscopy of Ionic Liquid-based Interfaces*”, Chemical Reviews 110 (2010) 5158-5190.
- [271] Hanwell M.D., Curtis D.E., Lonie D.C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G.R., “*Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform*”, Journal of Cheminformatics 4 (2012) 1-17.
- [272] Feliú S., Merino M.C., Arrabal R., Coy A.E., Matykina E., “*XPS Study of the Effect of Aluminium on the Atmospheric Corrosion of the AZ31 Magnesium Alloy*”, Surface and Interface Analysis 41 (2009) 143-150.

6.1. Análisis de la bibliografía empleada

Se va a presentar un análisis cronológico de las referencias bibliográficas empleadas, dividiéndolas en tres grupos:

- Artículos en revistas.
- Libros científicos.
- Otros (Tesis Doctorales, Proyectos Fin de Carrera, manuales técnicos, normas y comunicaciones a congresos).

Figura 262. Análisis cronológico de las referencias bibliográficas empleadas en el presente trabajo.

En el caso de los artículos consultados para el desarrollo de este trabajo, la Figura 262 muestra que el 41% corresponden a los últimos cinco años (entre 2011 y 2015). Si se amplía el rango a los últimos diez años (entre 2006 y 2015), el porcentaje es de un 81%.

En lo referente a los libros, el 43% de los textos científicos empleados corresponden a publicaciones posteriores a 2006. A pesar de que un 36% de las referencias corresponden a libros anteriores a 2000, son libros que, a pesar de su antigüedad, son de obligada consulta en las temáticas tratadas.

Globalmente, el 79% de las referencias empleadas en este trabajo son documentos de los últimos diez años.

6.2. Producción científica derivada de la Tesis

A continuación, se van a enumerar los artículos, capítulos de libro y contribuciones a congresos derivados del trabajo de esta Tesis Doctoral.

Artículos

1. Espinosa T., Gómez Agrelo C., Bermúdez M.D., “*Estudio tribológico del contacto acero AISI316L/Zafiro con películas autolubricantes de líquidos iónicos próticos*”, Anuario de Jóvenes Investigadores 8 (2015) 36-38.
2. Jiménez A.E., Rossi A., Fantauzzi M., Espinosa T., Arias-Pardilla J., Martínez-Nicolas G., Bermúdez M.D., “*Surface Coating from Phosphonate Ionic Liquid Electrolyte for the Enhancement of the Tribological Performance of Magnesium Alloy*”, ACS Applied Materials & Interfaces 7 (2015) 10337-10347.
3. Espinosa T., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Halogen-free Phosphonate Ionic Liquids as Precursors of Abrasion Resistant Surface Layers on AZ31B Magnesium Alloy*”. Coatings 5 (2015) 39-53.
4. Espinosa T., Jiménez A.E., Martínez-Nicolás G., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Abrasion Resistance of Magnesium Alloys with Surface Films Generated from Phosphonate Imidazolium Ionic Liquids*”, Applied Surface Science 320 (2014) 267-273.
5. Espinosa Rodríguez T., Bermúdez Olivares M.D., “*Nuevos líquidos iónicos de tiazolio en lubricación de contactos acero-zafiro*”, Anuario de Jóvenes Investigadores 7 (2014) 18-20.
6. Espinosa T., Jiménez M., Sanes J., Jiménez, A.E., Iglesias M., Bermúdez M.D., “*Ultralow Friction with a Protic Ionic Liquid Boundary Film at the Water-Lubricated Sapphire-Stainless Steel Interface*”. Tribology Letters 53 (2014) 1-9.
7. Espinosa T., Sanes J., Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper*”, Wear 303 (2013) 495-509.
8. Espinosa T., Sanes J., Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Surface interactions, corrosion processes and lubricating performance of protic and aprotic ionic liquids with OFHC copper*”, Applied Surface Science 273 (2013) 578-597.
9. Espinosa Rodríguez T., Palazón Carrión C., Sanes Molina J., Jiménez Ballesta A.E., Bermúdez Olivares M.D., “*Lubricación de contactos Cobre-Cobre e interacciones superficiales con líquidos iónicos próticos y apróticos*”, VI Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT 6 (2013) 97-99.
10. Bermúdez M.D., Carrión F.J., Jiménez A.E., Sanes J., Martínez-Nicolas G., Espejo C., Espinosa T., Arias J., Ojados G., Gonzalez N., Jiménez M., “*Tribological performance and surface interactions of new ionic nanofluids and nanomaterials*”, Abstracts of Papers of the American Chemical Society 244 (2012) 205-COLL.
11. Espinosa Rodríguez T., Bermúdez Olivares M.D., Sanes Molina J., “*Estudio de interacciones superficiales y recubrimientos de líquidos iónicos sobre metales*”, V Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT 5 (2012) 57-59.

Capítulos de libro

1. Arias Pardilla J., Espinosa T., Bermúdez M.D., “*Ionic Liquids in Surface Protection*”, en: *Electrochemistry in Ionic Liquids* (ISBN 978-3-319-15132-8) (Ed.: Torriero A.A.J.), Springer International Publishing, Switzerland, 2 (2015) 533-561.
2. Espinosa T., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Tribological study of the AISI316L/Sapphire contact with self-lubricating films of protic ionic liquids*”, en: *Proceedings of the VIII Iberian Conference on Tribology* (ISBN: 978-84-606-8904-1) (Eds.: Jiménez Ballesta A.E., Espinosa Rodríguez T., Saurín Serrano N., Arias Pardilla J., Bermúdez Olivares M.D.) 8 (2015) 73-78.
3. Espinosa T., Mendoza A., Bermúdez M.D., Mann E., de Miguel I., Herradón B., “*New thiazolium ionic liquids in steel-ceramic lubrication*”, LUBMAT2014, Lubrication, Maintenance and Tribotechnology. Conference Proceedings (ISBN: 978-1-909755-02-4), Jost Institute for Tribotechnology, University of Central Lancashire (2014).
4. Espinosa T., Bermúdez M.D., “*Lubricación del contacto acero/zafiro con nuevos líquidos iónicos de tiazolio. Comportamiento tribológico e interacciones de superficie*”, XII Congreso Nacional de Materiales. Libro de abstracts (ISBN 13978-84-617-0054-7) (2014)108.
5. Jiménez A.E., Espinosa T., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Wear and scratch resistance of magnesium alloys covered by surface coatings formed by reaction with imidazolium phosphonate ionic liquids*”, V World Tribology Congress 2013 (ISBN 978-889-081-850-9) 5 (2013).
6. Espinosa T., Palazón C., Sanes J., Jiménez A.E., Bermúdez M.D., “*Copper-Copper Lubrication and Surface Interactions with Protic and Aprotic Ionic Liquids*”, *Proceedings of the VII Iberian Conference on Tribology* (ISBN 978-972-752-156-2), FEUP Edições, (2013) 110-111.

Contribuciones a Congresos

1. Espinosa T., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Tribological study of the AISI316L/Sapphire contact with self-lubricating films of protic ionic liquids*”, Comunicación Oral, VIII IBERIAN CONFERENCE ON TRIBOLOGY. IBERTRIB 2015, Universidad Politécnica de Cartagena, Junio de 2015.
2. Espinosa T., Gómez Agrelo C., Bermúdez M.D., “*Estudio tribológico del contacto acero AISI316L/Zafiro con películas autolubricantes de líquidos iónicos próticos*”, Comunicación Oral, VIII Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT, Universidad Politécnica de Cartagena, Mayo de 2015.
3. Espinosa T., Mendoza A., Bermúdez M.D., Mann E., de Miguel I., Herradón B., “*New thiazolium ionic liquids in steel-ceramic lubrication*”, Comunicación Oral, Lubrication, Maintenance and Tribotechnology Conference & Exhibition, LUBMAT 2014, Manchester, UK, Junio de 2014.
4. Espinosa T., Bermúdez M.D., “*Lubricación del contacto acero/zafiro con nuevos líquidos iónicos de tiazolio. Comportamiento tribológico e interacciones de superficie*”, Comunicación Oral, XIII Congreso Nacional de Materiales, CNMAT 2014, Universitat de Barcelona, Junio de 2014.
5. Espinosa T., Bermúdez M.D., “*Nuevos líquidos iónicos de tiazolio en lubricación de contactos acero-zafiro*”, Comunicación Oral, VII Jornadas de

- Introducción a la Investigación de la UPCT, Universidad Politécnica de Cartagena, Mayo de 2014.
6. Jiménez A.E., Espinosa T., Sanes J., Bermúdez M.D., “*Wear and scratch resistance of magnesium alloys covered by surface coatings formed by reaction with imidazolium phosphonate ionic liquids*”, Comunicación Oral, V World Tribology Congress 2013, WTC 2013, Palaolimpico de Turín (Italia), Septiembre de 2013.
 7. Espinosa T., Palazón C., Sanes J., Jiménez A.E., Bermúdez M.D., “*Copper-Copper Lubrication and Surface Interactions with Protic and Aprotic Ionic Liquids*”, Comunicación Oral, VII Iberian Conference on Tribology IBERTRIB 2013, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Oporto (Portugal), Junio 2013.
 8. Bermúdez M.D., Carrión F.J., Jiménez A.E., Sanes J., Martinez-Nicolas G., Espejo C., Espinosa T., Arias J., Ojados G., Gonzalez N., Jiménez M., “*Tribological performance and surface interactions of new ionic nanofluids and nanomaterials*”, Conferencia Invitada, 244st American Chemical Society National Meeting: Chemistry and Physics in Tribology, Philadelphia (EE.UU.), Agosto de 2012.
 9. Bermúdez M.D., Carrión F.J., Jiménez A.E., Sanes J., Martinez-Nicolas G., Espejo C., Espinosa T., Arias J., Ojados G., Gonzalez N., Jiménez M., “*Tribological performance and surface interactions of new ionic nanofluids and nanomaterials*”, Conferencia Invitada, IUVSTA-ASEVA WORKSHOP. WS-66: FRICTION UNDER CONTROLLED ENVIROMENTS, Ávila, Julio de 2012.
 10. Jiménez A.E., Sanes J., Espinosa T., Martínez Nicolás G., Bermúdez M.D., “*Caracterización y resistencia a la abrasión de aleaciones de magnesio con recubrimientos obtenidos por inmersión en líquidos iónicos*”, Comunicación Oral, XII Congreso Nacional de Materiales-Iberomat XII, XII Reunión Iberoamericana de Materiales, Escuela de Materiales de la Universidad de Alicante, Mayo de 2012.
 11. Jiménez A.E., Sanes J., Espinosa T., Martínez Nicolás G., Bermúdez M.D., “*Exploring wear and abrasive protection of light alloys via Ionic Liquid pretreatment*”, Póster, Faraday Discussion 156: Tribology, University of Southampton (United Kingdom), Abril de 2012.