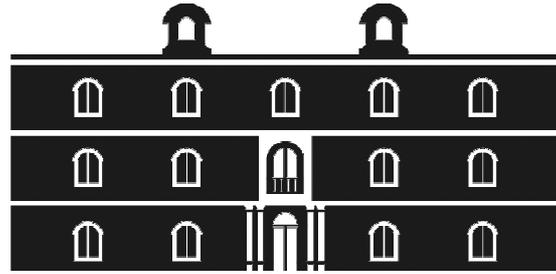




Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

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

Titulación: Doctorado en Tecnologías
Industriales
Alumno/a: Tulia Espinosa Rodríguez
Director/a/s: M^a Dolores Bermúdez Olivares
José Sanes Molina

Cartagena, 30 de Septiembre de 2011

Contenido

Resumen	3
Abreviaturas	4
1. Introducción.....	6
1.1. Tribología	6
1.1.1. Contacto entre superficies	6
1.1.2. Reseña histórica sobre tribología	6
1.1.3. Fricción	9
1.1.4. Desgaste y dañado superficial	10
1.1.5. Fundamentos de lubricación	11
1.2. Líquidos Iónicos	15
1.2.1. Introducción	15
1.2.2. Propiedades y estructura	16
1.2.3. Clasificación	19
1.2.4. Aplicaciones	20
1.2.5. Puntos débiles de los Líquidos iónicos	28
1.2.6. Nuevos líquidos iónicos PILs.....	29
1.3. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos.....	30
1.3.1. Aspectos generales.....	30
1.3.2. Mejoras sobre los lubricantes tradicionales	32
1.3.3. Líquidos iónicos en disolución acuosa.....	33
1.3.4. Líquidos iónicos como aditivos.....	35
1.3.5. Estado actual de la investigación	36
1.3.6. Lubricación de sistemas microelectromecánicos y nanoelectromecánicos (MEMS y NEMS).....	42
1.4. Corrosión en LIs	44
1.5. Objetivos.....	46
2. Materiales y equipos	48
2.1. Materiales empleados en el proceso experimental.....	48
2.1.1. Acero AISI 316L.....	48
2.1.2. Zafiro.....	49
2.1.3. Aleación Magnesio AZ31B	50
2.1.4. Aluminio 2011 T3.....	50
2.1.5. Acero AISI 52100.....	51
2.1.6. Agua del mar.....	52
2.1.7. Aceite TMPTO 1427	52

2.1.8. Líquidos Iónicos	53
2.2. Equipos utilizados en la experimentación.....	55
2.2.1. Tribómetro.....	55
2.2.2. Cortadora de precisión	57
2.2.3. Pulidora metalográfica	57
2.2.4. Rugosímetro	58
2.2.5. Microperfilómetro	58
2.2.6. Microscopía óptica	59
2.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	60
2.2.8. Reómetro.....	62
2.2.9. Espectrofotómetro infrarrojo.....	63
2.2.10. Centrifugadora.....	63
2.2.11. Medidor de pH.....	64
2.2.12. Medidor de la conductividad.....	65
2.2.13. Ensayos electroquímicos	65
3. Resultados y líneas futuras de investigación.....	70
3.1. Líquidos iónicos en disolución acuosa.....	70
3.2. Lubricación de aleaciones ligeras	72
3.3. Tribocorrosión por líquidos iónicos en titanio	75
3.4. Formación de películas superficiales en piezas de magnesio	75
3.5. Nuevos nanofluidos iónicos y nanocomposites	77
4. Conclusiones.....	80
5. Bibliografía.....	82

Resumen

Los líquidos iónicos (LIs) son materiales que 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 diferentes contactos y en aplicaciones micro y nanotecnológicas.

Además, se propondrán nuevas líneas de investigación sobre la base de lo estudiado por el grupo de investigación.

En la actualidad no existen lubricantes de altas prestaciones que sean compatibles con el medioambiente. Tampoco existen lubricantes eficaces para aleaciones ligeras de metales reactivos como aluminio, magnesio o titanio en condiciones severas de contacto con metales o materiales cerámicos, como son las de uso industrial, de automoción o aeroespacial. En la misma línea de ahorro de energía y desarrollo de materiales ligeros, son necesarios nuevos polímeros con alta resistencia al desgaste y a la abrasión.

En cada una de estas líneas se estudiarán diversos tipos de líquidos iónicos en función de su composición, estructura y propiedades. Se utilizarán nuevos líquidos iónicos próticos (PILs) derivados de amonio como aditivos lubricantes e inhibidores de la corrosión, en agua y en lubricantes sintéticos, con el fin de evitar la corrosión y toxicidad de los productos de descomposición de algunos derivados de imidazolio, que han sido los más estudiados hasta ahora.

A partir de líquidos iónicos derivados de fosfonio se desarrollarán nuevos recubrimientos superficiales nanoestructurados que incrementen la resistencia a la corrosión y al desgaste de las aleaciones ligeras.

Por último, la capacidad de los líquidos iónicos para modificar nanopartículas y nanofases derivadas de carbono se utilizará para desarrollar nuevos nanofluidos iónicos capaces de actuar como lubricantes y como aditivos antidesgaste.

En todos los casos se profundizará en el estudio de las interacciones que tienen lugar en las superficies e interfases con el fin de controlar y mejorar el comportamiento tribológico en función de las condiciones experimentales.

Abreviaturas

AFM Microscopía de fuerza atómica
AIL Líquido iónico aprótico
BTA Benzotriazol
CE Electroforesis capilar
CNT Nanotubo de carbono
DLP Procesado digital de luz
EDX Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X
GC Cromatografía de gases
HPLC Cromatografía líquida de alta resolución
HydroPr Hidropropil
Im Imidazolio
K Kelvin
mS Milisiemens
MWCNT Nanotubo de carbono de pared múltiple
NPL Líquido nanoparticulado
PEG Polietilenglicol
PFPE Perfluoropoliéter
PIB Producto Interior Bruto
PIL Líquido iónico prótico
Pip Piperidinio
PPE Polifeniléter
Py Piridinio
Pyr Pirrolidinio
R_i (i=1,2,...,n) Radical
RTIL Líquido iónico a temperatura ambiente
SEM Microscopía electrónica de barrido
SILM Membrana líquida de líquido iónico
SLM Membranas líquidas soportadas
SWCNT Nanotubo de carbono de pared simple
T_d Temperatura de descomposición térmica
TEM Microscopio electrónico de transmisión
VOC Compuesto orgánico volátil convencional
XPS Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X



1. Introducción

1.1. Tribología

La palabra tribología se creó en los años 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 [1-3]. 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]. Además, está presente prácticamente en todas las piezas en movimiento tales como: rodamientos, cojinetes, pistones, embragues, frenos, engranajes, árboles de levas, etc.

Además, 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]. Entre las otras muchas aplicaciones científicas y tecnológicas, los líquidos iónicos (LIs) 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 [6]. 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, 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.

1.1.2. Reseña histórica sobre tribología

La Tribología y el interés en temas relacionados con la disciplina existe desde antes de que la historia se escribiera [7]. Por ejemplo, se sabe que las brocas realizadas durante el periodo Paleolítico para perforar agujeros o para producir fuego, se fijaban con rodamientos hechos de cornamentas o huesos.

Los documentos históricos muestran el uso de la rueda desde el 3500 a.C., lo cual ilustra el interés de nuestros antepasados por reducir la fricción en movimientos de traslación. Los egipcios tenían el conocimiento de la fricción y los lubricantes, esto se ve en el transporte de grandes bloques de piedra para la construcción de monumentos y pirámides. Para realizar esta tarea utilizaban agua o grasa animal como lubricante [7].

Se han descubierto tapices e ilustraciones que demuestran que las civilizaciones antiguas de hace 5000 años en Mesopotamia y Egipto ya desarrollaron algunos dispositivos tribológicos de cierta complejidad. Otro ejemplo es el empleo de sebo para engrasar sus carros y carretas. El empleo juicioso de los lubricantes reducía considerablemente el frotamiento y desgaste en las máquinas primitivas, en las que las velocidades de deslizamiento eran débiles y su funcionamiento se verificaba durante períodos relativamente cortos [1,6].

Por otro lado, los pictogramas chinos de mitad del segundo milenio a.C. muestran también carruajes con ruedas. También se ha descubierto que en el 1500 a.C. se utilizaban cojinetes de porcelana en las ruedas de los carros y, en el 400 a.C. en los carros de guerra chinos, se desarrollaron cojinetes de bronce lubricados.

Examinando los útiles y los escritos que describen los dispositivos mecánicos usados en el periodo Greco-Romano, se demuestra el interés y aplicación de aspectos tribológicos. Los griegos desarrollaron mecanismos y dispositivos que usaban la fuerza del agua o sistemas neumáticos prestando especial atención al diseño de cojinetes y pivotes. Además, se inventó el torno y se comenzaron a usar palancas, poleas y engranajes. La construcción de altos edificios de piedra generó la necesidad de utilizar grúas y montacargas por lo que hubo una apreciación de la importancia de un buen diseño tribológico en estos dispositivos y en otros más simples como los molinos. Todas estas consideraciones tribológicas en la tecnología de este periodo se pueden encontrar en los escritos de Marcus Vitruvius Polio, el arquitecto e ingeniero romano, que vivió en el primer siglo d.C. Sus escritos supusieron una notable influencia en la arquitectura renacentista.

En la Edad Media, destaca la invención del reloj mecánico y se construyen pequeños dispositivos que hacen pensar que se tenía algún conocimiento en materia de fricción y desgaste.

Las fuentes de energía más usadas en tiempos de la conquista Normanda eran el agua y el viento. Se comenzó el uso de generadores hidráulicos con potencias de hasta 30 kW y se desarrollaron los molinos de viento para moler el grano y para elevar agua. Los rodamientos y cojinetes de estos dispositivos estaban hechos normalmente de madera y sus ejes giraban sobre cojinetes de madera o de piedra, comenzando a usarse algunos metálicos. Estos cojinetes se lubricaban con grasas animales [1].

A finales del siglo XV y principios del XVI se desarrolló ampliamente la navegación, mejorando las embarcaciones y sus instrumentos. Se prestó atención a problemas de fricción y desgaste como refleja en sus escritos el artista científico renacentista Leonardo Da Vinci (1452-1519). Él fue el primero que postuló un acercamiento a la fricción. Da Vinci dedujo la leyes que gobernaban el movimiento de un bloque rectangular deslizándose sobre una superficie plana, también, fue el primero en introducir el concepto del coeficiente de fricción. Desafortunadamente sus escritos no fueron publicados hasta cientos de años después de sus descubrimientos. En el siglo XV se produjo también la invención de máquinas de impresión móviles, plasmándose las técnicas industriales y mecánicas en diferentes libros. Se comenzaron a usar aleaciones de baja fricción en los rodamientos y cojinetes de las máquinas.

Durante la mitad del siglo XVII se desarrolló el método científico. La ciencia adquirió mucha importancia y se crearon instituciones como la “Royal Society” en Inglaterra y la “Académie Royale des Sciences” en Francia. Fue en 1699 que el físico francés Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas [7]. Muchos otros descubrimientos ocurrieron a lo largo de la historia referentes al tema. Sir Isaac Newton (1642-1727) formuló las bases de la mecánica de fluidos y de la teoría de la lubricación [1]. Aunque el término de “viscosidad” ya se usaba, no tenía un significado científico exacto, y tuvieron que pasar 150 años desde la hipótesis de Newton de que la resistencia de un fluido depende del gradiente de velocidad hasta que el matemático Claude Navier introdujese el coeficiente de viscosidad en las ecuaciones de movimiento de fluidos.

Al surgir la Revolución Industrial, el desarrollo tecnológico de la maquinaria para la producción industrial avanzó rápidamente. El uso de la potencia del vapor permitió nuevas técnicas de manufactura [7]. Como en la máquina de vapor las superficies en rozamiento estaban sometidas a un movimiento relativo rápido, esta época marca el comienzo de la aplicación de nuevas técnicas de lubricación mejoradas [6].

En 1785, Charles Coulomb llevó a cabo uno de los estudios más importantes de fricción. Este trabajo se basaba en los problemas tribológicos en el campo naval y militar. Investigó los efectos de la carga, área y tiempo de contacto evaluando la resistencia a la fricción seca de un amplio rango de materiales [1]. Desarrolló los conceptos de adhesión y deformación.

Hasta el siglo XIX, los lubricantes se derivaban exclusivamente de fuentes animales y vegetales. Las técnicas de mecanizado de metales considerablemente perfeccionadas y el descubrimiento hacia mediados del siglo XIX de abundantes reservas de petróleo ayudaron a potenciar y mejorar las técnicas de lubricación en el transporte y la industria [1]. A finales de ese siglo, se perfeccionó el mecanismo de lubricación por película gruesa y se expresaron sus principios teóricos matemáticamente. La teoría de la lubricación en régimen hidrodinámico, que posteriormente se explicará, se basa en los trabajos experimentales de Beuchamp Tower, que realizó investigaciones para el instituto de Ingenieros Mecánicos en Londres (1883) a fin de poner a punto los métodos convenientes para la lubricación de los ejes del ferrocarril. Las conclusiones de estas investigaciones condujeron a Osborne Reynolds a formular, en 1886, su teoría clásica de la lubricación por película fluida. Petroff, quien por esta misma época trabajaba en Rusia, llegó a las mismas conclusiones sobre la lubricación con la ayuda de un fluido. Los trabajos de Petroff difieren de los de Reynolds en que se basan en la existencia de una película de aceite de espesor variable en un cojinete excéntrico [6]. Casi al mismo tiempo que estos descubrimientos en el campo de la lubricación, Heinrich Hertz publicó un estudio sobre el contacto en seco [1]. La teoría matemática de lubricación fue desarrollada más a fondo por Sommerfeld (1904) y Michell (1929) [6].

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 [6]. En 1949, dos científicos rusos, Ertel y Grubin, desarrollaron el concepto de lubricación elastohidrodinámica, que se verá más adelante.

En los años 60, las pérdidas económicas derivadas de fallos mecánicos en las instalaciones y maquinaria a causa del desgaste mecánico se elevaron, lo que derivó en fuertes pérdidas económicas. Esta situación llevó a que en octubre de 1964 se convocara la “Conferencia de Lubricación de Hierro y Acero” en Cardiff, Gran Bretaña, organizada para identificar las áreas de la industria donde se podía mejorar. Se creó un grupo de trabajo, encabezado por H.P. Jost, para investigar sobre la lubricación, los ámbitos científicos que abarca, las necesidades de la industria, y los avances científicos que se habían logrado en este campo. El 9 de marzo de 1966 el gobierno Británico publicó el informe del grupo de trabajo, conocido como “Informe Jost”, en el que se publicó el nombre de la ciencia que unía los conocimientos de la fricción, el desgaste y la lubricación: la tribología.

El comité concluyó que Gran Bretaña podría ahorrar hasta 500 millones de libras anuales si conseguía mejorar sus prácticas en el campo de la tribología [1].

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 al movimiento durante el deslizamiento que experimenta un cuerpo sólido al moverse sobre otro con el cual está en contacto. 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) [8].

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

donde:

F_f = Fuerza de fricción

F_N = Fuerza o carga normal

El coeficiente de rozamiento o coeficiente de fricción expresa la oposición al movimiento que ofrecen las superficies de dos cuerpos en contacto. Expresa la pérdida gradual de energía cinética, donde parte de esta energía se disipa en forma de calor y otra parte interviene en los procesos de deformación, dando lugar al desgaste de las superficies en contacto. Es un coeficiente adimensional.

La mayoría de superficies, incluso las que se consideran pulidas son extremadamente rugosas 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 fuerza está ligada a las interacciones de las partículas microscópicas de las dos superficies implicadas.

El valor del coeficiente de rozamiento es característico de cada par de materiales en contacto; no es una propiedad intrínseca de un material. Depende además de muchos factores como la temperatura, la geometría de las superficies en contacto, sus propiedades, la velocidad relativa entre las superficies, el lubricante utilizado, etc. [8-10].

1.1.4. Desgaste y daño superficial

Como se ha visto, el desgaste tiene lugar cuando dos superficies sólidas se deslizan una sobre otra. Se produce una pérdida de material por rozamiento o deslizamiento y se daña su superficie. Junto a la corrosión, el desgaste genera las mayores pérdidas económicas en la industria. Además, se combina con otros tipos de fallo.

Existen diferentes mecanismos de desgaste en materiales metálicos:

- Desgaste por deslizamiento o adhesión. Cuando dos superficies metálicas son puestas en contacto bajo carga se pueden formar fuertes uniones adhesivas en los puntos en los que las asperezas entran en contacto. Se trata de un tipo de desgaste en el que 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.

- Desgaste por abrasión. Este mecanismo de desgaste se da en presencia de partículas duras o bien separadas de las dos superficies en movimiento: “abrasión de tres cuerpos”, a menudo contaminantes, o bien como elemento perteneciente a alguna de ellas: “abrasión de dos cuerpos”. El desgaste por deslizamiento (adhesión) puede arrancar partículas que generan desgaste por abrasión. Para evitar la abrasión, la dureza superficial debe ser mayor que la de las partículas abrasivas; 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 y, por último, se puede introducir películas blandas de lubricante entre las partículas abrasivas y la superficie.
- Erosión. 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 solo 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 (arranque de material), sin embargo, en materiales frágiles se da a 90° (propagación de grietas).

- Fatiga superficial. Si las superficies soportan cargas cíclicas, el material próximo a la superficie generará grietas, que con los sucesivos ciclos de carga se irán propagando y ramificando. Este entramado de grietas dará lugar a partículas libres que se desprenderán fácilmente de la superficie.
- Desgaste con un elemento químico activo adicional, usualmente oxidación y/o corrosión. Mientras que en los mecanismos anteriores el factor de desgaste era puramente mecánico, cuando los efectos del desgaste mecánico se combinan con un desgaste químico se suelen producir efectos sinérgicos, dando lugar a pérdidas de material y a una degradación superficial mucho mayor que si simplemente sumamos los dos mecanismos observados independientemente.

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 suponen pérdidas importantes para la industria. Por ejemplo, el desgaste por roce excesivo supone averías prematuras, junto a un mal funcionamiento que obliga a frecuentes reparaciones, con el consiguiente deterioro del servicio. 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 [6].

Tanto la fricción como el desgaste se pueden reducir o eliminar casi enteramente 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 [6]. Las temperaturas alcanzadas pueden ser muy altas [11] por lo que la estabilidad termo-oxidativa de los lubricantes es esencial para minimizar la degradación durante su servicio y almacenamiento. 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. Además, la viscosidad es una de las propiedades más importantes en aceites lubricantes, por ello se está estudiando esta propiedad en los LIs utilizados como lubricantes y como aditivos [12].

Por otro lado, el contacto directo entre superficies de fricción produce desgaste y lleva a la formación de superficies activas químicamente. 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.

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 dos tipos de lubricación [6]:

- La lubricación no hidrodinámica, que comprende la lubricación límite (BL) y la lubricación por película delgada (TFL). En lubricación límite, el espesor de lubricante es tan pequeño que forma una capa a nivel molecular sobre el metal. Los aditivos del lubricante suelen verse atraídos por las cargas positivas de la superficie del metal y en la cola se sitúa el hidrocarburo.
- La lubricación en régimen hidrodinámico (HDL) o por película gruesa en la que no hay desgaste pero el coeficiente de fricción es alto debido al contacto entre las caras intermoleculares del lubricante. No existe contacto entre asperezas.

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 metal con metal, 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 (1).

$$\lambda = \frac{\text{Espesor mínimo de película lubricante}}{\text{rugosidad}} \quad (1)$$

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, y si el valor está comprendido entre 1 y 3 existirá un régimen mixto, también conocido como régimen elastohidrodinámico (EHL).

Si se observa la Figura 1 que representa la curva de Stribeck, 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.

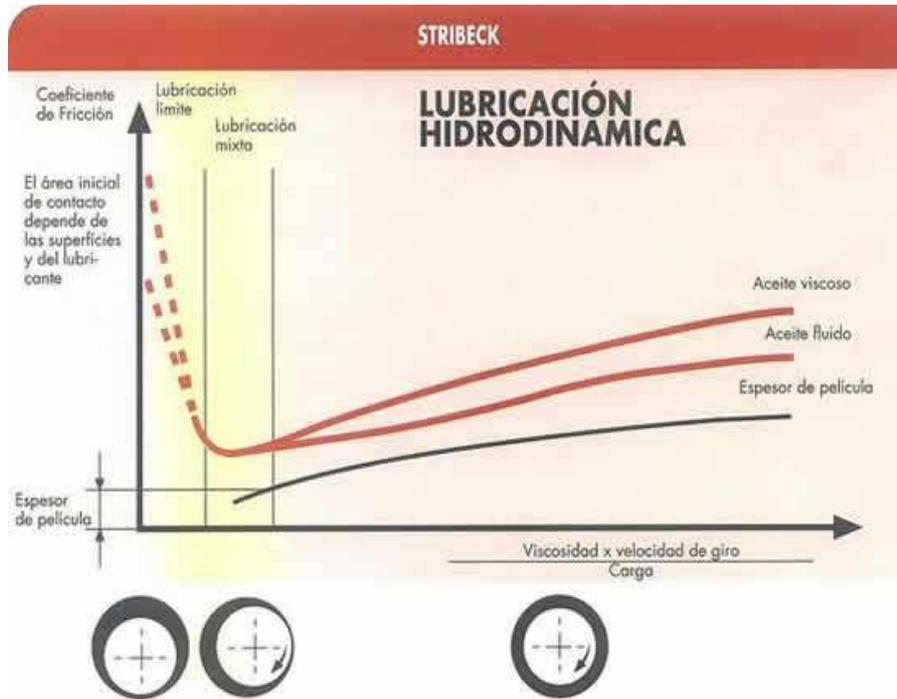


Figura 1. Curva de Stribeck [13].

La lubricación elastohidrodinámica se genera en los contactos altamente cargados y, como consecuencia de las cargas elevadas en los contactos, se produce un aumento de viscosidad en el lubricante y deformaciones elásticas en los cuerpos. Dado que la viscosidad aumenta debido a la alta presión, la distribución de presión aumenta, con lo que también lo hace la capacidad de carga. Por todo 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 contacto metal-metal debido a las rugosidades. Esta situación da lugar a la lubricación mixta que se ha comentado.

En el caso de lubricación límite, la importancia de la viscosidad disminuye pero aumenta mucho la importancia de la untuosidad. De igual modo, adquiere importancia la composición química de las piezas en contacto. La misión del lubricante en el caso de lubricación límite sigue siendo la de reducir el contacto sólido-sólido, mediante el esfuerzo de cortadura en el seno del mismo. Esto se consigue con un lubricante que posea moléculas largas con grupo polar, alta adherencia y un punto de vaporización alto.

Se ha propuesto un nuevo mapa de lubricación, Figura 2, en el que “h” es el espesor de película, “Rg” el radio efectivo de las moléculas del lubricante y “Rc” la rugosidad combinada de las dos superficies [8,14].

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

Existe una región de transición entre la EHL y la BL, tanto por el valor de “ h ” como por el comportamiento tribológico. Esta zona de transición se denomina régimen de lubricación de película fina o TFL, donde el valor de “ h ” puede llegar a ser del orden de nanómetros [8,14]. A pesar de estos valores, para superficies muy pulidas, incluso con un espesor de película menor que la rugosidad combinada de las superficies en contacto, se puede llegar a obtener una buena lubricación.

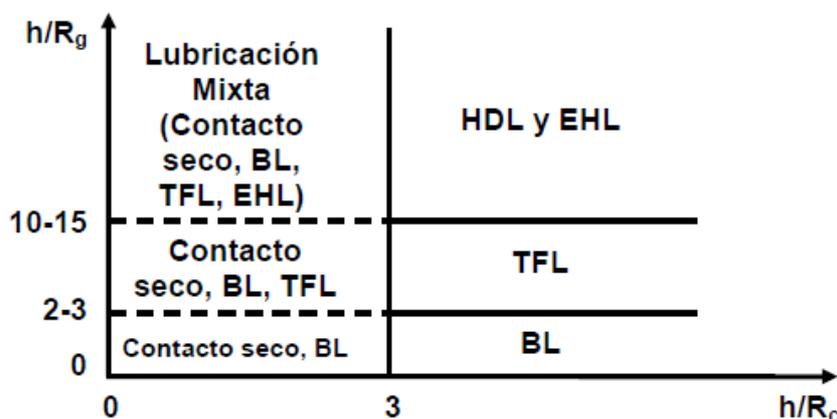


Figura 2. Mapa de los regímenes de lubricación [8].

Los mecanismos de trabajo del régimen TFL son diferentes del resto, ya que la adsorción superficial del lubricante da lugar a modificaciones en la alineación de las moléculas del líquido en varias de las capas cercanas a la superficie sólida, produciéndose una considerable ordenación molecular en el lubricante. A diferencia de la BL, en la TFL el lubricante es móvil debido a que la película es relativamente gruesa, y la viscosidad tiene una influencia importante.

Por último, si se dan temperaturas elevadas, acceso difícil del lubricante a determinados puntos, cargas extremas con vibraciones o presencia de gases, disolventes, ácidos, etc., se puede presentar la lubricación sólida. Los lubricantes más utilizados en este caso son el bisulfuro de molibdeno y el grafito, que poseen una estructura molecular en láminas superpuestas de tipo “hojaldrado”.

1.1.5.2. Lubricantes

Los lubricantes convencionales se clasifican en [2,15]:

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

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 [16]. 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 [17,18].

Normalmente, están formados por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico [8,17]. 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 [19]. 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) [20,21].

Los líquidos iónicos, LIs, tienen un gran historial de investigación por las numerosas aplicaciones que presentan. Al principio, sus aplicaciones eran limitadas porque, al ser sensibles a la humedad, se debían manejar en una caja cerrada [17].

Tras la primera síntesis de LIs estables con la humedad en 1992 por Wilkes y Zawarotko [22] y Cooper y O’Sullivan [23], sus excepcionales propiedades físico-químicas se han utilizado en numerosos campos de la ciencia.

Hay muchos factores que han potenciado el interés por los LIs, 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 [17] en lo que se llaman LIs “hechos a medida”. 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 medioambiente [17].

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

También se han utilizado LIs “hechos a medida” para aplicaciones concretas, como es su uso como lubricantes en aplicaciones industriales en condiciones físico-químicas extremas [17].

La hibridación de los LIs y otros materiales proporciona materiales cuasi-sólidos que se pueden usar para la fabricación de diferentes dispositivos. También se está estudiando su aplicación como medio de reacción en síntesis química y en síntesis de nanomateriales. 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.

Con todo esto se observa la alta versatilidad de estas sustancias en las aplicaciones industriales [17].

1.2.2. Propiedades y estructura

Se ha comprobado [24] que los LI puros en estado sólido forman una red de cationes y aniones conectados por puentes de hidrógeno y el ordenamiento tridimensional se realiza de forma estratificada, con zonas diferenciadas de cationes y aniones (Figura 3).

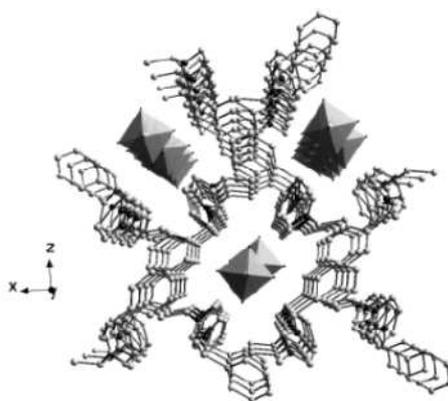


Figura 3. Estructura cristalina del hexafluorofosfato de 1,3-dimetilbenzimidazolio (los octaedros representan los aniones de hexafluorofosfato) [8].

En fase líquida, se mantienen hasta cierto punto los patrones estructurales análogos a los comentados para el estado sólido [24]. En la mayoría de los casos sólo se produce un aumento del 10-15% del volumen entre el estado cristalino y el estado líquido de los LI, por lo que las distancias ión-ión o átomo-átomo son similares en ambos estados. Las similitudes entre la estructura de los LI en estado sólido y líquido se mantienen como consecuencia de las fuerzas coulombicas entre los cationes y aniones [24]. Por este motivo, la estructura de los LI puros en estado líquido se puede asimilar también a una red supramolecular polimérica, en la que cada anión está rodeado de tres cationes y viceversa, conectados por puentes de hidrógeno (Figura 4).

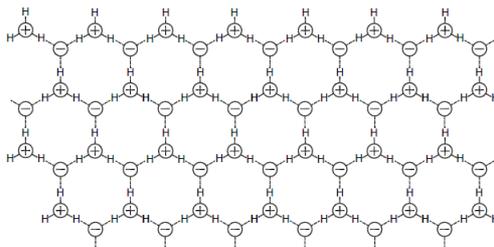


Figura 4. Ordenamiento de los LI puros. Estructura supramolecular polimérica en estado líquido [8].

Como se ha dicho, un LI es una sal sintética que tiene un punto de fusión por debajo de 100 °C y un RTIL es una sal sintética con punto de fusión por debajo de la temperatura ambiente. Un ion o los dos son especies orgánicas. 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. Como resultado de la débil coordinación de los iones, estos compuestos son líquidos por debajo de 100 °C e, incluso, a temperatura ambiente [15].

A continuación se muestra un resumen de sus propiedades [21]:

- Extremadamente baja volatilidad
- Bajo punto de fusión (<100°C)
- Estabilidad química y térmica ($T_d \sim 300^\circ\text{C}$)
- Amplio rango de *liquidus* (entre 173 y 523 K)
- No-inflamabilidad
- Alta conductividad iónica y eléctrica (por encima de 100 mS cm^{-1})
- Alta capacidad calorífica
- Alta conductividad térmica
- Buena mojabilidad (mejor en metales nobles y superficies cerámicas que en metales no nobles)
- 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.
- Solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas, inorgánicas, como compuestos organometálicos y gases como el H_2 , CO y O_2 .
- 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.

Además, sus propiedades físicas y químicas, como su hidrofobidad, polaridad y miscibilidad, pueden ser aprovechadas para numerosas aplicaciones que se analizarán posteriormente, pudiéndose también modificar sus estructuras aniónicas o catiónicas o sus combinaciones.

Habitualmente, los líquidos iónicos están formados por cationes con nitrógeno (como el alquilamonio, N, N'-dialquilimidazolio, N-alquilpiridinio y el pirrolidinio) o con fósforo (como el alquilfosfonio) 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 [15].

Los LIs dicatiónicos son interesantes sobre todo en estudios tribológicos, ya que la presencia de largas cadenas en el catión favorecen 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].

Estructura en disolución acuosa

En los líquidos iónicos, el anión o catión está formado por una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica. Esto hace que los líquidos iónicos posean propiedades comparables a las de los anfifilos [18]. Estas propiedades incluyen la formación de micelas y la actividad superficial que permite que los LIs se comporten como agentes emulsionantes o dispersantes.

Se cree que el mecanismo de formación de micelas de los LIs 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 [25].

La estructura más común que forman los surfactantes en disolución acuosa es la de micela esférica [18], pero también pueden formar estructuras elipsoidales, cilíndricas o en forma de disco, bicapas y vesículas.

No se conoce mucho sobre la estructura de los LIs 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 LIs en cada disolución acuosa [18]. El tamaño y estructura de las micelas influye en las propiedades de los LIs.

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 LIs 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 [18]. Cuando se adiciona una cantidad de agua apropiada a las largas cadenas de los LIs se forma espontáneamente un gel cristalino (cristal líquido) ordenado.

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

Por tanto, mientras que los LI puros, tanto en estado sólido como en estado líquido, se pueden describir como estructuras supramoleculares unidas por enlaces de hidrógeno, cuando se mezclan con otras moléculas se deben considerar como materiales nanoestructurados con regiones polares y no polares [8,24].

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.

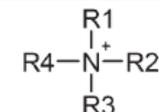
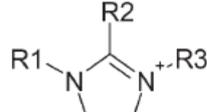
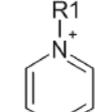
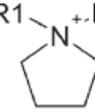
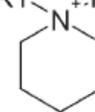
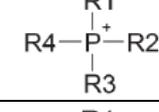
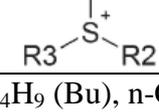
Familia	Nombre del catión	Símbolo
1	Tetralquilamonio R1R2R3R4N ⁺	
2	Trialkylimidazolium R1R2R3Im ⁺	
3	Alquilpiridinio R1Py ⁺	
4	Dialquilpirrolidinio R1R2Pyr ⁺	
5	Dialquilpiperidinio R1R2Pip ⁺	
6	Tetralquilfosfonio R1R2R3R4P ⁺	
7	Trialkilsulfonio R1R2R3S ⁺	
Cadenas laterales comunes	CH ₃ (Me), C ₂ H ₅ (Et), n-C ₃ H ₇ (Pr), n-C ₄ H ₉ (Bu), n-C ₆ H ₁₃ (Hex), n-C ₈ H ₁₇ (Oct), n-C ₁₀ H ₂₁ (Dec), n-C ₁₆ H ₃₃ (Hexde), CH ₂ (OH)C ₂ H ₄ (HydroPr), CH ₃ OCH ₂ (MeOMe), CH ₃ OC ₂ H ₄ (MeOEt)	
Aniones comunes	BF ₄ ⁻ , B(CN) ₄ ⁻ , CH ₃ BF ₃ ⁻ , CH ₂ CHBF ₃ ⁻ , CF ₃ BF ₃ ⁻ , C ₂ F ₅ BF ₃ ⁻ , n-C ₃ F ₇ BF ₃ ⁻ , n-C ₄ F ₉ BF ₃ ⁻ , PF ₆ ⁻ , (C ₂ F ₅) ₃ PF ₃ ⁻ (FAP ⁻), CH ₃ CO ₂ ⁻ , CF ₃ CO ₂ ⁻ , CF ₃ SO ₃ ⁻ (TfO ⁻), N(SO ₂ CF ₃) ₂ ⁻ (TfN ⁻), N(COCF ₃)(SO ₂ CF ₃) ⁻ , N(SO ₂ F) ₂ ⁻ , EtOSO ₃ ⁻ , N(CN) ₂ ⁻ , C(CN) ₃ ⁻ , SCN ⁻ , SeCN ⁻ , CuCl ₂ ⁻ , AlCl ₄ ⁻ , ZnCl ₄ ²⁻ , etc.	

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

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”) [26]. 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. En la Figura 5 se muestran los 12 principios de la química verde [26].

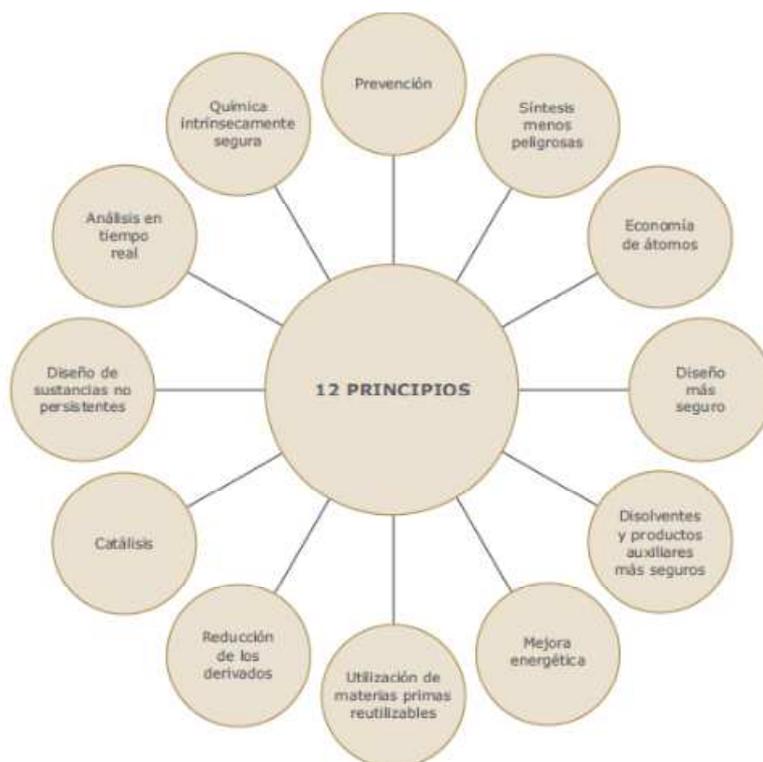


Figura 5. Los 12 Principios de la química verde [26].

En lo que se refiere al ámbito de la ingeniería, los 12 principios de una ingeniería verde son [27]:

1. Inherente más que circunstancial.
2. Prevención en vez de tratamiento.
3. Minimizar el consumo energético y de materias primas.
4. Maximizar la eficiencia.
5. Conservar la complejidad.
6. Eliminar lo sobrante vs. agregar lo faltante.
7. Durabilidad más que inmortalidad.
8. Cumplir las necesidades, minimizar excesos.
9. Minimizar la diversidad de materiales.
10. Integrar los flujos de materiales y energía.
11. Diseñar para la vida póstuma.
12. Renovable más que agotable.

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 sus excelentes propiedades fisicoquímicas. El término “verdes” es debido a su extremadamente baja volatilidad en comparación con otros compuestos orgánicos volátiles convencionales (VOCs) [17,21], lo que hace que provoquen un escaso impacto medioambiental.

Por las propiedades que se han ido citando, se está extendiendo el uso de los LIs en numerosos campos de ingeniería [21]. Se van a explicar algunos de ellos a continuación.

1.2.4.1. Disolventes Avanzados

Los líquidos iónicos (LIs) 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 [28] y suponen una buena alternativa a los disolventes orgánicos volátiles [19,28].

Por ello, la principal ventaja de los LIs 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 y también se han usado como disolventes en procesos de separación y extracción, catalizadores de enzimas, etc [19].

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 [19,29], 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 [18].

El alto interés en este tipo de materiales es debido también a que los LIs 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 $\pi-\pi$ [18].

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 [30-32].

También se está investigando el uso de LIs para la preparación de **fluidos magnetorreológicos** [33]. Normalmente, un fluido magnetorreológico, que puede ser controlado con un campo magnético, se prepara con dispersiones de micropartículas magnéticas en un fluido portador [17]. Estos fluidos se utilizan en dispositivos **microelectrónicos** y sistemas de **liberación de fármacos**. En 2004 se obtuvo el primer fluido magnetorreológico con LIs y se componía de BuMeIm^+ y FeCl_2^- , por lo que él mismo era un LI [34,35]. El porqué del uso de estas sustancias como fluidos magnetorreológicos es evitar la sedimentación de las partículas magnéticas en el fluido y la degradación del portador, problemas asociados al uso de otros disolventes [17].

La disolución de biopolímeros es también una aplicación interesante de los LIs [36,37]. Se está estudiando cuáles son los LIs más adecuados para la disolución de cada material. Por ejemplo, para la celulosa se ha demostrado que los LIs que poseen un anión cloruro son más eficientes que el resto.

Debido a su hidrofobidad variable y a su capacidad de disolución, los LIs se puede utilizar en procesos de **extracción** y **separación de gases** [38].

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 [39], por sus investigaciones en las reacciones de acoplamiento cruzado en síntesis orgánica.

Los estudios que se están realizando [19,29] 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 LIs 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.

Por otro lado, los líquidos iónicos se pueden usar para **activar a 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 LIs no son siempre buenos disolventes para los catalizadores y, a veces, son menos efectivos que otros medios orgánicos [40].

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

Síntesis electroquímica

El uso de líquidos iónicos en el **acabado superficial** se remonta a hace más de 60 años. En 1948, Hurley y Wier [41] 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, [17] y sí lo pueden hacer con LIs. La mayoría de electrodepósitos son aleaciones de aluminio en condiciones de no equilibrio. Muchas aleaciones de aluminio preparadas con LIs 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.

Por otro lado, debido a la baja volatilidad de los LIs 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 materia de **energía solar**. La reacción se desarrolla en una sola etapa de manera irreversible formando capas muy finas (incluso menores de 50 nm) sobre diferentes metales [17].

También se están utilizando los LIs como disolventes en la preparación de **capas porosas** de Pt, Au, Ag y Cu y de Si [17].

Por ejemplo, el $\text{EtMeImF}(\text{HF})_{2,3}$, que es un RTIL, tiene varias propiedades interesantes, tales como la alta conductividad (100 mS cm^{-1} a 298 K), presión de vapor despreciable, y toxicidad muy baja en comparación con las soluciones convencionales de HF y permite la preparación de **capas mesoporosas** de Si. Las aplicaciones de este LI incluyen **células solares, condensadores electroquímicos de doble capa, células de combustible y síntesis orgánica** [42-49].

En la estrategia de proteger a las aleaciones ligeras frente al desgaste y la corrosión, resultados muy recientes de otros autores [50] han demostrado que los LIs pueden utilizarse para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras (Figura 6). Hasta ahora estos depósitos procedentes de los LIs se han mostrado eficaces en la reducción de la corrosión por picaduras de aleaciones de magnesio.

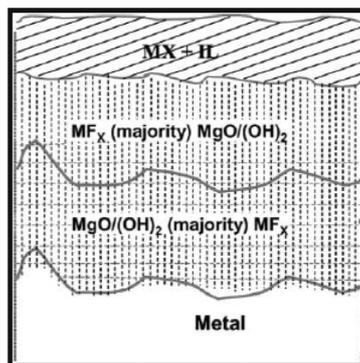


Figura 6. Estructura de recubrimientos de LIs sobre metales (M = aleaciones de Mg, Al, Zn; X = aniones de los LIs)

Dentro de esta aplicación, se verá posteriormente el trabajo desarrollado por el grupo y las futuras líneas de investigación propuestas.

Síntesis de nanopartículas

El tamaño y la forma de las nanopartículas dependen de las propiedades fisicoquímicas del medio donde se sintetizan. Los LIs 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 [51]. 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 LI a usar mediante cambios en su estructura.

Además de partículas esféricas, el uso de LIs ha permitido la obtención de partículas de otras formas: triangulares, en forma de varilla y cúbicas [52].

En cuanto a la preparación de nanopartículas por vía física, los LIs 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 LIs y formar un gel formado 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. [17].

Los cristales líquidos [53] 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 LI [54].

1.2.4.4. Nanofluidos iónicos y nanocomposites

Recientemente, la combinación de LIs y nanofases ha dado lugar a nuevas suspensiones denominadas nanofluidos [55-58], que están siendo utilizados como fluidos térmicos y en otras prometedoras aplicaciones en ingeniería.

La capacidad de los LIs 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 [59].

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 [55]. Este método fue descrito por Fukushima que propuso la obtención del citado “*bucky gel*” mediante molienda mecánica de LIs de imidazolio y SWCNTs (Figura 8.a), abriéndose la posibilidad de procesarlos a mayor escala. Los LIs interactúan con los SWCNT (Figura 7) mediante fuerzas de van der Waals y protegen los fuertes enlaces π - π entre los SWCNTs, estabilizando la dispersión.

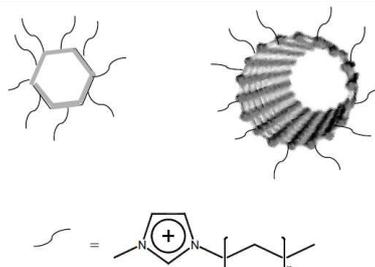


Figura 7. Nanopartículas y nanotubos modificados por LIs [16].

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 [56]. Además, se pueden usar para la fabricación de **diodos emisores de luz** por sus buenas características luminiscentes, por su flexibilidad y por su durabilidad. El “Bucky gel” es uno de los materiales más avanzados relacionados con los LIs [17].

Aunque se había descrito el uso de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) modificados por LIs como aditivos lubricantes de LI en contactos acero-acero [60,61], el primer precedente del uso de dispersiones de SWCNTs en LIs en tribología es un trabajo muy reciente [62], donde se ha descrito un nuevo nanofluido iónico por dispersión de SWCNTs en el LI cloruro de 1-octil, 3-metilimidazolio como lubricante externo (Figura 8.b), en particular del contacto policarbonato-acero inoxidable, obteniendo valores de fricción muy bajos (<0.020) (Figura 8.c) y nulo desgaste. Este prometedor resultado deja abiertas nuevas líneas de investigación.

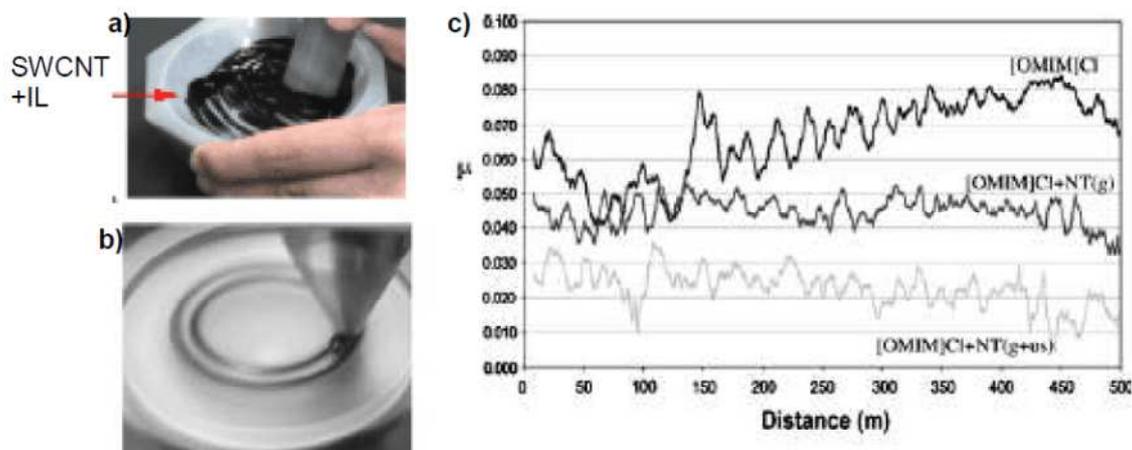


Figura 8. a) Gel SWCNT+LI; b) Ensayo tribológico con SWCNT+LI; c) Reducción de fricción (μ) por SWCNT dispersos mecánicamente en cloruro de 1-octil, 3-metilimidazolio ([OMIM]Cl) ([OMIM]Cl+NT(g)) o mecánicamente y por ultrasonidos ([OMIM]Cl+NT(g+us))

Se han obtenido nuevos nanocomposites con mayor resistencia al desgaste por adición de SWCNTs modificados por LIs a matrices de polímeros [63]. Como los LIs 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 LIs pueden solventar estos problemas.

1.2.4.5. Electrolitos

Debido a sus propiedades fisicoquímicas y su buen comportamiento con el medioambiente los LIs están reemplazando a los electrolitos convencionales. Su amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica [17], 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 [8]. Su baja volatilidad ha permitido su uso en **microrreactores** y **transmisores** (actuadores) en condiciones ambientales. Además, se han usado para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero [64].

1.2.4.6. Análisis químico

Se ha estudiado el uso de LIs 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) [21].

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 [17]. 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 que cuando están en disolución, por lo que los LIs 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, e incluso pueden llegar a ser más eficientes que los fluidos térmicos convencionales [8,21,65,66].

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.

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 [21]. Los LIs 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 LIs 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 (LIs).
- 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 [21]. 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 LIs son no volátiles y pueden modificar sus propiedades, han resultado ser mejores que los líquidos convencionales en esta aplicación, dentro de la cual pueden utilizarse para separación de gases, separación de biomoléculas, sensores de membrana y reactores de membrana.

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 LIs 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 [67], 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 [21]. Algunos LIs no convencionales se pueden usar como dispersantes y aditivos en todo este tipo de recubrimientos [68].

Por otro lado, los surfactantes o tensoactivos son moléculas de larga cadena cuya cola es hidrofóbica y su cabeza es polar o hidrofílica (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 LIs pueden permitir la

formación de micelas en solución acuosa [18] y que es posible el uso de algunos LIs como tensoactivos [21]. 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 [66].

1.2.4.12. Agentes antimicrobianos

Se ha demostrado que algunos LIs [69] 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

Como se ha comentado, las propiedades fisicoquímicas de los LIs, al ser no volátiles, no inflamables y su bajo punto de fusión, pueden proporcionar una mejora a los lubricantes convencionales o, directamente, sustituirlos. En el apartado 1.3. se explicará esta aplicación de manera detenida.

1.2.5. Puntos débiles de los Líquidos iónicos

A pesar de sus excelentes propiedades físico-químicas, no todo son ventajas en lo relativo a líquidos iónicos.

Por un lado, su coste es mayor que el de otros compuestos orgánicos convencionales, aunque se está intentando reducir.

Por otro lado, a la hora de implementar los LIs en aplicaciones industriales, además del coste, hay que evaluar la disponibilidad, la pureza, la estabilidad, la corrosión y la posibilidad de reciclado o reutilización y existe una falta de información sobre estos temas y sobre propiedades fundamentales como la biodegradabilidad y la toxicidad [21]. Se está realizando mucho trabajo recientemente para estimar estas propiedades [18,70,71] pero falta ampliarlo y referirlo también a los líquidos iónicos en disolución acuosa. Además, algunos LIs son sensibles a la humedad.

Por ello, 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 LIs como la densidad, viscosidad, la resonancia magnética, 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.

1.2.6. Nuevos líquidos iónicos PILs

Los LIs pueden ser divididos en dos grupos [72,73]: líquidos iónicos apróticos (AILS) y líquidos iónicos próticos (PILs).

Los líquidos iónicos próticos (PILs) [73,74] están formados por la combinación estequiométrica de un ácido de Bronsted y una base de Bronsted (Figura 9) [72,73]. Los PILs pueden suponer una alternativa a los LIs derivados de imidazolio con aniones conteniendo flúor (que se descomponen dando HF), dada su facilidad de obtención, su bajo coste y su baja toxicidad, 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.

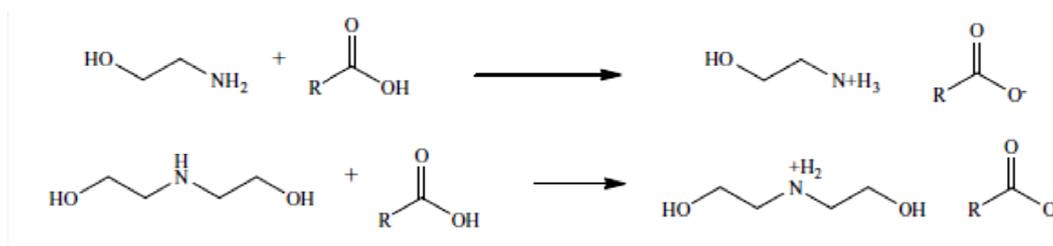


Figura 9. Síntesis de PILs [73]

Este tipo de compuestos son fáciles de sintetizar y purificar y su coste de preparación es relativamente bajo [72].

La presencia de protones con una elevada movilidad los hace interesantes en numerosas aplicaciones. 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. Hasta ahora, los resultados [74] han mostrado que pueden inhibir la corrosión y que sus prestaciones como lubricantes de materiales magnéticos pueden ser superiores a las de perfluoropoliéteres (PFPEs).

El Grupo de la Universidad de Santiago de Compostela [73] ha desarrollado diferentes PILs con diferentes cationes amonio y diferente longitud de cadena R en el anión (Figura 10). Se está estudiando su uso como aditivos lubricantes tanto en agua como en lubricantes sintéticos en distintos contactos metal-metal y cerámico-metal.

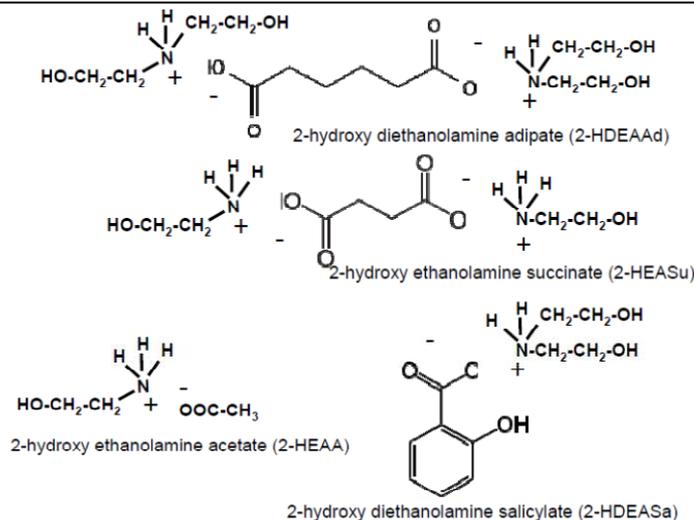


Figura 10. Diagrama de algunos PILs.

Por otro lado, Iglesias et al. [72] han evaluado propiedades como la densidad, la velocidad ultrasónica, la conductividad iónica, el índice de refracción, la viscosidad y la tensión superficial de algunos PILs ya que en la literatura no se dispone todavía de valores de estas propiedades. También han 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.

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

Teniendo en cuenta las investigaciones experimentales 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/cerámica. Si se desarrollara un lubricante versátil que pudiera ser usado en varias aplicaciones, se produciría una mejora en la industria. Este hecho es el que ha impulsado al estudio de líquidos iónicos en sustitución a los lubricantes convencionales [75].

Los LIs 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 y de resinas epoxi. Esto puede atribuirse a la formación de películas ordenadas adsorbidas sobre las superficies (Figura 11) [75].

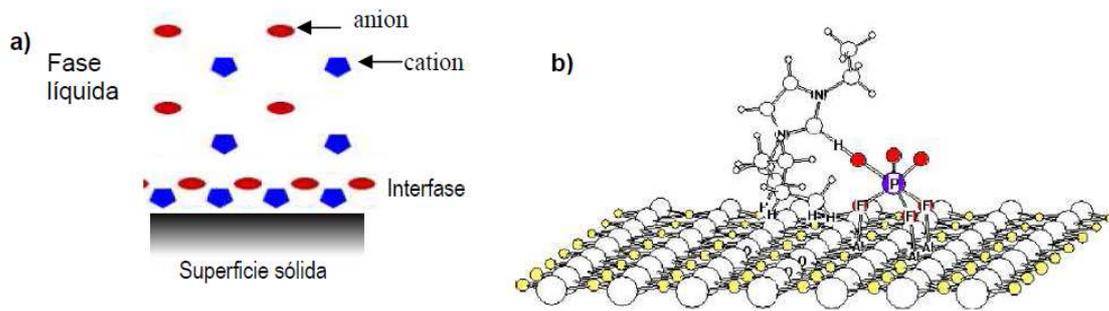


Figura 11. a) Interacciones LI-superficie. b) Modelo molecular de la adsorción del LI hexafluorofosfato de alquilimidazolio sobre alúmina.

Recientemente, Xiao et al. [76] 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 LIs tienen una gran influencia en dicho espesor de película, como muestra la Figura 12. Se observa cómo el catión de longitud de cadena más larga es el que forma una película de mayor espesor adsorbida sobre la superficie del metal.

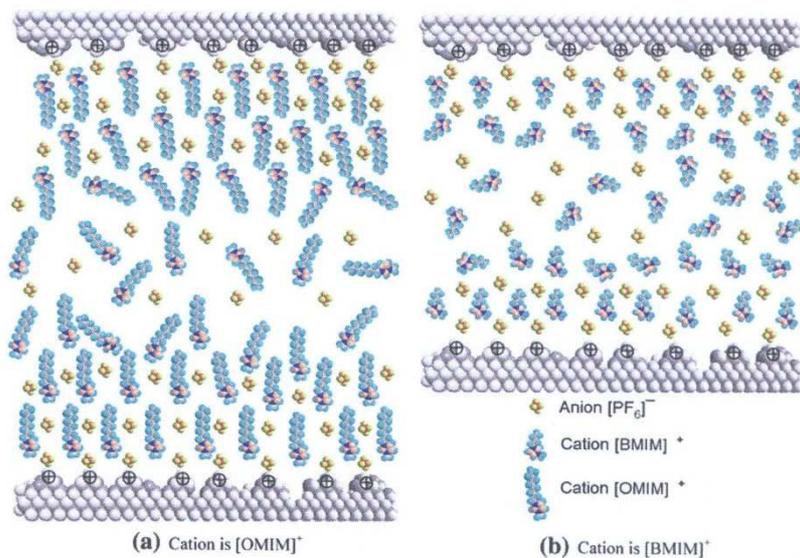


Figura 12. Diagrama esquemático de líquidos iónicos con: a) cadenas alquilo largas (catión [OMIM]⁺) y b) cadenas más cortas (catión [BMIM]⁺) en TFL [76].

Por otro lado, en un trabajo actual [77] se ha observado que el coeficiente de fricción disminuye conforme la entalpía de formación del enlace LI-superficie metálica se hace más negativa (Figura 13). Sin embargo, si la entalpía de formación del enlace se vuelve demasiado exotérmica, puede producirse una reacción química y destruirse la capacidad del LI de actuar de forma segura y fiable como lubricante. Estos resultados implican que los LIs forman un recubrimiento protector sobre la superficie que los convierte en buenos lubricantes. 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 LIs mantienen su integridad estructural con interacciones catión-anión-superficie.

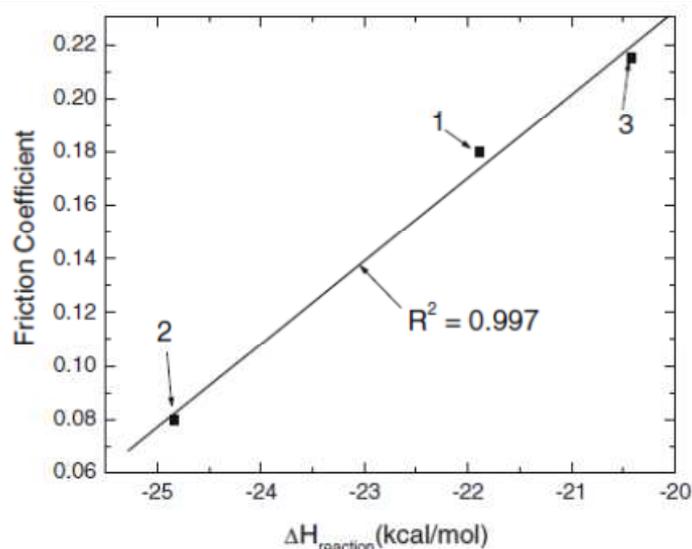


Figura 13. Coeficiente de fricción frente a entalpía de reacción. LI1 : C4mimBr; LI2: C6mimBr y LI3: C4mimCl. Interacciones superficiales LI-Al-O [77].

Mediante una técnica en tres dimensiones, Qu et al. [78] 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 200 nm 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 tensión mecánica o térmica para que se produzcan las reacciones entre la superficie metálica y las moléculas de LI (reacciones triboquímicas).

Por último, cabe decir que para cada combinación de materiales y para cada configuración del contacto, las variables tribológicas que intervienen son: carga aplicada, distancia de deslizamiento, velocidad y frecuencia, temperatura (del ambiente y del contacto), atmósfera, humedad, etc. y pueden cambiar drásticamente los resultados. Además, la geometría del contacto y la 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 [16].

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 super-refinados que tienen desventajas: se degradan bajo condiciones extremas y son volátiles a alta temperatura y/o bajo condiciones de vacío. Debido a esto, los LIs son unos buenos

sustitutos. Además, como se ha dicho en numerosas ocasiones, los líquidos iónicos pueden ser modificados para adaptarse a las condiciones requeridas [17].

Como se ha visto, cuando dos superficies sólidas en movimiento se ponen en contacto, se genera un calor de 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. Estos efectos tienen 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 LIs tienen una gran estabilidad térmica en comparación con los lubricantes sintéticos convencionales [2].

Además, 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.

La mayoría de los LIs utilizados hasta ahora en tribología son derivados de imidazolio con los aniones $(BF_4)^-$ o $(PF_6)^-$. Sin embargo, en presencia de agua, estos aniones pueden dar lugar a la formación de HF, como ya se había anticipado, que es altamente corrosivo y tóxico. Como consecuencia, se han estudiado LIs basados en aniones más hidrofóbicos como bis-(trifluorometanosulfonil)imida $[(CF_3SO_2)_2N^-]$, pero la presencia de azufre y flúor podría ser un inconveniente en aplicaciones industriales.

1.3.3. Líquidos iónicos en disolución acuosa

El agua sería un auténtico ecolubricante, barato, no inflamable, de fácil disponibilidad y compresibilidad relativamente baja. Al mismo tiempo, el agua presenta importante 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 [79]. 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 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 visto, los LIs dan lugar a nanoestructuras ordenadas en disolución. La organización de las moléculas de LI en agua está siendo investigada en la

actualidad [18]. Sin embargo, el estudio de la estructura y comportamiento tribológico de los LIs como aditivos en agua es muy limitado [80,81] y se ha centrado en a 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. Sería interesante utilizar nuevos LIs compatibles con el medioambiente y solubles en agua (PILs), también en contactos cerámico-metal, en particular en los contactos con alúmina y otros cerámicos técnicos que en la actualidad no es posible lubricar con agua debido a las altísimas temperaturas que se alcanzan en el contacto entre asperezas [11].

En el primer trabajo que se hizo del uso de LIs como lubricantes [75], Liu et al. demostró que la adición de agua (5% de agua) mejoraba el comportamiento antidesgaste de diferentes contactos entre metales. Cuando se usan los LIs como aditivos en agua [80,81], los LIs reducen el periodo inicial de alta fricción (“*running-in*”) en contactos entre cerámicas. Se ha propuesto que 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 eléctrica doble de moléculas de LI, que hace que aumente la viscosidad local cerca de la superficie y la capacidad de soportar carga, disminuyendo el desgaste y la fricción [16].

En 2004, Philips y Zabinski [80] estudiaron el uso de hexafluorofosfatos de imidazolio como aditivos al 2% en agua para lubricar contactos cerámicos. Como se puede apreciar en la Figura 14, el efecto más importante del aditivo es la reducción del período 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 según la reacción que aparece en la Figura 15.

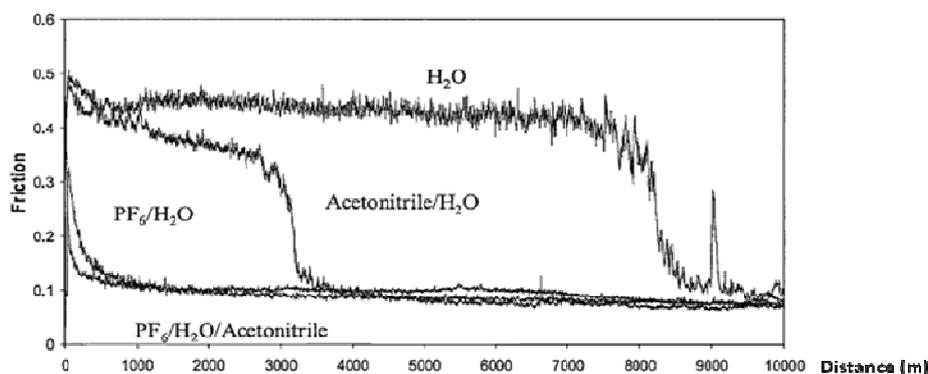


Figura 14. Coeficiente de fricción frente a distancia de deslizamiento [80].

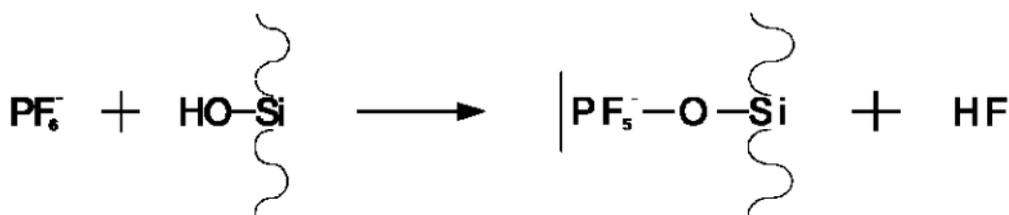


Figura 15. Hidrólisis del anión

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

1.3.4. Líquidos iónicos como aditivos

Una de las características más importantes de los LIs es su organización estructural en disolución, con regiones polares y no polares, y su miscibilidad con disolventes polares y no polares. Por ello, los LIs pueden ser utilizados como aditivos en aceites lubricantes [16].

Se ha estudiado la adición de líquidos iónicos de 1-n-alkil-3-metilimidazolio a aceites minerales [82]. La Figura 16 muestra el efecto de la adición de un 1% en peso de LIs de imidazolio a aceites lubricantes en la tasa de desgaste del aluminio a temperatura ambiente.

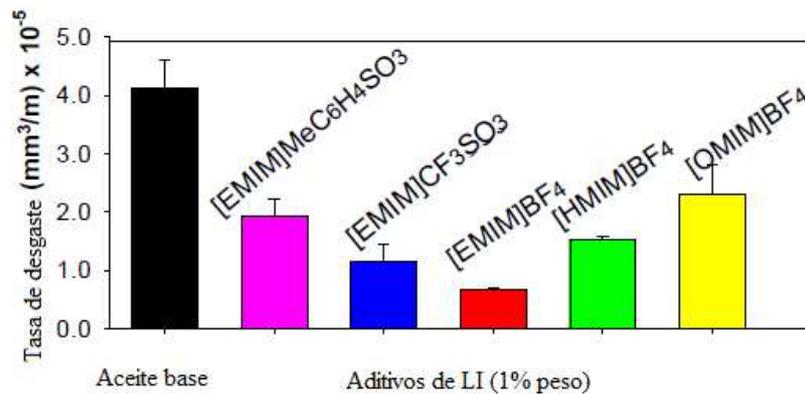


Figura 16. LIs como aditivos en lubricación acero/aluminio [16]

La tasa de desgaste es el volumen perdido por unidad de distancia de deslizamiento [16].

Por otro lado, también se ha investigado [83] la adición de LIs de 1-n-alkil-3-metilimidazolio en un 1% en peso a aceites sintéticos 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 LIs son similares o menores que para los LIs puros, mientras que las tasas de desgaste son mucho menores.

El uso de LIs como aditivos no sólo reduce la fricción y el desgaste con respecto a los aceites base, sino también respecto a los LIs puros, como se muestra en la Figura 17 para contactos aluminio/acero a temperatura ambiente [82].

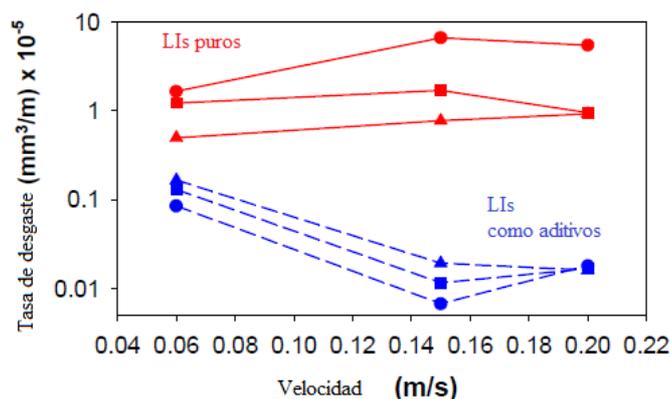


Figura 17. Comparación de la eficiencia antidesgaste de LIs de [EMIM]⁺ como lubricantes o como aditivos [82].

Las excelentes propiedades tribológicas que se consiguen utilizando los LIs como aditivos se atribuyen 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.

1.3.5. Estado actual de la investigación

Se está estudiando mucho actualmente el uso de LIs como lubricantes por las interesantes propiedades que se han ido comentando. Este interés se ha plasmado ya en varias revisiones [2,15-17,21] y números especiales sobre lubricantes líquidos iónicos.

En 1961 se publicó un artículo sobre el uso de sales fundidas como lubricantes [84]. En este artículo se realizó la mezcla de LiF, BeF₂ y UF₂ 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 a 650-815°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 LIs como lubricantes datan de 2001 [75,85] y fueron llevadas a cabo por Liu et al. Desde entonces, se han realizado test tribológicos con diferentes pares de fricción (acero/acero, acero/aluminio, acero/cobre, etc.) y se ha demostrado que los LIs producen una reducción de la fricción y el desgaste incluso mejor que la obtenida con los lubricantes convencionales [17], como ya se ha ido explicando en apartados anteriores.

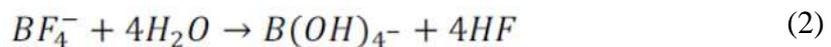
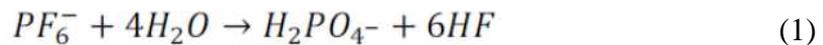
En la superficie que se desea lubricar se puede producir una reacción triboquímica. Si la reacción provoca la modificación de las superficies sólidas con las especies químicas que muestran una gran afinidad por el lubricante, el lubricante puede existir en forma estable en un espacio estrecho entre las superficies de deslizamiento. Los lubricantes comerciales disponibles, por lo general, contienen aditivos que controlan estas reacciones triboquímicas. Los aditivos que contienen fósforo causan reacciones triboquímicas que mejoran la lubricación y durabilidad.

Teniendo esto en cuenta, se han desarrollado líquidos iónicos con cationes imidazolio sustituidos por fosfonilo o con cationes fosfonio como lubricantes. Éstos muestran una mayor disminución de la fricción y desgaste que los LIs con cationes HexMeIm⁺ y HexEtIm⁺. También se ha demostrado que en los contactos acero/aluminio

el catión imidazolio se adsorbe en la superficie de aluminio y que los líquidos iónicos de fosfonio muestran mejores propiedades tribológicas que los de imidazolio [86,87].

En 2008, Minami et al. [88] 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 LI.

En todas estas investigaciones, se ha estudiado el uso de LIs con aniones BF_4^- y PF_6^- , pero estos aniones se hidrolizan con la humedad del aire y generan HF que, como se ha dicho, es un producto tóxico y corrosivo. Las reacciones que se producen son la (1) y la (2).



Debido a estas desventajas, estos LIs 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 1.2.6.

Además, se ha estudiado [75] 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/SiO₂, Si₃N₄/SiO₂, acero/Si(100), acero/Si-Al-O-N y Si₃N₄/Si-Al-O-N, resultando ser más eficientes que los lubricantes convencionales como el X-1P y el PFPE (Figura 18), que son ampliamente usados en aplicaciones de lubricación de cabeza/disco o aplicaciones espaciales. Como ya se ha explicado, la adición de una pequeña cantidad de agua (5%) mejora las capacidad antidesgaste en algunos pares friccionales (acero/acero, acero/Al, acero/cerámica) aunque no produce variación en el coeficiente de fricción.

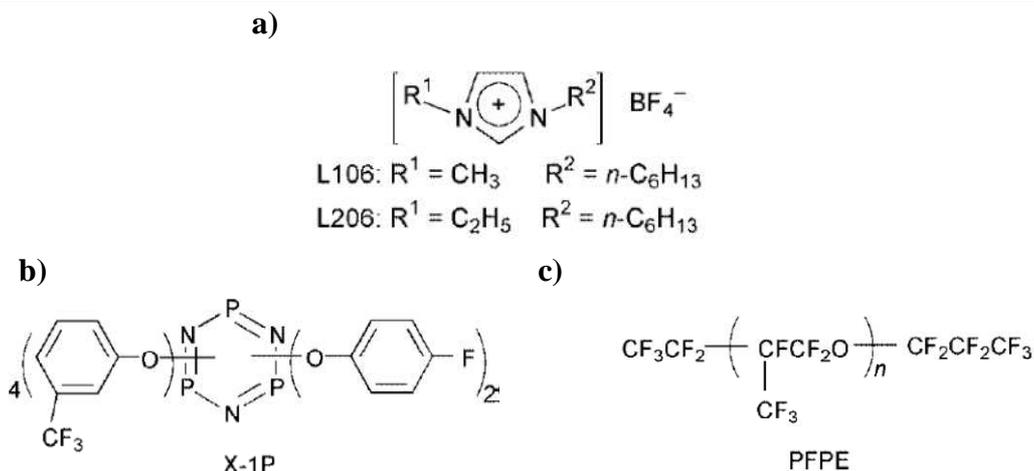


Figura 18. a) Estructura de los LIs L106 Y L206. b) Estructura del lubricante X-1P. c) Estructura del lubricante PFPE.

Se piensa que la estructura dipolar de los líquidos iónicos hace que presenten un mejor comportamiento tribológico. Como se ha ido viendo, algunos autores han propuesto que los líquidos iónicos se adsorben en la superficie del material deslizante, creando una película que reduce el desgaste y la fricción entre superficies [75].

Además, 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 [12] han descubierto que la adición de polietilenglicol (PEG) a diferentes LIs, produce una mezcla con mayor viscosidad que la que ambos materiales poseen por separado. Este descubrimiento es muy interesante para la aplicación de los LIs como lubricantes, abriendo un nuevo campo de investigación en el uso de aditivos para mejorar las propiedades tribológicas de los LIs. En concreto, se ha utilizado hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio ([bmim][PF₆]) con PEG200, PEG400, PEG600 y PEG1000 en diferentes proporciones y en intervalos de temperatura entre 10 y 90 °C. Los resultados más sorprendentes se han obtenido para el ([bmim][PF₆] + PEG1000) y ([bmim][PF₆] + PEG600).

Recientemente en el Congreso Ibertrib de 2011 [89], se explicó el uso de un PIL, el succinato de 2-hidroxietanol amina, en agua para el contacto zafiro-acero inoxidable. Se eligió este contacto por ser especialmente difícil de lubricar con agua y para minimizar los procesos de corrosión por agua.

En la Figura 19 se muestra cómo evoluciona el coeficiente de fricción y la resistencia eléctrica en el contacto en los ensayos realizados con agua pura y con la disolución de agua con un 1% en peso de líquido iónico.

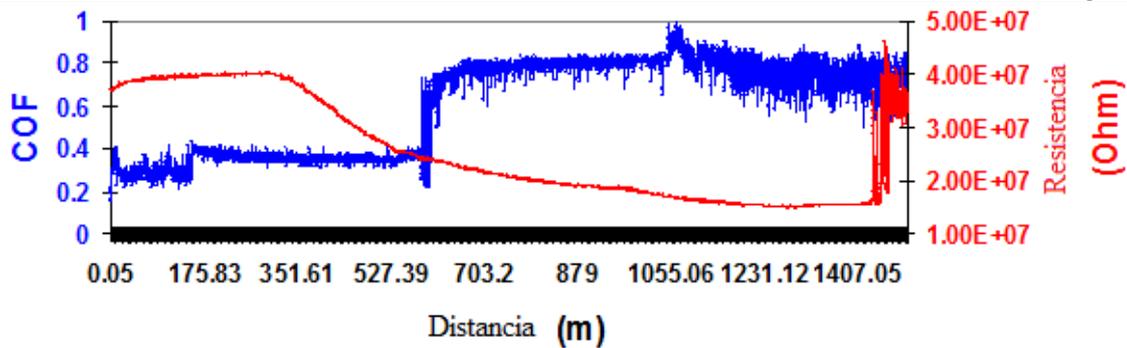


Figura 19. Coeficiente de fricción y resistencia frente a distancia de deslizamiento.

El nuevo líquido iónico prótico “succinato de 2-hidroxi-etanolamina”, reduce los valores de fricción y desgaste en más de un orden de magnitud con respecto a los ensayos realizados con agua pura, y desaparece el periodo inicial de alta fricción “running-in”. La adición de un 1% en peso del nuevo líquido iónico prótico al agua induce la formación de una capa límite adsorbida de PIL sobre la superficie del acero cuando se evapora el agua. La formación de la capa adsorbida en el ensayo realizado con agua+1%PIL, caracterizada mediante EDX y XPS, reduce el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste con respecto al ensayo realizado con el PIL puro. Además se ha comprobado con espectroscopía de infrarrojos que, en las condiciones del contacto, no existe degradación del PIL.

Recientemente [90] se han estudiado nanofluidos formados por oro y líquidos iónicos, en concreto, el oro/hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, 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.

1.3.5.1. Contactos acero/acero

El acero es un material que se usa mucho en máquinas. Por ello, se han evaluado mucho las propiedades tribológicas de los LIs en contactos entre aceros [2].

Se ha demostrado que los aniones hidrófobos como el bis(trifluorometanosulfonyl)amida (TFSA) exhiben mejores propiedades tribológicas que los de BF_4 y PF_6 para los contactos acero/acero [2]. Una explicación a este resultado es que la viscosidad es mayor cuanto más larga sea la longitud de la cadena, por lo que una longitud mayor de la cadena alquilo es beneficiosa para disminuir la fricción en el contacto acero/acero.

Por otro lado, 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 LIs. Además, hay que tener en cuenta que las propiedades que caracterizan a los LIs y los hacen buenos lubricantes son su no volatilidad y su 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 [88]. El grupo

carboxilo del aditivo tiene afinidad con la superficie del acero. Este grupo funcional actúa como ancla permite la adsorción de las moléculas en la superficie, formando una película protectora. Además, es muy importante que el LI 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 LIs en condiciones de vacío. Por ejemplo, se ha investigado el uso de líquidos iónicos de hexafluorofosfato alquilimidazolio como lubricantes en condiciones de vacío en contactos acero/acero [91,92]. Éstos nuevos lubricantes han mostrado mejores propiedades que los convencionales. Mediante XPS se ha observado que se produce una reacción triboquímica entre el LI y la superficie del acero que forma FePO_4 y FeF_2 . Se ha observado que los LIs 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 LIs dicatiónicos sustituidos con grupos alquilo o polifluoroalquilo [93] con una gran 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 triazolío. La introducción de los grupos polifluoroalquilo favorece la disminución del desgaste pero lleva a un descenso en T_d . 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 [16].

1.3.5.2. Contactos con aleaciones ligeras

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 [82,83] [94-98], titanio [99] y magnesio [100]. 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 ha propuesto el uso de LIs en lubricación de aleaciones de aluminio y titanio [8].

Sin embargo, las interacciones superficiales con las moléculas de los LIs pueden producir ataques corrosivos [16] como se verá en el apartado 1.4.

Aunque se han dedicado algunos trabajos a estudiar las interacciones entre los LIs de imidazolio y aleaciones de magnesio [16,100], todavía no se ha hablado del uso de éstos como lubricantes en las citadas aleaciones. Sin embargo, sí se ha estudiado la formación de películas protectoras sobre la superficie con LIs para mejorar su resistencia a la corrosión y es una de las líneas de investigación del presente trabajo.

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, [96] se han estudiado LIs 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 antidesgaste. A temperatura ambiente, el

cloruro de 1-metil-3-bencilimidazolio ([BzMIM]Cl) es el que mayor rendimiento produce, mientras que a 100 °C, el hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio ([HMIM]PF₆) proporciona valores más bajos de fricción y desgaste. La lubricación puede ser explicada por la presencia de procesos triboquímicos. Los LIs 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 ([HMIM]PF₆) 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 LIs 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, B₂O₃, BN y FePO₄ entre las superficies en frotamiento [16].

También se ha estudiado cómo influye la longitud de la cadena en las propiedades lubricantes [95] de los líquidos de 1-n-alkil-3-metilimidazolio para los contactos acero/aluminio. Se observa cómo se produce un fuerte incremento de la fricción (Figura 20) que se asocia a procesos triboquímicos para LIs de tetrafluoroborato y hexafluorofosfato a temperatura ambiente y a 100 °C.

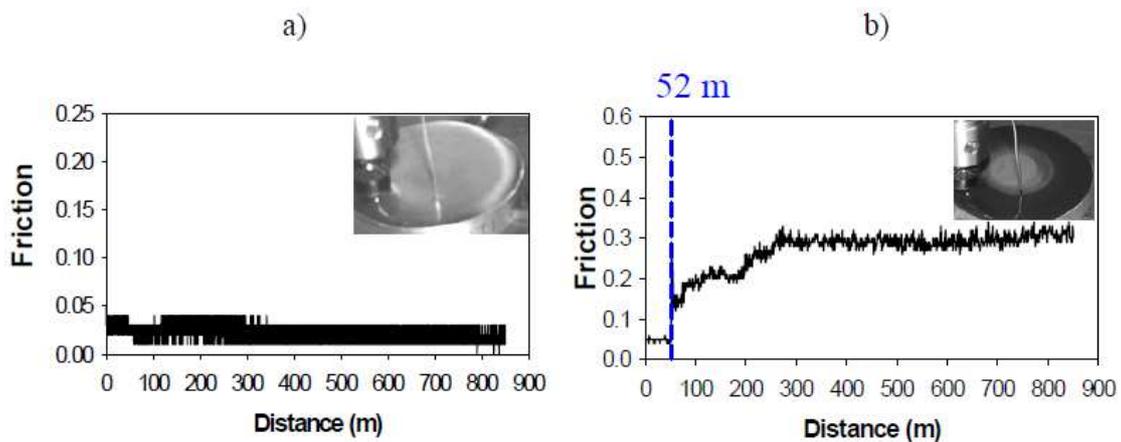


Figura 20. Valores de fricción y apariencia de la superficie de aluminio cubierta con LI después del test: a) Baja constante de fricción en ausencia de tribocorrosión; b) Incremento de fricción debido a la tribocorrosión [16].

En el caso de los LIs de tetrafluoroborato, las huellas de desgaste se han oxidado a Al₂O₃ y las partículas de desgaste contienen aluminio y fluoruros de hierro. Para los de hexafluorofosfato, la superficie del acero se cubre con una película que contiene fósforo. El cambio de anión reduce la fricción y el desgaste, pero los valores más bajos son los obtenidos al aumentar la longitud de la cadena de alquilo en el catión de imidazolio.

Además de los lubricantes de imidazolio, también se ha estudiado el uso de otros líquidos iónicos como los de amonio [96,97]. Éstos presentan propiedades lubricantes muy prometedoras, tanto para ser usados como lubricantes o como aditivos.

Además, al igual que en los contactos de acero, se está estudiando el uso de lubricantes iónicos a bajas y a altas temperaturas [94]. En concreto, se ha estudiado su uso de [HMIM]BF₄ y [OMIM]BF₄ a -30, 100 y 300 °C, y se ha demostrado que se obtienen mejores valores de fricción y de desgaste que con dos lubricantes convencionales. Mientras que los aceites convencionales se degradan a 150°C (descomposición térmica), el [OMIM]BF₄ se mantiene eficiente a todas las temperaturas y sólo aparece un incremento de fricción y desgaste a -30°C en presencia de agua debido a la abrasión por las partículas de hielo. Sin embargo, las moléculas más polares de la cadena de [HMIM]BF₄ producen desgaste severo a 200 °C debido a la formación de partículas de desgaste de fluoruro de aluminio mediante reacciones de tribocorrosión (Figura 21).

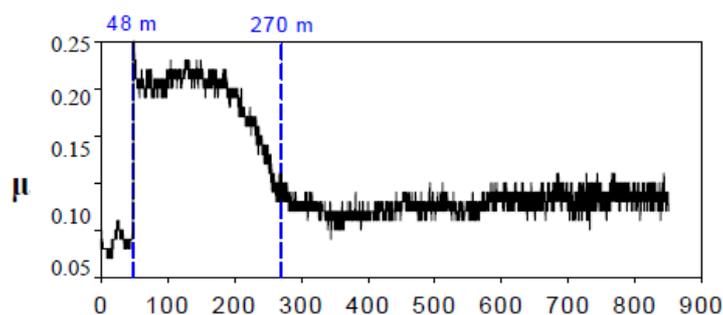


Figura 21. Fricción vs. distancia de deslizamiento para el contacto acero/aluminio lubricado con [HMIM]BF₄ a 200 °C [94].

Por otro lado, se ha estudiado [101] una serie de RTILs con grupos hidroxilo, las tetrafluoroboratos y hexafluorofosfatos de 1(3'-hidroxil-n-propil)3-alquilimidazolio, y se ha demostrado que producen una mayor reducción de la fricción y tienen mejores propiedades antidesgaste 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.

Las investigaciones en aleaciones ligeras sugieren que cada material debe ser tratado independientemente, ya que actúa de una forma diferente, y que los LIs también varían mucho sus propiedades según la estructura, por lo que en principio no se pueden obtener conclusiones generales válidas para todos [16].

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

Otra aplicación interesante de los LIs como lubricantes es en sistemas microelectromecánicos y nanoelectromecánicos (MEMS y NEMS) [102].

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, fricción y 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 procesado digital de luz (DLP) y el mecanismo que conduce el láser verde de los micro-proyectores [15].

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 LIs tienen una buena conductividad térmica y eléctrica, permitiendo a su vez la disipación de calor en los dispositivos [15]. Además, como se ha ido viendo, no emiten compuestos orgánicos volátiles por lo que son lubricantes “verdes”.

En los sistemas MEMS se utilizan siliconas y materiales compuestos de ellas por sus propiedades únicas y porque ya se ha alcanzado la madurez 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 [81].

Se ha estudiado la formación de películas muy finas de LIs resistentes al desgaste en estos dispositivos y se ha propuesto un modelo para la adhesión de [BMIM]PF₆ a la superficie de la silicona (Figura 22).



Figura 22. Modelo propuesto para la adhesión [BMIM]PF₆ a la silicona [102]

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 [16]. 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 medioambiente y que posea una adecuada durabilidad [15].

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 monolíticos 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 LI de mercaptoetanosulfonato como corona. Los NPLs mejoran el rendimiento y durabilidad en comparación a los contactos sin recubrimientos. Por ello se está estudiando el uso de NPLs como modificadores de superficie y lubricantes en los contactos de los dispositivos MEMS.

Como se ha explicado, los LIs son muy buenos lubricantes para los sistemas micro/nanoelectromecánicos (MEMS/NEMS) debido a su excelente conductividad térmica y eléctrica. Los dispositivos MEMS recubiertos con una fina película de LI presentan grandes mejoras en su desgaste. 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 [16].

Por otro lado, se está estudiando mucho el uso de LIs puros para lubricar estos sistemas, pero sin embargo, no se ha prestado mucha atención al uso de LIs con agua. Recientemente [81], se ha realizado un estudio sobre estos aspectos comparando la lubricación de mezclas agua/LI en algunos sistemas MEMS: un óxido de silicón de baja temperatura (LTO), una silicón policristalina (Poli-Si) y películas de nitruro de silicón, 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 LI en agua aumenta. Sin embargo, se produce desgaste por adhesión y corrosión y se hace más severo conforme la concentración de LI crece.

1.4. Corrosión en LIs

Respecto a la corrosión, hay que tener en cuenta tres aspectos: la corrosión causada por los LIs en la superficie en la que se encuentran, la oxidación del propio LI y el desarrollo de reacciones triboquímicas en las superficies de deslizamiento [15].

La corrosión está muy relacionada con la composición química tanto del catión como del anión. Los aniones tienen una gran influencia en las propiedades tribológicas de los LIs. Los aniones hidrófobos como BF₄ y PF₆ pueden causar corrosión en el acero bajo condiciones húmedas. Sin embargo, existen otros aniones menos corrosivos [2]. Además, Bermúdez y Jiménez [98] han propuesto que la longitud de la cadena lateral del catión influye en la corrosión. Algunos autores [103] demuestran como la corrosión decrece cuando se incrementa la longitud de la cadena del sustituyente del grupo alquilo. Por otro lado, la corrosión se produce en mayor medida cuando las superficies metálicas se recubren con un LI rico en fluoruros.

Determinados LIs 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 LI 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 [15,2].

Los contactos acero/acero lubricados con LIs pueden presentar corrosión a altas temperaturas debido a la reacción entre los LIs y las superficies deslizantes. Para evitarlo, se han diseñado nuevos LIs dicatiónicos sustituidos con grupos alquilo o polifluoroalquilo [93].

Recientemente, Li et al. [104] han comprobado cómo la presencia del grupo vinil en los LIs de imidazolio reduce la corrosión y permiten alcanzar presiones extremas de incluso 1500 N a 150°C. Basándose en el análisis XPS, estos LIs podrían interactuar 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 ha estudiado la corrosión [98] y fenómenos de corrosión-erosión. Se ha observado que no se produce corrosión cuando se utilizan LIs 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 con [EMIM]BF₄ (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 LIs tienen que ser determinadas para cada caso concreto, con sus condiciones, el material y la composición.

Para reducir la corrosión que producen los LIs sobre las superficies en las que son aplicados, se han propuestos dos métodos [15]:

- Seleccionar aniones más hidrófobos para reducir la hidrólisis.
- Incorporar aditivos anticorrosivos al LI 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 de Cu₂O, [Cu(-C₆H₅N₃)], FeF₂, FeF₃, Fe₃O₄ y FePO₄.

1.5. Objetivos

Sobre la base de lo comentado, los objetivos del trabajo a realizar son los siguientes:

- Determinar el comportamiento tribológico de nuevos líquidos iónicos próticos derivados de amonio, como lubricantes o aditivos lubricantes en agua y en aceites sintéticos.
- Desarrollar nuevos nanofluidos iónicos por interacción de líquidos iónicos derivados de amonio, fosfonio e imidazolio con nanofases como óxidos cerámicos y nanoestructuras de carbono, y estudiar sus aplicaciones en tribología e ingeniería de superficies.
- Estudiar los procesos triboquímicos y tribocorrosivos que tengan lugar en las interfases entre los líquidos iónicos y las superficies, en particular de materiales especialmente difíciles de lubricar como son las aleaciones ligeras.
- Desarrollar y caracterizar nuevos recubrimientos sobre aleaciones ligeras a partir de sus interacciones con líquidos iónicos, y estudiar sus propiedades de protección frente a la corrosión y al desgaste abrasivo.



2. Materiales y equipos

2.1. Materiales empleados en el proceso experimental

2.1.1. Acero AISI 316L

Para la realización de los ensayos de fricción y desgaste con líquidos iónicos como lubricantes puros o como aditivos al 1% en agua [9,105], se han utilizado discos de acero AISI 316L de 25 mm de diámetro y 4 mm de espesor. Las propiedades generales del acero mencionado se muestran en la Tabla 2.

	Disco de Acero AISI 316L
Diámetro	25 mm
Espesor	4 mm
Densidad	7870-8070 kg/m ³
Módulo de Young	190-205 GPa
Límite elastic	170-310 MPa
Resistencia a la tracción	480-620 MPa
Resistencia a la compresión	170-310 MPa
Elongación	30-50 %
Dureza	170-220 HV
Punto de Fusión	1380-1400 °C
Temperatura máxima de servicio	750-925 °C
Temperatura mínima de servicio	-273 °C
Conductividad Térmica	13-17 W/(m·°C)
Calor específico	490-530 J/(kg·°C)
Coefficiente de expansión térmica	15-18 μ strain/°C
Resistividad eléctrica	69-81 μ ohm·cm

Tabla 2. Propiedades de los discos de acero AISI 316L.

Por otro lado, la composición química es la que muestra la Tabla 3 y su microestructura la que muestra la Figura 23.

Elemento	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si
% MAX	0	16	61,4	0	2	10	0	0	0
% MIN	0,03	18,5	72	2	3	14	0,045	0,03	1

Tabla 3. Composición química del acero AISI 316 L.

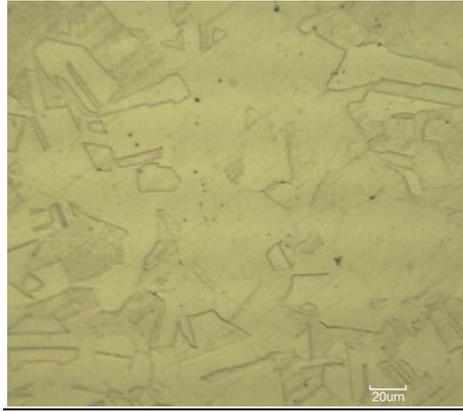


Figura 23. Microestructura del acero AISI 316 L.

2.1.2. Zafiro

Las esferas pulidas de diámetro 1,5 mm colocadas en el punzón del tribómetro en los ensayos comentados en el apartado anterior son de zafiro al 99% y las ha suministrado la empresa GoodFellow. Sus propiedades más importantes se muestran en la Tabla 4.

	Bola de Zafiro (99%)
Diámetro	1.5 mm
Densidad	3940-4020 kg/m ³
Módulo de Young	430-460 GPa
Límite elastic	248-273 MPa
Resistencia a la tracción	248-273 MPa
Resistencia a la compression	2000-2210 MPa
Elongación	0,05-0,06 %
Dureza	2500-3000 HV
Punto de Fusión	1970-2070 °C
Temperatura máxima de servicio	1800-1959 °C
Temperatura mínima de servicio	-273 °C
Conductividad Térmica	40,2-43,5 W/(m·°C)
Calor específico	738-768 J/(kg·°C)
Coefficiente de expansión térmica	5,3-6,9 μ strain/°C
Resistividad eléctrica	10 ²² -10 ²⁴ μ ohm·cm

Tabla 4. Propiedades de la bola de zafiro.

Su composición química viene dada en la Tabla 5.

Al ₂ O ₃	99,9%
Base	óxido

Tabla 5. Composición química del zafiro.

2.1.3. Aleación Magnesio AZ31B

Se trabaja con esta aleación para evaluar la corrosión con líquidos iónicos y obtener recubrimientos [106]. Ciertamente es la aleación más difundida del Magnesio, se produce en una variedad de formas, desde láminas y placas, hasta barras. Comúnmente usada como una alternativa a las aleaciones de aluminio debido a su bajo peso y su alta resistencia, también cabe destacar algunas de sus propiedades (Tabla 6):

	Probeta Aleación de Magnesio AZ31B
Diámetro	25.4 mm
Espesor	3 mm
Densidad	$1.77 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
Módulo de Young	45 Gpa
Dureza	54 HB
Punto de Fusión	605-632 °C
Conductividad Térmica	96 W/(m·K)
Calor específico	1000 J/(kg·K)
Coefficiente de expansión térmica	$26 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Resistividad eléctrica	$9.2 \cdot 10^{-8} \text{ ohm}\cdot\text{m}$

Tabla 6. Propiedades de la aleación de Magnesio AZ31B.

En cuanto a su composición, está formada por Aluminio y Zinc en mayor medida, pero no hay que olvidar que existen otros elementos, como muestra la Tabla 7.

Elemento	Porcentaje en la composición de la aleación (%)
Mg	Elemento principal
Al	2,5-3,5
Zn	0,6-1,4
Fe	0,005 máx
Mn	0,2 mín
Cu	0,05 máx
Ni	0,005 máx
Si	0,1 máx

Tabla 7. Composición AZ31B.

2.1.4. Aluminio 2011 T3

Para la realización de los ensayos de fricción y desgaste con líquidos iónicos como aditivos al aceite mineral TMPTO 1427 [10], se han utilizado discos de Aluminio 2011 T3. Se parte de una barra redonda trefilada de 40 mm de diámetro de aleación de aluminio 2011, que luego se ha cortado para la elaboración de las probetas de tribología. Las propiedades generales del aluminio mencionado se muestran en la Tabla 8.

Disco Aluminio 2011 T3	
Diámetro	40 mm
Espesor	15 mm
Densidad	2.82 g/cm ³
Módulo de Young	70 Gpa
Límite elástico	305.9 Mpa
Resistencia a la tracción	373.3 Mpa
Elongación	18.3 %
Dureza	115 HV
Punto de Fusión	535-638 °C
Conductividad Térmica	173 W/(m·K)
Calor específico	864 J/(kg·K)
Coefficiente de expansión térmica	23,1 ìm/(m·K), 67·10 ⁻⁶ m ³ /(m ³ ·K)
Resistividad eléctrica	44 nÙm

Tabla 8. Propiedades del aluminio 2011 T3.

Para comprobar la composición química del aluminio, se han realizado análisis mediante espectrometría de emisión de chispa con el analizador SPECTRO MAXx (Tabla 9).

Análisis Químico	Elementos (%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Mg	Bi	Al
Fabricante	0.14	0.60	5.74	0.04	0.03	0.31	0.01	0.53	Resto
SPECTRO MAXx	0.15	0.43	5.60	0.04	0.08	0.52	0.01	0.44	Resto

Tabla 9. Composición química del Aluminio 2011.

Estado T3: Temple, deformación en frío y maduración natural.

Estructura: Partículas de Cu₂FeAl₇ y CuAl₂ insertas en la matriz de Al (Figura 24).

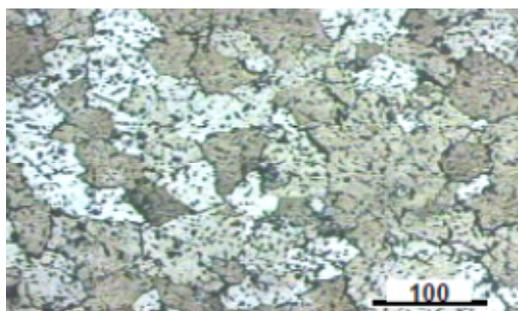


Figura 24. Microestructura del Al 2011 T3.

2.1.5. Acero AISI 52100

Dentro de los ensayos con la aleación de aluminio del apartado anterior (punzón sobre disco) la bola del punzón es de acero AISI 52100 templado, con un diámetro de 1,59 mm [10]. Las bolas de acero son suministradas por la empresa Tecmicro (Figura 25).



Figura 25. Punzón con bola de acero.

2.1.6. Agua del mar

El agua de mar es el electrolito natural de mayor concentración salina. Aproximadamente equivale a una solución acuosa de NaCl al 3 % aunque de formulación más compleja, pues participan todos los elementos de la corteza terrestre y sustancias orgánicas. El agua de mar deja un residuo sólido que contiene 79% de NaCl y un 11% de MgCl₂. El ion Cl es el que provoca efectos más nocivos.

Disueltos en el agua se encuentran también gases atmosféricos N₂, O₂, y CO₂. De todos ellos, el más importante es el O₂ ya que interviene decisivamente en la reacción catódica. La cantidad de oxígeno disuelto varía con la profundidad, siendo mayor en su superficie por estar en contacto directo con la atmósfera y también debido a la fotosíntesis de las plantas marinas.

Para la realización del ensayo de corrosión [106] se ha utilizado agua de mar creada artificialmente en el laboratorio, con agua destilada, a la que se le ha añadido 2,7 gr/litro de cloruro sódico.

2.1.7. Aceite TMPTO 1427

El lubricante base sintético utilizado en el contacto disco aluminio 2011 T3 con el punzón de acero AISI 52100 [10] es el “Trimetilolpropano Trioleato” 1427, o más bien conocido como TMPTO 1427, cedido por la empresa Uniqema Chemicals Limited para la realización de los ensayos. Es un lubricante de la familia de los poliéster. Su fórmula o estructura química es la siguiente: “C₆H₁₄O₃” (Figura 26).

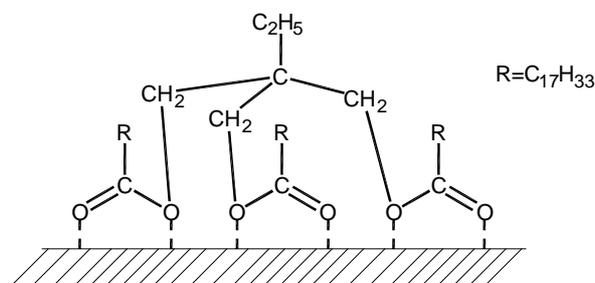


Figura 26. Estructura del trimetilolpropano trioleato.

Sus características y propiedades principales se muestran en la Tabla 10.

Características	Valores
Punto de fluidez	-51 °C
Punto Flash, COC	310 °C
Punto de fuego	365 °C
Densidad a 20°C	900 kg/m ³
Valor de yoduros	84 g/100g
Valor de ácido	1 mgKOH/g
Valor de saponificación	182 mgKOH/g
Valor de hidróxidos	8 mgKOH/g
Biodegradabilidad	84 %
Viscosidad a 25°C	107.5 mPa·s
Viscosidad a 100°C	13.38 mPa·s

Tabla 10. Características del aceite mineral TMPTO 1427.

2.1.8. Líquidos Iónicos

Para los ensayos de fricción y desgaste con líquidos iónicos como lubricantes o aditivos, se han utilizado cinco LI derivados de amonio, todos ellos sintetizados por el grupo de investigación del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Santiago de Compostela. Estos líquidos son de los comentados líquidos iónicos próticos (PILs). A continuación, en la Tabla 11, se recogen las propiedades que se han podido obtener de los estudios realizados por el grupo de investigación de Santiago y los obtenidos de forma experimental en el laboratorio.

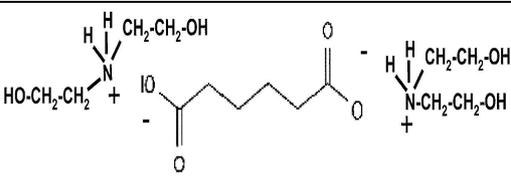
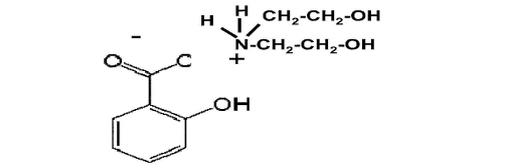
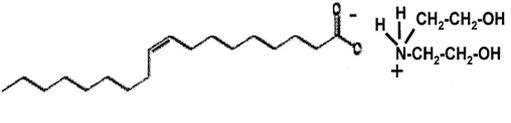
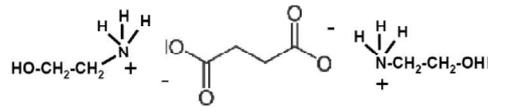
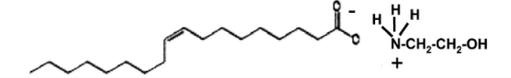
Nombre	Abreviatura	Formulación	pH	σ (S)	μ (Pa·s)
LI 1: Adipato 2-hidroxi dietanolamonio	2-HDEAAAd o Dad		7.96	224.8x10 ⁻⁶	1.51
LI 3: Salicilato 2-hidroxi dietanolamonio	2-HDEASa o DSa		7.85	176.4x10 ⁻⁶	1.74
LI 4: Oleato 2-hidroxi dietanolamonio	2-HDEAO o DO		9.24	3.4x10 ⁻⁶	1.04
LI 7: Sucinato de 2-hidroxi etanolamonio	2-HEASu o MSu		8.66	5.761x10 ⁻³	
LI 8: Oleato de 2-hidroxi etanolamonio	2-HEAO o MO				0.0975 (80°C)

Tabla 11. Propiedades de los PILs utilizados.

Por otro lado, a la hora de utilizarse como aditivos en agua, las características más importantes son las de la Tabla 12.

	pH	Conductividad (S)	Viscosidad (Pa·s)
agua + 1% LI 1	7.01	2.869×10^{-3}	9.53×10^{-4}
agua + 1% LI 3	6.34	2.053×10^{-3}	1.29×10^{-3}
agua + 1% LI 4	8.22	1.466×10^{-4}	2.15×10^{-3}

Tabla 12. Propiedades de las mezclas de agua y líquidos iónicos.

En cuanto al uso de líquidos iónicos como aditivos en el aceite mineral, los datos para la viscosidad son los que se muestran en la Tabla 13.

	Viscosidad (mPa·s)	
	a 25 °C	a 100 °C
TMPTO + 1% LI 1	84.15	12.41
TMPTO + 1% LI 3	113.7	15.91
TMPTO + 1% LI 4	114.1	15.08
TMPTO + 1% LI 7	101.5	13.61
TMPTO + 1% LI 8	103.0	13.85

Tabla 13. Propiedades de las mezclas de aceite y líquidos iónicos.

Para los ensayos de corrosión y creación de recubrimiento sobre aleaciones de magnesio se ha utilizado un líquido iónico aprótico denominado *1-Ethyl-3-methylimidazolium methyl-phosphonate* de la casa SOLVIONIC que abreviadamente llamamos LMP-102. Su estructura es la mostrada en la Figura 27.

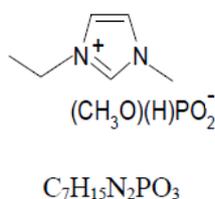


Figura 27. Estructura molecular LMP-102.

A simple vista se trata de un líquido iónico de aspecto amarillento, que es estable en presencia de agua y oxígeno, presenta baja viscosidad y es fácilmente reciclable.

En cuanto a su solubilidad se sabe que (Tabla 14):

Disolvente	Solubilidad
Agua	Soluble
Etanol	Soluble
Metanol	Soluble
Acetona	Parcialmente Soluble
Tolueno	Insoluble
Hexano	Insoluble
Éter	Insoluble

Tabla 14. Solubilidad LMP-102.

2.2. Equipos utilizados en la experimentación

2.2.1. Tribómetro

Los estudios tribológicos se realizaron en el tribómetro modelo MT/30/SCM/T (Figura 28), fabricado por Microtest, de tipo punzón sobre disco, de acuerdo con la norma ASTM G99. Este tribómetro se encuentra equipado con un horno para los ensayos a alta temperatura (Figura 29).

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

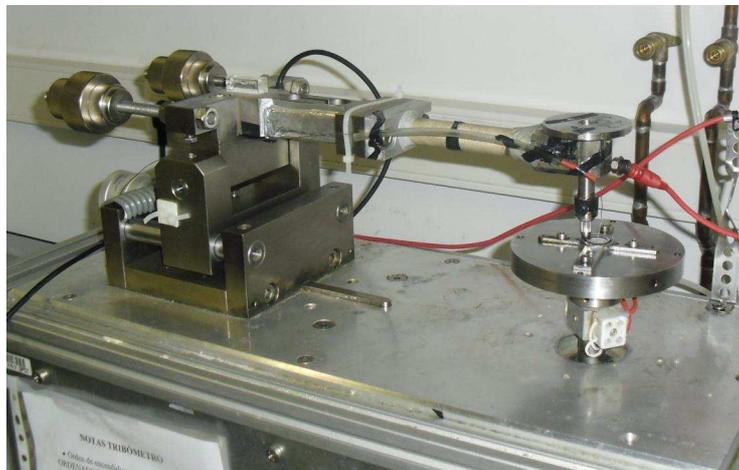


Figura 28. Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T.



Figura 29. Horno del tribómetro.

En todos los ensayos de fricción y desgaste se utilizó la configuración de contacto punzón sobre disco, tal y como se muestra en el esquema de la Figura 30.

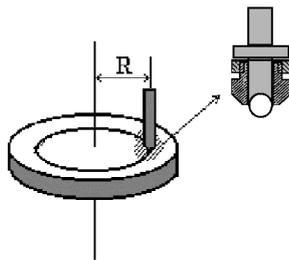


Figura 30. Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero.

Los datos de temperatura de los ensayos se registran en tiempo real mediante dos termopares conectados al programa informático MT4001, uno situado en el punzón y otro en el lubricante (Figura 31). En los ensayos realizados a alta temperatura el termopar del horno nos permite fijar la temperatura de los ensayos.

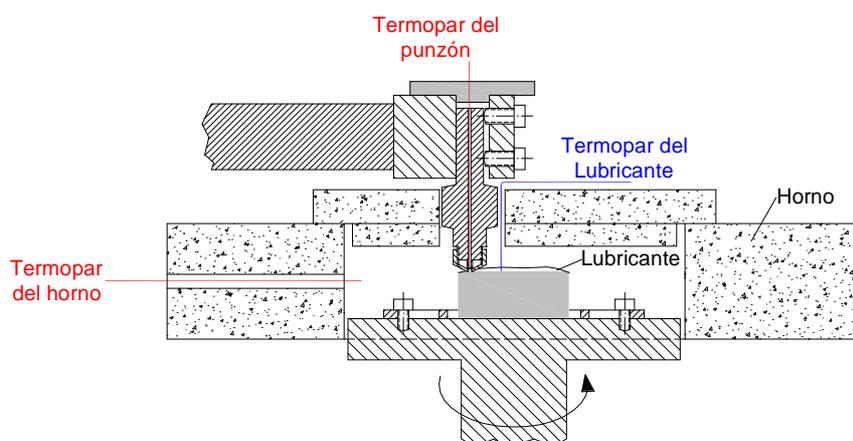


Figura 31. Configuración de los ensayos a alta temperatura.

También se ha acoplado al tribómetro un medidor de resistencia eléctrica, Figura 32, que permite obtener el valor de la misma en el contacto. Estos valores son registrados en tiempo real por el programa informático acoplado al tribómetro.



Figura 32. Medidor de resistencia eléctrica conectado al tribómetro.

2.2.2. Cortadora de precisión

El corte de las probetas se ha llevado a cabo con una cortadora de precisión Mecatome modelo T 201-A (Figura 33).



Figura 33. Cortadora de precisión.

2.2.3. Pulidora metalográfica

Para el pulido de las probetas se ha utilizado una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoenix Beta como la que se muestra en la Figura 34.



Figura 34. Pulidora metalográfica.

2.2.4. Rugosímetro

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

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

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones (Figura 35).

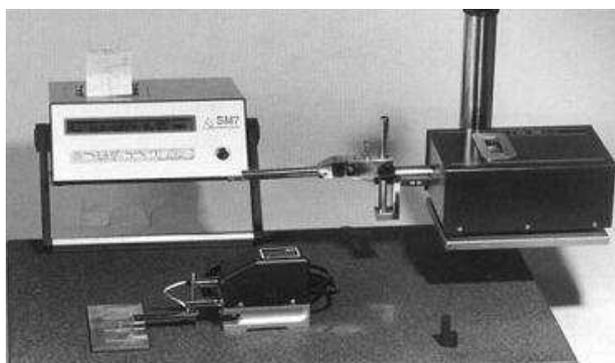


Figura 35. Rugosímetro SM-7.

2.2.5. Microperfilómetro

Para estudiar la morfología de las huellas de desgaste, y el valor del propio desgaste, se ha utilizado un perfilómetro óptico de no contacto con el que obtenemos una reproducción tridimensional de la superficie de la probeta, **Figura 36.**



Figura 36. Perfilómetro de no contacto focal.

Las características más destacadas del equipo son las siguientes:

- Marca y modelo: Taylor Hobson Talysurf CLI 500.
- Rango de medida: Eje X=100mm. Eje Y=100mm. Eje Z=100mm.
- Capacidad de carga: 10 kg.
- Alcance del foco: 1.000 μm .
- Dimensiones máximas de la muestra: 50/100/200 mm x 50 mm x 50 mm.
- 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:
 - Medición de micro-alturas.
 - Tamaño y consistencia del granulado.
 - Áreas y volúmenes.
 - Zonas de contacto.
 - Topografía superficial.
 - Rugosidad 2D estándar.

Se trata de un instrumento de medición de la topografía superficial. Esto significa que el indicador mide la altitud de tan sólo un punto en un momento, y la probeta en estudio se mueve en una bandeja móvil con el fin de explorar la zona de medición completa.

Normalmente, el sistema está concebido para la medición sin contacto con una lente óptica focal con un único punto del sensor. También puede ser equipado con un indicador de láser de triangulación. Incluso permite ser equipado con un indicador de diamante inductivo.

A través del software asociado Talymap, se pueden realizar operaciones sobre la imagen generada por Talysurf (perfilómetro de no contacto), así como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico.

2.2.6. Microscopía óptica

Para el estudio morfológico y metalográfico de los materiales sometidos a fricción y desgaste se ha utilizado el microscopio óptico Leica DMR (Figura 37). Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software Optimas.



Figura 37. Microscopio óptico Leica DMR.

2.2.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología.

El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N (Figura 38).

El equipo está configurado para obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable. Así mismo, está capacitado para obtener buenos resultados a bajo voltaje, lo que permite en algunos casos (ciertas muestras biológicas, polímeros, aleaciones ligeras,...) evitar el pretratamiento de las muestras.

Dispone de un sistema criogénico para la preparación y acondicionamiento de muestras, especialmente las biológicas, lo que constituye una alternativa a los métodos de preparación tradicionales.

La instalación cuenta con diversa instrumentación para llevar a cabo las sucesivas etapas para la preparación, observación y evaluación final de las muestras.

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 3,0 nm, en modo de alto vacío.
- Resolución de imagen de electrones retrodispersados de al menos 5,0 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.
- Enfoque manual y automático con ajuste grueso y fino. Rastreo automático del foco.
- Detectores:
 - Secundarios.
 - Retrodispersados en modo composición y topográfico.

El equipo lleva acoplados un microanalizador por dispersión de energía de rayos X (EDS), como el detector de rayos X Xflash.

Este analizador permite la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen. La profundidad de este análisis realizado mediante EDS varía entre 1 y 2 μm , aumentando al disminuir el número atómico de la muestra.

La Figura 38 corresponde a una imagen del microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N empleado.



Figura 38. Microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N.

2.2.8. Reómetro

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir. Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante aparatos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos, o viceversa.

El equipo utilizado para el análisis 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).



Figura 39. Reómetro AR G-2.

Características y especificaciones:

- Capacidad de realizar experimentos a velocidad controlada y a esfuerzo controlado.
- 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: $3 \cdot 10^{-6}$ – 200 mN·m.
- Rango de par de fuerzas en 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: $1,4 \cdot 10^{-9}$ – 300 rad/s.
- Rango de frecuencias: $7,5 \cdot 10^{-7}$ – 628 rad/s.
- Resolución en el desplazamiento: 25 nrad.
- Tiempo necesario para cambio en la velocidad: 7 ms.
- Tiempo necesario para cambio en la deformación: 30 ms.
- Rango de temperatura con plato peltier: -20 a 200°C.
- Rango de temperaturas con platos calientes: 30 a 400°C.

2.2.9. Espectrofotómetro infrarrojo

Como ya se ha comentado, se ha utilizado el espectrómetro FT-IR Nicolet Magna FT- 550 para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos, Figura 40. Las características de este aparato son:

- Rango de trabajo: $200 - 6400 \text{ cm}^{-1}$
- Detector DTGS-CsI.
- Diámetro de apertura variable.
- Interferómetro de sistema AutoTune (alineación dinámica).
- Purga continua de CO₂.
- Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de ZnSe, que permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de $650 - 6400 \text{ cm}^{-1}$.
- Librería de espectros.
- Celda de gases para análisis de los gases desprendidos en el analizador termogravimétrico.



Figura 40. Espectrómetro infrarrojo.

2.2.10. Centrifugadora

La centrifugación es un proceso que implica el uso de la fuerza centrífuga para la separación de mezclas. Permite separar sólidos de líquidos de diferente densidad.

Obviamente, después del proceso, los materiales más densos quedarán en el fondo del tubo de centrifugación y los menos densos quedarán en el sobrenadante. La centrifugación impone a la muestra una fuerza centrífuga, la cual tiene un efecto similar al de la gravedad, pero más intenso. Las partículas, debido a esta fuerza, sedimentan.

Se ha utilizado la centrífuga digital Centromix II-BL, Figura 41, para la separación de las partículas de desgaste del líquido lubricante una vez que se ha finalizado el ensayo de fricción y desgaste. Es necesario realizar esta separación para

poder analizar las partículas de desgaste mediante la microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las características del equipo se detallan a continuación:

- Control electrónico y lectura digital de la velocidad y tiempo con rampa de aceleración y frenado.
- Temporizador regulable desde 1' hasta 60' o para trabajos en continuo.
- Suspensión elástica del motor que garantiza un funcionamiento suave.
- Indicador digital de la velocidad.
- Pulsador de giro del motor a la velocidad seleccionada mientras se mantiene presionado.
- Paro automático en caso de desequilibrio con indicador luminoso.
- Fijación del mueble a la superficie de trabajo por soportes tipo ventosa que le confieren un buen agarre.
- Aislamiento interior que absorbe ruidos y vibraciones.
- Apertura electrónica de la tapa o manual en caso de fallo de red.
- Nivel sonoro 50 – 60 dBA.



Figura 41. Centrifugadora.

2.2.11. Medidor de pH

El CyberScan pH 600, Figura 42, viene con avanzada tecnología para realizar una comunicación inalámbrica, sin cables. Se pueden enviar los datos del medidor al PC con sólo pulsar un botón. Además, una gran pantalla completa con luz de fondo hace muy fácil su manejo en la oscuridad.



Figura 42. Medidor pH.

2.2.12. Medidor de la conductividad

Este aparato permite ver lecturas, selección de células y de los límites de alarma y calibración de todos los datos en una pantalla. El CyberScan COND serie 600, Figura 43, viene con tecnología avanzada de comunicaciones inalámbricas, y acepta y detecta automáticamente 2-células y 4 sondas de conductividad, que permite la medición desde agua ultra pura hasta el agua de mar.



Figura 43. Medidor de conductividad.

2.2.13. Ensayos electroquímicos

2.2.13.1. Potenciostato

A la hora de realizar los ensayos electroquímicos se utilizó un nuevo equipo de reciente adquisición, VersaSTAT MC de la casa Princeton Applied Research, por ello para toda comprobación de resultados se utilizó un segundo equipo, VoltaLab 21/PGP201 de la casa Radiometer Analytical. Éste impone a la probeta del metal a estudio, al que nos referimos como electrodo de trabajo, el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia por el que no circula corriente.

Los experimentos se realizan con un elemento sensor, que recibe el nombre de célula electroquímica, que utiliza un electrodo auxiliar para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente entre los dos. Este electrodo auxiliar suele ser de platino, como sucede en este caso, o de otro material inerte, para no influir en el sistema estudiado metal/medio agresivo, reproducido en la célula electroquímica.

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

- **Potenciostato VersaSTAT MC, Figura 44.**



Figura 44. Potenciostato VersaSTAT MC.

Características:

- 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

Los datos obtenidos de los experimentos son procesados por el software VersaStudio, mostrando los resultados en forma de gráficos y facilitando una tabla con todos los puntos que representan el gráfico.

- **Potenciostato VoltaLab 21/PGP201.**

Este aparato nos permite realizar los ensayos electroquímicos de corrosión. El potenciostato que se utilizó fue el VoltaLab 21/PGP201 (Figura 45), de la casa comercial Radiometer Analytical. Se trata de un potenciostato/galvanostato capaz de alcanzar un período de muestreo de 10 mV/s. Sus características generales son:



Figura 45. Potenciostato Voltalab.

Características:

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

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

2.2.13.2. Electrodo de referencia AgCl

Este electrodo se prepara plateando, por electrólisis, un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio, empleando como electrolito cianuro de plata de alta pureza. Después, la capa de plata se convierte parcialmente en cloruro de plata haciendo que actúe como ánodo de HCl diluido. En este caso ha sido proporcionado por la empresa BAS Inc. (Figura 46)

El potencial del electrodo se debe contrastar con frecuencia con electrodos recién preparados o con el electrodo de calomelanos, debido a que, con el tiempo, se produce un cambio gradual en el potencial.



Figura 46. Electrodo de referencia AgCl 3,5 M.

Para su mantenimiento se ha preparado una solución de agua con NaCl 3M, donde se mantendrá sumergido el electrodo cuando no se esté utilizando.

2.2.13.3. Preparación de la celda electrolítica

Se utilizó una celda compuesta por dos bloques de teflón rectangulares unidos mediante dos tornillos, Figura 47. Uno de estos bloques posee un orificio donde se coloca otra pieza de teflón circular con 2 orificios, uno para colocar el electrodo de referencia de AgCl y otro para el electrodo auxiliar de platino, en el interior de dicho orificio y mediante la ayuda de una pipeta, se introducirá la cantidad necesaria de agua

de mar o líquido iónico que harán la función de electrolito dependiendo del ensayo a realizar.



Figura 47. Celda Electrolytica.

2.2.13.4. Conexión al potenciostato

La conexión al potenciostato será realizada de la misma forma independientemente del ensayo de corrosión realizado, atendiendo al siguiente patrón:

- Se llamará electrodo de trabajo a la probeta de AZ31B preparada anteriormente.
- Electrodo de referencia (ref), será un electrodo de AgCl 3,5 M (Cloruro de Plata).
- Contraelectrodo será el electrodo de platino.

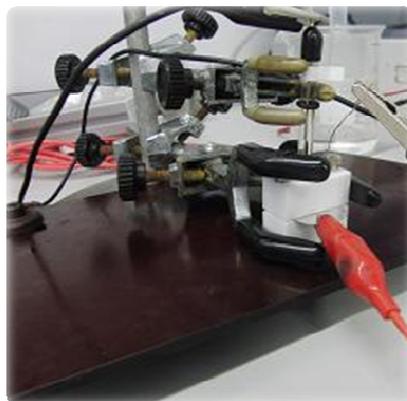


Figura 48. Montaje célula electrolytica.

Mediante la ayuda del potenciostato se realizan los ensayos de corrosión.



**CAPÍTULO III.
RESULTADOS Y LÍNEAS
FUTURAS DE INVESTIGACIÓN**

3. Resultados y líneas futuras de investigación

Considerando el trabajo realizado por el grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Cartagena, se van a proponer diferentes líneas de investigación.

3.1. Líquidos iónicos en disolución acuosa

En primer lugar, se han estudiado [9] tres nuevos líquidos iónicos práticos puros como lubricantes del contacto zafiro-acero: el Adipato 2-hidroxi dietanolamonio, denominado líquido iónico 1; el Salicilato 2-hidroxi dietanolamonio, denominado líquido iónico 3 y el Oleato 2-hidroxi dietanolamonio, denominado líquido iónico 4.

Para la realización de los ensayos, el procedimiento experimental que sigue es el de la Figura 49.

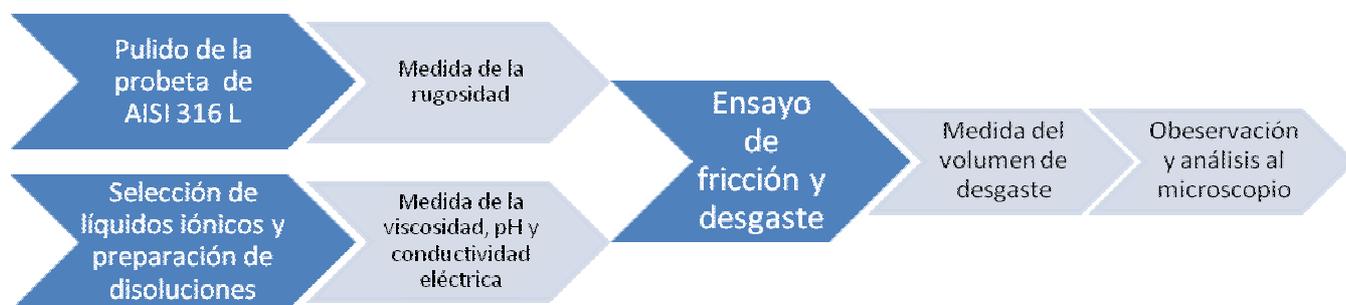


Figura 49. Procedimiento experimental seguido en los ensayos.

Las condiciones de trabajo que se han utilizado son las siguientes:

- Disco de acero AISI 316L de 25 mm de diámetro y 4 mm de espesor
- Punzón de zafiro de 1,5 mm de diámetro
- Radio de giro de 9 mm
- Velocidad de 0,1 m/s
- Distancia recorrida de 1500 m
- Atmósfera de laboratorio
- 0,5 ml de lubricante
- Carga aplicada de 1 Newton, presión máxima de contacto de 1,8 GPa y presión media de 1,6 GPa

Se ha demostrado que, en estado puro, los líquidos iónicos no producen corrosión y reducen los coeficientes de fricción y los factores de desgaste hasta en tres órdenes de magnitud con respecto al agua pura.

Sin embargo, cuando los líquidos iónicos se utilizan como aditivos al 1% en agua, se observa una transición a lubricación límite debido a la película de líquido iónico que queda sobre la superficie del acero tras la evaporación del agua. Existe un

periodo de alta fricción inicial, seguido de un descenso de fricción en la etapa final, como muestra la Figura 50.

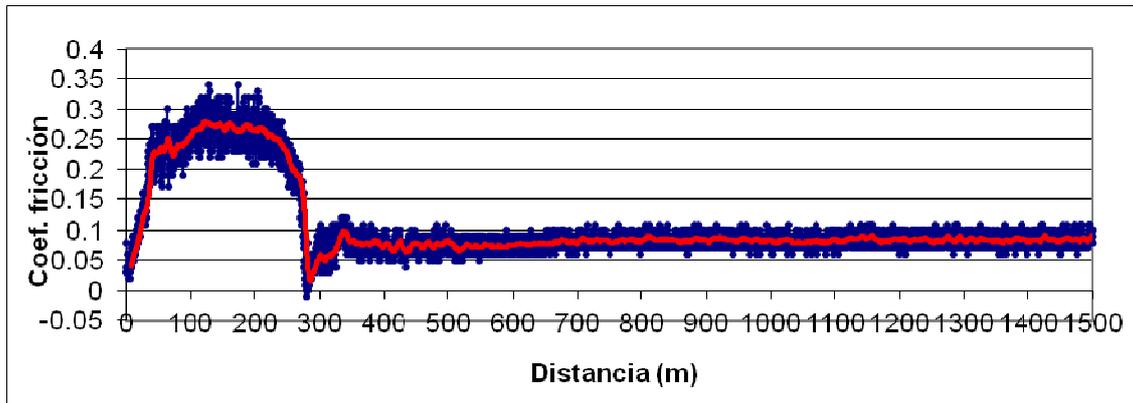


Figura 50. Variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento para la disolución al 1% de líquido iónico 1 en agua [9].

Los valores de fricción obtenidos, demuestran que la disolución del líquido iónico 1 en agua tiene buenas propiedades antifricción, como se observa en la Figura 51. En esta figura las barras en color rojo indican el valor del coeficiente de fricción en el periodo inicial, mientras que las de color verde representan dicho coeficiente en el periodo final. Para los líquidos iónicos puros y para el líquido iónico 3 al 1% en agua, no se diferencian dos periodos.

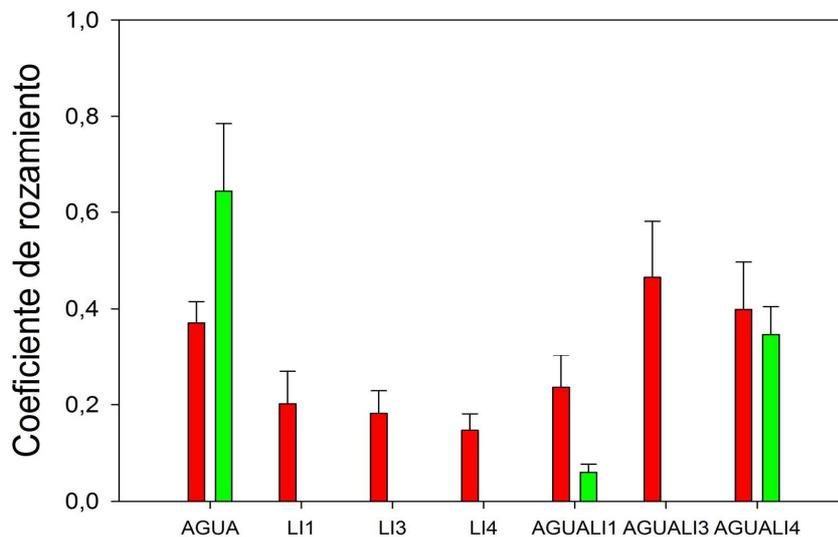


Figura 51. Representación del coeficiente de rozamiento para los líquidos ensayados: agua pura, líquidos iónicos 1, 3 y 4 puros y líquidos iónicos 1, 3 y 4 al 1% en agua, respectivamente [9].

En cuanto al desgaste, el líquido iónico 4 en agua es la disolución que mejor propiedades antidesgaste presenta. Presenta mejores valores que el agua y el líquido iónico 3 puro y se aproxima mucho a los valores obtenidos para los líquidos 1 y 4 puros. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 52.

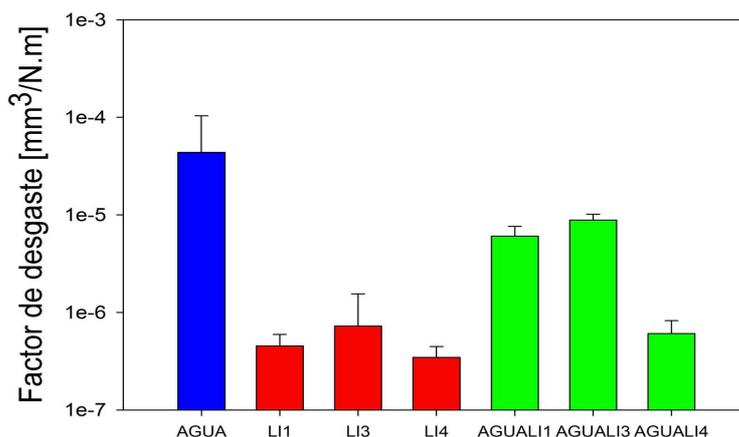


Figura 52. Representación del factor de desgaste para todos los líquidos ensayados: en azul se representa el agua pura, en rojo los líquidos iónicos puros y en verde los líquidos iónicos al 1% en agua.

Por otro lado, las observaciones realizadas con el microscopio demuestran que los líquidos 1 y 3 en agua producen corrosión, mientras que el 4 no lo hace.

Sobre la base de los resultados obtenidos en el citado proyecto, podría ser interesante utilizar una combinación de aditivos en un mismo lubricante con el objetivo de conseguir la sinergia entre la baja fricción alcanzada con el líquido iónico 1, y las propiedades anticorrosión y antidesgaste conseguidas con el líquido iónico 4. Por ello, se va a estudiar la mezcla de ambos líquidos en diferentes proporciones en agua.

3.2. Lubricación de aleaciones ligeras

Por otro lado, se han evaluado [10] las propiedades tribológicas de algunos LI usados como aditivos al 1% de un aceite sintético, el TMPTO 1427 ($C_6H_{14}O_3$) en contactos aluminio-acero, y se comparan con el comportamiento del TMPTO puro. Los resultados obtenidos se discuten en términos de procesos triboquímicos, de estabilidad térmica, estructura molecular y viscosidad de los lubricantes.

Para la realización de las mezclas con el aceite sintético TMPTO 1427 se han elegido los cinco aditivos siguientes: el adipato de 2-hidroxidietanolamonio o líquido iónico 1; el salicilato de 2-hidroxidietanolamonio o líquido iónico 3; el oleato de 2-hidroxidietanolamonio o líquido iónico 4; el succinato de 2-hidroxietanolamonio o líquido iónico 7 y el oleato de 2-hidroxietanolamonio o líquido iónico 8. Estos líquidos iónicos presentan una mayor compatibilidad ambiental, como se ha visto, que los derivados del imidazolio, que han sido los más usados hasta el momento como aditivos de lubricantes.

Para la realización de los ensayos, el procedimiento experimental que sigue es el de la Figura 53.

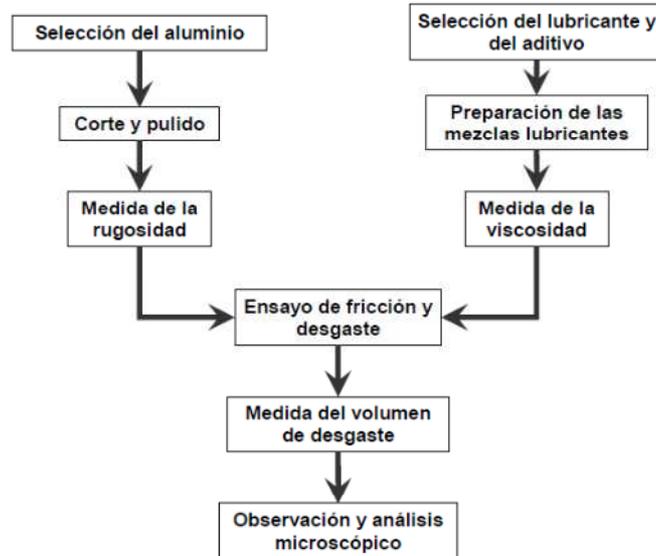


Figura 53. Procedimiento experimental seguido en los ensayos.

Además, las condiciones de ensayo que se han utilizado son las siguientes:

- Disco de aluminio 2011 T3 de 40 mm de diámetro y 15 mm de espesor
- Punzón de acero: AISI 52100 de 1,59 mm de diámetro.
- Radio de giro: 9 mm.
- Velocidad: 0,15 m/s.
- Distancia recorrida: la distancia recorrida en los ensayos es de 500 m.
- Atmósfera de laboratorio.
- Cantidad de lubricante suministrada: 1 ml.
- Carga aplicada: para todos los ensayos se utilizó una carga fija de 2,45 N (presión de
- contacto de 0,92 GPa).
- Temperatura ambiente: aproximadamente 22°C.
- Humedad: aproximadamente 40%.

Como muestra la Figura 54, de los cinco líquidos iónicos estudiados, cuatro de ellos reducen el coeficiente de fricción. El mejor resultado se obtiene al usar el MO como aditivo al 1%, que consigue disminuir la fricción hasta en un 33% con respecto al lubricante puro. Únicamente el aditivo DAd da lugar a un mayor coeficiente de fricción y se ha propuesto que la causa sea su escasa miscibilidad con el lubricante base y su gran afectación en el valor de viscosidad.

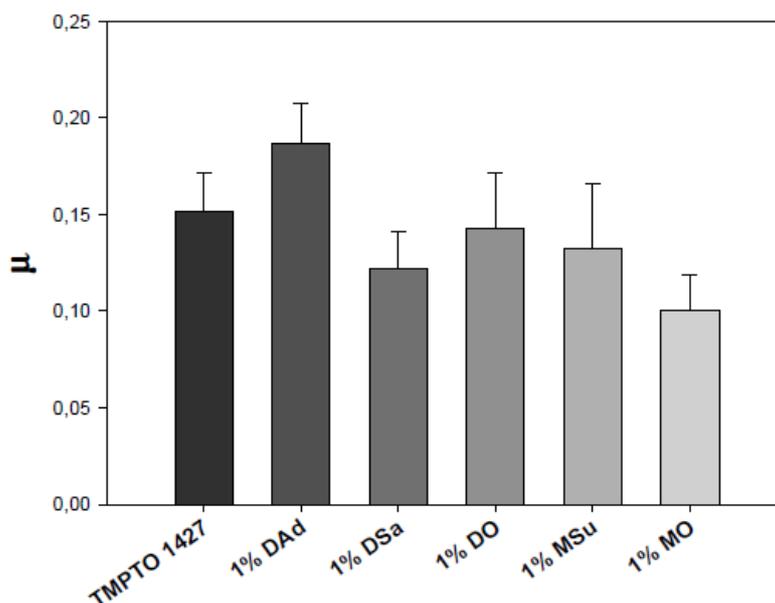


Figura 54. Coeficientes de fricción para el aceite sintético puro y modificado por LI al 1% [10].

Además en la Figura 55 se observa cómo el desgaste se reduce considerablemente con respecto al lubricante puro con la adición de los líquidos iónicos DO, MO y MSu (en orden de menor a mayor desgaste). Es posible que los menores desgastes ofrecidos por DO y MO sean debidos a la presencia del grupo oleato, lo que parece producir una mayor miscibilidad entre el lubricante base y el aditivo LI y dando lugar a un lubricante final más eficiente, consiguiéndose una reducción del desgaste de más del 45% con respecto al lubricante sintético puro.

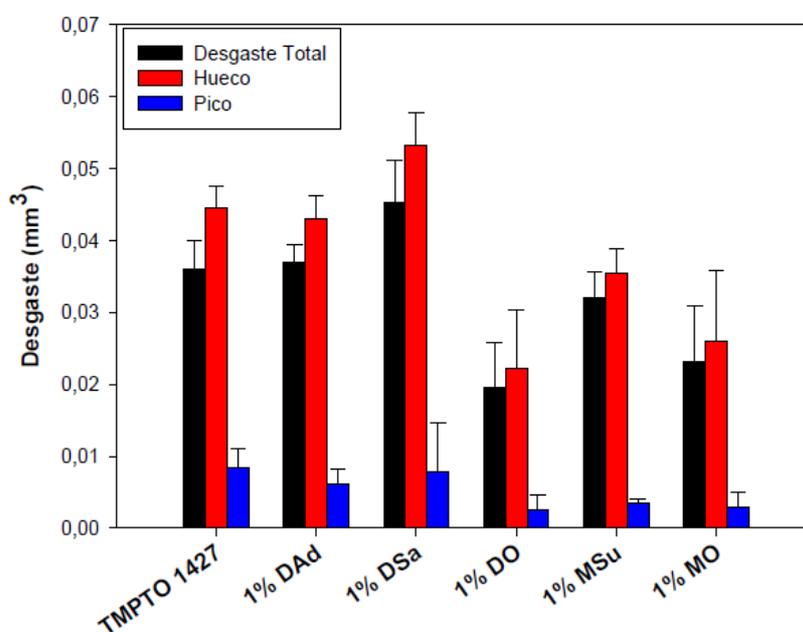


Figura 55. Media y desviación típica de desgaste del Al 2011 [10].

Teniendo en cuenta estos resultados, parece interesante proponer la adición de estos líquidos iónicos, y en especial el MO, a otros aceites lubricantes sintéticos para comprobar si se repiten las mejoras producidas sobre el aceite TMPTO 1427.

También sería interesante comprobar si los líquidos iónicos estudiados permiten por sí solos la lubricación del contacto aluminio-acero, en vez de participar como aditivos.

3.3. Tribocorrosión por líquidos iónicos en titanio

La tribocorrosión es el deterioro o transformación de un material por acción simultánea de desgaste y corrosión. Existe una sinergia entre desgaste y corrosión y para determinar la tribocorrosión se deben controlar las condiciones químicas durante un ensayo de desgaste [107].

Un ensayo triboelectroquímico es un ensayo tribológico llevado a cabo en un conductor iónico bajo condiciones electroquímicas controladas. Existen cuatro técnicas: la técnica del potencial de corrosión, celdas galvánicas, técnicas potencioestáticas y técnicas potenciodinámicas.

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. Como ya se ha dicho, recientemente [96] se han estudiado LIs 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 antidesgaste. La lubricación puede ser explicada por la presencia de procesos triboquímicos. Los LIs 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 ([HMIM]PF₆) forma una capa adsorbida sobre la superficie del titanio y una capa protectora que contiene fosfatos en la superficie del acero.

Por todo esto, sería interesante analizar estos aspectos de tribocorrosión con disoluciones de los nuevos líquidos iónicos próticos.

3.4. Formación de películas superficiales en piezas de magnesio

Como ya se ha visto en el apartado 1.2.4.2. los LIs pueden utilizarse para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras. Hasta ahora estos depósitos procedentes de los LIs se han mostrado eficaces en la reducción de la corrosión por picaduras de aleaciones de magnesio.

En particular, se ha utilizado el metil-fosfonato de 1-etil-3metilimidazolio también llamado LMP-102 para realizar ensayos de corrosión sobre piezas de una aleación de magnesio y aluminio [106].

Para la realización de los ensayos de corrosión se siguieron dos procedimientos:

a) Ensayos de corrosión electroquímica

El procedimiento seguido se puede resumir en la Figura 56:

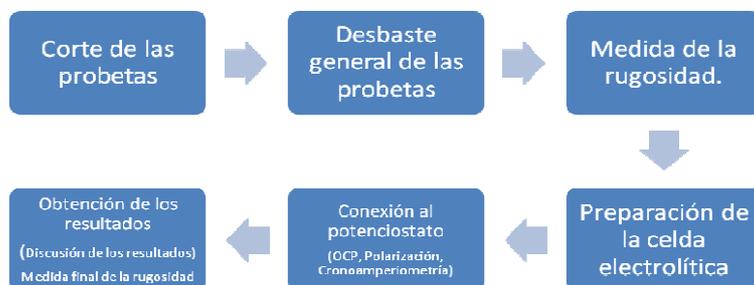


Figura 56. Procedimiento experimental seguido en los ensayos de corrosión electroquímica [106].

b) Ensayos de inmersión

Estos ensayos no se llevan a cabo mediante la ayuda de un potenciostato, la idea general es comprobar si se es capaz de obtener la formación de una película protectora sobre la superficie de la aleación AZ31B sin la ayuda de ningún potencial adicional a partir del líquido iónico LMP102. Para ello el procedimiento es el representado en la Figura 57.



Figura 57. Procedimiento experimental seguido en los ensayos de inmersión [106].

Tras la aplicación de un potencial eléctrico, se comprueba cómo se forma una película de fosfato sobre el material (Figura 58).

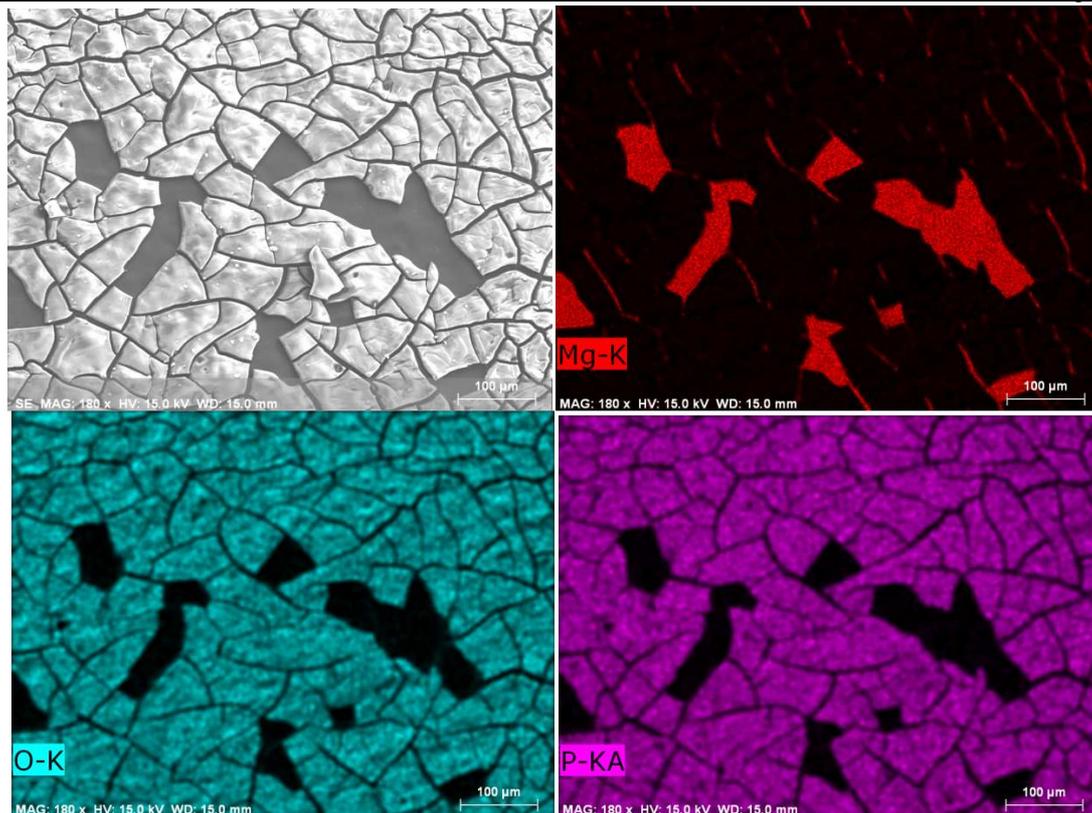


Figura 58. Imágenes SEM de la capa de fosfato sobre la aleación de magnesio.

Dicha película, al tener mucha más dureza que el material original, podría actuar como protectora. Por ello, es interesante abrir otro campo de investigación optimizando esta película de recubrimiento que, como muestra la Figura 58, no es homogénea, y someter las piezas a ensayos de rayado para evaluar sus propiedades superficiales.

Además de continuar la línea de lubricación de aleaciones ligeras en condiciones severas de deslizamiento, en este proyecto nos proponemos estudiar también la resistencia a la abrasión de estos recubrimientos nanoestructurados, conteniendo fósforo y flúor con respecto a la del metal base.

3.5. Nuevos nanofluidos iónicos y nanocomposites

En estudios previos, el grupo de investigación de Ciencia de materiales e ingeniería metalúrgica de la Universidad Politécnica de Cartagena ha utilizado los LIs como lubricantes en contactos polímero-metal [108], como aditivos de nuevas dispersiones polímero-LI [109] y como modificadores de nanopartículas de óxido de cinc [110].

Como ya se comentó en el apartado 1.2.4.4, se ha obtenido un nuevo nanofluido iónico por dispersión de SWCNTs en el LI 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 abierto una nueva línea de investigación que tendrá su continuación en el presente proyecto, en el que se investigarán LIs menos corrosivos.

Puesto que también se han obtenido nuevos nanocomposites con mayor resistencia al desgaste por adición de SWCNTs modificados por LIs a matrices de polímeros [111], ésta será otra de las líneas de trabajo que se continuarán en el presente proyecto utilizando nanofluidos y nanoestructuras modificadas por LIs, incluyendo láminas de grafeno [112], como aditivos de lubricantes y polímeros.



4. Conclusiones

- Los líquidos iónicos poseen propiedades excelentes que los convierten en materiales muy versátiles para numerosas aplicaciones industriales.
- Muchos de ellos pueden ser considerados como “materiales verdes” en ingeniería.
- Es necesario realizar más estudios sobre aspectos como coste, disponibilidad, pureza, estabilidad, corrosión, reciclado, biodegradabilidad y toxicidad,
- Los nuevos PILs pueden ayudar a solventar problemas asociados a los LIs, como la toxicidad y carácter corrosivo.
- En su uso como lubricantes igualan e incluso mejoran las propiedades tribológicas de los lubricantes convencionales, por formación de películas adsorbidas sobre las superficies en contacto que disminuyen la fricción y el desgaste.
- En su uso como aditivos tanto de aceites lubricantes convencionales como del agua mejoran las propiedades lubricantes de los fluidos base.
- Para cada combinación de materiales y para cada configuración del contacto, las variables tribológicas que intervienen son: carga aplicada, distancia de deslizamiento, velocidad y frecuencia, temperatura (del ambiente y del contacto), atmósfera, humedad, etc. y pueden cambiar drásticamente los resultados tribológicos.
- Sobre la base de los resultados obtenidos para líquidos iónicos en disolución acuosa, podría ser interesante utilizar una combinación de aditivos en un mismo lubricante con el objetivo de conseguir la sinergia entre la baja fricción alcanzada con un líquido iónico dianiónico, y las propiedades anticorrosión y antidesgaste conseguidas con un líquido iónico de cadena larga.
- En cuanto a la adición de LIs al aceite lubricante sintético, de los cinco líquidos iónicos estudiados, cuatro de ellos reducen el coeficiente de fricción. El mejor resultado se obtiene al utilizar líquidos iónicos derivados de oleato, consiguiéndose una reducción del desgaste de más del 45% con respecto al lubricante sintético puro. Teniendo en cuenta estos resultados, parece interesante proponer la adición de estos líquidos iónicos, a otros aceites lubricantes sintéticos, tanto puros como comerciales. También sería interesante comprobar si los líquidos iónicos estudiados permiten por sí solos la lubricación del contacto aluminio-acero, en vez de participar como aditivos.
- En las aleaciones de titanio sería interesante analizar los aspectos de tribocorrosión con disoluciones de los nuevos líquidos iónicos próticos.
- Ya que los LIs pueden utilizarse para modificar la superficie mediante la deposición electroquímica de capas protectoras, se ha utilizado el metilfosfonato de 1-etil-3metilimidazolio también llamado LMP-102 para realizar ensayos de corrosión sobre piezas de una aleación de magnesio y aluminio y se ha comprobado que se obtiene la formación de una película protectora de fosfato, más dura, sobre la superficie de la aleación magnesio-aluminio AZ31B. Por ello, se ha abierto otro campo de investigación, optimizando esta película de recubrimiento y someter las piezas a ensayos de rayado para evaluar sus propiedades superficiales.
- Por todo lo comentado, existe un elevado interés por este nuevo tipo de materiales que se está plasmando en numerosos trabajos e investigaciones, pero todavía queda mucho trabajo por realizar.



5. Bibliografía

- [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*”, *Tribol. Lubr. Technol.* 62 (2006) 24-28.
- [6] Valverde Martínez A., “*Fundamentos y técnicas de la lubricación*”, Ed. Alcion Madrid (1985), ISBN: 84-300-2271-6.
- [7] Información tomada de la página “www.mantenimientomundial.com” en agosto de 2011.
- [8] Jiménez A. E., “*Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero. Interacciones Superficiales y Triboquímicas*”, Tesis Doctoral, UPCT (2007).
- [9] Jiménez Martínez, M., “*Formación de películas lubricantes límite en deslizamiento de alúmina contra acero lubricado por fluidos compatibles con el medio ambiente*”, PFC, Universidad Politécnica de Cartagena (2011).
- [10] Conesa Noguera H.D., “*Comportamiento tribológico de aluminio 2011 en medios lubricantes iónicos medioambientalmente compatibles*”, PFC, Universidad Politécnica de Cartagena (2011).
- [11] Bogdanovich P.N., Tkachuk D.V., “*Temperature distribution over contact area and “hot spots” in rubbing solid contact*”. *Tribology Internacional*, 39 (2006) 1355–1360.
- [12] Trivedi S., Pandey S., “*Interactions within a [Ionic Liquid + Poly(ethylene glycol)] Mixture Revealed by Temperature-Dependent Synergistic Dynamic Viscosity and Probe-Reported Microviscosity*”, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 22, 7405–7416.
- [13] Imagen tomada de la dirección “<http://www.predic.com/lubricantes/curso/01imalubristribeck.jpg>” en Septiembre de 2011.
- [14] Zhang C. H., “*Research on Thin Film Lubrication: State of the Art*”, *Tribology International*, 38 (2005) 443-448.
- [15] Palacio M., Bhushan B., “*A Review of Ionic Liquids for Green Molecular Lubrication in Nanotechnology*”, *Tribol Lett* 40 (2010) 247–268.

- [16] Bermúdez M.D., Jiménez A.E., Sanes J., Carrión F.J., “*Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids*”, *Molecules* 14 (2009) 2888-2908.
- [17] Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K., Kuwabata S., “*New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids*”, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1196–1221.
- [18] 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.
- [19] Singh R., Sharma M., Mamgain R., Rawat D.S., “*Ionic liquids: a versatile medium for palladium-catalyzed reactions*”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol.19 no.3 (2008) São Paulo ISSN 0103-5053, Department of Chemistry, University of Delhi, Delhi-110007, India.
- [20] Adams D. J., Dyson P. J., Taverner S. J., “*Chemistry in Alternative Reaction Media*”, 1st ed., Wiley-VCH, (2003).
- [21] Zhao H., “*Innovative Applications of Ionic Liquids as “Green” Engineering Liquids*”, *Chem. Eng. Comm.* 193 (2006) 1660-1677.
- [22] Wilkes J.S., Zaworotko M.J., “*Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1992) 965.
- [23] Cooper E. I., O’Sullivan E. J. M., in: *Proc. Eighth Int. Symp. Molten Salts* (Eds: R. J. Gale, G. Blomgren, H. Kojima), PV92-16, The Electrochemical Society Inc, Pennington, NJ (1992), 386.
- [24] Dupont J., “*On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids*”, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 (2004) 341-350.
- [25] 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*”, *J. Colloid Interface Sci.* 187 (1997) 113–120.
- [26] Anastas P. T., Warner J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York: Oxford University Press, 1998, 30.
- [27] Anastas, P.T., Zimmerman, J.B., “*Design through the Twelve Principles of Green Engineering*”, *Env. Sci. and Tech.* (2003) 37, 5, 94A-101A.
- [28] Gauchot V., Kroutil W., Schmitzer A.R., “*Highly Recyclable Chemo-/Biocatalyzed Cascade Reactions with Ionic Liquids: One-Pot Synthesis of Chiral Biaryl Alcohols*”, *Chem. Eur. J.* (2010) 16, 6748 – 6751.
- [29] Negishi E., “*Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*”; Wiley-Interscience: New York, vol. 1, (2002).

- [30] Lau R.M., van Rantwijk F., Seddon K.R., Sheldon R. A., “*Lipase-catalyzed reactions in ionic liquids*”, *Org. Lett.* (2000) 2, 4189.
- [31] 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*”, *Chem. Lett.* (2001) 262.
- [32] Kennedy J. F., Kumar H., Panesar P. S., Marwaha S. S., Goyal R., Parmar A., Kaur S., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* (2006) 81, 866.
- [33] Gomez-Ramirez A., Lopez-Lopez M.T., Gonzalez-Caballero F., Duran J.D.G., “*Stability of magnetorheological fluids in ionic liquids*”, *SMART MATERIALS & STRUCTURES*, 20:4 (2011) 045001.
- [34] Hayashi S., Hamaguchi H., “*Discovery of a Magnetic Ionic Liquid [bmim]FeCl₄*”, *Chem. Lett.* (2005) 34, 740.
- [35] Lee S. H., Ha S. H., You C.-Y., Koo Y.-M., “*Recovery of magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄ using electromagnet*”, *Korean J. Chem. Eng.* (2007) 24, 436.
- [36] 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 Chem.* (2006) 8, 325.
- [37] 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*”, *J. Am. Chem. Soc.* (2004) 126, 14350.
- [38] Bonhote P., Dias A. P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram K., Gratzel M., “*Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts*”, *Inorganic Chemistry*, 35 (1996) 1168-1178.
- [39] 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).
- [40] Dyson P.J., “*Electrospray mass spectrometry of [Ru-4(eta(6)-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* (2001) 4, 571.
- [41] Hurley F. H., US Patent 2446331 (1948).
- [42] Hagiwara R., Hirashige T., Tsuda T., Ito Y., “*A highly conductive room temperature molten fluoride: EMIF center dot 2.3HF*”, *J. Electrochem. Soc.* (2002) 149, D1.
- [43] Matsumoto K., Hagiwara R., “*Structural characteristics of alkylimidazolium-based salts containing fluoroanions*”, *J. Fluorine Chem.* (2007) 128, 317.

- [44] Hagiwara R., Nohira T., Shimada T., Fujinaga T., Konno S., Tsuda T., ECS Trans. (2007) 3, 187.
- [45] Tsuda T., Hagiwara R., “*Chemistry in heterocyclic ammonium fluorohydrogenate room-temperature ionic liquid*”, J. Fluorine Chem. (2008) 129, 4.
- [46] 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*”, Chem. Lett. (2001) 26.
- [47] 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*”, J. Electrochem. Soc. (2003) 150, A499.
- [48] Hagiwara R., Nohira T., Matsumoto K., Tamba Y., “*A fluorohydrogenate ionic liquid fuel cell operating without humidification*”, Electrochem. Solid-State Lett. (2005) 8, A231.
- [49] Yoshino H., Matsubara S., Oshima K., Matsumoto K., Hagiwara R., Ito Y., “*Halofluorination of alkenes with ionic liquid EMIMF(HF)(2.3)*”, J. Fluorine Chem. (2004) 125, 455.
- [50] 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.
- [51] Migowski P., Dupont J., “*Catalytic applications of metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids*”, Chem. Eur. J. (2007) 13, 32.
- [52] Wang Y., Yang H., “*Synthesis of CoPt nanorods in ionic liquids*”, J. Am. Chem. Soc. (2005) 127, 5316.
- [53] Demus, D., Goodby, J. W., Gray, G. W., Spiess, H.-W., Vill, V., “*Handbook of Liquid Crystals*”, Wiley-VCH, Weinheim (1998).
- [54] Gordon C. M., Holbrey J. D., Kennedy A. R., Seddon K. R., “*Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts*”, Journal of Materials Chemistry (1998) 8, 2627-2636.
- [55] 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.
- [56] Fukushima T., Aida T., “*Ionic liquids form soft functional materials with carbon nanotubes*”, Chemistry-A European Journal, 13 (2007) 5048-5058.
- [57] 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.

- [58] Choi S.U.S., “*Nanofluids: from vision to reality through research*”. J. Heat Transfer-ASME 131 (2009) 033106.
- [59] 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*”, Chem Commun. (2009)1897-1899.
- [60] Wang B., Wang X., Lou W., Hao J., “*Rheological and tribological properties of ionic liquid-based nanofluids containing functionalized multi-walled carbon nanotubes*”, J. Phys. Chem. C, 114 (2010) 8749-8754.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] 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.
- [64] 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.
- [65] 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.
- [66] Moens L., Blake D. M., Rudnicki D. L., Hale M. J. “*Advanced thermal storage fluids for solar parabolic trough systems*”, J. Solar Energy Eng., 125 (2003) 112–116.
- [67] Rahman M., Shoff H. W., Brazel C. S., “*Ionic Liquids in Polymer Systems*”, American Chemical Society (2005)103–118, Washington, D.C.
- [68] Weyershausen B., Lehmann, K., “*Industrial application of ionic liquids as performance additives*”, Green Chem., 7 (2005) 15–19.
- [69] Pernak J., Sobaszekiewicz K., Mirska I., “*Anti-microbial activities of ionic liquids*”, Green Chem., 5 (2003) 52–56.
- [70] 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 Chem. 7 (2005) 362–372.

- [71] Siedlecka E.M., Czerwicka M., Stolte S., Stepnowski P., “*Stability of Ionic Liquids in Application Conditions*”, *Current Organic Chemistry*, 15 (2011)1974-1991.
- [72] 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.
- [73] Álvarez V. H., Mattedi S., Martin-Pastor M., AznarM., 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.
- [74] Kondo H., “*Protic ionic liquids with ammonium salts as lubricants for magnetic thin film media*”, *Tribol. Lett.* 31 (2008) 211–218.
- [75] Ye C. F., Liu W. M., Chen Y. X., Yu L. G., “*Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant*”, *Chem. Commun.* (2001), 2244-2245.
- [76] 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.
- [77] 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.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] Phillips B.S., Zabinski J.S., “*Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment*”, *Tribology Letters* 17 (2004) 533-541.
- [81] 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.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] Smith P.G., “*High-Temperature Molten-Salt Lubricated Hydrodynamic Journal Bearings*”, *ASLE Trans.* 4 (1961) 263-274.

- [85] Liu W. M., Ye C. F., Gong Q. Y., Wang H. Z., Wang P., “*Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant*”, Tribol. Lett. 13 (2002) 81.
- [86] Weng L. J., Liu X. Q., Liang Y.M., Xue Q. J., “*Effect of tetraalkylphosphonium based ionic liquids as lubricants on the tribological performance of a steel-on-steel system*”, Tribol. Lett. 26 (2007) 11.
- [87] Itoh T., Watanabe N., Inada K., Ishioka A., Hayase S., Kawatsura M., Minami I., Mori S., “*Design of Alkyl Sulfate Ionic Liquids for Lubricants*”, Chem. Lett. 38 (2009) 64.
- [88] Minami I., Watanabe N., Nanao H., Mori S., Fukumoto K., Ohno H., “*Aspartic acid-derived wear-preventing and friction-reducing agents for ionic liquids*”, Chem. Lett. 37 (2008) 300-301.
- [89] Sanes J., Jiménez M., Saura B., Bermúdez M.D., “*Boundary film formation from protic ionic liquids (PILs) in water at the stainless steel-sapphire interface (c.1.4)*”, IBERTRIB, VI Congreso Ibérico (2011).
- [90] 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.
- [91] Suzuki A., Shinka Y., Masuko M., “*Tribological characteristics of imidazolium-based room temperature ionic liquids under high vacuum*”, Tribol. Lett. 27 (2007) 307-313.
- [92] 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.
- [93] 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*”, J. Mater. Chem. 16 (2006) 1529-1535.
- [94] Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Ionic liquids as lubricants for steel-aluminum contacts at low and elevated temperatures*”, Tribol. Lett. 26 (2007) 53-60.
- [95] 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.
- [96] 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.
- [97] 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.

- [98] 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*”, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 7295-7302.
- [99] Jimenez A.E., Bermudez M.D., “*Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact*”, *Tribol. Lett.* 33 (2009) 111-126.
- [100] 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 Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1045-1052.
- [101] 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.
- [102] Palacio M., Bushan B., “*Ultrathin wear-resistant ionic liquid films for novel MEMS/NEMS applications*”, *Adv. Mater.* 10 (2008) 1194-1198.
- [103] 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.
- [104] 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.
- [105] Blaudo B., PFC, Universidad Politécnica de Cartagena (2011).
- [106] Rocero Peña B., “*Estudio de Recubrimientos Protectores en ambiente marino, para la aleación de magnesio AZ31B mediante el líquido iónico LMP*”, PFC, Universidad Politécnica de Cartagena (2011).
- [107] Mischler S., “*Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation*”, *Tribology International* 41 (2008) 573-583.
- [108] 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.
- [109] 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.
- [110] Sanes J., Carrión F.J., Bermúdez M.D., “*ZnO-ionic liquid nanostructures*”. *Applied Surface Science*, 255 (2009) 4859- 4862.

[111] Bermudez M. D., Carrion F. J., Espejo C., Martinez-Lopez E., Sanes J., “*Abrasive wear under multiscratching of polystyrene plus single-walled carbon nanotube nanocomposites. Effect of sliding direction and modification by ionic liquid*”, Applied Surface Science, 257 (2011) 9073-9081.

[112] Pu J.B., Wan S.H., Zhao W.J., Mo Y.F., Zhang X.Q., Wang L.P., Xue Q.J., “*Preparation and Tribological Study of Functionalized Graphene-IL Nanocomposite Ultrathin Lubrication Films on Si Substrates*”, Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 13275-13284.