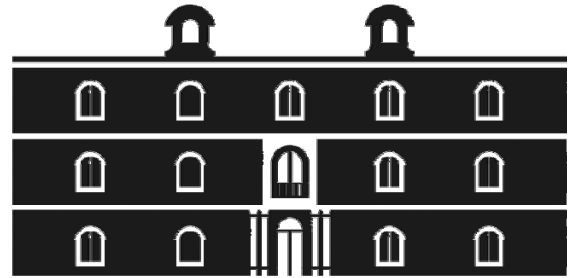




Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**industriales**  
etsii UPCT

# Líquidos iónicos como lubricantes del contacto titanio-acero a altas temperaturas.

**Titulación:** Ingeniería en Organización Industrial.

**Alumno/a:** Alberto Mené López

**Director/a/s:** Dra. Ana Eva Jiménez Ballesta.  
Dra. María Dolores Bermúdez Olivares.

Cartagena, 8 de Julio de 2010

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>CAPITULO 1.- INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>5</b>
1.1	TRIBOLOGÍA.....	5
1.1.1	<i>Definición.....</i>	5
1.1.2	<i>Relevancia de la tribología.....</i>	6
1.1.3	<i>Desarrollo histórico de la tribología.....</i>	7
1.1.4	<i>Aplicaciones.....</i>	8
1.1.5	<i>Conclusión.....</i>	9
1.2	FRICCIÓN.....	9
1.2.1	<i>Definición.....</i>	9
1.3	DAÑO SUPERFICIAL.....	9
1.3.1	<i>Tipos de daños superficial.....</i>	9
1.3.1.1	<i>Daño superficial con cambio de material.....</i>	10
1.3.1.2	<i>Daño superficial con pérdida de material: Desgaste.....</i>	10
1.3.1.3	<i>Daño superficial con ganancia de material.....</i>	10
1.4	DESGASTE.....	11
1.4.1	<i>Definición.....</i>	11
1.4.2	<i>Tipos de desgaste.....</i>	11
1.5	LUBRICACIÓN.....	13
1.5.1	<i>Definición.....</i>	13
1.5.2	<i>Acción del lubricante.....</i>	13
1.5.3	<i>Principios de la lubricación.....</i>	14
1.5.4	<i>Finalidad de la lubricación.....</i>	17
1.6	ACEITES LUBRICANTES.....	19
1.6.1	<i>Introducción.....</i>	19
1.6.2	<i>Aceites base.....</i>	20
1.6.2.1	<i>Aceites minerales.....</i>	20
1.6.2.2	<i>Aceites sintéticos.....</i>	20
1.6.3	<i>Aditivos de los aceites lubricantes.....</i>	21

1.7 LÍQUIDOS IÓNICOS .....	22
1.7.1 Introducción .....	22
1.7.2 Composición química.....	23
1.7.3 Propiedades físico-químicas. ....	27
1.7.4 Aplicaciones de líquidos iónicos en ingeniería. ....	27
1.7.4.1 Líquidos Iónicos como compuestos medioambientalmente compatibles en la Ingeniería.....	30
1.7.4.2 Fluidos Magnetoreológicos.....	33
1.7.4.3 Ionogeles .....	33
1.7.4.4 Dispositivos no redox.....	34
1.7.4.5. Criotribología.....	39
1.7.5. Propiedades de los Líquidos Iónicos como lubricantes.....	39
1.7.5.1. Introducción.....	39
1.7.5.2. Líquidos Iónicos como lubricantes.....	40
1.7.5.3. Lubricantes de diseño.....	40
1.7.5.4. Comportamiento Tribológico.....	41
1.8 TITANIO .....	41
1.8.1 Historia.....	41
1.8.2 Definición .....	43
1.8.3 Propiedades del Titanio.....	47
1.8.3.1 Propiedades físico-químicas del Titanio.....	47
1.8.3.2 Propiedades mecánicas del Titanio .....	48
1.8.3.3 Resistencia a la corrosión del Titanio .....	50
1.8.4 Aleaciones comerciales del Titanio .....	51
1.8.5. Aplicaciones del Titanio.....	53
1.8.5.1 Introducción.....	53
1.8.5.2 Industria aeronáutica y aeroespacial .....	54
1.8.5.3 Industria eléctrica.....	55
1.8.5.4 Medicina.....	56
1.8.5.5 Otras aplicaciones industriales .....	57

1.8.5.6 Construcción .....	58
1.8.5.7 Usos comerciales como componentes.....	59
1.8.5.8 Joyería.....	61
<b>2 CAPITULO II.- OBJETIVOS .....</b>	<b>62</b>
<b>3 CAPITULO III.- MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....</b>	<b>63</b>
3.1 MATERIALES UTILIZADOS EN LA EXPERIMENTACIÓN .....	63
3.1.1 Titanio grado 3 .....	63
3.1.1.1 Composición química.....	63
3.1.1.2 Microestructura .....	64
3.1.1.3 Propiedades mecánicas.....	65
3.1.1.4 Propiedades térmicas.....	65
3.1.1.5 Propiedades eléctricas.....	65
3.1.2 Punzón de acero.....	66
3.1.3 Líquidos iónicos .....	66
3.1.3.1 L-108.....	67
3.1.3.1.1 Propiedades físicas .....	67
3.1.3.1.2 Termogravimetría .....	68
3.1.3.1.3 Espectroscopía infrarroja.....	69
3.1.3.2 LP-106.....	69
3.1.3.2.1 Propiedades físicas .....	70
3.1.3.2.2 Termogravimetría .....	70
3.1.3.2.3 Espectroscopía infrarroja .....	71
3.1.4 Tribómetro .....	72
3.1.5 Cortadora de precisión .....	73
3.1.6 Pulidora metalografica .....	74
3.1.7 Rugosímetro .....	74
3.1.8 Microscopia óptica .....	75
3.1.9 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	76
3.1.10 Espectrometría de emisión de chispa.....	77
3.3.11 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	78
3.1.11.1 Microscopio electrónico de transmisión «Jeol JEM-2100».....	78

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	81
3.2.1 Ensayos de fricción y desgaste.....	81
3.2.2 Preparación de las probetas de Titanio.....	82
3.2.3 Medida de la rugosidad .....	82
3.2.4 Presión de contacto.....	82
3.2.5 Medida de los coeficientes de fricción.....	83
3.2.6 Medida del volumen de desgaste .....	83
3.2.7 Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante líquidos iónicos .....	69
<b>4 CAPITULO IV.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>88</b>
4.1 ANTECEDENTES.....	88
4.2 ENSAYO DE FRICCIÓN .....	89
4.3 ENSAYO DE DESGASTE.....	97
4.4 MECANISMOS DE DESGASTE .....	99
4.4.1 A temperatura ambiente .....	99
4.4.2 Ensayos a 100°C.....	108
4.4.3 Ensayos a 200°C.....	117
4.4.4 Ensayos a 300°C.....	128
<b>5 CAPITULO V.- CONCLUSIONES.....</b>	<b>140</b>
<b>6 CAPITULO VI.- BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>142</b>

# I. INTRODUCCIÓN

## 1.1. Tribología.

### 1.1.1. Definición.

La tribología (del griego *tribos*, "frotar o rozar") es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación que tienen lugar durante el contacto entre superficies sólidas en movimiento. El concepto fue usado por primera vez en el informe Jost [1] elaborado por el Ministerio de Educación y Ciencia de Gran Bretaña en 1966, por lo que esta fecha se reconoce como la del nacimiento de la tribología como una nueva disciplina científica.

Es destacable el carácter multidisciplinar de esta ciencia, ya que requiere conocimientos de física, química, ciencia de materiales, metalurgia y economía entre otras disciplinas para su desarrollo.

La tribología se centra en el estudio de tres fenómenos:

- 1 – La fricción entre dos cuerpos en movimiento.
- 2 – El desgaste como efecto natural de la fricción
- 3 – La lubricación como un medio para evitar el desgaste.

Las tareas del especialista en esta ciencia son las de reducir la fricción y desgaste para conservar la energía, lograr movimientos más rápidos y precisos e

incrementar la productividad mejorando el mantenimiento. Por tanto el fin de la tribología será en gran medida, lograr la prolongación de la vida útil de los equipos y componentes mecánicos mediante el control y la reducción de dicho desgaste, lo que dota a esta ciencia de un gran potencial para economizar recursos financieros, materias primas y materiales energéticos.

### **1.1.2 . Relevancia de la Tribología.**

Numerosos estudios han demostrado la importancia de las soluciones aportadas por la Tribología. Por ejemplo en los automóviles existen más de 2000 contactos tribológicos, por lo que se estima que las mejoras tribológicas podrían suponer un ahorro de energía del 18,6 %.

Según Jost [1,2] en el informe anteriormente mencionado apuntaba a que el Reino Unido podría ahorrar aproximadamente 500 millones de libras al año, y los Estados Unidos llegarían a ahorrar hasta 16 billones de dólares al año utilizando mejores prácticas tribológicas.

Varios expertos consideran que en 1978, en Estados Unidos, sólo por el efecto de la fricción y el desgaste se gastó en energía una cantidad equivalente a la necesaria para mantener la ciudad de Nueva York durante un año. Estas pérdidas alcanzaron un valor de 20 millones de dólares, considerando el precio de un barril de petróleo en 30 dólares. En la industria de la construcción de maquinaria se estima que, entre el desgaste y la fatiga se produce el 95 % de las causas de salida de servicio de los elementos de máquina. En Estados Unidos las pérdidas debidas a problemas tribológicos tienen su fuente principal en la industria y el sector de la producción de energía. Así lo señaló el informe que en 1980 elaboró el Ministerio de Energía de Estados Unidos.

En el sector industrial en concreto, se estudiaron seis ramas del sector (minera, agrícola, petroquímica, del papel, la celulosa y la alimentaría), en las que se producían las mayores pérdidas energéticas por concepto de la tribología. Las pérdidas se debían tanto a problemas de fricción como de desgaste; proporción que se muestra en la figura 1.1, [3].

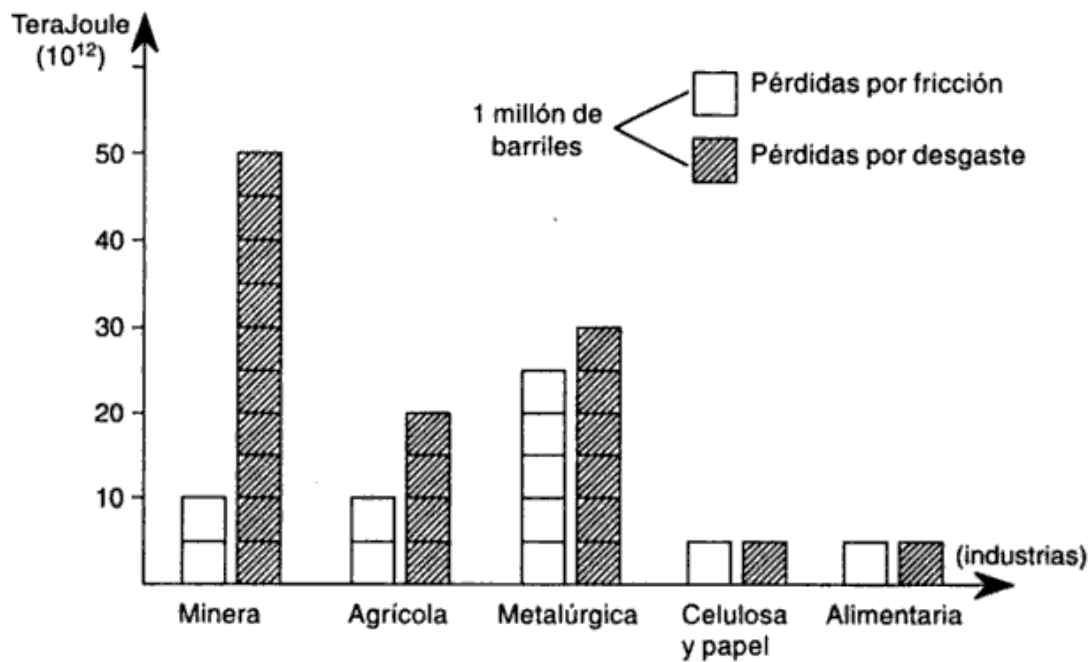


Figura 1.1. Pérdidas anuales por fricción y desgaste en las ramas de la economía investigada (no se calcularon en la petroquímica).

### 1.1.3. Desarrollo Histórico de la Tribología.

Aunque el término surgió en la década de los sesenta, el interés por esta disciplina esta presente desde los comienzos del hombre. Como un ejemplo, se sabe que las "brocas" realizadas durante el periodo Paleolítico para perforar agujeros o para producir fuego, eran "fijados" 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. Para realizar esta tarea utilizaban agua o grasa animal como lubricante.



El artista-científico renacentista Leonardo Da Vinci 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.

Fue en 1699 que el físico francés Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas. Muchos otros descubrimientos ocurrieron a lo largo de la historia referentes al tema, científicos como Charles Augustin Coulomb, Robert Hooke, Isaac Newton, entre otros, aportaron conocimientos importantes para el desarrollo de esta ciencia, [4].

#### **1.1.4. Aplicaciones.**

La Tribología está presente en prácticamente todos los aspectos de la maquinaria, motores y componentes de la industria en general. Los componentes tribológicos más comunes son: rodamientos, embragues, sellos, frenos, segmentos, cilindros, engranajes, cepillos, levas.

Las aplicaciones más comunes de los conocimientos tribológicos, aunque en la práctica no se nombren como tales, son: motores eléctricos y de combustión (componentes y funcionamiento), forja, turbinas, extrusión, procesos de corte, elementos de almacenamiento magnético, laminado, prótesis articulares y fundición.

La aplicación de los conocimientos de la Tribología en estas prácticas deriva en:

- Ahorro de materias primas
- Aumento en la vida útil de las herramientas y la maquinaria
- Ahorro de recursos naturales
- Ahorro de energía
- Protección al medio ambiente
- Ahorro económico

### **1.1.5. Conclusión.**

Como conclusión podríamos decir que la tribología es una ciencia estrictamente multidisciplinaria, siendo una de las ramas científico técnicas más importantes, ya que es sinónimo de vida útil, fiabilidad y disminución de gasto energético. Debido a su gran importancia económica todos los resultados que se obtengan en las investigaciones tribológicas deben ser trasladados e introducidos en la práctica. Hoy en día resulta indispensable el desarrollo de materiales antifricción y lubricantes para las condiciones de servicio actuales, que cada vez son más severas y representan un reto mayor.

## **1.2. Fricción.**

### **1.2.1. Definición.**

Fricción es la resistencia al movimiento que existe cuando un objeto sólido se mueve tangencialmente con respecto a la superficie de otro sólido con el que está en movimiento. Por lo que la fricción no es una propiedad del material sino que es una respuesta del sistema.

La fricción se expresa en términos relativos de fuerza, como el coeficiente entre la fuerza de fricción y la carga nominal a las superficies de contacto y se representa por  $\mu$ , que es el coeficiente de rozamiento.

## **1.3. Daño superficial.**

### **1.3.1. Tipos de daño superficial [5,6].**

En principio, un tribosistema puede presentar un único tipo de daño, pero en general, el daño producido es una combinación de dos o más tipos. El examen y la interpretación pueden ser bastante complejos, pero es conveniente una clasificación de tipos ideales de daño superficial, como se presenta a continuación.

#### **1.3.1.1. Daño superficial con cambio de material.**

- Cambios estructurales: Daño por cambio estructural como puede ser el envejecimiento, temple, transformación de fases, recristalización, etc...

- Deformación plástica: Daño caracterizado por deformaciones residuales en la capa superficial, de carácter local o generalizado. El caso extremo se presenta como un cambio en la forma.

- Agrietamiento superficial: Daño causado por excesivas tensiones locales de contacto o por variaciones cíclicas de tensiones generadas mecánica o térmicamente. Las tensiones de origen mecánico pueden provocar una densa estructura de fisuras paralelas mientras que las tensiones térmicas cíclicas generan una red de fisuras.

#### **1.3.1.2. Daño superficial con pérdida de material: Desgaste.**

La pérdida de material de la superficie genera partículas de desgaste de varios tamaños y formas. Los elementos fundamentales en el proceso de arrastre del material pueden ser fractura por cizalla, fractura frágil, por fatiga, extrusión, reacción química, difusión, etc...

#### **1.3.1.3. Daño superficial con ganancia de material.**

El daño superficial con ganancia de material puede darse:

- Por transferencia de material de una superficie a otra del tribosistema, captura de partículas, etc...

- Corrosión: Degradación del material por reacciones químicas con elementos ambientales o de la superficie opuesta.

## 1.4. Desgaste.

### 1.4.1. Definición.

El desgaste es el daño de la superficie o eliminación de material, de una o ambas superficies sólidas en movimiento relativo, ya sea por deslizamiento, rodamiento o impacto [7]. Durante este movimiento relativo, primero, el material en la superficie de contacto es desplazado por lo que las propiedades del sólido, al menos, en o cerca de la superficie, se alteran, pero muy poco o nada del material se pierde. Posteriormente, el material puede ser removido de la superficie resultando en la transferencia a la otra superficie, o bien, puede perderse como una partícula del desgaste. Al igual que la fricción, el desgaste no es una propiedad del material, es una respuesta del sistema.

Los análisis de los sistemas han demostrado que 75% de las fallas mecánicas se deben al desgaste de las superficies en rozamiento. Se deduce fácilmente que para aumentar la vida útil de un equipo se debe disminuir el desgaste al mínimo posible.

Excesivos desgastes causan grandes pérdidas anualmente debido a:

- Paradas de producción no planificadas.
- Reemplazos repetitivos de partes costosas.
- Costos elevados por mantenimiento no-planificados.
- Pérdidas de eficiencia producción.
- Pérdidas de ventas por pobres rendimientos de productos.

### 1.4.2. Tipos de desgaste.

Hay cuatro formas de desgaste principales [8]: abrasivo, adhesivo, corrosivo y fatiga superficial.

El desgaste por *abrasión*, que es el más común en la industria, se define como la acción de corte de un material duro y agudo a través de la superficie de un material más suave. Tiende a formar ralladuras profundas cuando las partículas duras penetran en la superficie, ocasionando deformación plástica y/o arrancando virutas.

El desgaste adhesivo, también llamado desgaste por fricción ó deslizante, es una forma de deterioro que se presenta entre dos superficies en contacto deslizante. Este desgaste es el segundo más común en la industria y ocurre cuando dos superficies sólidas se deslizan una sobre la otra bajo presión. El aspecto de la superficie desgastada será de ralladuras irregulares y superficiales.

El desgaste corrosivo ocurre en una combinación de desgaste (abrasivo o adhesivo) y de un ambiente corrosivo. El índice de la pérdida material puede ser muy alto debido a que los productos sueltos o flojos de la corrosión se desprenden fácilmente por el desgaste y se revela continuamente el metal fresco y que alternadamente puede volverse a corroer rápidamente.

El desgaste por fatiga superficial se observa durante el deslizamiento repetido o rodamiento sobre una pista. Las partículas suspendidas entre dos superficies sometidas a una carga cíclica pueden causar fracturas superficiales que, eventualmente debido a la carga repetida conllevan a la destrucción de la superficie.

Se estima que el desgaste en la industria se debe en un 50% a la abrasión, un 15% por adhesión y el porcentaje restante se divide entre los demás tipos. En muchos procesos pueden coexistir dos o más tipos de estos desgastes, además, en algunos de estos desgastes se han observado dos regímenes denominados desgaste suave y desgaste severo [9].

Para conocer los parámetros tribológicos se realizan pruebas en equipos que permiten reproducir determinadas situaciones de desgaste bajo cargas, lubricaciones, humedades y temperaturas distintas. Mediante dispositivos como el de punzón sobre disco ó PIN-ON-DISK, donde una punta o una bola ejerce una carga fija sobre una probeta circular giratoria tal y como se observa en el dibujo esquematizado de la figura 1.2. Es posible monitorizar la fuerza de fricción en tiempo real y evaluar el desgaste producido al cabo de un cierto número de ciclos. Este tipo de ensayo se ajusta para cada tipo de superficie y de tratamiento si se quiere que la información obtenida tenga relación con el comportamiento real de las superficies tratada, [10].

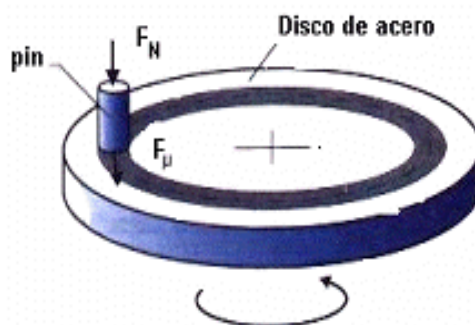


Figura 1.2. Dibujo esquemático del dispositivo PIN-ON-DISK [8].

## 1.5. Lubricación.

### 1.5.1. Definición.

El deslizamiento entre superficies sólidas se caracteriza generalmente por un alto coeficiente de fricción y un gran desgaste debido a las propiedades específicas de las superficies. La lubricación consiste en la introducción de una capa intermedia de un material ajeno entre las superficies en movimiento. Estos materiales intermedios se denominan lubricantes y su función es disminuir la fricción y el desgaste. El diseño de un lubricante para realizar estas funciones es una tarea compleja, que involucra un cuidadoso balance de propiedades, tanto del aceite base como de los aditivos.

El término lubricante es muy general, y puede estar en cualquier estado: líquido, sólido, gaseoso e incluso semisólido o pastoso.

### 1.5.2. Acción del lubricante.

Ninguna superficie es completamente lisa y aun siendo las superficies altamente pulidas, se ha comprobado que cuando son examinadas bajo un microscopio muestran formas de picos y valles, es decir muestran rugosidad.

Si una pieza gira dentro de otra, sin lubricación, habrá considerable fricción debido a dicha rugosidad superficial. Esta fricción genera calor y elevada temperatura reduciendo las cualidades de resistencia al desgaste hasta el punto en que se inicia el deterioro de las superficies en contacto.

El lubricante se interpone entre las piezas (figura 1.3), reduciendo la fricción debido a una película que evita el contacto entre las superficies. Esta disminución de la fricción permite mayor libertad de movimiento y reduce enormemente la cantidad de calor generado, reduciendo notoriamente el desgaste.

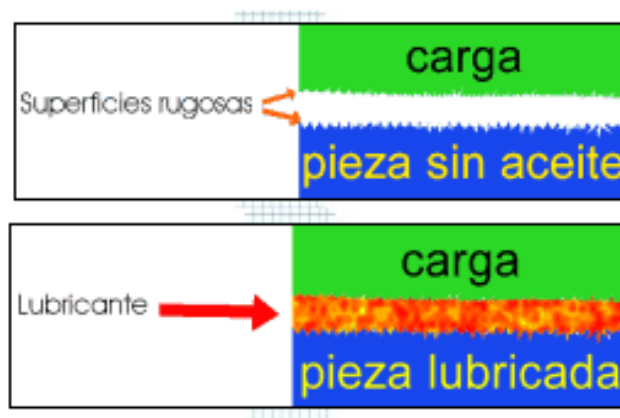


Figura 1.3. Acción del lubricante.

### 1.5.3. Principios de la lubricación.

Un sistema lubricante consiste en dos superficies en movimiento bajo una carga con un lubricante entre ellas. La lubricación se consigue gracias a las propiedades físicas y químicas del fluido lubricante. Las propiedades físicas determinan su habilidad para operar bajo condiciones de lubricación hidrodinámica; y las propiedades químicas son cruciales para un buen comportamiento bajo lubricación límite, [11].

La lubricación actual se basa en dos principios [12]:

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

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

El modelo más aceptado [13] para los contactos deslizantes con lubricación es el formulado por Stribeck en 1902, quién describió la variación de la fricción con respecto al parámetro de Hersey ( $\eta \cdot v / F_N$ ), donde "v" es la velocidad de deslizamiento, " $\eta$ " la viscosidad dinámica y  $F_N$  la fuerza normal aplicada (figura 1.4).

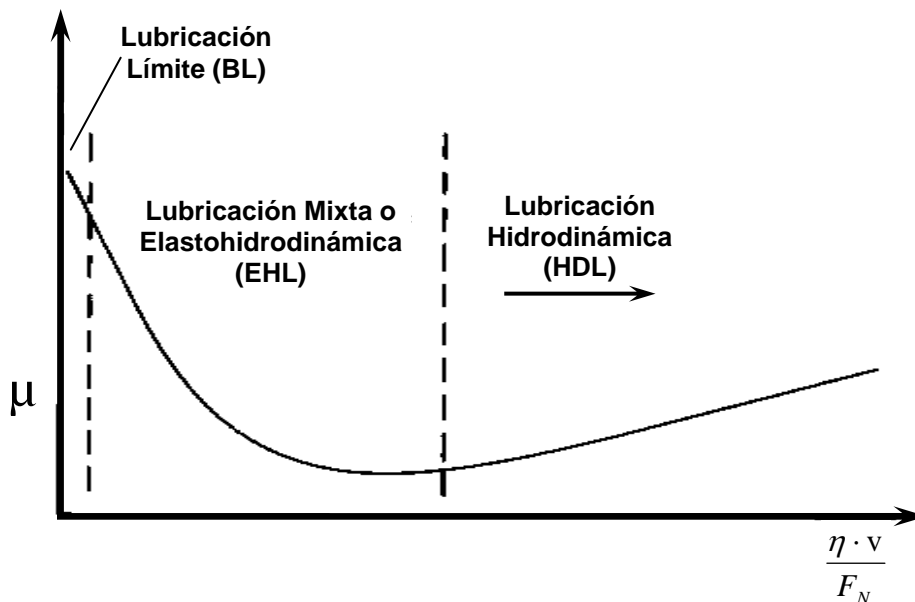


Figura 1.4. Curva de Stribeck, [14].

Incluso los contactos en seco muestran un comportamiento similar al descrito por Stribeck, produciéndose una fricción estática mayor que la dinámica o de deslizamiento.

En los contactos deslizantes lubricados, la fricción disminuye al aumentar la velocidad de deslizamiento hasta una situación de película mixta o completa, después de la cual, la fricción del contacto puede mantenerse constante, aumentar o disminuir con la velocidad de deslizamiento, dependiendo de la viscosidad y de los efectos térmicos. Sin embargo, este modelo no es capaz de explicar el valor de fricción



obtenido cuando éste depende de la fuerza aplicada y las superficies en contacto se adhieren una a otra [13].

Más recientemente [14], se ha propuesto un nuevo mapa de lubricación que se puede ver en la figura 1.5. En esta figura se define:

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

Cuando las superficies entran en contacto, muchas asperezas sufren una deformación elástica, dando lugar a un régimen de EHL. Los parámetros críticos de este régimen son la viscosidad y los coeficientes de viscosidad–presión del lubricante. Si seguimos aumentando la presión de contacto más allá de la EHL se produce la deformación plástica de las asperezas y el espesor de película ( $h$ ) decrece. Cuando este espesor de película 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 ó zona de lubricación límite. Existe una región de transición entre la EHL y la BL, tanto por el valor del espesor de la película ( $h$ ), como por el comportamiento tribológico. Esta zona de transición se denomina régimen de lubricación de película fina o TFL, donde el valor de " $h$ " puede llegar a ser del orden de nanómetros. A pesar de estos valores, para superficies muy pulidas, incluso con un espesor de película menor que la rugosidad combinada de las superficies en contacto, se puede llegar a obtener una buena lubricación [14].

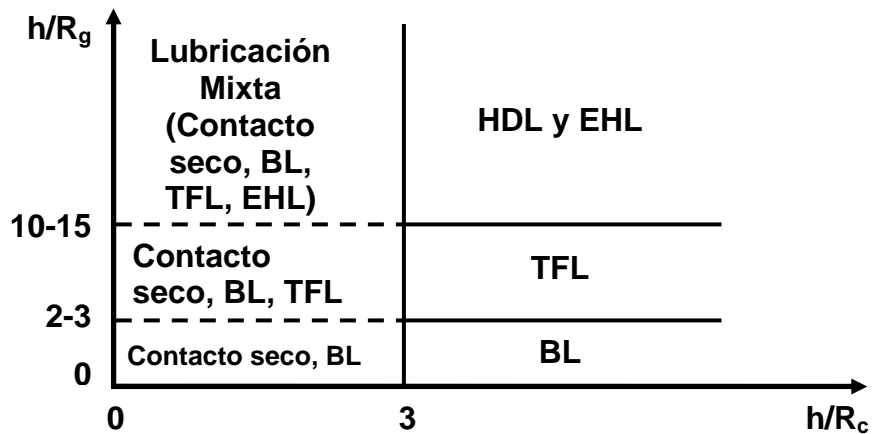


Figura 1.5. Mapa de los regímenes de lubricación.

El recientemente definido régimen de lubricación de película fina ó TFL, tiene mecanismos de trabajo claramente diferenciados del resto [14], ya que la adsorción superficial del lubricante da lugar a modificaciones en la alineación de las moléculas del líquido en varias de las capas cercanas a la superficie sólida, produciéndose una ordenación molecular en el lubricante hasta cierto grado.

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

Por otro lado, la BL está caracterizada por la formación de películas adsorbidas, tanto de forma física como química. Bajo las condiciones de este régimen, la temperatura alcanzada en el contacto de las asperezas puede ser suficiente como para causar la reacción química entre el lubricante y las superficies sólidas, generándose una capa adsorbida que protege las superficies. Sin embargo, la naturaleza exacta de estas capas y la cinética química del proceso no son totalmente conocidas [12].

#### 1.5.4. Finalidad de la lubricación.

La acción de lubricar tiene como finalidad conseguir:

- Reducir el rozamiento.
- Combatir la corrosión y el desgaste.
- Participar en el equilibrio térmico de las máquinas. La energía mecánica perdida por rozamiento es disipada en forma de calor y prácticamente irrecuperable. El lubricante es generalmente el vehículo de eliminación del calor.

- Contribuir a la estanqueidad de gases y líquidos. Con el lubricante se intenta reducir las fugas de compresión y por lo tanto mejorar el rendimiento volumétrico y mecánico.
- Eliminar por circulación las impurezas que puedan acelerar el desgaste o atascar los conductos, y como consecuencia destruir las partes mecánicas lubricadas.
- Reducir vibraciones, choques y ruidos.

Uno de los casos más comunes, en los que se puede observar los beneficios de la lubricación, es el funcionamiento de los motores de automóvil. De forma esquemática podemos resumirlos como en la figura 1.6.

### **Función del Aceite**

- **Lubricar**
- **Sellar la cámara de combustión**
- **Refrigerar**
- **Mantener limpio el motor**
- **Proteger al motor del ataque de los ácidos y de la herrumbre**
- **Permitir el fácil arranque**



### **Funciones de los aditivos en el Aceite**

- **Detergentes - dispersantes**
- **Agentes antidesgaste**
- **Inhibidores de oxidación**
- **Inhibidores de corrosión**
- **Depresores de punto de escurrimiento**
- **Agentes antiespuma**
- **Mejoradores de Índice de Viscosidad**

Figura 1.6. Finalidad de la lubricación en los motores de automóviles.

## 1.6. Aceites lubricantes.

### 1.6.1. Introducción.

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

Los lubricantes del futuro tienen que ser más respetuosos con el medio ambiente, tener un mayor nivel de operación y un menor coste total de su ciclo de vida, que los usados hoy día.

Para la mayoría de las aplicaciones, la elección convencional es un lubricante basado en aceites minerales, cuyas propiedades son bien conocidas y queda caracterizado normalmente por la viscosidad y el índice de viscosidad (IV).

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

La relación entre la viscosidad absoluta, la densidad ( $\rho$ ), y la viscosidad cinemática viene dada por, [11]:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

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

Sin embargo, si se decide la elección de un lubricante sintético, como son los basados en ésteres sintéticos, para una determinada aplicación además de la viscosidad se tienen que evaluar otras propiedades adicionales, como la conductividad térmica y la polaridad [15].

### **1.6.2. Aceites base.**

Un aceite lubricante típico está compuesto entre un 75 y un 95% por un componente principal, llamado "aceite base" o "material base" y el resto por otros compuestos químicos llamados "aditivos". Esencialmente el aceite base determina las propiedades físicas del aceite y es razonablemente inerte; mientras que los aditivos mejoran sus propiedades químicas [11].

#### ***1.6.2.1. Aceites minerales.***

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

#### ***1.6.2.2. Aceites sintéticos.***

La introducción a escala industrial en 1931 de los lubricantes sintéticos y sus aditivos, particularizados para miles de aplicaciones y ambientes, ha facilitado el problema de encontrar el lubricante adecuado a cada uso. Aproximadamente, el 10% de la producción global de aceites lubricantes son productos totalmente sintéticos [16].

En general, los lubricantes sintéticos tienen buenos índices de viscosidad, baja volatilidad, buena fluidez a baja temperatura, alta estabilidad térmica y baja toxicidad. Otra consideración es su miscibilidad con los hidrocarburos y su compatibilidad. Si, como hemos señalado más arriba, los lubricantes sintéticos tienen que sustituir a los minerales, deben ser capaces de poder usarse en los motores "antiguos", que anteriormente contenían lubricantes basados en aceites minerales.

La clasificación de los principales aceites sintéticos se puede ver en la figura 1.7 [16].

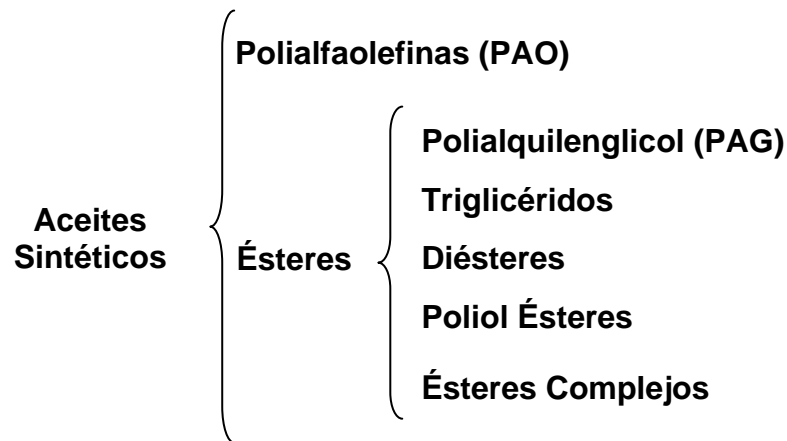


Figura 1.7. Esquema de los aceites sintéticos más usados en lubricación.

### 1.6.3. Aditivos de los aceites lubricantes.

Los aditivos son productos químicos que se añaden al aceite base para aumentar determinadas propiedades útiles o para dar otras que no tienen.

Los aditivos se incorporan a los aceites en muy diversas proporciones, desde partes por millón, hasta el 20% en peso de algunos aceites de motor. Cada aditivo tiene una o varias funciones que cumplir, clasificándose al respecto, como uní o multifuncionales.

Fundamentalmente los aditivos persiguen varios objetivos:

- Limitar el deterioro del lubricante a causa de fenómenos químicos ocasionados por razón de su entorno o actividad.
- Proteger la superficie lubricada de la agresión de ciertos contaminantes.
- Mejorar las propiedades físico-químicas del lubricante o proporcionarle otras nuevas.
- Obtener mayores velocidades de operación en los motores.
- Conseguir una mayor potencia por unidad de peso.

## 1.7. Líquidos Iónicos.

### 1.7.1. Introducción.

La primera información sobre líquidos iónicos conocida data de 1914, cuando se obtuvo el nitrato de etil-amonio, que es líquido a temperatura ambiente. Durante el siglo XX algunos ejemplos de su uso son la utilización en procesos de deposición electrolítica y más recientemente su uso en baterías de cabezas nucleares [17].

Pero es en 1992 cuando comienza a experimentar un crecimiento del interés científico a raíz de los estudios desarrollados por Cooper y O'Sullivan, en los que se perseguía la estabilización sintética de los líquidos iónicos en ambientes húmedos [18].

La investigación realizada en los últimos años en líquidos iónicos ha experimentado un notable impulso siendo considerado por la U.S. Environmental Protection Agency, uno de los campos de investigación prioritarios del siglo XXI, [19], este impulso se puede observar claramente en la figura 1.8, donde se refleja el aumento del interés científico en este campo.

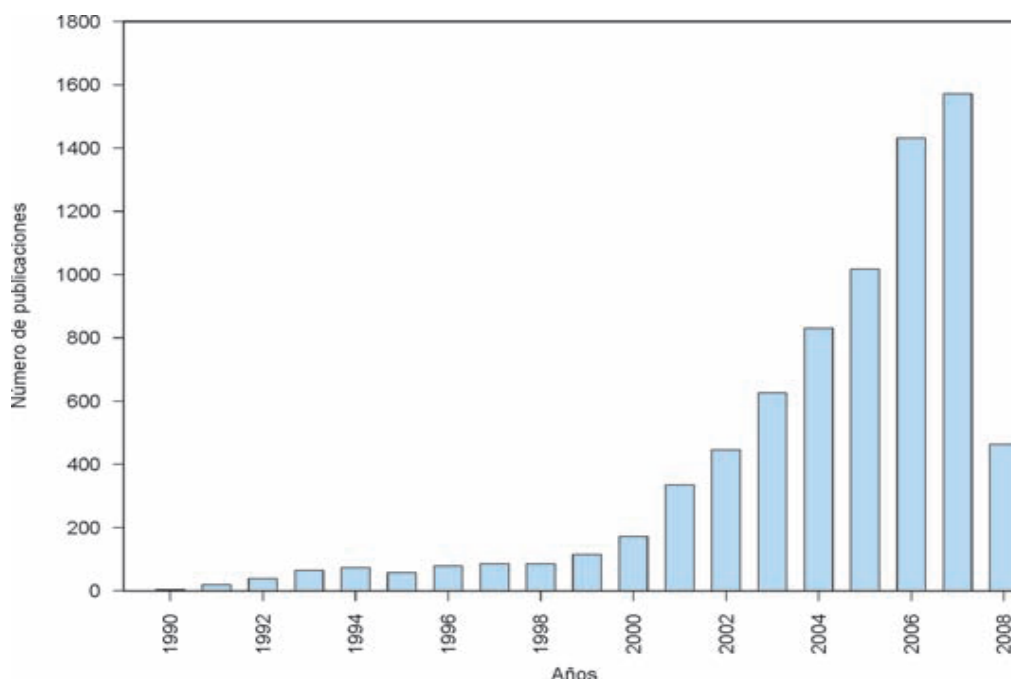


Figura 1.8. Número de publicaciones científicas referidas a los líquidos iónicos entre 1998 – 2008 (solamente los primeros meses) según ISI Web of Science.

Durante las últimas décadas en las que se ha trabajado en la síntesis de líquidos iónico se ha logrado disminuir la temperatura necesaria para conseguir un líquido formado por iones desde los 800°C, el procedente de la fusión de cloruro sódico, hasta temperaturas inferiores a los -90°C. Además, se ha sustituido el entorno corrosivo que caracteriza a las sales fundidas por otro que, al ser mucho más suave e inerte, es adecuado para efectuar reacciones químicas entre compuestos orgánicos [28].

A todas las sales que son líquidas a baja temperatura y cuya temperatura de fusión está por debajo de los 100°C, se les conoce con el nombre de líquidos iónicos a temperatura ambiente o de forma simplificada, líquidos iónicos. Por lo que podríamos definir los líquidos iónicos como sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua y que a menudo son estables en agua. La diferencia de los líquidos iónicos con las sales fundidas se encuentra en que los líquidos iónicos se presentan en estado líquido a temperaturas mucho menores que las sales fundidas.

### 1.7.2 Composición química.

Los diferentes líquidos iónicos están formados por un catión y un anión. Los cationes son moléculas orgánicas de gran tamaño, la mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, heterociclos nitrogenados, mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos. En la figura 1.9 se muestra un ejemplo con el catión y el anión que forman uno de estos líquidos iónicos.

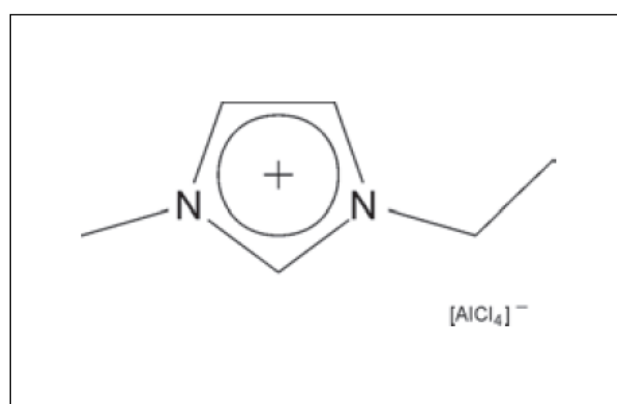


Figura 1.9. Catión y anión de un líquido iónico. Catión: 1-etil 3-metilimidazolio.

Anión :tetracloroaluminato.



Los cationes orgánicos utilizados más comúnmente son los de tetraalquilamonio, tetraalquilofosfonio, N-alquilpiridina y N-N dialquilimidazolio (figura 1.10) y los aniones poliatómicos entre los que destacan el hexafluorofosfato, tetrafluoroborato, bis((trifluorometil)sulfonyl)imida, trifluoroacetato y triflato [29]. Los podemos encontrar en la figura 1.11.

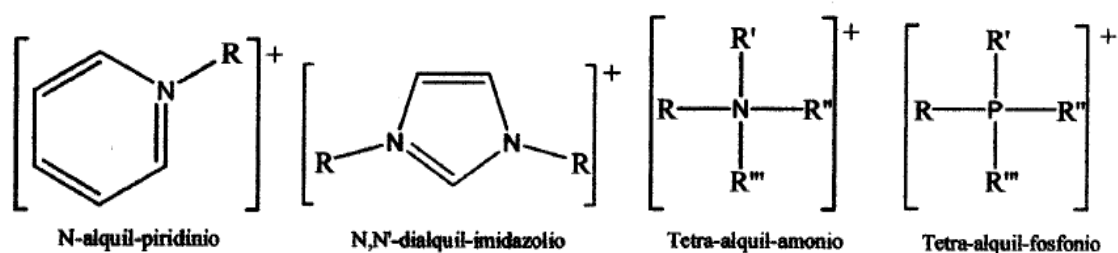


Figura 1.10.Principales cationes presentes en los líquidos iónicos.

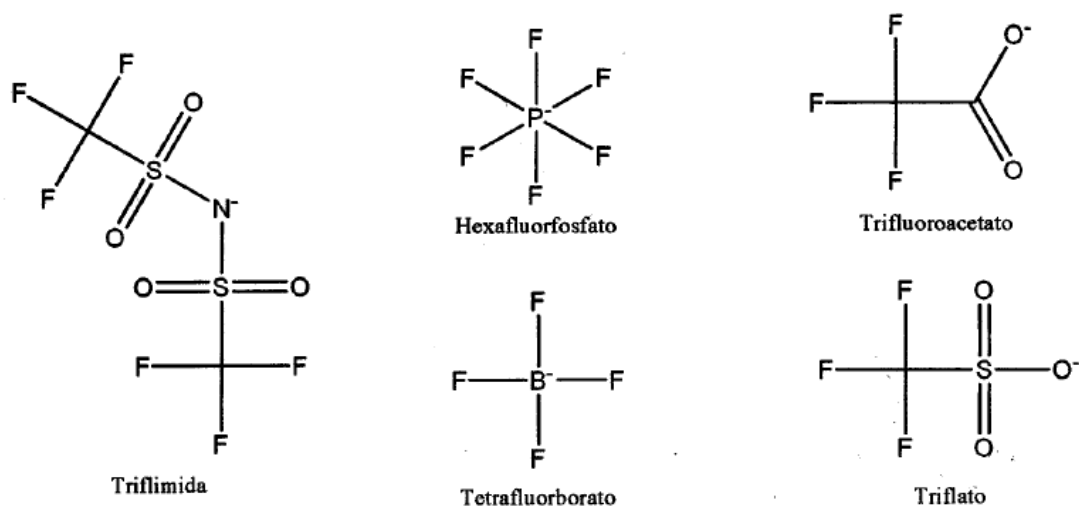


Figura1.11.Aniones más comunes presentes en los líquidos iónicos.

¿Por qué son líquidos estos compuestos? Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales o sales fundidas. Cuando se van uniendo los iones negativos de cloro con los iones positivos de sodio se produce un elevado empaquetamiento entre ellos para formar el cristal de cloruro sódico. Sin embargo, al partir de dos iones poco uniformes y uno de ellos, el catión orgánico, muy asimétrico no puede lograrse

un empaquetamiento que dé lugar a una estructura compacta. Basta un pequeño aporte de energía para separar los aniones y los cationes que configuran el sólido y transformarlo en un líquido. Este pequeño aporte se logra cuando se expone a temperaturas próximas a las del ambiente. Para fundir un cristal de cloruro sódico se necesita aportar una gran cantidad de energía, hay que calentarlo a temperaturas superiores a 800°C, para lograr la separación de los iones que lo forman.

En la figura 1.12, se visualiza un líquido iónico con un radical de gran longitud, se trata del C<sub>14</sub>-min y el PF<sub>6</sub>. En la figura 1.13, se muestra la disposición de la red cristalina. Esta estructura puede destruirse fácilmente, por exposición a temperatura ambiente, dando lugar a un líquido formado por sus aniones, tal y como se exponía anteriormente [28].

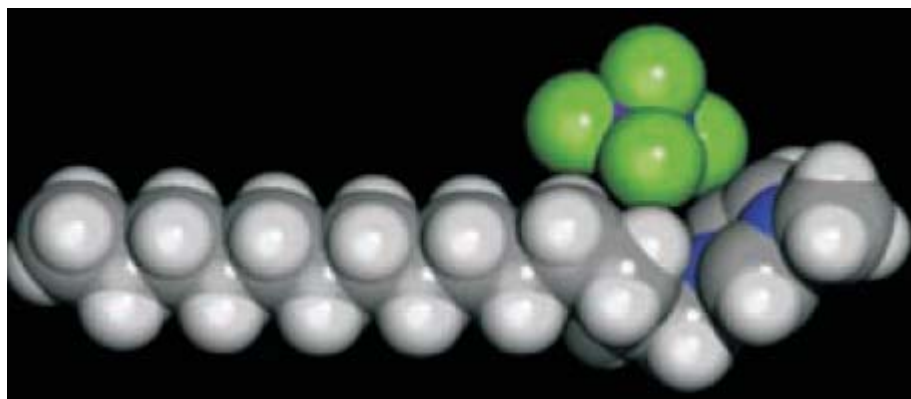


Figura 1.12. Estructura de la molécula C<sub>14</sub>-min PF<sub>6</sub>.

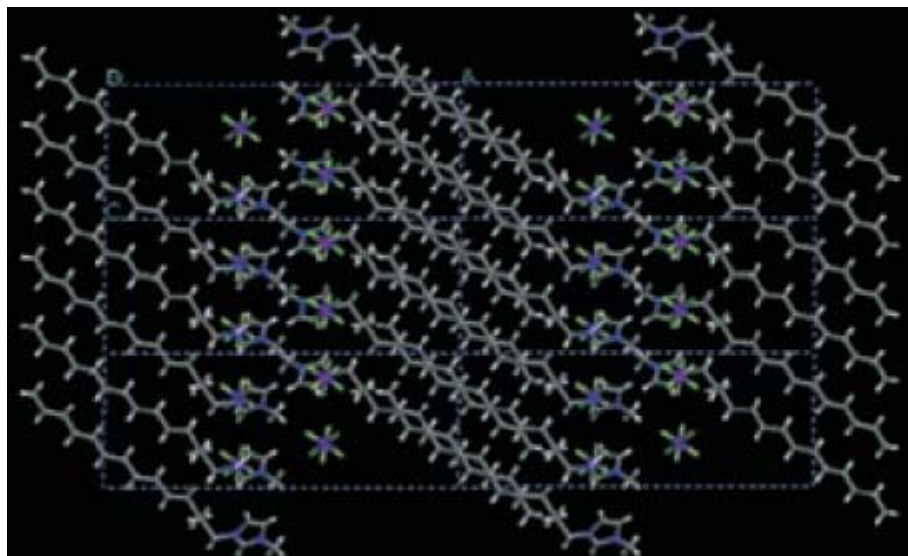


Figura 1.13 . Empaquetamiento de C<sub>14</sub>-min PF<sub>6</sub>.

A medida que se han ido conociendo sus singulares propiedades, ha crecido el interés por aplicarlos como medio de reacción en una gran variedad de transformaciones químicas que hasta entonces sólo podían efectuarse en compuestos orgánicos o en disolventes acuosos.

Actualmente se está desarrollando la posibilidad de combinar un tipo de catión y un determinado tipo de anión, para disponer de una primera aproximación a las principales propiedades buscadas y variando la longitud y ramificación de los grupos alquilo incorporados en el catión conseguir las modificaciones apropiadas [17]. Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de líquidos iónicos es enorme, del orden de  $10^{18}$  [30].

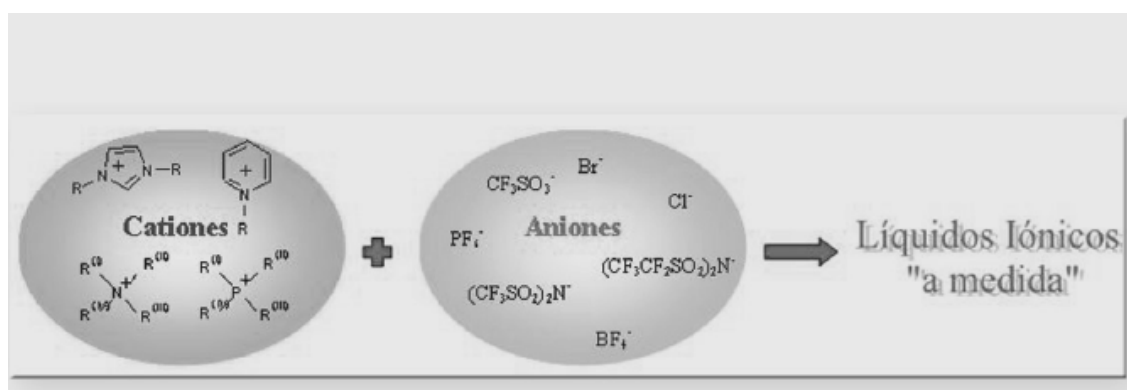


Figura 1.14. Cationes y Aniones más comunes en la formación de líquidos iónicos.

### 1.7.3. Propiedades físico-químicas.

Debido a su naturaleza iónica e híbrida orgánico-inorgánica, los líquidos iónicos presentan singulares propiedades que los hacen interesantes para diversas aplicaciones.

Los líquidos iónicos son generalmente buenos disolventes tanto para compuestos orgánicos como inorgánicos, incluyendo sales metálicas. Además, una de sus propiedades más conocidas es su muy baja presión de vapor por lo que se les considera disolventes no volátiles. Esta característica es la base del gran interés que suscitan estos compuestos medioambientalmente compatibles para sustituir a los compuestos orgánicos volátiles, como disolventes en reacciones químicas. Pero además la elección de un catión y del anión determina la solubilidad y miscibilidad de los líquidos iónicos en agua y en disolventes orgánicos tradicionales, siendo incontables las combinaciones existentes, pudiendo hablar de una miscibilidad o solubilidad controlada. En la figura 1.15 podemos ver como la miscibilidad cambia con la variación del anión.

También presentan una alta estabilidad térmica hasta temperaturas superiores a los 450 °C en algunos casos, con un bajo punto de fusión y un alto calor específico.

Miscibilidad en agua de Líquidos Iónicos-Variación del anión			
miscibilidad ilimitada		>	inmiscibilidad
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$ $\text{Ac}^-$ $\text{NO}_3^-$	$\text{BF}_4^-$ $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$	$\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ $\text{PF}_6^-$ $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$
Líquido iónico	Agua equilibrada/ppm a 25°C	Secada/ppm	
[BMIM]Cl	Miscible	2200	
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	Miscible	4530	
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	11700	590	
[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	3280	474	
[HMIM]Cl	Miscible	1130	
[HMIM][PF <sub>6</sub> ]	8837	472	
[OMIM]Cl	Miscible	890	
[OMIM][PF <sub>6</sub> ]	6666	388	

Figura 1.15. Variación de la miscibilidad con la variación del anión [31].

Existe una influencia directa entre la longitud de su cadena y el comportamiento de su punto de fusión. En las figuras 1.16 y 1.17 podemos ver los diagramas de fase para dos de las familias más importantes de líquidos iónicos [18]. Se ha comprobado [19] que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3-metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono  $n=2-10$  cristalizan al enfriar por debajo de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que con cadenas de  $n=12-18$  son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido (ver figura 1.16). Un comportamiento parecido se puede observar para las sales de hexafluorofosfato, [16] (figura 1.17).

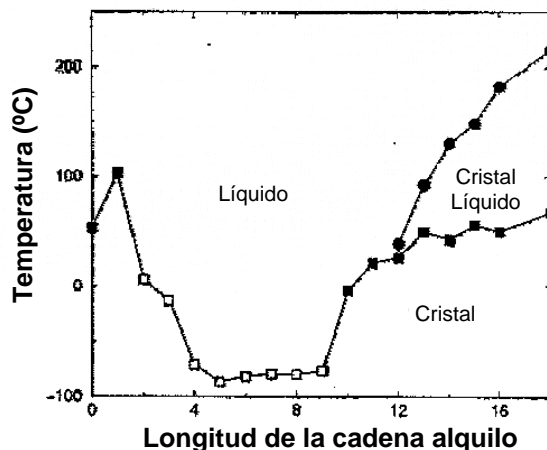


Figura 1.16.

Diagrama de fases para los tetrafluoroboratos de 1-alquil, 3-metilimidazolio.

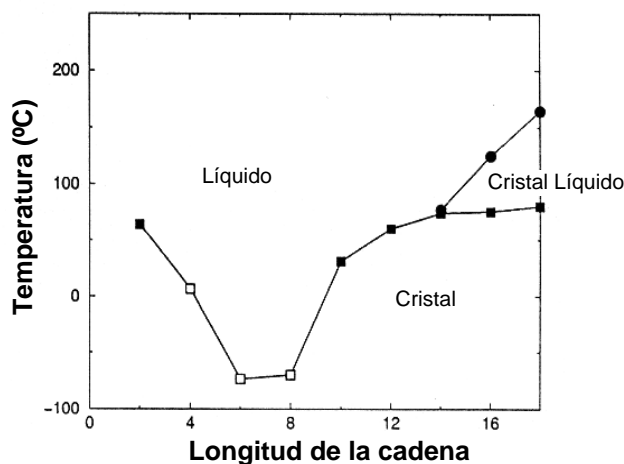


Figura 1.17.

Diagrama de fases para los hexafluorofosfatos de 1-alquil, 3-metilimidazolio.

Presentan un alto intervalo potencial en el cual son estables, lo que se suele denominar como intervalo de estabilidad electroquímica.

Finalmente cabe mencionar su elevada conductividad iónica, que junto a su anteriormente mencionada estabilidad electroquímica, los hace potencialmente atractivos como electrolitos en diferentes dispositivos electroquímicos.

La viscosidad está fuertemente influida por factores como la temperatura ó la presión, variando dentro de un rango de 10 Cp hasta más de 500 Cp en muchas ocasiones. También hay que tener en cuenta las impurezas presentes, siendo las

responsables de las grandes variaciones en los resultados de los distintos autores que han estudiado dichas propiedades [20].

## VISCOSIDAD

### Efecto de las impurezas

Viscosidad del  $[C_6min][Cl]$  a  $25^{\circ}C$

716 mPa.s            18101 mPa.s

Variación de la viscosidad debida a las impurezas, fuente Huddleston y col., Green Chemistry (2001).

#### **1.7.4. Aplicaciones de líquidos iónicos en ingeniería.**

En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los líquidos iónicos se están aplicando como nuevos materiales:

##### ***1.7.4.1. Líquidos Iónicos como compuestos medioambientalmente compatibles en la Ingeniería.***

En la actualidad un gran reto, es sin duda, el de encontrar compuestos que puedan intervenir en distintos procesos reduciendo o eliminando la producción peligrosas para el medio ambiente, convirtiéndose en sustancias 100 % compatibles con el medio ambiente.

La sustitución de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles por líquidos iónicos no volátiles como medio de reacción, puede ofrecer una solución conveniente a algunos de los problemas medioambientales que sufre la industria química actual, como son la emisión de gases dañinos y el reciclado de los catalizadores.

Uno de los casos más investigados consiste en la utilización de los líquidos iónicos en catálisis ya que éstos no sólo pueden ser utilizados como disolvente sino que además, pueden actuar como catalizador o co-catalizador, aumentando la velocidad de reacción y su rendimiento.

Además de favorecer la reacción o proceso consiguen que se requiera una menor temperatura para que estas se den, con la consiguiente reducción de costes energéticos y medioambientales.

Aunque desde los años 80 se vienen estudiando las aplicaciones de los líquidos iónicos como catalizadores, ha sido recientemente cuando se ha desarrollado el primer proceso industrial que emplea líquidos iónicos. Concretamente, el proceso consiste en añadir metilimidazolio en lugar de trietilamina para eliminar el ácido clorhídrico en el proceso de producción de diclorofenilfosfina, mejorando hasta 10 veces el rendimiento de dicha reacción, gracias a la fácil separación del líquido iónico obtenido como producto secundario. Por este motivo, la compañía BASF ha recibido el prestigioso premio Innovation Award 2004 de la European Chemical News y ha pasado a la historia por implantar el primer proceso químico que utiliza líquidos a gran escala. BASF ofrece actualmente licencias de proceso BASIL, que puede utilizarse en diversos procesos, en la figura 1.18 podemos observar el anuncio comercial.

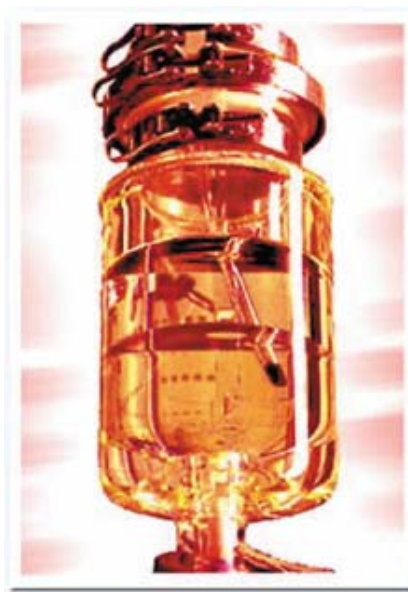


Figura. 1.18. Reactor del proceso BASIL.

Además en la actualidad, se han desarrollado nuevas sales iónicas como *disolventes* que están revolucionando la industria química debido a que contribuirán a la creación de combustibles de automoción más limpios entre otras aplicaciones.



Industrias como BP, Chem Vite, DuPont, Biopolymer Engineering, Merk, etc. y distintos grupos de investigación europeos y americanos se han unido en su interés por el estudio sobre líquidos iónicos como disolventes alternativos a los convencionales [17].

#### **1.7.4.2 Fluidos Magnetoreológicos.**

Por lo que se conoce sobre los sistemas fluidos magnetoreológicos que usan los líquidos iónicos como fluidos portadores, se espera que prevengan la sedimentación de las partículas magnéticas en los fluidos magnetoreológicos y la degradación del fluido portador. En la figura 1.19 se muestra la respuesta de  $[\text{HexMeIm}]_3[\text{Dy}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$ , de color naranja, ante un imán de neodimio. Tras la buena respuesta a los campos magnéticos, se concluyó que los líquidos iónicos con base Dy(III) son muy superiores a los líquidos iónicos basados en metales de transición conocidos, dado que la reacción de Dy(III) es mucho más efectiva.



Figura 1.19. Respuesta del  $[\text{HexMeIm}]_3[\text{Dy}(\text{SCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$  ante un imán de neodimio.

#### **1.7.4.3 Ionogeles.**

Existen geles preparados usados para confinar líquidos iónicos, como una matriz que sólo contiene iones: los ionogeles. Estos ionogeles presentan unas interesantes propiedades físicas como por ejemplo tienen la misma estabilidad térmica que el propio líquidos y muestra una conductividad iónica de ca.  $3 \times 10^{-2} \text{S cm}^{-1}$  en torno a  $500^\circ\text{K}$  [31]. En la figura 1.20, se muestra un ionogel preparado con un proceso de un soligel no acuoso.



Figura 1.20. Foto de un BuMelmTf2N.

En la figura 1.21 se muestran conductores elásticos mostrados mediante la impresión de una pantalla de gel flotante en una hoja de PDMS (polidimetilsiloxano). El recuadro superior muestra una imagen óptica microscópica del conductor elástico impreso con una línea de 100  $\mu\text{m}$  de ancho. El dispositivo obtenido puede ser flexionado sin sufrir daños incluso doblándolo por la mitad o estrujándolo. Una película independiente de gel flotante funciona como un electrodo flexible o una base conductora plegable a diferencia de lo que pasa cuando el gel flotante se encuentra en una sustancia sólida. Esto se puede utilizar para fabricar actuantes suaves formados por la estructura en sándwich de gel flotante/gel IL-polímero/ gel flotante.

En la imagen se muestra un típico conductor elástico imprimible, con diferentes imágenes del gel flotante usado y las líneas dilatadas impresas en el sustrato elástico. Frecuentemente, la anchura de la línea está limitada a más de 100 $\mu\text{m}$  debido a la adhesión entre el gel flotante y la sustancia elástica. Este conductor elástico imprimible puede ser utilizado para fabricar un *display* diodo emisor de luz con unas buenas características lumínicas y excelente flexibilidad.

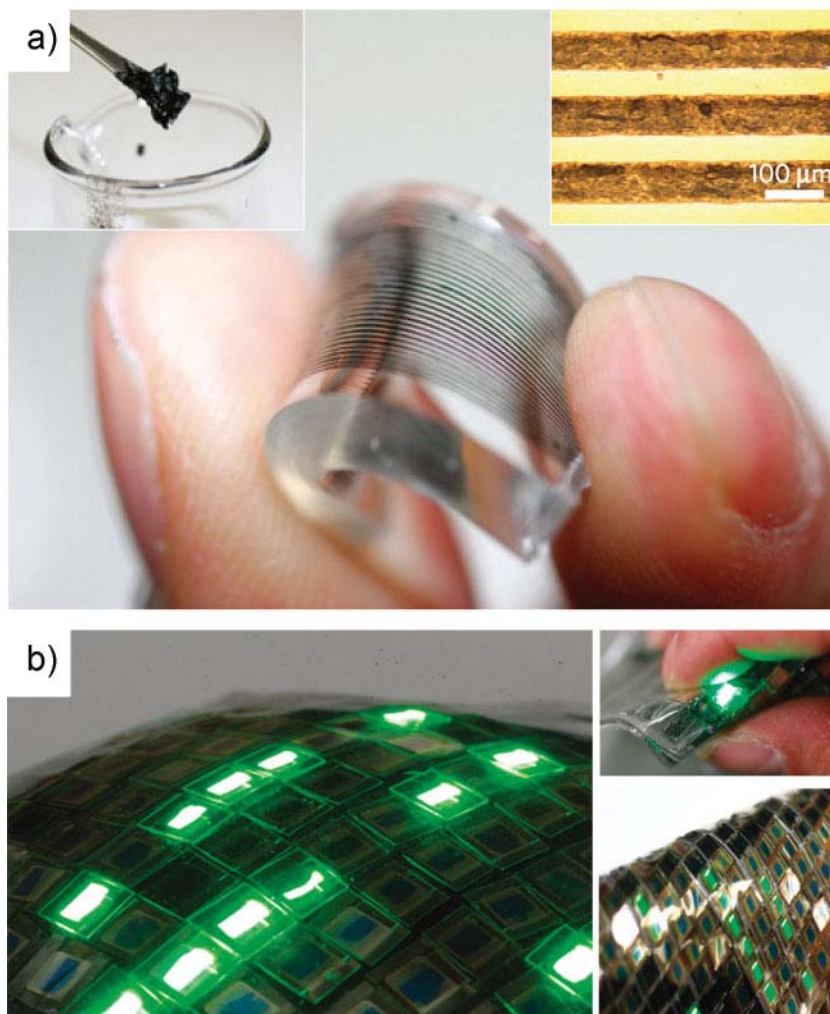


Figura 1.21 . Conductor elástico imprimible.

#### 1.7.4.4. Dispositivos no redox.

Hace referencia a la actuación electroquímica de los líquidos iónicos, que se basa en su naturaleza electrohumectante. La electrohumectación es esencialmente un fenómeno de electrocapilaridad en un electrodo sólido aislado con un estrato hidrofóbico como puede ser el Teflón. Cuando se aplica un descarga voltaica externa al sistema, el ángulo de contacto de lo líquidos iónicos en el estrato hidrofóbico cambia con el campo eléctrico aplicado, que concentra iones opuestamente cargados en la superficie del líquido-aislante. El comportamiento electrohumectante de los líquidos iónicos muestra una concordancia con la ecuación Young-Lippmann :

$$\cos \theta = \cos \theta_0 + \frac{1}{2\gamma} CV^2 = \cos \theta_0 + \frac{\epsilon\epsilon_0}{2\gamma t} V^2$$

En la figura 1.22 se muestra una imagen SEM de una sección transversal de la dispersión de un actuante (0.25 mm de grosor) que consta de un electrodo de gel flotante con soporte de polímero y de los estratos líquido iónico-electrolitos.

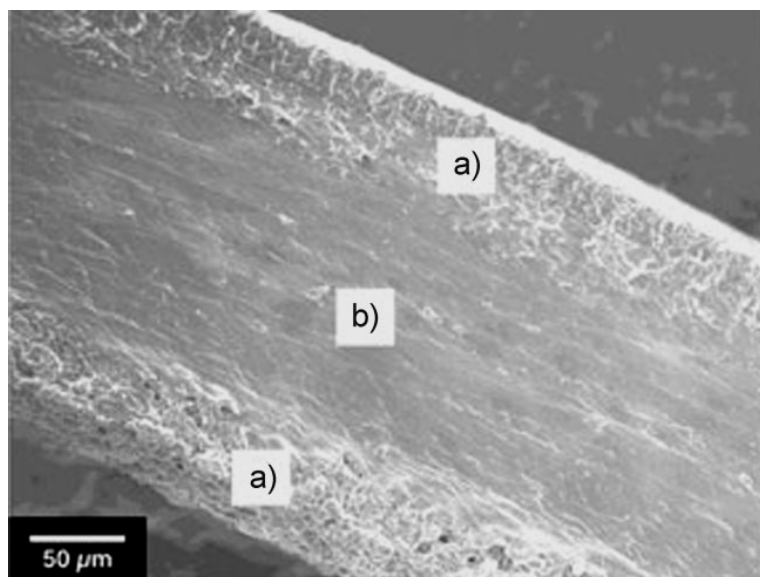


Figura 1.22. Imagen SEM de un actuador.

En la figura 1.23 se muestra una fotografía de actuantes gel-flotantes en respuesta a voltajes alternantes en circuitos cerrados. La dispersión del actuante se curva al aplicar un voltaje de  $\pm 3.5$  V con una frecuencia de 0.005 Hz. La parte b) muestra una ilustración esquemática de la respuesta modelo de un actuante gel-flotante con basado en el mecanismo de transferencia de iones

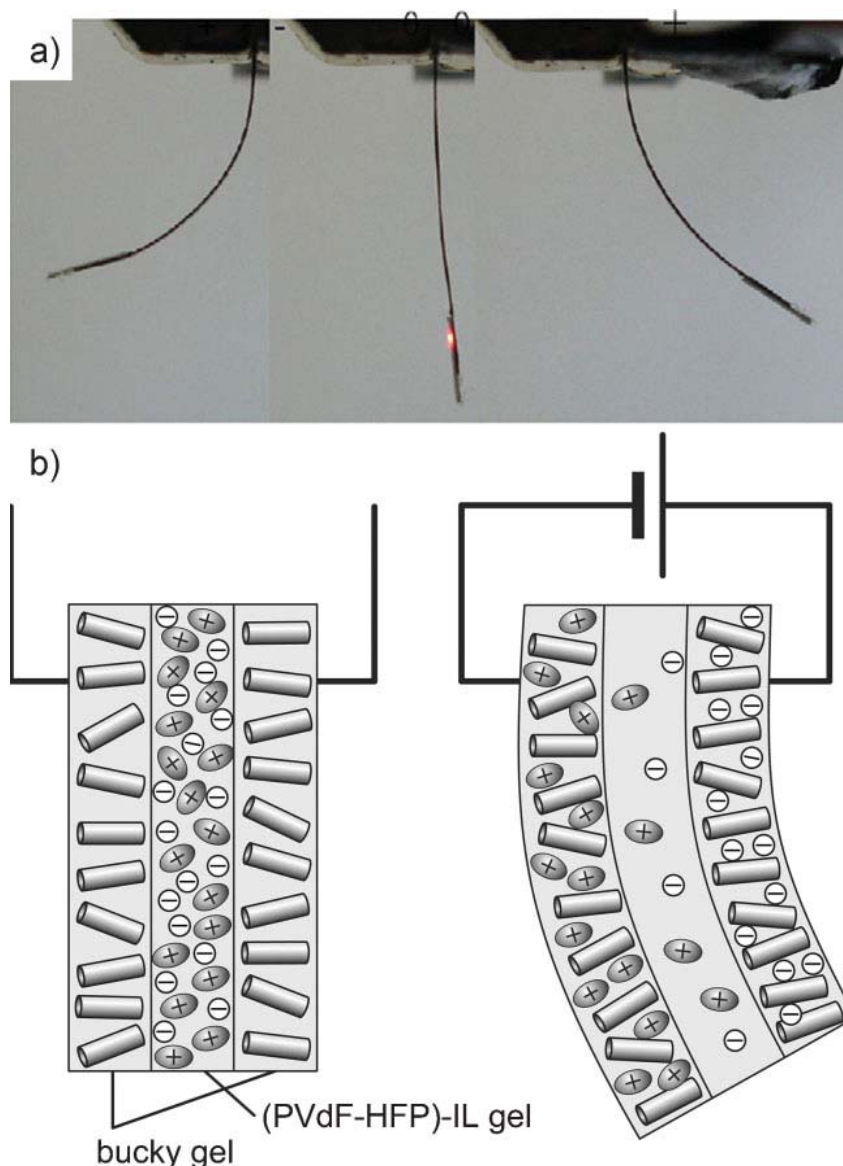


Figura 1.23. Ilustración esquemática de la respuesta de un gel-flotante.

Los electrolitos convencionales de todo tipo de dispositivos pueden ser reemplazados por líquidos iónicos debido a sus favorables propiedades fisicoquímicas y ambientales. Especialmente, se han llevado a cabo diversas investigaciones y desarrollos relacionados con la energía desde que se descubrió la no-inflamabilidad de los líquidos iónicos y que posee una alta estabilidad electroquímica y térmica. Su despreciable presión de vapor permite que se lleven a cabo técnicas convencionales, como por ejemplo, como actuantes y microrreactores, bajo condiciones ambientales.

En los dispositivos Redox: el litio es uno de los materiales clave para crear baterías de alta densidad de energía. Se podrían obtener baterías con una mayor

densidad de energía si se consiguiera remplazar la reacción con el electrodo negativo con una reacción de sedimentación-desprendimiento del litio, ya que este metal no se puede sedimentar en soluciones acuosas debido a sus considerable potencial redox negativo, se debe introducir un solvente, con el consiguiente problema de que los usados comercialmente son inflamables y volátiles, lo que puede causar problemas de seguridad. Desde 1993 se han desarrollado investigaciones que pretendían subsanar los problemas que daban estos solventes, por ejemplo, a través de aditivos que a su vez daban otros problemas, como una estabilidad limitada del ciclo de litio. Actualmente se está estudiando un sistema de líquidos iónicos no-cloroaluminatos como futuros solventes para las baterías de litio sin la necesidad de aditivos, como muestra la figura 1.24 (primer ciclo de voltamogramas de electrodo de Ni en varios líquidos iónicos que contienen  $\text{LiTf}_2\text{N}$  a  $298^\circ\text{K}$ ). Las líneas punteadas de b), c) y d) fueron recogidas tras 10 ciclos.

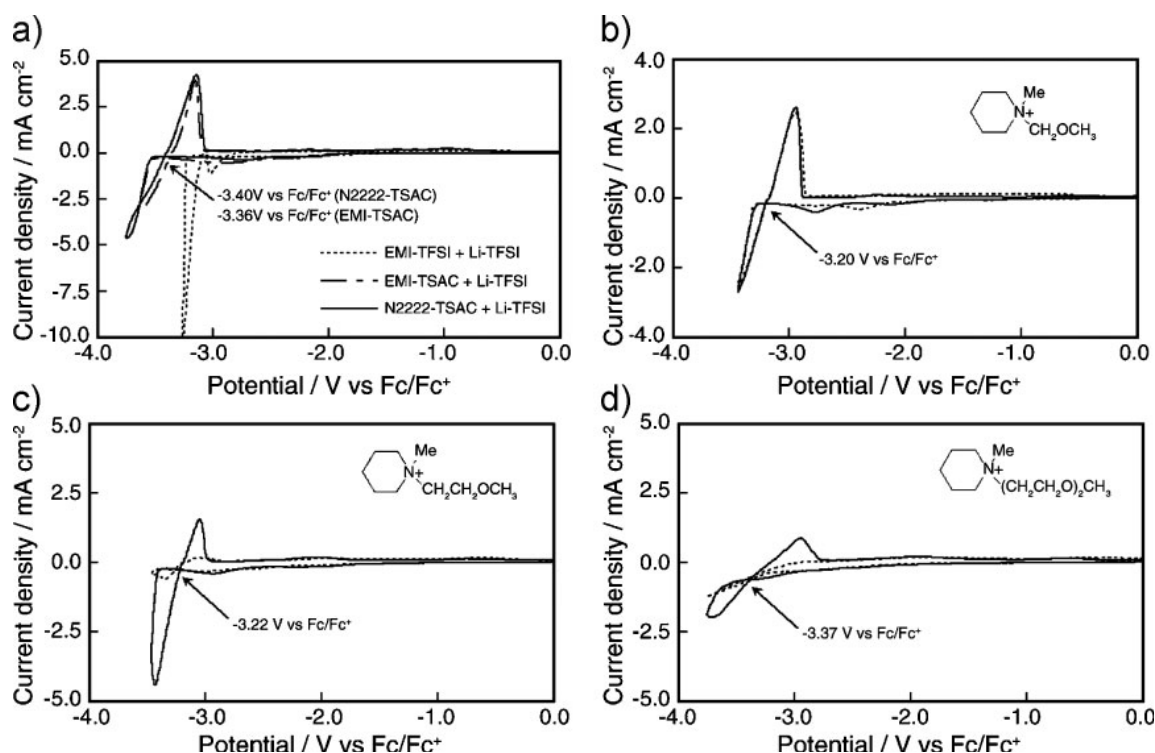


Figura 1.24. Electrodo de níquel en varios líquidos iónicos.

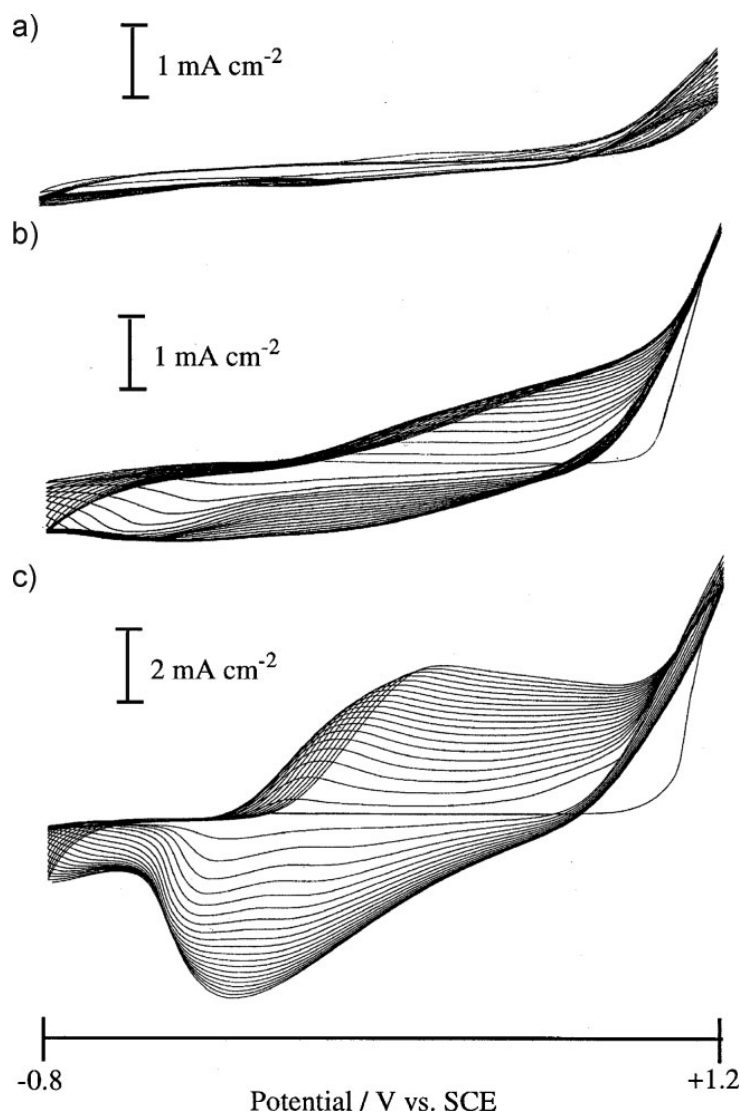


Figura 1.25. Voltogramas cíclicos para la polimerización pirólica. Un escáner potencial fue tomado hasta 20 veces en a) EtMeImPF<sub>6</sub>, b) EtMeImBF<sub>4</sub>, y c) EtMeImTFO

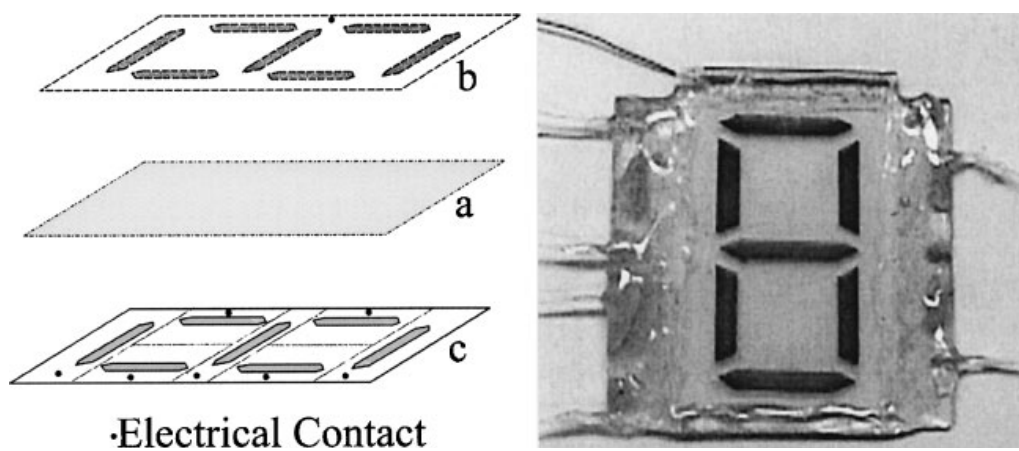


Figura 1.26. Ilustración esquemática (izq.) y fotografía (derecha) de un dispositivo *display* compuesto de un estrado de PANI/BuMEImBF<sub>4</sub> / PEDOT-poli (3-octyltiofeno).

#### **1.7.4.5. Criotribología.**

Gracias al gran rango de estabilidad térmica que presentan los líquidos iónicos, se presentan como lubricantes que ofrecen un buen comportamiento a temperaturas extremas, incluyendo las temperaturas criogénicas. Hasta el momento en aplicaciones desarrolladas a dichas temperaturas se han tenido que seleccionar materiales que ofreciesen un magnífico comportamiento tribológico en seco ó bien se ha tenido que utilizar recubrimientos protectores. Por tanto es una línea de investigación que dado la capacidad que ofrecen las propiedades físicas a "medida" de los líquidos iónicos, es muy interesante. Se ha comprobado que para el contacto de aluminio-acero las mejores prestaciones desde -30°C hasta 200°C se obtienen para tetrafluoroborato de 1-octil, 3 metilimidazolio que presenta alta estabilidad y ausencia de tribocorrosión [30].

#### **1.7.5. Propiedades de los Líquidos Iónicos como lubricantes.**

##### **1.7.5.1. Introducción.**

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

Sin embargo, y aunque en la mayoría de casos los valores de presión de vapor y la estabilidad térmica de estos materiales los hacen muy deseables para su aplicación en lubricación, otras propiedades no los hacen tan adecuados, como por ejemplo su densidad por lo que será necesario que su aplicación se realice de un modo diferente al usual.

Un área en la que los líquidos iónicos pueden tener un gran impacto en lubricación es en su uso como aditivos EP. El hecho de que sean líquidos y de que no



se evaporen significa que puede haber algunas aplicaciones en las que los líquidos iónicos sean los únicos que pueden ser usados como este tipo de aditivos.

#### ***1.7.5.2. Líquidos Iónicos como lubricantes.***

Se han realizado diversos trabajos en los que se han demostrado que los líquidos iónicos pueden ser usados como un nuevo y versátil tipo de lubricante base.

Pueden ser superiores a los lubricantes convencionales en algunas de las más duras condiciones que tienen en cuenta temperaturas y presiones extremadamente bajas o altas, por este motivo se ha convertido una de las mejores opciones como lubricante de maquinaria usada para las futuras inversiones en los fondos marinos de los casquetes polares.

Incluso es posible desarrollar nuevos líquidos iónicos lubricantes al incorporar a su formulación, algunos de los elementos más comúnmente usados como elementos antidesgaste y de extrema presión, tales como elementos sulfurados y fosforados.

#### ***1.7.5.3. Lubricantes de diseño.***

Los lubricantes de alta calidad normalmente usados en electrónica, en computación y en ingeniería espacial, suelen ser aceites minerales super-refinados, como poliol ésteres, perfluoropoliéteres, y polialquilano ciclopentanos, los cuales presentan varios inconvenientes: sufren una degradación bajo condiciones extremas, una considerable presión de vapor a altas temperaturas y/o bajo condiciones de vacío. Dada la composición sencilla de los IL a base de iones, se pueden controlar sus propiedades fisicoquímicas con facilidad, alterando los iones intervinientes. Esto los convierte en potenciales lubricantes "de diseño".

#### **1.7.5.4. Comportamiento Tribológico.**

El particular comportamiento tribológico se puede atribuir a la estructura dipolar única de los líquidos iónicos, que podría permitir su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, de modo que se forme una capa límite efectiva. Esta adsorción físico/química de los líquidos iónicos se podría ver reforzada por la existencia de enlaces de hidrógeno con la superficie, contribuyendo a aumentar la eficacia antifricción y antidesgaste bajo cargas relativamente altas [11].

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

### **1.8. Titanio.**

#### **1.8.1. Historia.**

El titanio (llamado así por los Titanes, hijos de Urano y Gea en la mitología griega) fue descubierto por el clérigo Ingles William Gregor (1761-1817), en 1791 quién separó su óxido blanco de una arena negra de Cornwall y llamó al nuevo elemento menacita. Cuatro años después el químico alemán Martin Heinrich Klaproth volvió a descubrir el elemento en el mineral rutilo, y le llamó titanio como alusión a la fuerza de los mitológicos titanes griegos.

El norteamericano Matthew A. Hunter, en 1910, preparó por primera vez titanio metálico puro (con una pureza del 99.9%) calentando tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) con sodio a 700-800 °C en un reactor de acero.

El titanio como metal no se usó fuera del laboratorio hasta que en 1946 William Justin Kroll desarrolló un método para poder producirlo comercialmente, mediante la reducción del  $TiCl_4$  con magnesio, y este método, llamado Método de Kroll, es el utilizado aún hoy en día. En este proceso el metal se mantiene constantemente en una atmósfera de gas inerte, como argón o helio, que inhibe la reacción con cualquier otro elemento.

Durante los años 50 y 60 la Unión Soviética promovió el empleo de titanio en usos militares y submarinos como parte de sus programas militares relacionados con la guerra fría. En los EE.UU., el Departamento de Defensa comprendió la importancia estratégica del metal y apoyó los esfuerzos para su comercialización. A lo largo del período de la guerra fría, el gobierno estadounidense consideró al titanio como un material estratégico, y las reservas de esponja de titanio fueron mantenidas por el Centro de Reservas Nacional de Defensa, que desapareció en 2005. Hoy el mayor productor mundial es el consorcio ruso VSMPO-AVISMA, que representa aproximadamente el 29% de la cuota mundial de mercado [21].

En 2006, la Agencia de Defensa estadounidense concedió 5,7 millones de dólares a un consorcio de dos empresas para desarrollar un nuevo proceso para fabricar polvo de metal de titanio. Bajo calor y presión, se puede usar el polvo para crear artículos fuertes, de peso ligero en las superficies de revestimiento de armaduras o componentes para el espacio aéreo, el transporte e industrias de tratamiento químico.

En cuanto a su producción industrial comenzó en 1948, con tres toneladas, siendo su consumo actual de unas 160.000 toneladas anuales, con un ritmo de crecimiento anual del 7 % aproximadamente. Los países productores de titanio metálico son Rusia, Estados Unidos, Japón, Reino Unido y China, siendo su consumo principalmente en la industria aeronáutica, del 50 % al 75 % en Estados Unidos o en la CEE, con la única excepción de Japón que destina de un 80 a un 90 % en aplicaciones industriales. La crisis que ha conocido la industria aeronáutica al principio de la década de los 90 ha llevado a la fusión de las grandes empresas productoras de titanio, con lo cual el precio medio de los semiproductos ha caído un 30 % entre 1990 y 1995, si bien aun es relativamente elevado.

### 1.8.2. Definición.

El titanio es un elemento químico, de símbolo **Ti** y número atómico 22. Se trata de un metal de transición de color gris plateado.

Presenta dimorfismo: a bajas temperaturas cristaliza en forma hexagonal compacta (fase alfa) como se representa en la figura 1.27 y por encima de una temperatura aproximada de 885 °C, cristaliza en una estructura centrada en el cuerpo, llamada estructura cristalina beta, representada en la figura 1.28. Esta transformación alotrópica alrededor de los 900 °C permite la realización de tratamientos térmicos con una transformación total.

El diferente comportamiento frente a la deformación de los dos tipos de redes permite disponer de un metal resistente y poco deformable a temperatura ambiente (fase alfa) y fácilmente deformable si, mediante un calentamiento, se obtiene una red cúbica (fase Beta), [22].

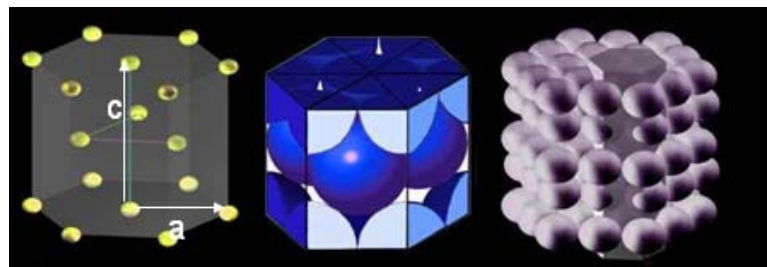


Figura 1.27. Estructura Cristalina  $\alpha$ .

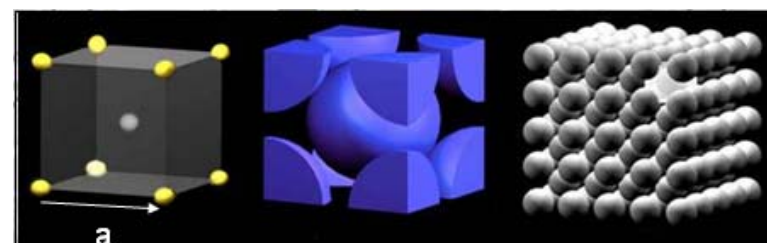


Figura 1.28. Estructura Cristalina  $\beta$ .

Hay que señalar que su baja conductividad térmica origina problemas ante los calentamientos locales, dificultando los tratamientos térmicos, por lo que aunque es una propiedad muy destacada la posibilidad de obtener diferentes resistencias, conseguirlo conlleva un gran esfuerzo.

Como metal mejora las características del acero, con quien compite en aplicaciones técnicas. Es mucho más ligero, como podemos observar en la tabla 1.1, tiene una proporción con la densidad del acero de 4,5/7,9 gr/cm<sup>3</sup>.

Tiene una muy alta resistencia a la corrosión, más que el aluminio, y gran resistencia mecánica, pero es mucho más caro que el acero, lo cual limita su uso industrial. En la tabla 1.1 también observamos que tiene una gran reactividad con el oxígeno, hecho que como más adelante se comentará, es el responsable de su alta compatibilidad biológica. Sólo es soluble en ácido fluorhídrico y en ácidos en caliente como el sulfúrico.

En nuestros días el consumo del titanio está básicamente relacionado con la utilización de pigmentos y cargas (de un 90 a un 95 % del mineral extraído) en la industria de la pintura, en algunas materias plásticas, en la industria del papel o en la industria cerámica [21].

Además, como ya se ha comentado, se emplea por sus valiosas propiedades como material en la navegación aérea y espacial, y en la construcción de submarinos, ya que es resistente al ataque de muchos ácidos; asimismo, este metal tiene propiedades biocompatibles, porque los tejidos del organismo toleran su presencia y por tanto permite fabricar prótesis e implantes de este metal.

## El titanio y sus competidores

Propiedades básicas del Ti comparada con otros metales				
Propiedad	Ti	Fe	Ni	Al
<b>Temperatura de Fusión [°C]</b>	<b>1670</b>	<b>1538</b>	<b>1455</b>	<b>660</b>
<b>Transformación aleotrópica [°C]</b>	<b>882 <math>\beta \rightarrow \alpha</math></b>	<b>912 <math>\gamma \rightarrow \alpha</math></b>	-	-
<b>Estructura cristalina</b>	<b>bcc <math>\rightarrow</math> hcp</b>	<b>fcc <math>\rightarrow</math> bcc</b>	<b>fcc</b>	<b>fcc</b>
<b>E Temperatura ambiente [GPa]</b>	<b>115</b>	<b>215</b>	<b>200</b>	<b>72</b>
<b>Densidad [gr/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>4,5</b>	<b>7,9</b>	<b>8,9</b>	<b>2,7</b>
<b>Resistencia a la corrosión</b>	<b>Muy alta</b>	<b>Baja</b>	<b>Media</b>	<b>Alta</b>
<b>Reactividad con el oxígeno</b>	<b>Muy alta</b>	<b>Baja</b>	<b>Baja</b>	<b>Alta</b>
<b>Precio comparativo</b>	<b>Muy alto</b>	<b>Bajo</b>	<b>Alto</b>	<b>Medio</b>

Tabla 1.1 Competidores del Titanio.

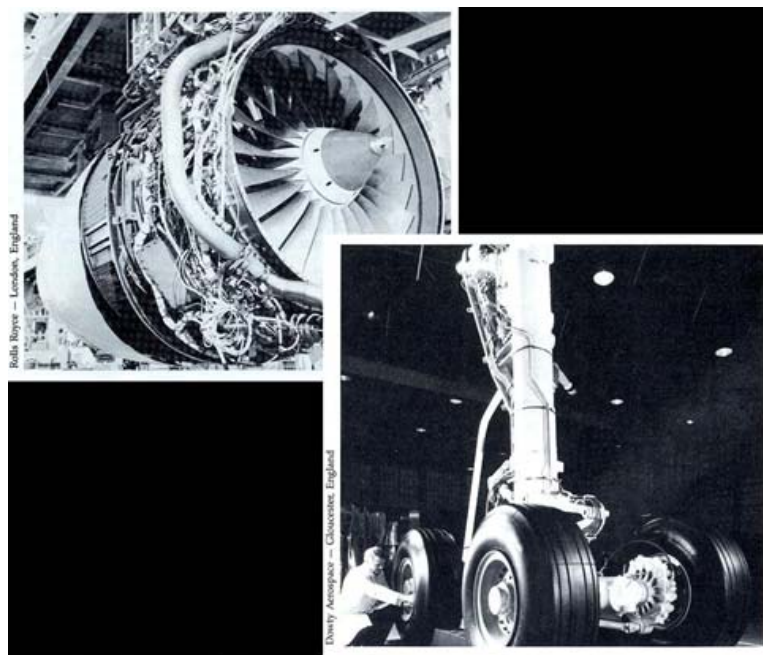


Figura 1.29. Aplicaciones del Titanio en la Industria Aeroespacial.



Figura 1.30. Fotografía del Titanio.



Figura 1.131. Titanio tal y como se puede encontrar en la naturaleza.

### **1.8.3. Propiedades del Titanio.**

#### ***1.8.3.1. Propiedades físicas - químicas del Titanio.***

En la tabla 1.2 que se muestra a continuación se puede ver las propiedades físicas del titanio puro.

Hay que destacar que como se ve en la tabla no es buen conductor térmico ni eléctrico. Es refractario y paramagnético, ya que no se imanta.



### ***Valores de las Propiedades***

Masa Atómica	47,867 uma
Punto de Fusión	1933 K
Punto de Ebullición	3560 K
Densidad	4540 kg/m <sup>3</sup>
Potencial Normal de Reducción	- 0,86 V TiO <sup>2+</sup>   Ti solución ácida
Conductividad Térmica	21,90 J/m s °C
Conductividad Eléctrica	23,8 (mOhm.cm) <sup>-1</sup>
Calor Específico	526,68 J/kg K
Calor de Fusión	20,9 kJ/mol

Tabla 1.2. Resumen de las propiedades del Titanio.

#### ***1.8.3.2. Propiedades mecánicas del Titanio.***

Es un material duro y de gran tenacidad pero con una buena resistencia mecánica. Ésta puede aumentarse, disminuyendo su plasticidad, por disolución de otros elementos en la red, ya que, como se ha mencionado, presenta una gran facilidad para la formación de soluciones sólidas, tanto intersticiales como sustitucionales. En la figura 1.32 se pone de manifiesto la variación de las propiedades del titanio en función del contenido de elementos intersticiales.

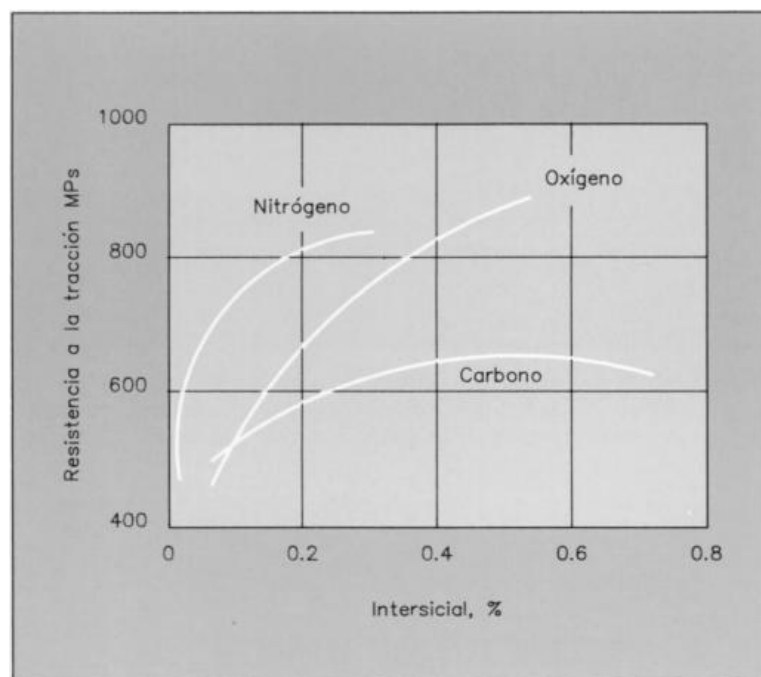


Figura 1.32. Modificación de la resistencia a la tracción en función del porcentaje de algunos elementos químicos.

En la figura 1.32 podemos observar, como las aleaciones con elementos como el oxígeno, aumentan su resistencia a la tracción de una manera notable. Solo con un 0,2 % de nitrógeno se eleva su resistencia a la tracción desde 400 a 800 MPa.

Para su manipulación y transformación mecánica es interesante señalar que, la viruta resultante en procesos de mecanizado es similar a la del acero inoxidable. Es maleable y dúctil, permitiendo la producción de láminas muy delgadas y alambre. Muy resistente a la tracción, manteniendo una alta memoria en su forma, además permite la fabricación de piezas por moldeo y fundición.

### **1.8.3.3. Resistencia a la corrosión del Titanio.**

Cuando el titanio se ve expuesto a la atmósfera o a cualquier otro medio que contiene oxígeno, inmediatamente queda cubierto de una capa de óxido, y es esta capa la que confiere al material una gran resistencia a la corrosión para un amplio rango de medios agresivos. Por tanto la resistencia a la corrosión que presenta el titanio se debe al fenómeno de pasivación que sufre al entrar en contacto con el oxígeno. La resistencia a la corrosión dependerá del grado de pasivación y la aptitud del metal para mantenerla, [23].

Este estado de pasivación puede verse mermado en algunas circunstancias, por ejemplo se ha observado que el estado pasivo del titanio cambia al estado activo en ácido sulfúrico al 0,5 % de concentración, a 40 °C, y en ácido clorhídrico, al 3,5 % a 400 °C, volviéndose vulnerable a la corrosión.

Por el contrario también hay medios que favorecen a esta propiedad como por ejemplo, el sulfato de cobre y el sulfato de níquel disminuyen la velocidad de corrosión en ácido sulfúrico, a 40 °C prácticamente se anulan.

La comentada capacidad del titanio para alearse con determinados elementos provoca la mejora de sus propiedades. Esta mejora sobre todo es interesante en dos de las propiedades que lo hacen único, su resistencia mecánica y su resistencia a la corrosión. Las aleaciones serán posibles con elementos cuyos átomos sean de tamaño similar, por lo que se producirá una sustitución de átomos, ó con elementos cuyos átomos son suficientemente pequeños como para situarse en los intersticios de su retículo, modificando sus propiedades. Dentro de este último tipo de elementos encontramos al *carbono*, *oxígeno* y *nitrógeno*, con átomos de un tamaño inferior [24].

En cuanto a los elementos con átomos de tamaño similar que se introducen en el titanio y dan lugar a aleaciones de tipo sustitucional, se pueden dividir en cuatro clases:

- 1) Los que son completamente solubles en titanio alfa y beta, de los cuales el caso más importante es el *circonio*.

- 2) Los que son solubles en todas las proporciones en la forma beta, pero tienen una limitada solubilidad en la alfa: así se comportan el *molibdeno* y el *niobio*.
- 3) Los que poseen una limitada solubilidad en la beta y la alfa, si bien es mayor en la beta: como por ejemplo el *romo*, el *hierro*, el *manganeso* y el *vanadio*.
- 4) Los que tienen una limitada solubilidad en las fases beta y alfa, pero es mayor en la alfa: caso notable es el del *aluminio*.

Son muy interesantes las propiedades que se pueden conseguir en aleaciones de varios elementos. Por ejemplo elementos como el *oxígeno*, el *nitrógeno*, el *carbono*, etc., son estabilizantes de la fase alfa, y cuando estas aleaciones que podemos denominar alfa, contienen *aluminio* y *circonio*, presentan una gran resistencia a la corrosión, incluso a elevadas temperaturas. Algunas de estas aleaciones retienen la ductilidad incluso en condiciones criogénicas, propiedad más que interesante para el desarrollo en este campo.

#### 1.8.4. Aleaciones comerciales de Titanio.

La elevada reactividad del titanio dificulta la obtención del metal puro, por lo que en aplicaciones comerciales se trabaja con titanio denominado comercialmente puro con diferentes niveles de impurezas en su composición. En Estados Unidos el Titanio comercialmente puro es producido según los requerimientos de las normas ASTM : B265, B338, o B367 en Grados 1,2,3 y 4. Los cuales difieren en el contenido de oxígeno y de hierro.

En la tabla 1.3 se definen diversos grados del titanio comercialmente puro, en función del contenido de elementos intersticiales, los cuales influyen sobre la resistencia mecánica y la tenacidad del material. Cabe destacar que el aumento del contenido de hierro empeora la resistencia a la corrosión del material. Observamos que, cuanta mayor cantidad de hierro (Fe) contiene, mayor capacidad presenta para soportar tensiones, pero mucho menor para deformarse.

En este estudio hemos utilizado el titanio con denominación comercial Grado 3, para estudiar sus características tribológicas, en las figuras 1.33 y 1.34 podemos observar las micrografías ópticas y electrónicas de su microestructura.

Grado (ASTM)		1	2	3	4
Designación UNE		L-7001	L-7002	L-7003	L-7004
<b>Composición (%)</b>	N máx.	0.03	0.03	0.05	0.05
	C máx.	0.10	0.10	0.10	0.10
	H máx.	0.015	0.015	0.015	0.015
	O máx.	0.18	0.25	0.35	0.40
	Fe máx.	0.20	0.30	0.30	0.50
	Otros: cada uno	0.05	0.05	0.05	0.05
	total	0.3	0.3	0.3	0.3
Ti mín.	99.5	99,2	99,1	99,0	
<b>Propiedades (*)</b>	$\sigma_m$	240	340	450	550
	$\sigma_{0,2}$	170	280	380	480
	$\epsilon$ (%)	28	25	20	15

Tabla 1.3. Grados del Titanio.



Figura 1.33. Micrografía óptica de las muestras de Titanio usadas.

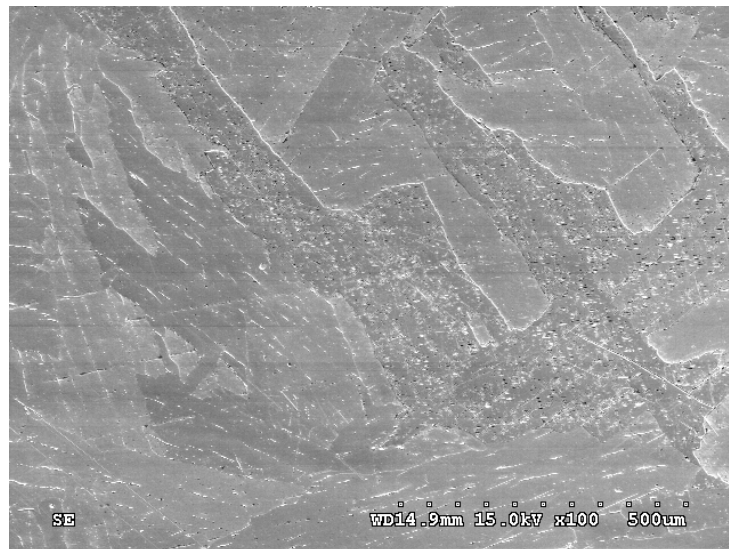


Figura 1.34. Micrografía electrónica de las muestras de Titanio usadas.

## 1.8.5. Aplicaciones del Titanio.

### 1.8.5.1. Introducción.

Como se ha descrito en los apartados anteriores, el titanio es un metal dúctil, ligero y con una resistencia a la tracción y a la corrosión notables, propiedades que lo convierten en un elemento muy utilizado en todo tipo de industrias.

Las dos características más importantes, de cara a su aplicación industrial son por tanto la resistencia mecánica y la resistencia a la corrosión. Además existe la posibilidad de alearlo con otros elementos, potenciando dichas propiedades, desplazando su diagrama de equilibrio. De esta manera se consigue aumentar la resistencia mecánica y disminuir la resistencia a la corrosión.

### **1.8.5.2. Industria aeronáutica y aeroespacial.**

Debido a sus propiedades, el titanio se usa en aleaciones metálicas y como sustituto del aluminio. Aleado con aluminio y vanadio, el titanio se usa en la industria aeronáutica y aeroespacial en recubrimientos contra incendios, paneles exteriores, componentes de los trenes de aterrizaje, tubos hidráulicos, apoyos y alojamientos de los motores, cuchillas de las turbinas compresoras y discos de freno. Los alabes del compresor, los discos y los revestimientos de los motores a reacción también están hechos de titanio.



Figura 1.35. Aplicación del Titanio en la industria aeronáutica.

El titanio se usa ampliamente en misiles y cápsulas espaciales; las cápsulas *Mercurio*, *Gemini* y *Apolo* fueron construidas casi totalmente con titanio.



Figura 1.36. Utilización del Titanio en la industria aeroespacial.

Un avión a reacción de transporte utiliza entre 318 y 1134 kg de titanio, y un avión supersónico, que vuela a velocidades entre los 2410 y los 3220 km/h, utiliza entre 1,4 y 4,5 toneladas [25].



Figura 1.37 El avión F-22 está compuesto en un 39 % de Titanio.

### **1.8.5.3. Industria eléctrica.**

En la industria eléctrica, los soportes y los bastidores para anodizado hechos de titanio, ofrecen importantes ventajas técnicas y económicas sobre los fabricados con otros materiales. Cuando la corriente ha pasado, se forma inmediatamente una película anódica aislante en la superficie del titanio, dando al metal una protección anódica; tan pronto como la pieza de trabajo entra en contacto con el soporte de titanio, la película se hace conductiva. De esta forma la corriente pasa por la pieza al mismo tiempo que el soporte está continuamente protegido contra la corrosión. Se puede esperar una duración prácticamente infinita de los soportes de anodizado hechos de titanio.

Los cestos de titanio de chatarra de puntas de ánodos de níquel o de perdigones de níquel, es otro ejemplo del uso del titanio como conductor de la electricidad a una superficie metálica sumergida en un electrolito, [24].

Debido al efecto polarizador de la película de óxido, el titanio en sí no es buen material para ánodos con destino a procesos electrolíticos empleados en la fabricación de los productos químicos. Sin embargo, la deposición de una capa de platino



extremadamente fina (de sólo unas pocas centésimas de micrómetro de espesor) en la superficie del titanio, permite el paso de la corriente de ánodo de titanio al electrolito, al tiempo que el metal subyacente queda protegido contra la corrosión por pasivación anódica continua.

Los ánodos de titanio platinado pueden operar a densidades de corrientes muy altas, de forma que la excelente eficacia anódica se combina con un material para electrodos de gran resistencia y peso liviano endurecible. Estos ánodo ya han tenido un gran éxito en sistemas de protección catódica empleando técnicas de corriente aplicada, y muchos están actualmente en servicio para la protección de cascos de buques, muelles, tuberías de agua salada y cajas de agua para condensadores. Se pueden hacer ánodos largos y delgados de alta conductividad eléctrica con alambre de titanio provisto de alma de cobre.

#### ***1.8.5.4. Medicina.***

La relativa inercia del titanio le hace eficaz como sustituto de los huesos y cartílagos en cirugía, consiguiendo que no haya rechazo por parte del organismo.

El titanio presenta una gran afinidad con el oxígeno que hace que, ya con el simple contacto con el aire y a una temperatura ambiente, se forme una fina capa de óxido sobre la superficie del metal.



Figura 1.38. Prótesis de cadera realizada en titanio.

La pasivación conseguida con esa capa de óxido es la que hace que el material sea biológicamente tan tolerable. De ahí que no sólo encontremos el titanio en tornillos para huesos y en las válvulas para el corazón sino también en los implantes de prótesis dentales y la asistencia médica para dichas prótesis.

La aleación junto al Niquel tiene un gran uso en el campo de la endodoncia debido a su propiedad de flexibilidad. En la actualidad esta aleación se usa como lima de endodoncia ya que resuelve la mayoría de los inconvenientes que presentaban las limas anteriormente utilizadas cuya composición era de acero al carbono, como la imposibilidad de actuar con superficies curvadas [32].

#### ***1.8.5.5. Otras aplicaciones industriales.***

Muchas otras aplicaciones del titanio en la industria tienen su razón en la gran resistencia a la corrosión que éste presenta. Por ejemplo en instalaciones de intercambiadores de calor, para aplicaciones de enfriamiento o calentamiento, el uso de titanio puro ha eliminado el problema más importante al que se enfrentan los intercambiadores, la corrosión. En la figura 1.25 podemos observar una tubería de un intercambiador fabricada con titanio.

El titanio es prácticamente impenetrable por la corrosión de agua salada, por lo que es un material indispensable en las instalaciones de plantas desalinizadoras. También se utiliza para construir tuberías y tanques para los alimentos.



Figura 1.39. Intercambiador de calor.

En metalurgia, las aleaciones de titanio son empleadas para quitar oxígeno y nitrógeno de los metales fundidos.

El dióxido de titanio, conocido como blanco de titanio, es un pigmento blanco brillante usado en pinturas, lacas, plásticos, papel, tejidos y gomas.



Figura 1.40. Blanco de Titanio.

#### ***1.8.5.6. Construcción.***

En la actualidad ha cobrado mucha fuerza el titanio como material utilizable en la construcción, sobretodo en revestimientos. Los pioneros en utilizar este material destacan la gran capacidad que tiene para mantener el brillo a lo largo del tiempo. Además su utilización dota a la obra de cierto carácter, que es el resultado del juego entre el óxido formado en su exterior y la luz, que crean efectos de interferencia, cambiando el color dependiendo de desde donde lo miremos [24].



Figura 1.41. Ejemplo de su uso en fachadas.



Figura 1.42. Museo GUGGENHEIM (Bilbao).

***1.8.5.7. Uso comercial como componentes.***

Sin duda su característica más destacable para la mayoría de los fabricantes, es la resistencia y dureza que proporciona el titanio en relación a su peso. De hay que se usen para teléfonos móviles de alta gama ó como complementos para dispositivos portátiles, como cámaras fotográficas o reproductores de música.



Figura 1.43. Cámara de fotos Laica de alta gama.



Figura 1.44. Funda protectora de Titanio.

Actualmente esta en desarrollo su utilización como componente en sistemas de audio profesionales. Con él se puede crear un pistón rígido pero de buena respuesta capaz de manejar los modos naturales de resonancia muy por encima del umbral de audición de los 20 kHz. De esta manera, estos pistones rígidos, como el que podemos observar en la figura 1.31, que son comúnmente llamados tweeter, pueden reproducir todos los matices y detalles de la música con gran precisión y transparencia, sin desenfocar la energía de altas frecuencias.



Figura 1.45. Tweeter de titanio.

### ***1.8.5.8. Joyería.***

En este campo esta cobrando mucho protagonismo debido a sus cualidades que lo hace único en comparación al resto de los metales. El titanio como he dicho anteriormente es inmune a la corrosión del agua salada y de la atmósfera marina, mostrando una excepcional resistencia a una amplia gama de gases y ácidos corrosivos. Además es inmune a la corrosión bacteriana y es fisiológicamente inerte e hipoalergénico.



Figura 1.46. Pulsera de Titanio.

## II. OBJETIVOS.

- 1 - Selección y desarrollo de lubricantes estables a alta y baja temperatura para aleaciones de titanio.
- 2 - Comparación del comportamiento tribológico de líquidos iónicos con distintos cationes en el contacto Titanio-Acero.
- 3 - Determinación de los coeficientes de fricción y desgaste.
- 4 - Estudio de los mecanismos de desgaste y procesos triboquímicos en los contactos.

# III. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.

## 3.1. Materiales utilizados en la experimentación.

En este trabajo se han realizados ensayos de fricción y desgaste para determinar el comportamiento de los líquidos iónicos.

Para estos ensayos se ha empleado el contacto entre una bola de acero AISI 52100 y probetas de titanio comercial puro grado 3, para determinar el comportamiento tribológico de un aceite mineral y de los líquidos iónicos.

A continuación se describen los materiales utilizados en los ensayos.

### 3.1.1.- Titanio grado 3.

Partimos de un anillo de titanio de radio 150mm, una altura de 40mm y un espesor de 20mm.

#### 3.1.1.1.-Composición química.

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

Tabla 3.1.-Composición química del Titanio grado 3.

Análisis Químico.	Elementos %						
	Al	Cr	Fe	Mn	Mo	Zr	Ti
SPECTRO MAXx.	0,006	0,023	0,066	0,018	0,022	0,05	99,7



### 3.1.1.2.- Microestructura.

Para la obtención de la microestructura del titanio hemos realizado un desbastado de las probetas con discos de carburo de silicio de granulometrías: 280, 400, 600, 1200 y 4000. El tiempo empleado con cada disco es de 3 minutos con una fuerza de 30 N. Después se han pulido con MASTERPOLISH de composición Aluminia+SiO<sub>2</sub>-mezcla de óxidos en suspensión con pH de 9.0 y un tamaño de grano de 0,05 μm, y lo hemos atacado con reactivo de Kroll, sumergiendo la probeta durante 5 segundos, después hemos pasado al pulido final con MASTERMET de composición SiO<sub>2</sub>-Final polishing suspensión, con un pH de 0.95, con 0.06 μm de tamaño de grano, sumergiendo la probeta después de cada pulido en reactivo de Kroll durante 5 segundos.

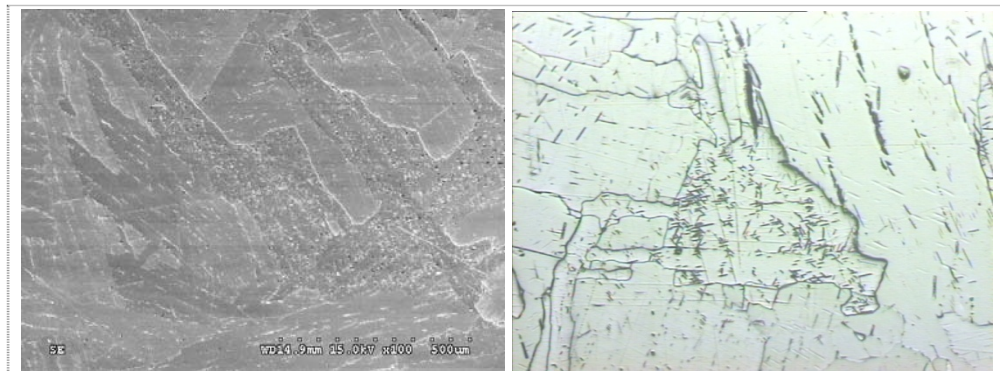


Figura 3.1. Microestructura del Titanio grado 3.

**3.1.1.3. Propiedades mecánicas.**Tabla 3.2.- Propiedades mecánicas.

Módulo de Young.	100 – 105 (GPa)
Densidad.	4505 – 4515 (Kg/m <sup>3</sup> )
Dureza Vickers.	195 – 205 (HV)
Límite Elástico.	379 – 470 (MPa)
Elongación.	18 – 27 (%)
Resistencia a Tracción.	448 – 610 (MPa)

**3.1.1.4. Propiedades Térmicas.**Tabla 3.3.- Propiedades Térmicas.

Punto de Fusión.	1662 – 1682 (° C)
Temperatura Máxima de servicio.	300 – 330 (° C)
Temperatura Mínima de servicio.	-273 (° C)
Conductividad Térmica.	16.3 – 18 (W/mK)
Calor Específico.	555 – 565 (J/KgK)
Coefficiente de expansión térmica.	μm/° C

**3.1.1.5. Propiedades Eléctricas.**Tabla 3.4.- Propiedades Eléctricas.

Resistividad Eléctrica.	55 – 56,9 (μohm.cm)
-------------------------	---------------------

### 3.1.2. Punzón de acero.

En el punzón de los ensayos punzón sobre disco se colocaron bolas de acero AISI 52100 templado, con un diámetro de 1,59 mm (1/16”).

Las bolas de acero son suministradas por la empresa Tecmicro.



Figura 3.2. Punzón con bola de acero.

### 3.1.3. Líquidos Iónicos.

Se han utilizado dos líquidos iónicos diferentes, suministrados por la empresa Solvent Innovation.

Los datos reflejados como “propiedades físicas” corresponden a los suministrados por el fabricante de los líquidos iónicos, que en algunos casos han sido completados con los recogidos en la bibliografía. Los análisis realizados por termogravimetría se han llevado a cabo en el equipo Shimadzu TGA-50, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los ensayos se han realizado en atmósfera de N<sub>2</sub> (hasta 600 °C) y en aire (hasta 400 °C).

### 3.1.3.1. L-108.

Denominamos L-108 al tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio (figura 3.3). Se trata de un aditivo con flúor y boro en el anión con cadena larga.

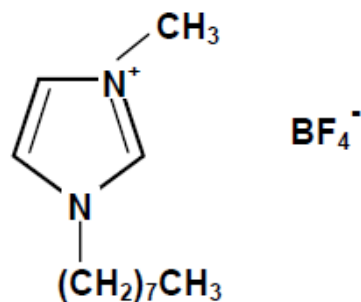


Figura 3.3. Estructura molecular del L-108.

#### 3.1.3.1.1. *Propiedades físicas.*

- Temperatura de fusión : - 82° C.
- Temperatura de descomposición: 415° C.
- Densidad (20 °C): 1,12 g/cm<sup>3</sup>.
- Viscosidad (20 °C): 344,35 mm<sup>2</sup>/s .

### 3.1.3.1.2. Termogravimetría.

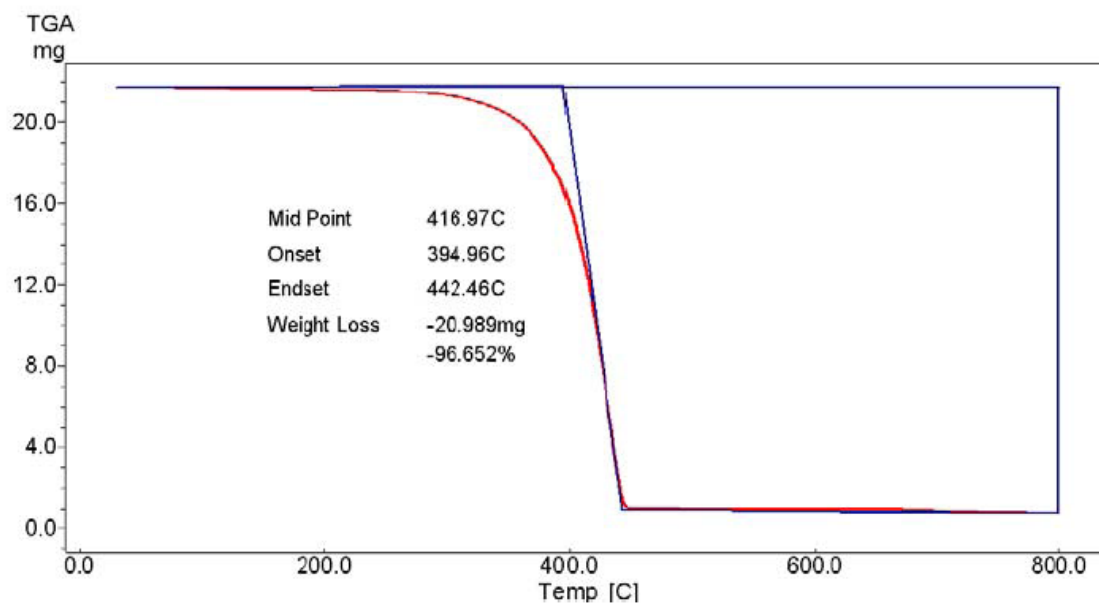


Figura 3.4. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L-108.

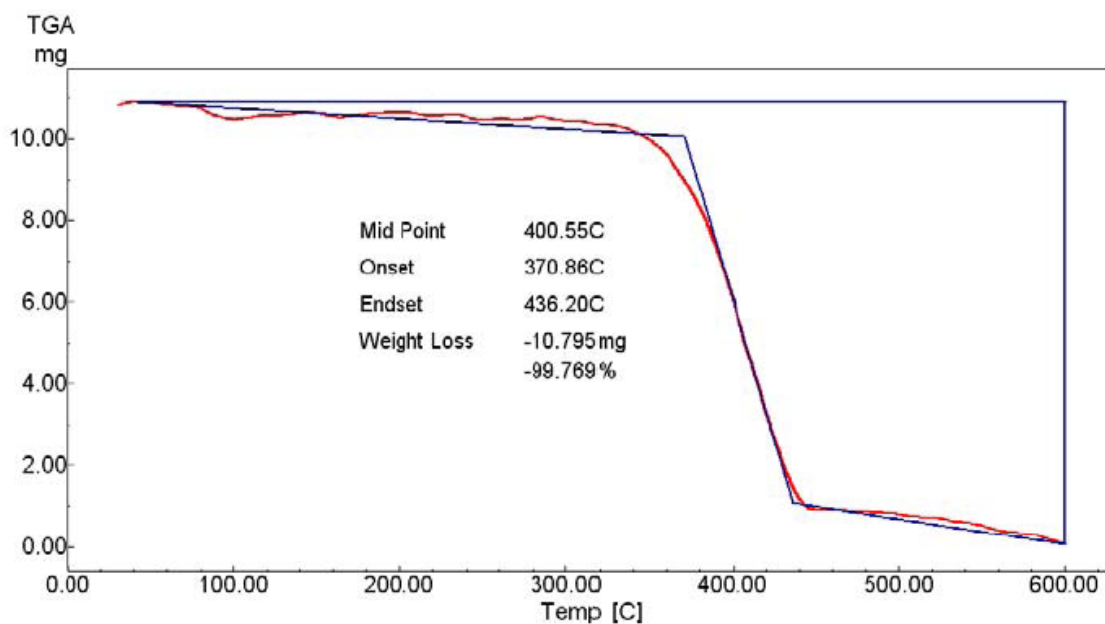


Figura 3.5. Análisis termogravimétrico en O<sub>2</sub> del L-108.

### 3.1.3.1.3. Espectroscopía infrarroja.

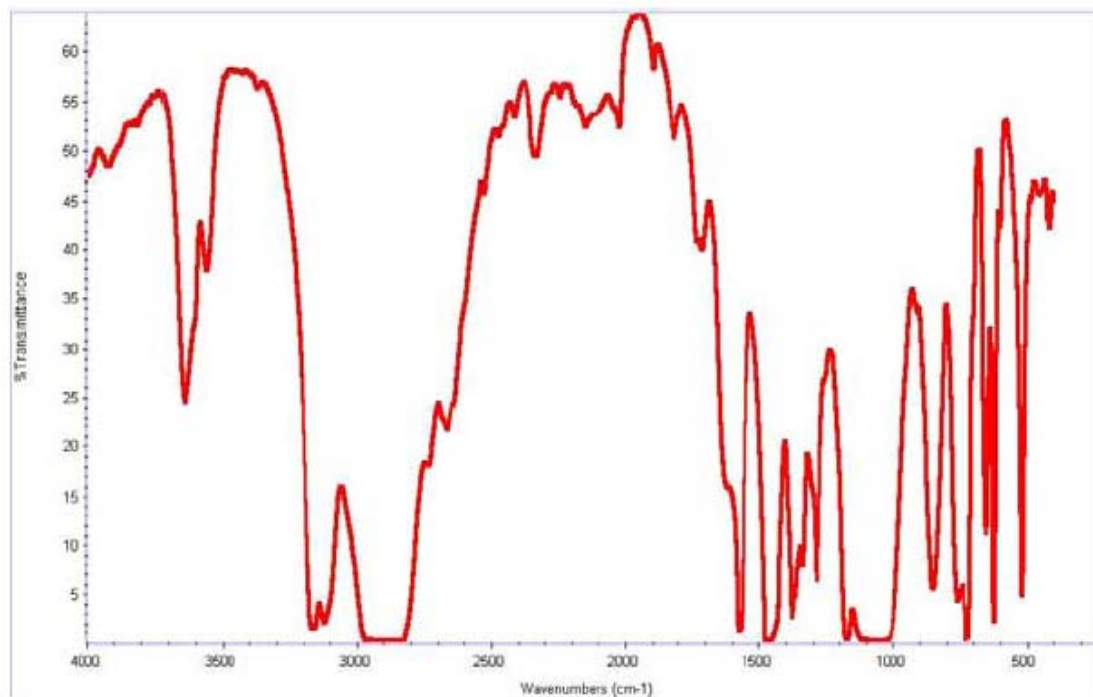


Figura 3.6. Espectroscopía infrarroja.

### 3.1.3.2. LP-106.

Denominamos LP-106 al hexafluorofosfato de 1-hexil, 3 metilimidazolio (figura 3.7) un líquido iónico de cadena larga, conteniendo flúor y fósforo en su anión.

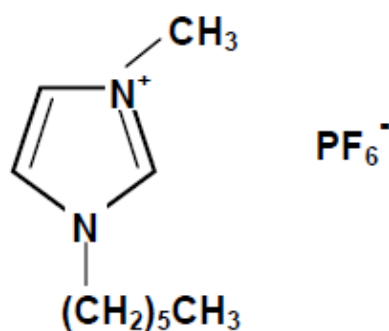


Figura 3.7. Estructura molecular del LP-106.

### 3.1.3.2.1. Propiedades físicas.

- Temperatura de fusión:  $-74^{\circ}\text{C}$ .
- Temperatura de descomposición:  $375^{\circ}\text{C}$ .
- Densidad ( $20^{\circ}\text{C}$ ):  $1,30\text{ g/cm}^3$ .
- Viscosidad ( $20^{\circ}\text{C}$ ):  $547,70\text{ mm}^2/\text{s}$ .
- PH: 3,35.
- Conductividad:  $0,042\text{ mS/cm}$ .

### 3.1.3.2.2. Termogravimetría.

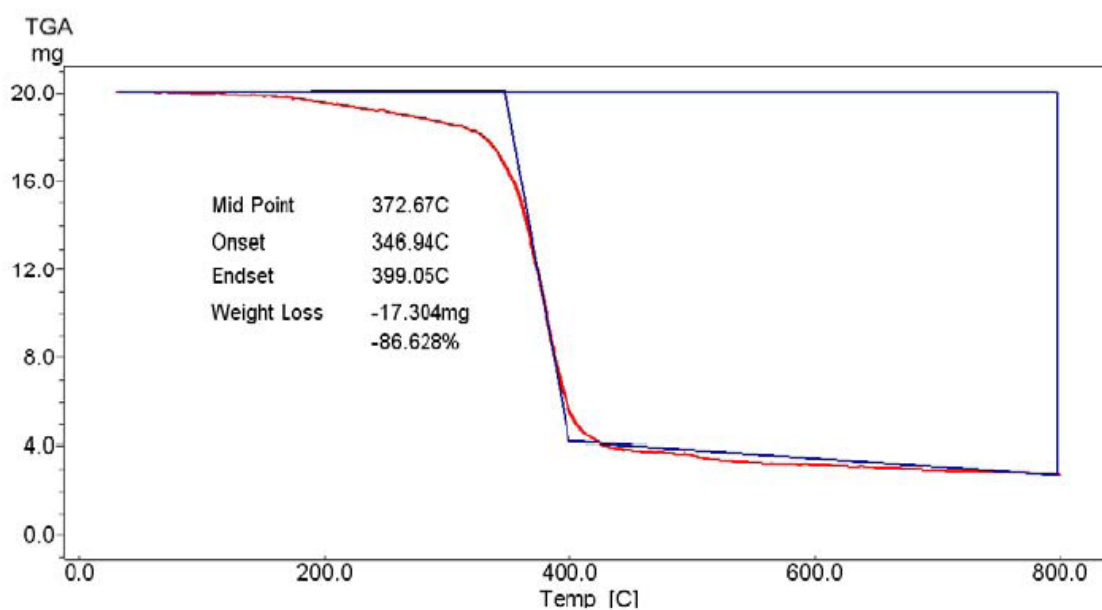


Figura 3.8. Análisis termogravimétrico en  $\text{N}_2$  del LP-106.

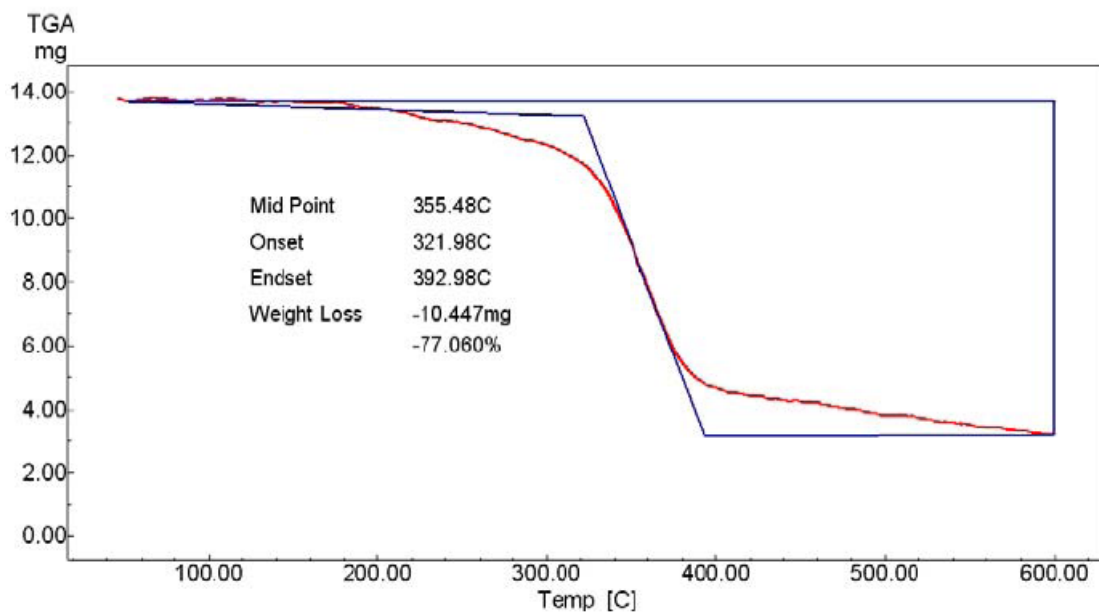


Figura 3.9. Análisis termogravimétrico en O<sub>2</sub> del LP-106.

**3.1.3.2.3. Espectroscopía infrarroja.**

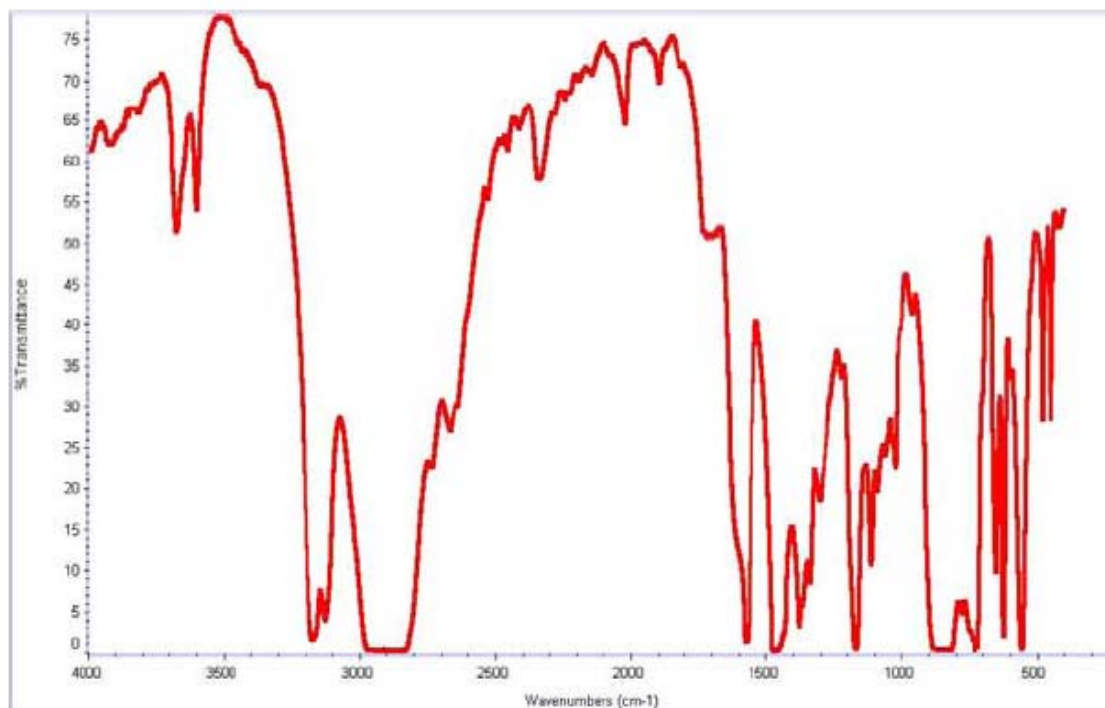


Figura 3.10. Espectroscopía infrarroja.



### 3.1.4. Tribómetro.

Los estudios tribológicos se realizaron en el tribómetro modelo MT/30/SCM, fabricado por Microtest como el mostrado en la figura 3.14, 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.

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.

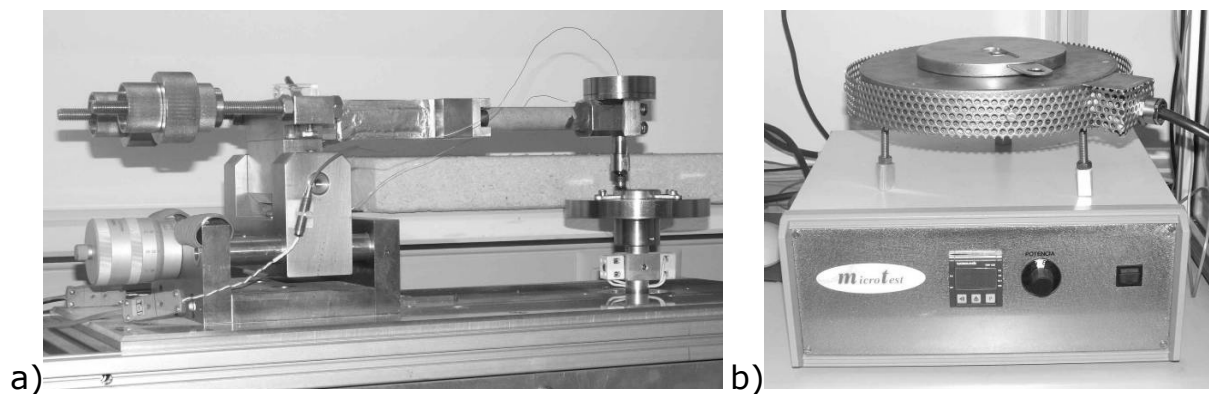


Figura 3.14. Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T: a) Tribómetro; b) Horno.

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 3.15.

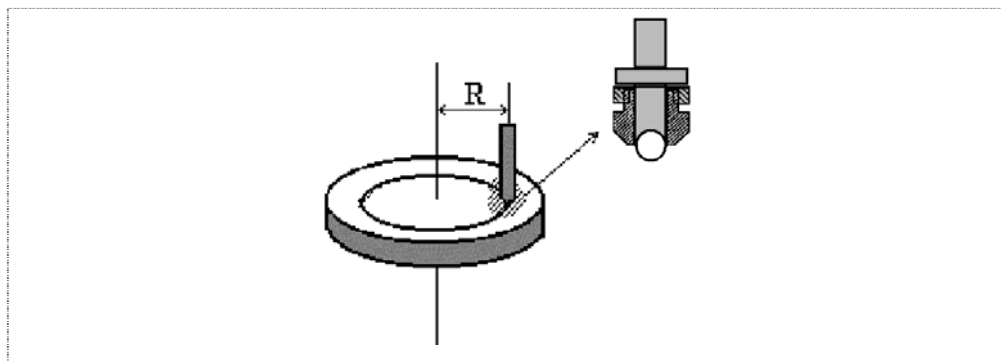


Figura 3.15. Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero.

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. En los ensayos realizados a alta temperatura el termopar del horno nos permite fijar la temperatura de los ensayos.

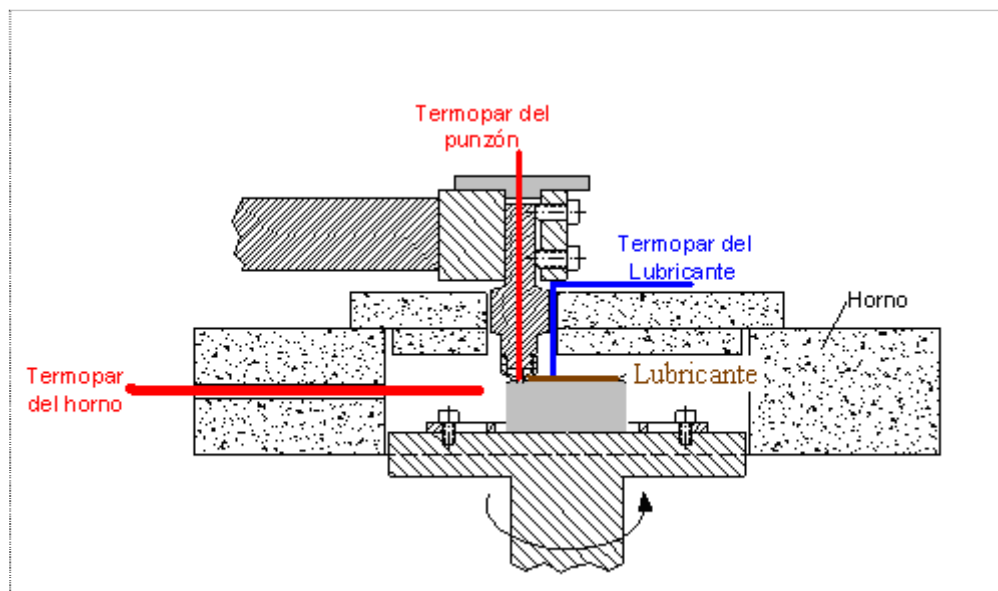


Figura 3.16. Configuración de los ensayos a alta temperatura.

### 3.1.5. Cortadora de precisión.

El corte de las probetas de titanio se ha llevado a cabo con una cortadora de precisión MECATOME T 201 A de la casa PRESI, como la mostrada en la figura 3.17.



Figura 3.17. Cortadora de precisión.

### 3.1.6. 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 3.18.

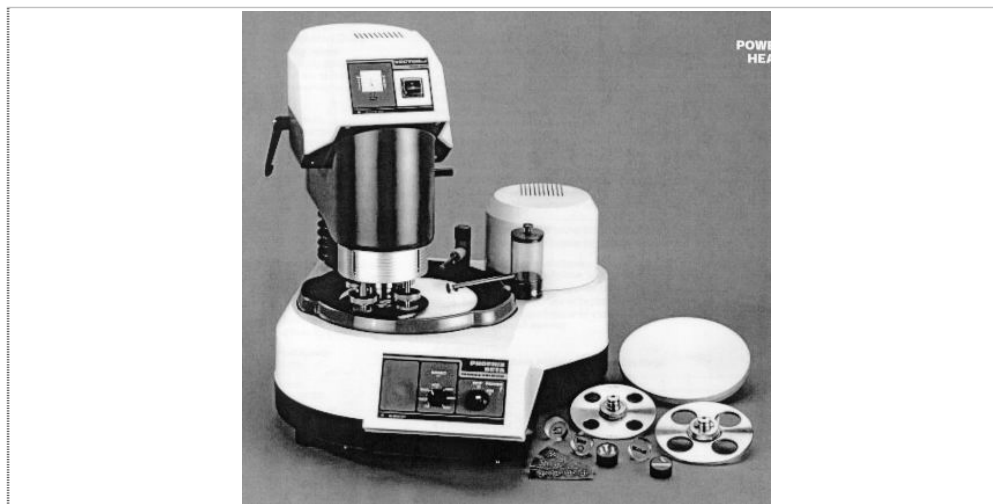


Figura 3.18. Pulidora metalográfica.

### 3.1.7. Rugosímetro.

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7 como el mostrado en la figura 3.19. 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.

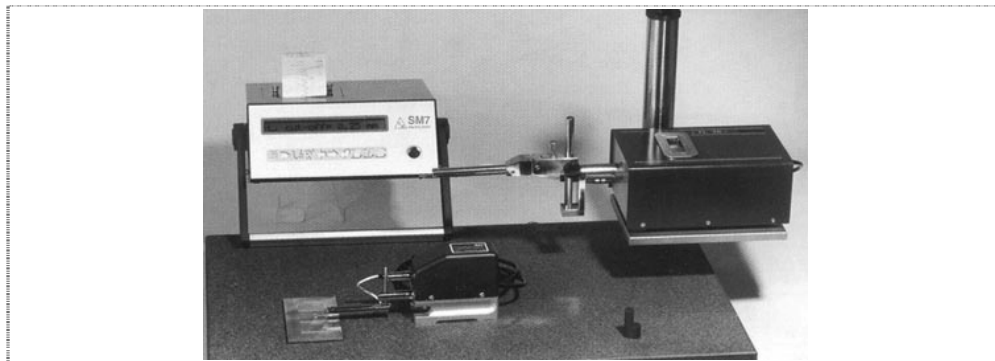


Figura 3.19. Rugosímetro SM-7.

### 3.1.8. Microscopía óptica.

Para el estudio morfológico y metalográfico de los materiales sometidos a fricción y desgaste se ha utilizado el microscopio óptico Leica DMR, como el mostrado en la figura 3.20. Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software Optimas. La medición de la anchura de las huellas de desgaste se ha realizado gracias a este software.

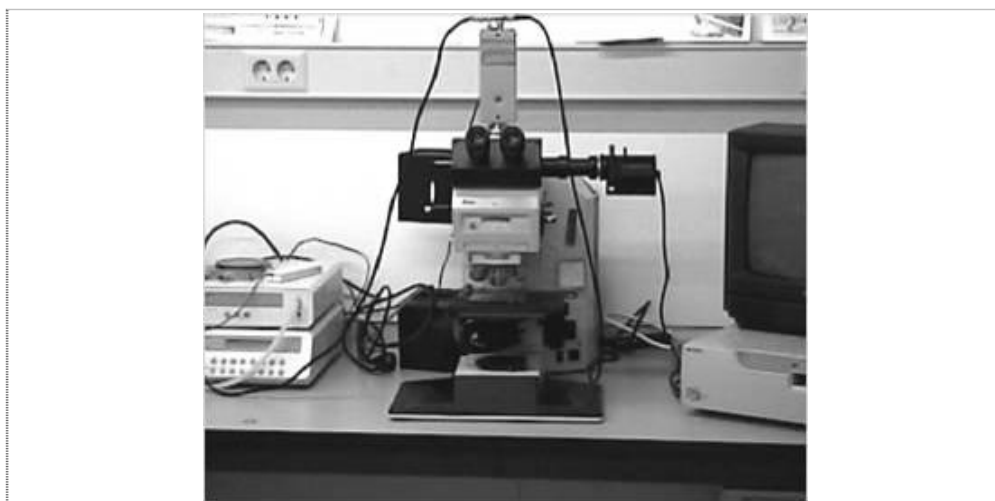


Figura 3.20. Microscopio óptico Leica DMR.

### 3.1.9. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N como el que se muestra en la figura 3.21, con las siguientes características:

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



Figura 3.21. Microscopio electrónico de barrido.

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

- Detector de rayos X Xray: Es un detector de Si(Li) de 138 eV de resolución, con ventana ultrafina para detección de elementos desde B hasta U
- Detector de rayos X Xflash: Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5  $\mu\text{m}$ .

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

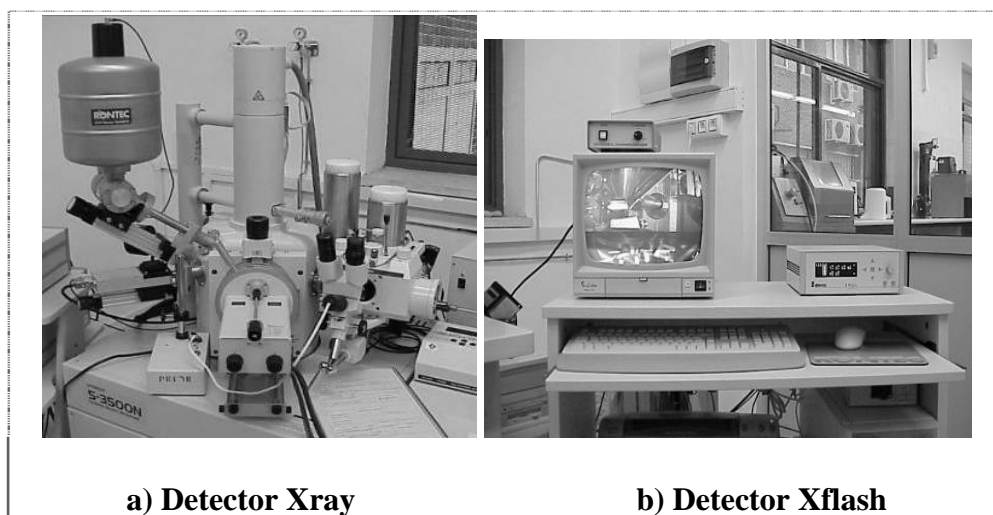


Figura 3.22. Microanalizadores acoplados al microscopio electrónico de barrido.

### 3.1.10. Espectrometría de emisión de chispa.

Los análisis de composición para el titanio han sido realizados por espectrometría de emisión de chispa en un equipo de SPECTRO, modelo SPECTRO MAXx, como el mostrado en la figura 3.23. Este sistema vaporiza el material mediante la descarga por chispas, que a través de un detector electrónico fotosensible (CCD) nos permite obtener la composición del material.

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

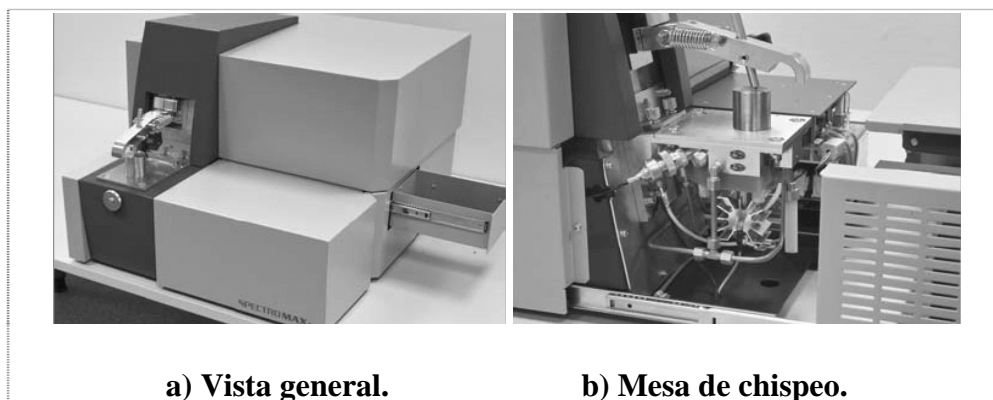


Figura 3.23. Espectrómetro de emisión de chispa SPECTRO MAXx.

Algunas de sus características son:

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

### 3.1.11. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Esta técnica permite observar la estructura interna de los sólidos, dando acceso a detalles microestructurales y ultraestructurales desconocidos al ojo humano. Resulta de gran utilidad en el estudio de diversos materiales, pudiéndose observar asimismo muestras de origen biológico.

#### ***3.1.11.1 Microscopio electrónico de transmisión «Jeol JEM-2100».***

Es un equipo preparado para observar materiales de todo tipo, así como muestras de origen biológico, debido a su versatilidad en el ajuste del voltaje de aceleración y amplio rango de magnificación. Por otra parte, la instalación cuenta con diversa instrumentación para llevar a cabo las sucesivas etapas de preparación de las muestras. La instalación consta de los siguientes elementos:

*Microscopio electrónico de transmisión*

- Cañón de electrones con un voltaje acelerador máximo de 200 KV. Filamento de LaB<sub>6</sub>, con modo de precalentamiento integrado.
- Sistema de lentes condensadoras para alta resolución. Apertura variable de 4 posiciones. Alineamiento del desplazamiento y de la inclinación respecto del eje.
- Sistema de lentes objetivo para alta resolución. Apertura variable de 4 posiciones.
- Cámara de inserción de muestras con dispositivo anticontaminador integrado. Pletina XY con desplazamiento de hasta 2 mm ( $\pm 1,0$  mm). Desplazamiento vertical de 0,4 mm ( $\pm 0,2$  mm). Movimientos en X, Y, Z e inclinación sobre el eje X.
- Configuración en alta resolución con un valor puntual de al menos 0,23 nm e inclinación de la muestra de  $\pm 30^\circ$ .
- Rango de magnificación desde 50x hasta 1.500.000x
- Cámara de difracción
- Sistema de vacío con control de evacuación, provisto de bomba iónica, difusora y rotatoria para alcanzar una presión de  $2 \times 10^{-5}$  Pa o menor. Provisto de indicadores de vacío tipo Pirani y Penning.
- Unidad de barrido

*Unidad de análisis por energías dispersivas de rayos X*

- Resolución en el pico Ka del Mn de 133 eV/mm<sup>2</sup>
- Detector de silicio dopado con litio
- Aplicación informática capaz de realizar espectros de energías dispersivas de rayos X, perfiles de distribución de elementos a lo largo de una línea y mapas de distribución de elementos en un área seleccionada.

*Cámara digital de alta resolución*

- Resolución mínima de 2624x4000 píxeles
- Adquisición de hasta 8 cuadros/segundo
- Integración de cuadros
- Obtención de imágenes con hasta 16 bits de rango dinámico



- Enfriamiento por Peltier
- Obturador electrónico
- Exposición ajustable de 10 ms a 10 s



Figura 3.24. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

## 3.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

### 3.2.1. Ensayos de fricción y desgaste.

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en el diagrama de flujo de la figura 3. 25.

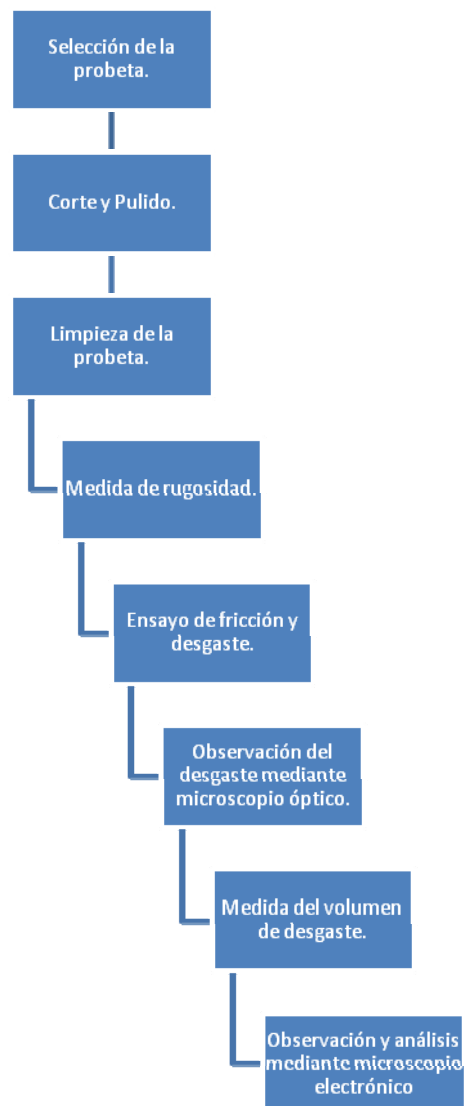


Figura 3.25. Procedimiento experimental seguido en los ensayos.

### 3.2.2. Preparación de las probetas de titanio.

Partimos de un anillo de titanio de altura 40 mm, un espesor de 20 mm, y diámetro 150 mm. Procedemos al corte del anillo en sectores con la siguiente forma.

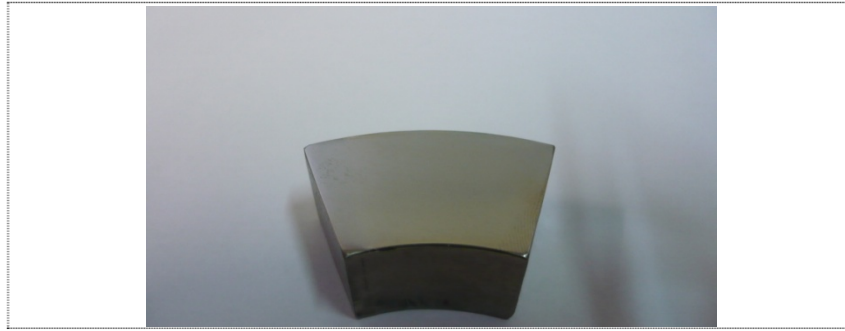


Figura 3.26. Probeta de Titanio.

### 3.2.3. Medida de la rugosidad.

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

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

### 3.2.4. Presión de contacto.

Teniendo en cuenta la configuración del contacto de punzón sobre disco, la presión de contacto se puede calcular aplicando la expresión de Hertz para el caso de una esfera sobre una superficie plana. El resultado para la fuerza aplicada se muestra en la tabla 1.

Carga normal (N)	Presión de contacto (GPa)
2,45	0,92

Tabla 1. Presiones de contacto.

### 3.2.5. Medida de los coeficientes de fricción.

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

En las siguientes tablas se muestran los valores medios del coeficiente de fricción y, donde corresponda, de las desviaciones estándar entre paréntesis, para cada grupo de ensayos realizados.

### 3.2.6. Medida del volumen de desgaste.

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

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

$$W = 2\pi R \left[ r^2 \arcsen\left(\frac{d}{2r}\right) - \left(\frac{d}{4}\right)(4r^2 - d^2)^{1/2} \right]$$

Donde:

- R: radio de giro de la huella de desgaste.
- d: anchura de la huella desgaste.
- r: radio esférico del punzón.

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

Los valores medios de la tasa de desgaste así como, donde corresponde, su desviación estándar entre paréntesis, se recogen en las siguientes tablas.

### **3.2.7. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación con líquidos iónicos.**

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

Los ensayos de fricción y desgaste usando como lubricante el aceite mineral los podemos clasificar en el siguiente grupo:

- Ensayos de fricción y desgaste a temperatura ambiente con carga y velocidad constante.
- Ensayos de fricción y desgaste a 100°C con carga y velocidad constante.
- Ensayos de fricción y desgaste a 200°C con carga y velocidad constante.
- Ensayos de fricción y desgaste a 300°C con carga y velocidad constante.

Los ensayos se llevaron a cabo con los siguientes parámetros:

- Punzón de acero: AISI 52100 de 0,8 mm de radio.
- Radio de giro: 6 mm.
- Velocidad:  $0.15\text{ms}^{-1}$ .

- Distancia recorrida: La distancia recorrida en los ensayos es de 850 m.
- Atmósfera de laboratorio.
- Cantidad de aceite mineral suministrada: 0,5 ml.
- Carga aplicada: Para todos los ensayos se utilizó una carga fija de 2,45 N. (presión de contacto de 0,92 GPa).

### Ensayos de fricción a temperatura ambiente.

#### Coeficientes de fricción.

Lubricante.	Valor de la fricción (25 °C, 2.45 N, 850 m, $v = 0.15$ m/s).
L-108	0,19
L-106	0,198

### Ensayos de desgaste a temperatura ambiente.

#### Factores de desgaste.

Lubricante.	Desgaste (25 °C, 2.45 N, 850 m, $v = 0.15$ m/s).
L-108	9,8404 E-05
L-106	7,6318 E-05

**Ensayos de fricción a 100°C.**Coeficientes de fricción.

Lubricante.	Valor de la fricción (100 °C, 2.45 N, 850 m, v = 0.15 m/s).
L-108	0,379
L-106	0,191

**Ensayos de desgaste a 100°C.**Factores de desgaste.

Lubricante.	Desgaste (100 °C, 2.45 N, 850 m, v = 0.15 m/s).
L-108	2,0883 E-03
L-106	1,5039 E-05

**Ensayos de fricción a 200°C.**Coeficientes de fricción.

Lubricante.	Valor de la fricción (200 °C, 2.45 N, 850 m, v = 0.15 m/s).
L-108	0,271
L-106	0,111

**Ensayos de desgaste a 200°C.**Factores de desgaste.

Lubricante.	Desgaste (200 °C, 2.45 N, 850 m, $v = 0.15$ m/s).
L-108	1,3925 E-03
L-106	9,1565 E-06

**Ensayos de fricción a 300°C.**Coeficientes de fricción.

Lubricante.	Valor de la fricción (300 °C, 2.45 N, 850 m, $v = 0.15$ m/s).
L-108	0,452
L-106	0,438

**Ensayos de desgaste a 300°C.**Factores de desgaste.

Lubricante.	Desgaste (300 °C, 2.45 N, 850 m, $v = 0.15$ m/s).
L-108	2,2509 E-03
L-106	1,6662 E-03



## IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### 4.1 ANTECEDENTES.

En un anterior proyecto, realizado en la Universidad Politécnica de Cartagena [27], se ha estudiado el comportamiento tribológico del contacto titanio-acero a temperatura ambiente, en presencia de cuatro líquidos iónicos utilizados como lubricantes: dos líquidos iónicos derivados de imidazolio (L-102 y CLB102) y dos derivados de amonio (L-AM101 y L-AM112). De estos líquidos iónicos se seleccionó el L-AM101 que contiene un anión cloruro, para estudiar su comportamiento a una temperatura más elevada (120°C). Se observó que a temperatura ambiente, los líquidos iónicos utilizados ofrecían un resultado muy similar en cuanto al coeficiente de fricción se refiere, a excepción del L-102, que daba lugar a un coeficiente de fricción medio tres veces superior al resto, debido a una brusca transición después de 100 metros de deslizamiento. La tasa de desgaste más baja se obtuvo para el líquido iónico derivado de cloruro de imidazolio CLB102, con una importante diferencia de hasta tres órdenes de magnitud con respecto al otro derivado de imidazolio, el tetrafluoroborato L-102, que es el que presentaba una tasa de desgaste más elevada. Se registró un coeficiente de fricción para el derivado de cloruro de amonio L-AM101 a 120°C ligeramente menor que a temperatura ambiente. De este modo se llegó a la conclusión de que la capacidad de este lubricante para mantener la separación entre las superficies metálicas en deslizamiento no se veía afectada por el incremento de temperatura. Probablemente esto fuese resultado de la formación de películas adsorbidas estables sobre dichas superficies metálicas. En cuanto a la variación de la tasa de desgaste con la temperatura para el líquido iónico L-AM101, como era previsible, se produjo un incremento de la misma con el aumento de la temperatura. Este fenómeno es atribuible a la deformación plástica que sufre el titanio a la temperatura de ensayo.

La diversidad de líquidos iónicos estudiados en el anterior proyecto nos permitió observar distintos mecanismos de desgaste. En los líquidos iónicos de cadena larga con sales de amonio, el mecanismo principal de desgaste observado fue el adhesivo, con transferencia de material.

Del análisis de las partículas de desgaste se comprueba que también se produjo desgaste por abrasión.

En cuanto a los derivados de imidazolio, en presencia del CLB102, la transferencia de material de la probeta de titanio a la bola de acero no tuvo lugar. Sin embargo, el líquido iónico interaccionó con el acero formando pequeñas partículas que quedan adheridas a la superficie de la bola de acero. En el caso del L-102 es la actividad triboquímica la principal fuente de desgaste en la bola de acero. El desgaste superficial más severo sucedió con el L-102, produciendo deformación plástica, arranque de material y propagación de grietas en la pieza de titanio.

Como conclusión de los ensayos realizados anteriormente y considerando el rango de temperaturas en el que permanece estable, el lubricante más efectivo de los estudiados con anterioridad es el L-AM101.

A la luz de los resultados obtenidos en el proyecto realizado anteriormente y su variación con la temperatura a la que se lleva a cabo el ensayo, se estudiará el comportamiento tribológico de los líquidos iónicos L108 y LP106 sometidos a altas temperaturas, ya que presentan un mayor rango de estabilidad térmica.

A continuación se expondrán los resultados obtenidos en cuanto a la variación del coeficiente de rozamiento y la tasa de desgaste, durante los ensayos llevados a cabo en presencia de los líquidos iónicos L108 y LP106. Además se analizarán en profundidad y de forma comparativa con respecto a los dos líquidos iónicos estudiados, los mecanismos de desgaste acontecidos.

#### **4.2. ENSAYOS DE FRICCIÓN**

En las siguientes gráficas se muestra la variación del coeficiente de rozamiento con la distancia, para el par titanio-acero en presencia del lubricante L-108 a temperatura ambiente.

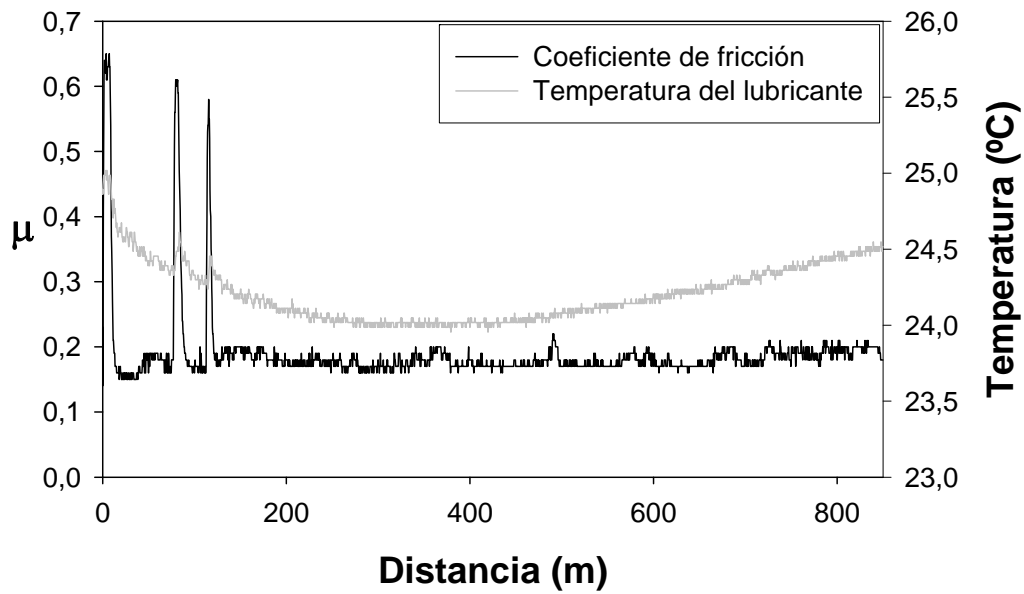


Figura 4.1 L-108 a temperatura ambiente.

Como podemos observar en la figura 4.1, en el ensayo realizado en presencia del lubricante L-108, tras un ligero incremento inicial del coeficiente de fricción, el valor se estabiliza rápidamente, alcanzándose un estado estacionario que permanece estable durante todo el recorrido.

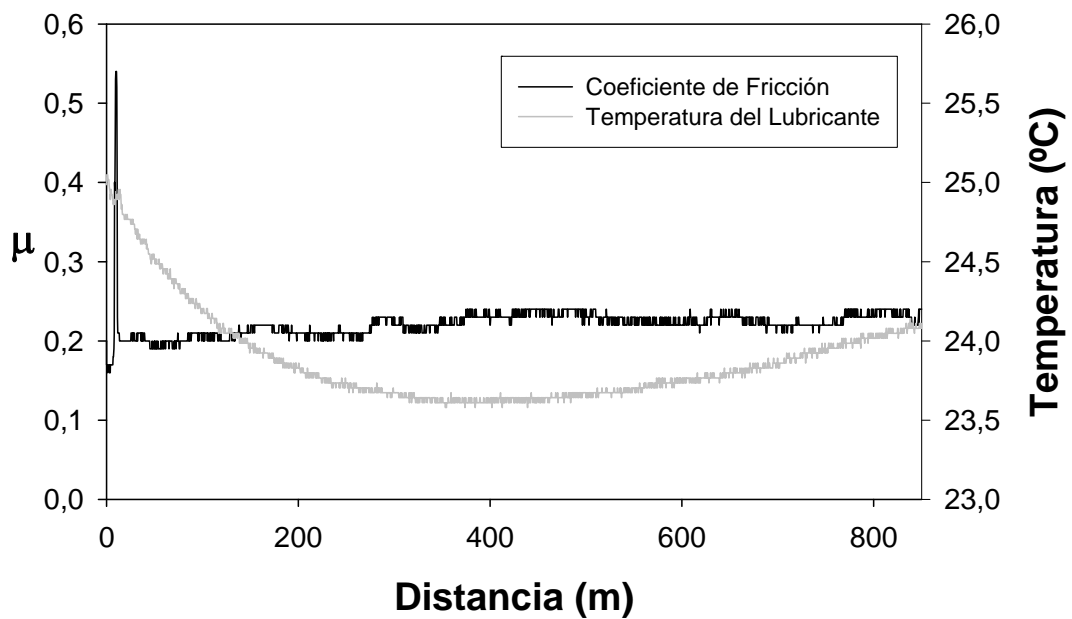


Figura 4.2. LP-106 a temperatura ambiente.

En presencia del lubricante LP-106, como se puede ver en la figura 4.2 sucede algo similar a lo observado para el L-108, pues tras un pequeño aumento inicial en el coeficiente de rozamiento, permanece casi constante durante todo el recorrido, siendo su valor ligeramente mayor que con el L-108. En este caso, el máximo alcanzado por el coeficiente de fricción es menor que el alcanzado anteriormente, aunque su valor estabilizado es mayor que en el caso del ensayo con L-108.

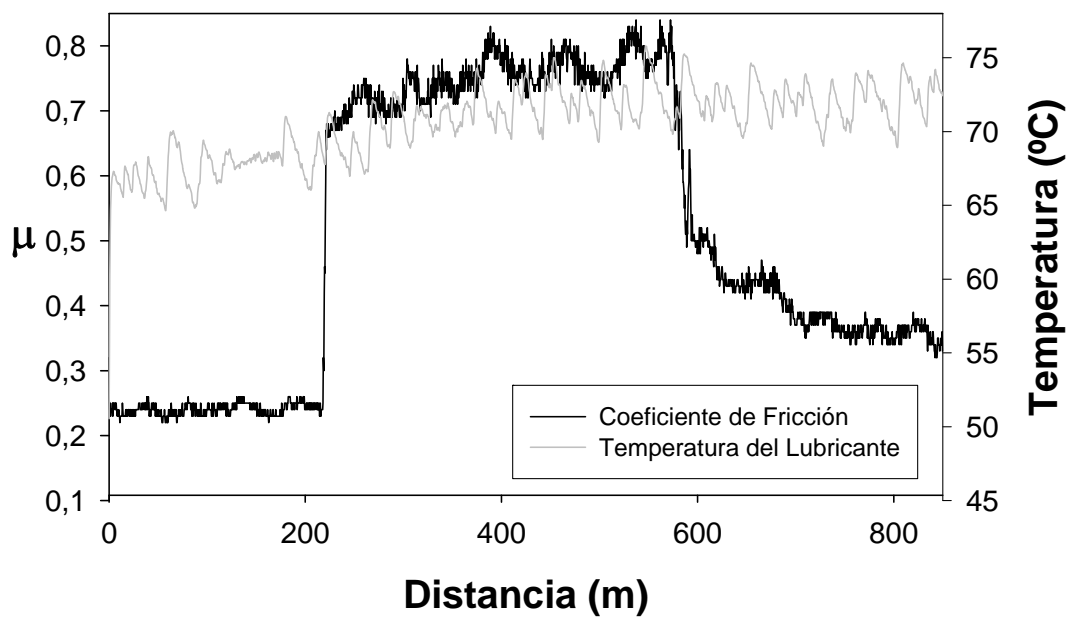


Figura 4.3 L-108 a 100°C.

En la figura 4.3 se muestra el desarrollo del ensayo realizado en presencia del lubricante L-108, a una temperatura de 100°C. En él se puede observar, como en el comienzo del ensayo el coeficiente de fricción es algo superior que el obtenido a temperatura ambiente. Sin embargo, tras 200m de recorrido, se produce un aumento súbito del coeficiente de fricción hasta un valor muy elevado. Este valor alcanza su máximo a los 400m de recorrido, llegando a superar el 0,8. Dicho valor tan elevado del coeficiente de fricción se mantiene hasta los 600m del recorrido, distancia en la que vuelve a un valor más próximo al presentado inicialmente y con el que continúa hasta el final del ensayo.

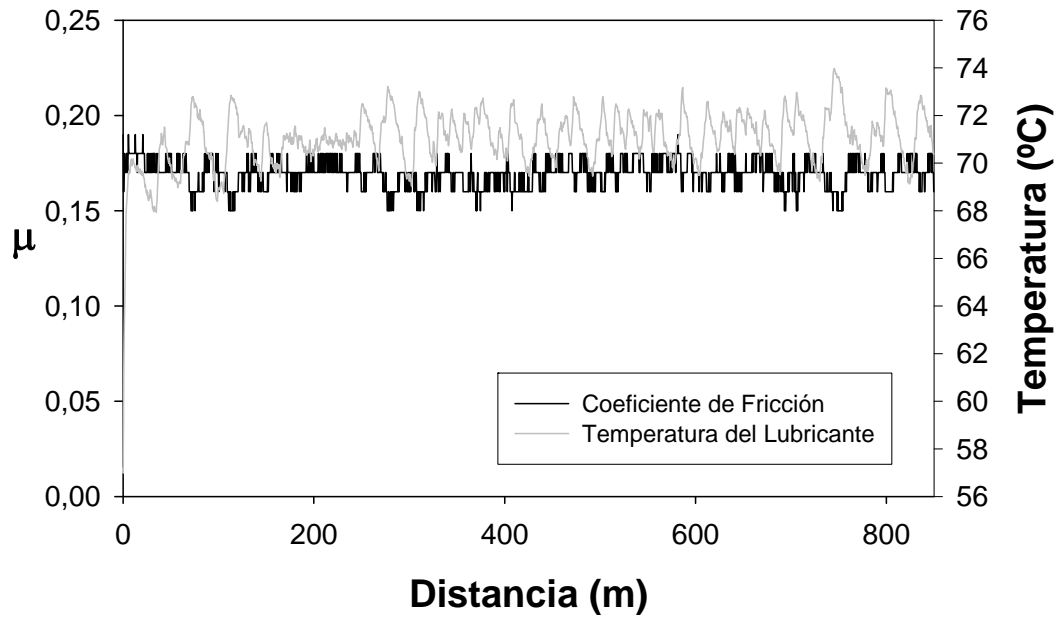


Figura 4.4. LP-106 a 100°C.

La figura 4.4 muestra la evolución del coeficiente de fricción para el acero-titanio, en presencia del lubricante LP-106. Como se puede observar, su valor se mantiene constante durante todo el ensayo, siendo este valor ligeramente inferior al presentado a temperatura ambiente.

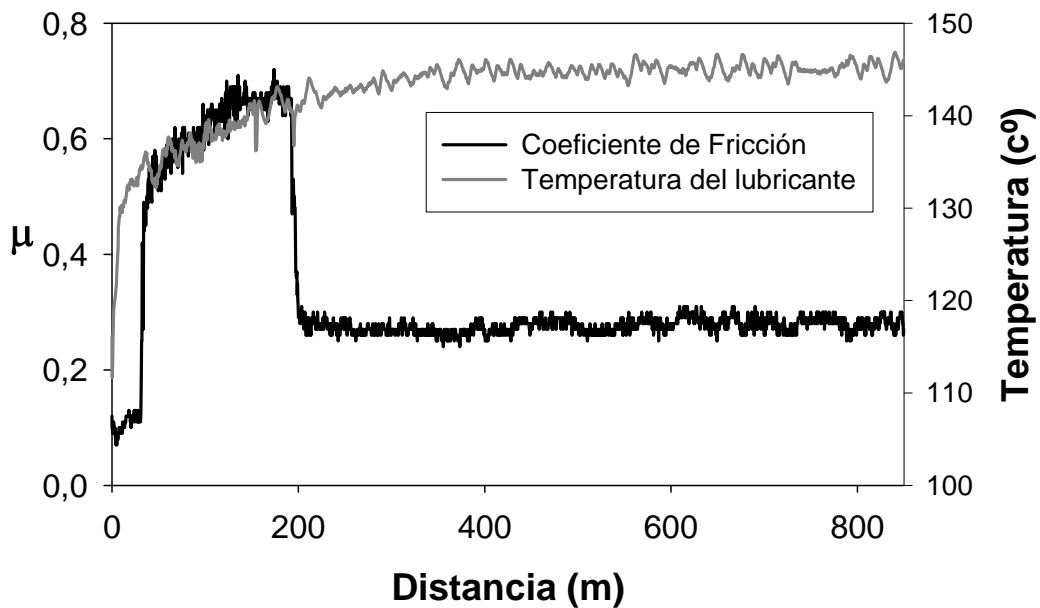


Figura 4.5 L-108 a 200°C.

En la figura 4.5 se muestra la evolución de la fricción en el ensayo realizado a 200°C en presencia de L-108. Se puede observar nuevamente un incremento súbito del coeficiente de fricción, pero en este caso a los 50m. Este valor alcanzado tras el incremento súbito se mantiene hasta los 200m, distancia a la que se produce una disminución de la fricción hasta un valor cercano al de los ensayos anteriores, valor que permanece constante hasta el fin del ensayo.

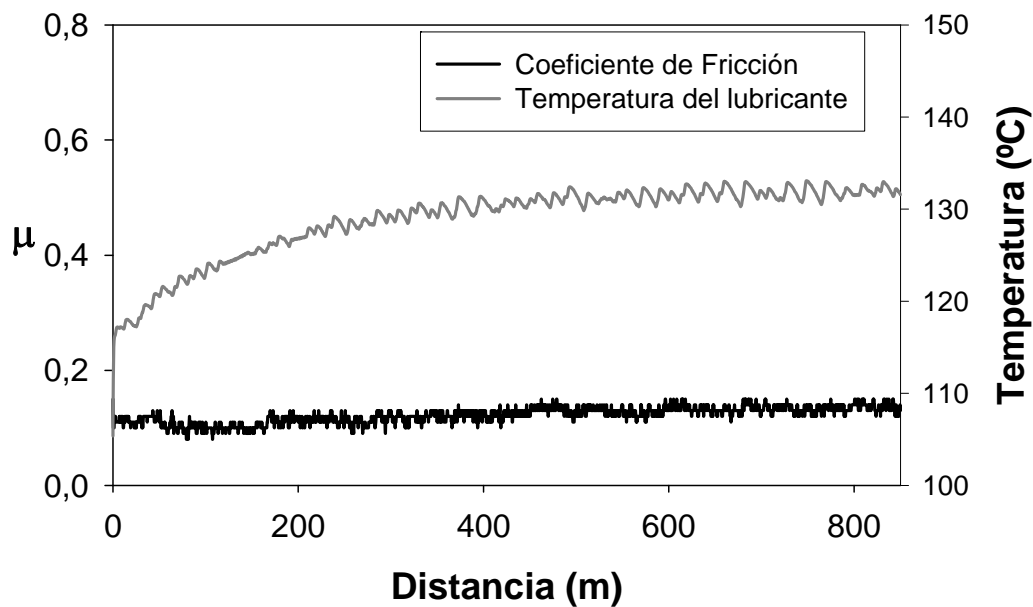


Figura 4.6 LP-106 a 200°C.

En la figura 4.6 podemos observar que el coeficiente de fricción se mantiene en un valor constante, durante el ensayo realizado en presencia de LP-106 a 200°C. Este es el menor valor del coeficiente de fricción observado en todos los ensayos realizados.

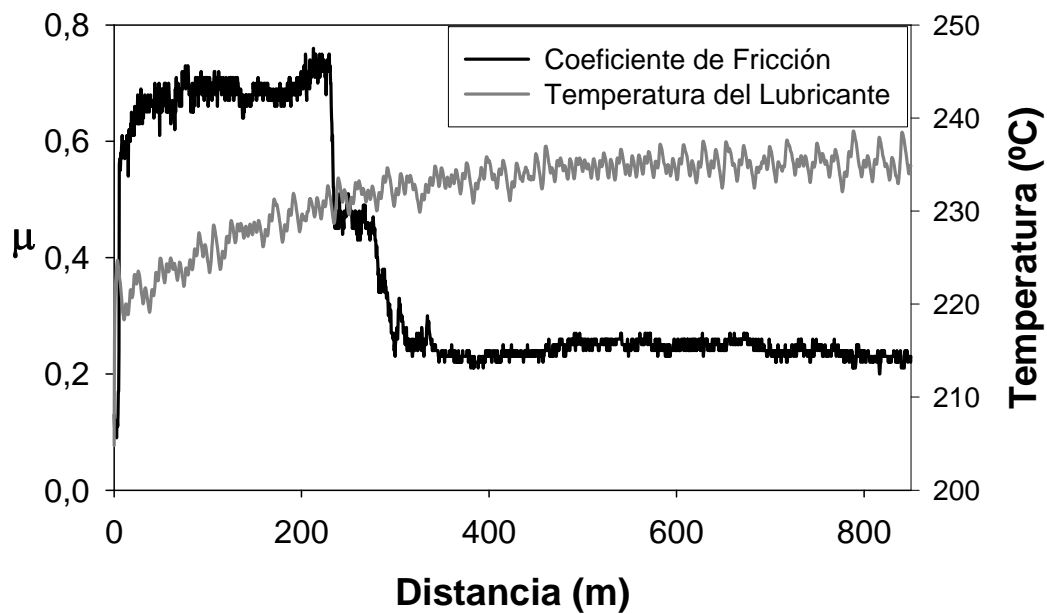


Figura 4.7 L-108 a 300°C.

En la figura 4.7 podemos ver que a 300°C, una vez más, en presencia de L-108 se produce un incremento súbito del coeficiente de fricción al comenzar el ensayo. En este caso se produce justo al comienzo del ensayo y se mantiene en un valor elevado hasta los 250m aproximadamente.

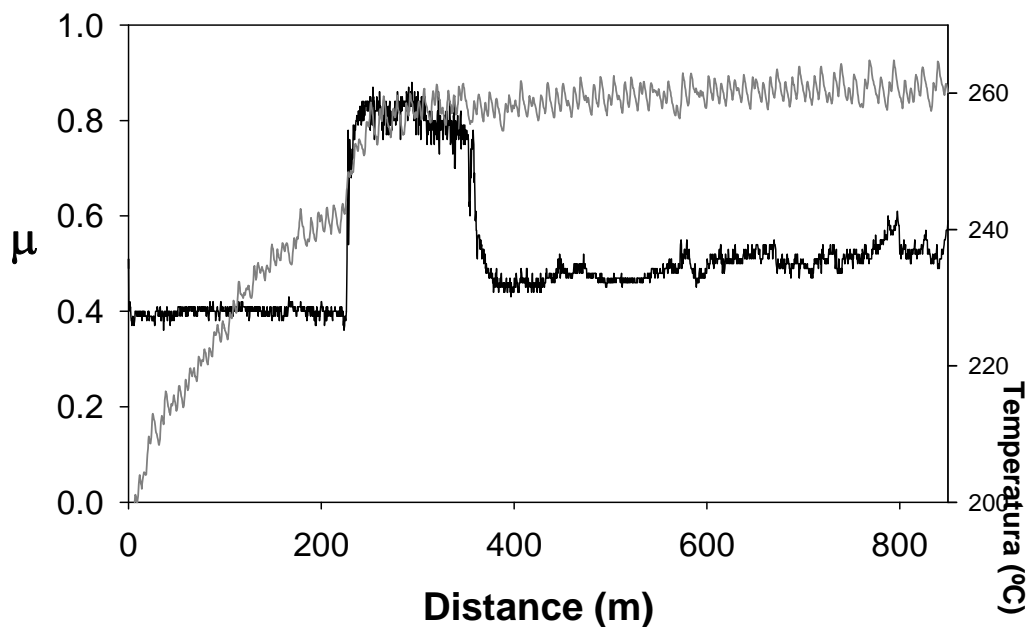


Figura 4.8 LP-106 a 300 °C.

Por último, podemos observar en la figura 4.8, que el coeficiente de fricción en presencia de LP-106 y a 300°C muestra una evolución distinta a la analizada a temperaturas menores, ya que en vez de permanecer con un valor constante a lo largo del ensayo, en este caso experimenta unos incrementos en el coeficiente de fricción transcurridos unos 200m aproximadamente y permanece con este valor elevado hasta los 400m, en los cuales se produce una disminución del coeficiente de fricción, el cual permanece constante hasta el final del ensayo. El valor medio mostrado es superior que en los ensayos a temperaturas menores.

La tabla 4.1 muestra los valores medios de los coeficientes de fricción obtenidos en los ensayos con el líquido iónico L-108

Tabla 4.1.-Coeficientes de fricción medios

Coeficientes de fricción (Desviación estándar entre paréntesis)			
Carga = 2.45 N; Velocidad = 0.15 m/s; Distancia = 850m			
L-108 25°C	L-108 100°C	L-108 200°C	L-108 300°C
<b>0,190</b> <b>(0,00612)</b>	<b>0,379</b> <b>(0,06048)</b>	<b>0,271</b> <b>(0,04929)</b>	<b>0,452</b> <b>(0,07995)</b>

La tabla 4.2 muestra los valores medios obtenidos durante los ensayos con líquido iónico LP-106.

Tabla 4.2.-Coeficientes de fricción medios.

Coeficientes de fricción (Desviación estándar en paréntesis)
--



Carga = 2.45 N; Velocidad = 0.15 m/s; Distancia = 850m			
LP-106 25°C	LP-106 100°C	LP-106 200°C	LP-106 300°C
<b>0,198</b> <b>(0,02099)</b>	<b>0,191</b> <b>(0,02218)</b>	<b>0,111</b> <b>(0,01160)</b>	<b>0,438</b> <b>(0,11332)</b>

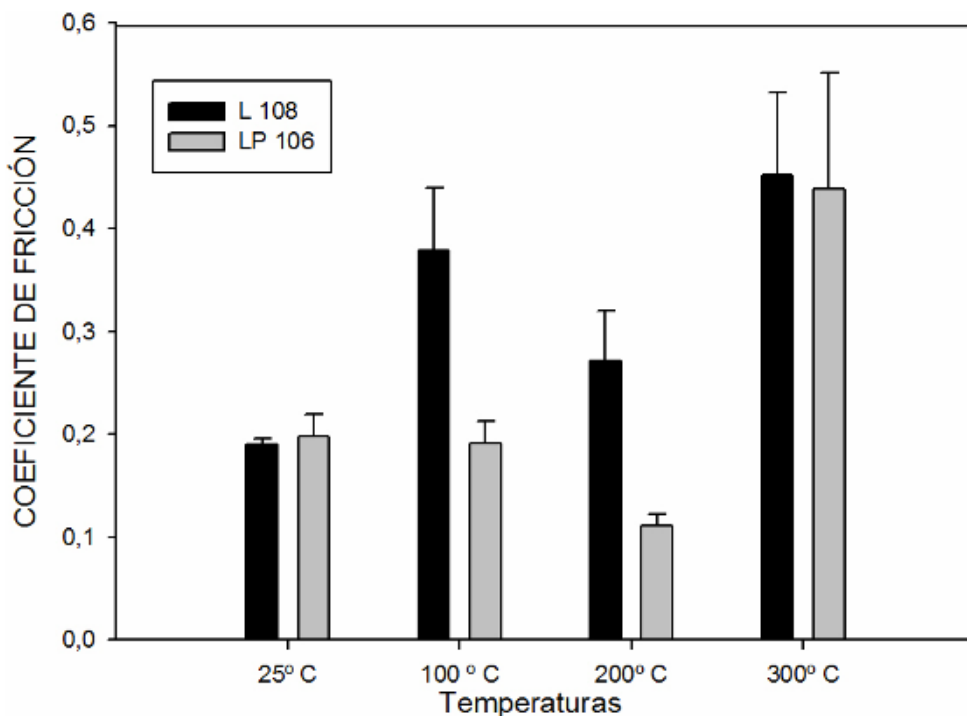


Figura 4.9 Gráfico de los valores de fricción.

En la figura 4.9 se muestran los valores medios de fricción obtenidos durante los ensayos en presencia del líquido iónico L-108 y del LP-106 a las distintas temperaturas. Como se puede observar con claridad, el valor medio del coeficiente de fricción es menor en presencia del LP-106 en todos los ensayos realizados, excepto a temperatura ambiente. El L-108 muestra un aumento muy acentuado a 100° C del coeficiente de fricción y sin embargo a 200°C, se produce una reducción del valor medio de fricción. En cuanto al LP-106 aunque el valor medio es ligeramente superior que el

presentado por el L-108 a temperatura ambiente, conforme aumentamos la temperatura de los ensayos se obtienen unos coeficientes de fricción menores. El menor valor obtenido corresponde a la temperatura de 200°C, que disminuye el valor obtenido a 25° C en más de un 50%. Posteriormente veremos, al examinar las huellas de desgaste y las superficies de las bolas de acero, que estas diferencias están relacionadas con cambios en los mecanismos de desgaste. Tanto para el L-108 como para el LP-106, se produce un aumento significativo del valor medio de fricción al aumentar hasta 300° C la temperatura del ensayo.

### 4.3. ENSAYOS DE DESGASTE.

Las tablas 4.3 y 4.4 muestran los valores de desgaste expresados en pérdida de volumen por unidad de distancia recorrida, para cada uno de los lubricantes.

Tabla 4.3.-Valores de desgaste.

Tasa de desgaste (K) (mm <sup>3</sup> /m) (Desviación en paréntesis)			
Carga = 2.45 N; Velocidad = 0.15 m/s; Distancia = 850m			
L-108 25°C	L-108 100°C	L-108 200°C	L-108 300°C
9,8404 E-05 (2,2781 E-05)	2,0883 E-03 (3,3460 E-04)	1,3925 E-03 (3,0771 E-04)	2,2509 E-03 (4,6010 E-05)

Tabla 4.4.-Valores de desgaste.

Tasa de desgaste (K) (mm <sup>3</sup> /m) (Desviación en paréntesis)			
Carga = 2.45 N; Velocidad = 0.15 m/s; Distancia = 850 m			
LP-106 25°C	LP-106 100°C	LP-106 200°C	LP-106 300°C
7,6318 E-05	1,5039 E-05	9,1565 E-06	1,6662 E-03

(1,2003 E-05)	(4,0393 E-06)	(1,9848 E-06)	(5,8213 E-04)
---------------	---------------	---------------	---------------

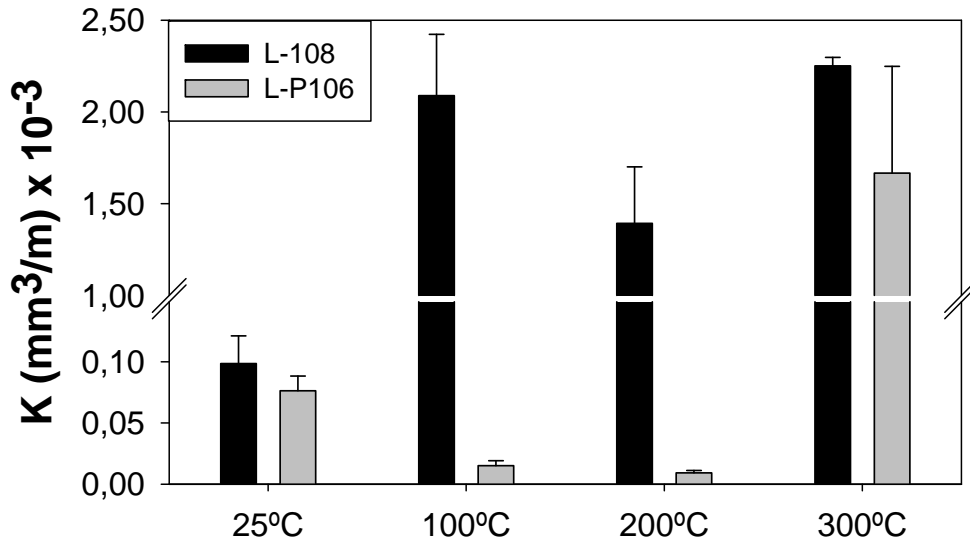


Figura 4.10. Gráfico de los valores de la tasa de desgaste.

En la figura 4.10 podemos ver una representación de los valores medios de la tasa de desgaste, resultante en los ensayos realizados en presencia del L-108 y del LP-106. En el L-108 observamos que la evolución de la tasa de desgaste es coincidente con la evolución de los valores medios de fricción mostrados en la figura 4.9. Esta experimenta un pronunciado aumento a 100°C, para disminuir posteriormente a una temperatura de 200°C en casi un 50%. A 300°C, la tasa vuelve a aumentar hasta valores similares a los obtenidos a 100°C. En cuanto a LP-106, la tasa de desgaste se mantiene en valores mínimos, alcanzado el menor valor a la temperatura de 200°C, tal y como pasaba con los valores medios de fricción. Tanto el LP-106 como el L-108 experimentan un aumento a 300°C, siendo el valor alcanzado por el LP-106 menor que el registrado por el líquido iónico L-108.

#### 4.4. MECANISMOS DE DESGASTE.

Los resultados, tanto de fricción como de desgaste, comentados en los apartados anteriores, precisan ser entendidos a partir de un estudio de los diferentes mecanismos que actúan en la interfase titanio-acero, así como de una evaluación de los posibles procesos triboquímicos, de adherencia, transferencia o precipitación que puedan tener lugar en cada caso.

#### 4.4.1. A temperatura ambiente.

En la figura 4.11 se puede observar el desgaste sufrido por la bola de acero en el ensayo realizado a temperatura ambiente en presencia del líquido iónico L-108 y en presencia del LP-106. En el caso del L-108, podemos observar con claridad la zona de la bola de acero que ha estado en contacto con la probeta de titanio, siendo esta más destacada que en el caso del LP-106.

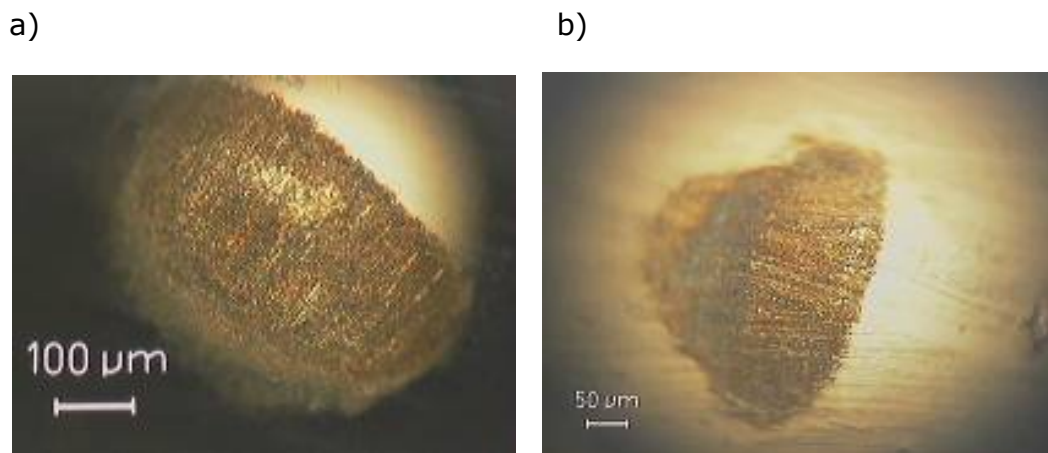


Figura 4.11. Micrografía óptica de la bola de acero utilizada en ensayo con a) L-108 y con b) LP-106 a temperatura ambiente.

En la figura 4.12 se muestran las micrografías, obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido, de la superficie de la bola de acero, tras el ensayo contra titanio a temperatura ambiente. En ambos casos se pueden distinguir una serie de partículas adheridas a dicha superficie, que se corresponde con la zona de contacto entre las superficies.

a) b)

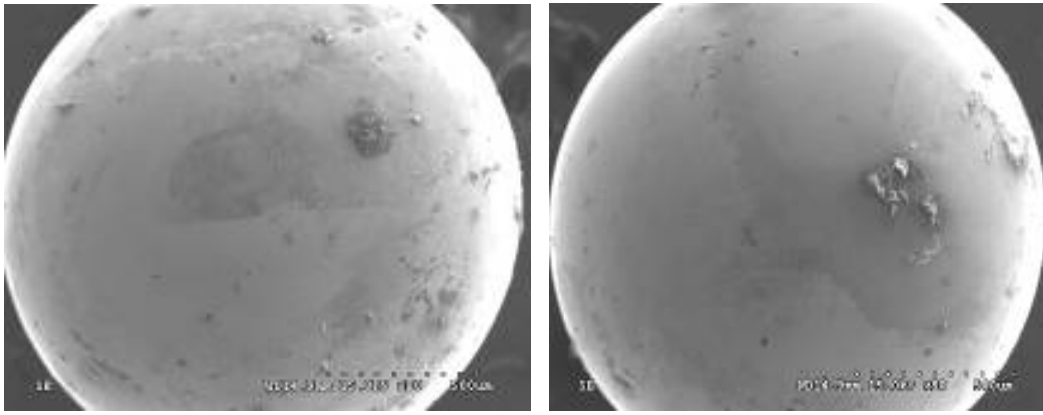


Figura 4.12 . Bola de acero tras el ensayo a temperatura ambiente en presencia del líquido iónico a) L-108 y b) LP-106.

En el caso del L-108 se han obtenido imágenes con mayor número de aumentos, las cuales nos permiten observar con más detalle la superficie de la bola de acero tras el ensayo. Se puede distinguir claramente en la imagen una parte de ésta cubierta por una fina capa de partículas.



Figura 4.13 . Magnificación (x200) de la bola de acero tras el ensayo a temperatura ambiente en presencia de L-108.

Mediante la sonda de Rayos X acoplada al microscopio electrónico de barrido, se obtiene el espectro de energías dispersivas (EDS) de la zona seleccionada en el recuadro de la figura 4.13. Este espectro se puede ver en la figura 4.14 y nos permite conocer los elementos presentes en el acero, utilizado en la fabricación de la bola. Elementos como el hierro o el cromo se pueden distinguir con claridad. Además encontramos partículas de

titanio, cuyo origen es la probeta de titanio utilizada en el ensayo. Se aprecia un alto contenido de titanio en su superficie, lo que en primera instancia nos permite pensar que se ha producido un mecanismo de desgaste adhesivo de la probeta de titanio.

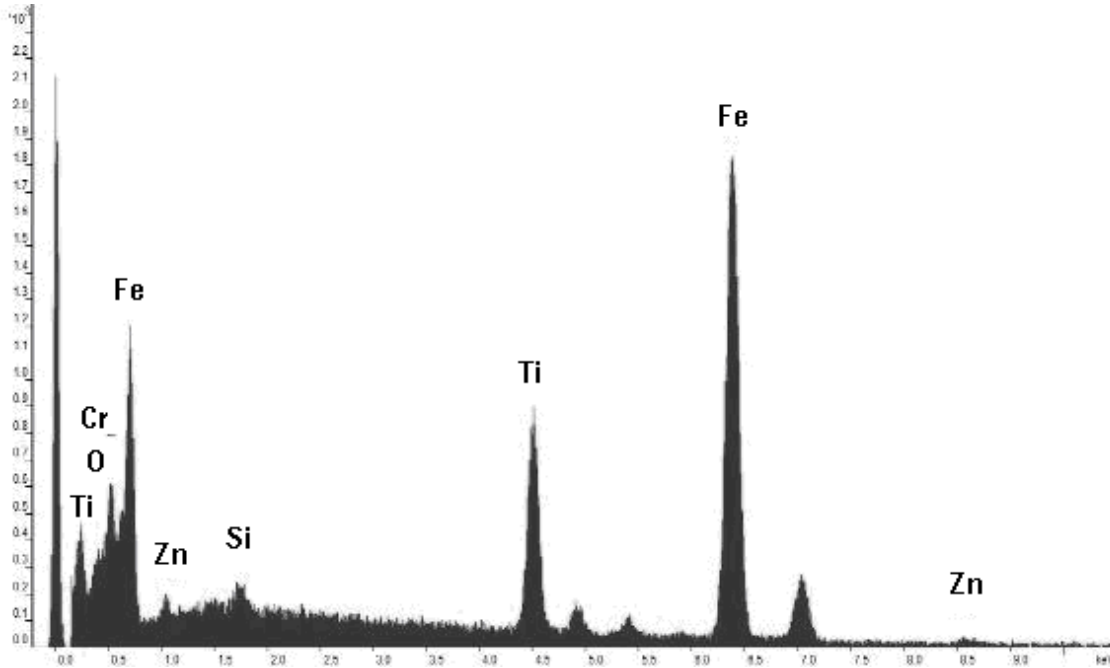


Figura 4.14 . Espectro de la zona de la bola seleccionada en la figura 4.13

A continuación podemos observar el mapa elemental en el que se confirma la transferencia de material desde la probeta a la bola de acero. Podemos apreciar claramente que la zona de la superficie de la bola que ha estado en contacto con la probeta de titanio y el material de esta última transferido a la bola de acero.

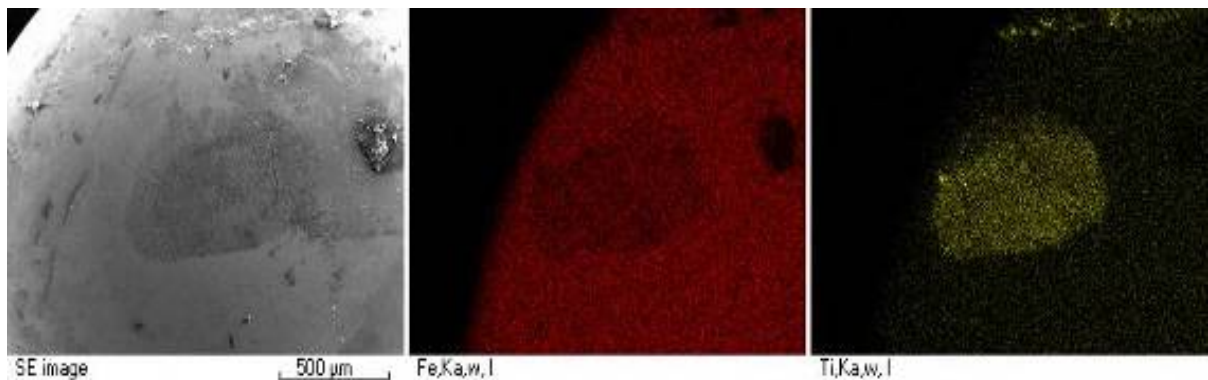


Figura 4.15. Mapa elemental de la bola de acero tras el ensayo con L-108.

La transferencia de material también ha tenido lugar en el ensayo realizado con LP-106 a temperatura ambiente, como podemos comprobar en el mapa elemental de la bola de acero, mostrado en la figura 4.16.

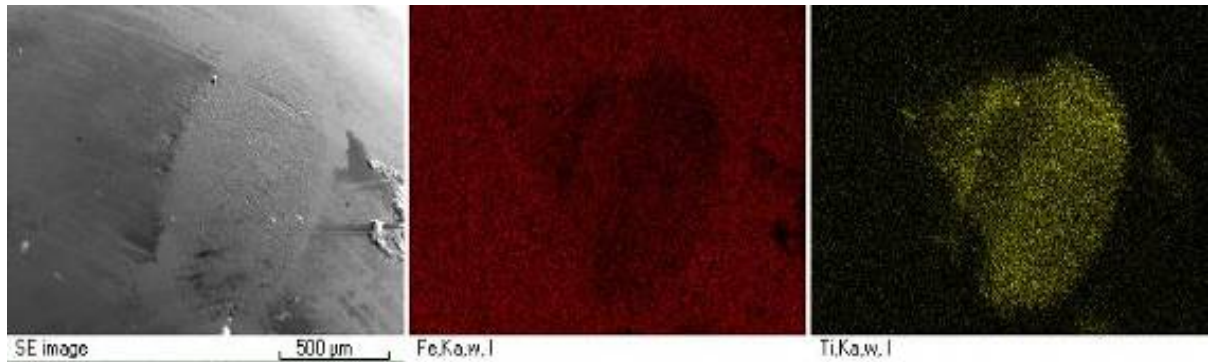


Figura 4.16. Mapa elemental de la superficie de la bola de acero tras el ensayo con LP-106.

A continuación examinamos la huella de desgaste sobre la superficie de titanio que se muestra en la figura 4.17. En el interior se aprecian numerosos cráteres que se corresponden con un mecanismo de desgaste con abrasión y arranque de material. Como se puede observar el desgaste ha sido menos severo en el caso del LP-106 que en el caso del L-108.

a)

b)



Figura 4.17 . Micrografía óptica de la huella en la superficie del titanio tras el ensayo con a)L-108 y b) LP-106.

En la figura 4.18 se muestran unas ampliaciones de la huella de la superficie de la probeta de titanio, en donde se puede apreciar con mayor claridad el arranque de material que se ha producido en el interior de la huella de titanio, tanto en presencia del L-108 como en presencia del LP-106.

a)

b)

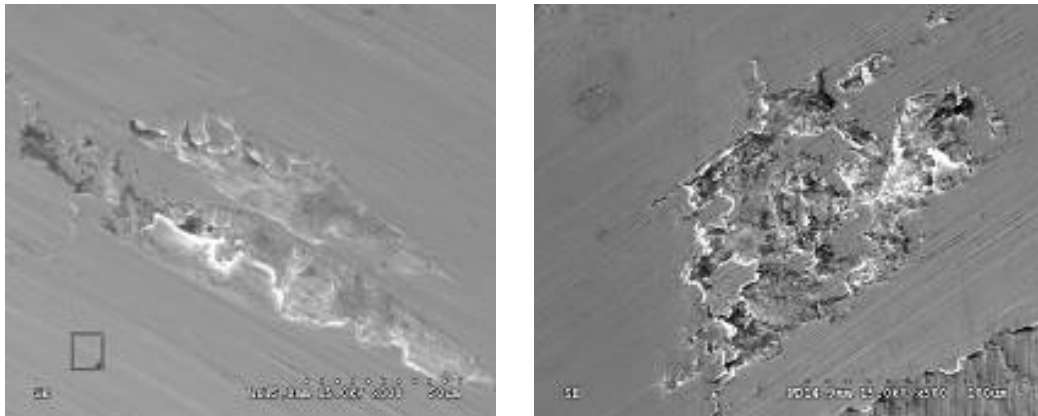


Figura 4.18 . Ampliación de la huella en la superficie del titanio tras el ensayo con a) L-108 y b) LP-106.

Al realizar un análisis de la composición del interior de la huella, comprobamos que está compuesto básicamente por titanio metálico, lo que nos indica que se trata de las capas internas del titanio, ya que esta es una



zona exenta de la capa de óxido que recubre el titanio superficialmente. En la figura 4.19 se muestra lo analizado en el caso del L-108, en donde apreciamos trazas de flúor, por lo que deducimos que ha existido una interacción entre el lubricante y el titanio.

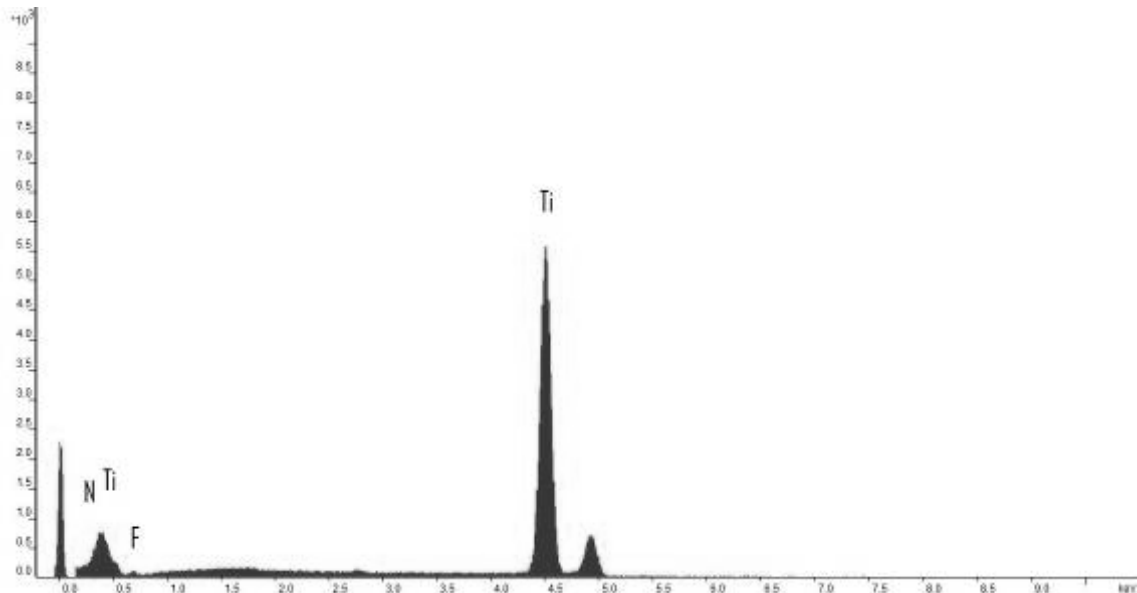


Figura 4.19. Composición del interior de la huella mostrada en la figura 4.18.

En la figura 4.20 se presenta la composición del interior de la huella de desgaste tras el ensayo con LP-106, donde destaca la presencia de una pequeña traza de oxígeno, lo que evidencia que el desgaste ha sido más leve que en otros ensayos estudiados, ya que encontramos elementos existentes en la capa más superficial de la probeta de titanio.

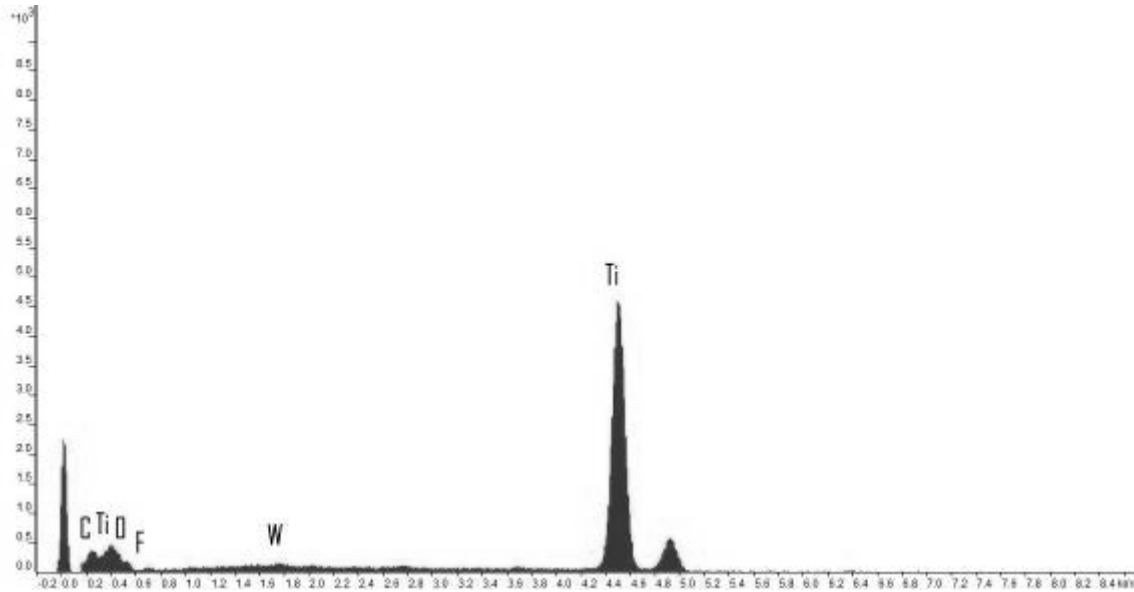


Figura 4.20. Composición del interior de la huella mostrada en la figura 4.18.

La morfología de las partículas de desgaste obtenidas en el ensayo con L-108 es característica de un mecanismo adhesivo ya que, al quedar retenida en la zona de contacto, sufre deformación plástica que va dando lugar a una geometría más plana y con bordes redondeados.

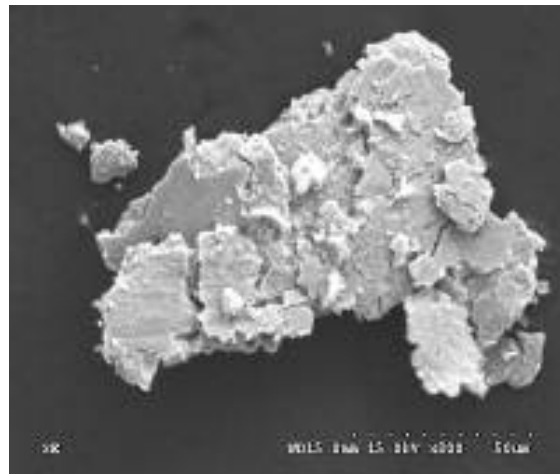


Figura 4.21. Micrografía electrónica de las partículas de desgaste obtenidas tras el ensayo con L-108.

En la figura 4.22 comprobamos que la composición de la partícula mostrada en la figura 4.21, esta formada casi en su totalidad por titanio y contiene trazas de flúor que proceden del líquido iónico utilizado como lubricante en este ensayo.

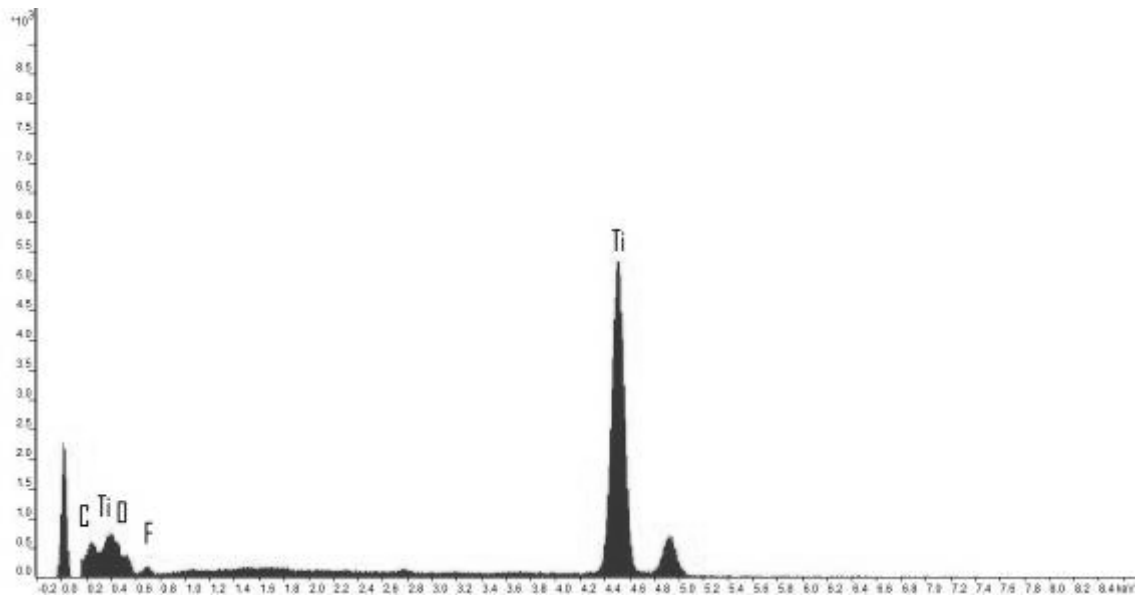


Figura 4.21. Espectro de la partícula de desgaste mostrada en la figura 4.10.

En el caso de las partículas obtenidas tras el ensayo con LP-106 a temperatura ambiente, podemos observar en la figura 4.22, que tienen un tamaño mucho menor que las recogidas tras otros ensayos, lo que nos permite verificar que el desgaste ha sido leve. La morfología de estas partículas atiende al fenómeno de abrasión producido en el interior de la huella de desgaste.

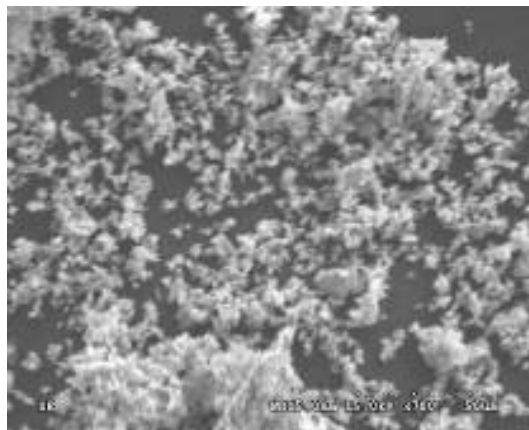


Figura 4.22. Partículas recogidas tras el ensayo en presencia del LP-106 a temperatura ambiente.

En la figura 4.23 podemos comprobar que existe flúor, siendo un indicativo de que ha existido interacción entre el titanio y el líquido iónico. Además encontramos óxido de titanio, característico de la parte más superficial del titanio.

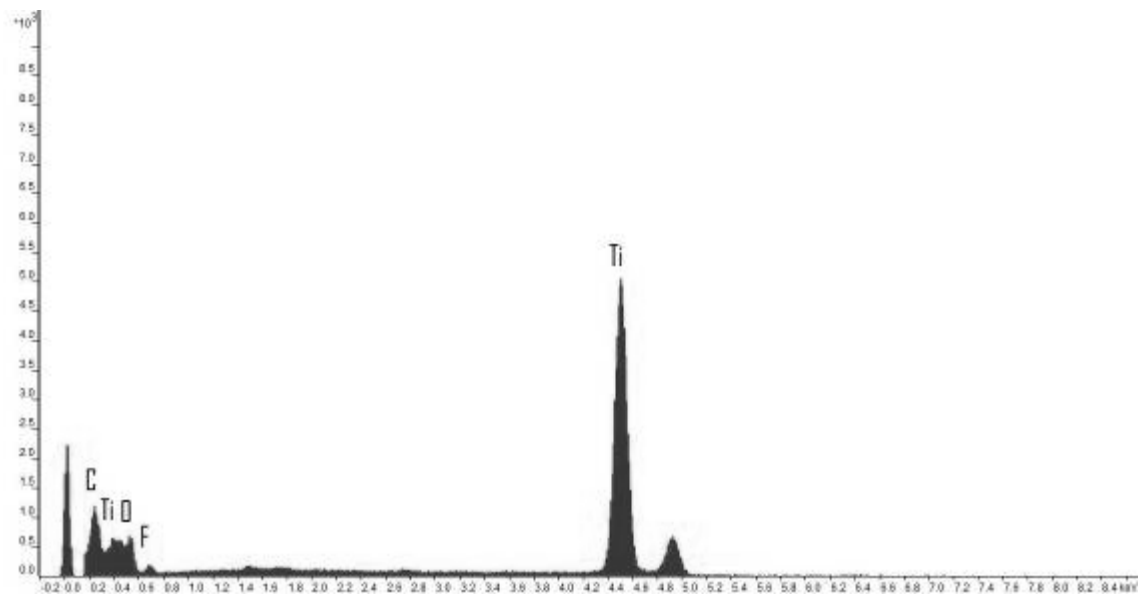


Figura 4.23. Composición de las partículas obtenidas tras el ensayo con LP-106 a temperatura ambiente.

También se han conseguido recuperar partículas de mayor tamaño aunque estas en un menor número. Como se puede ver en la figura 4.24, la morfología de las partículas son características de un mecanismo de desgaste con arranque de material que es coincidente con los cráteres encontrados en el interior de la huella de desgaste.

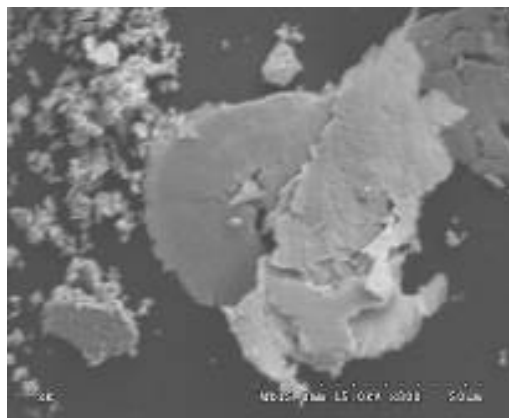


Figura 4.24. Partícula de titanio recogida tras el ensayo con LP-106 a temperatura ambiente.

#### 4.4.2 – Ensayos a 100°C.

En la figura 4.25 se muestra la bola de acero tras el ensayo con L-108 y con LP-106 a una temperatura de 100°C. En el caso de la superficie de la bola mostrada tras el ensayo en presencia del L-108, se distingue con claridad la zona que ha estado en contacto con la probeta de titanio durante el ensayo, siendo la banda de desgaste mayor que la producida a temperatura ambiente. En el caso del ensayo en presencia del LP-106, podemos observar que el desgaste sufrido por la bola de acero es mucho menor, tal y como indicaban sus tasas de desgaste mostradas en la figura 4.10.

Además, en la micrografía electrónica, podemos ver multitud de partículas adheridas a la superficie de la bola de acero, correspondientes a la zona de contacto entre las superficies durante el ensayo.

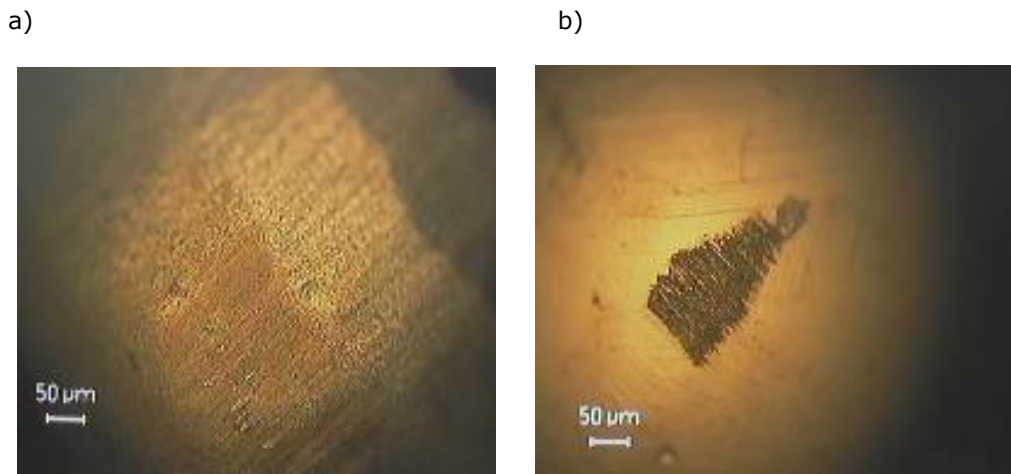


Figura 4.21 Micrografías ópticas y de la bola de acero en presencia de a) L-108 y de b)LP-106 a 100°C.

En las micrografías electrónicas mostradas en la figura 4.22, podemos ver partículas adheridas a la superficie de la bola de acero, correspondientes a la zona de contacto entre las superficies durante el ensayo. Como se puede observar en durante el ensayo con L-108, se adhirieron muchas más partículas que durante el ensayo LP-106.

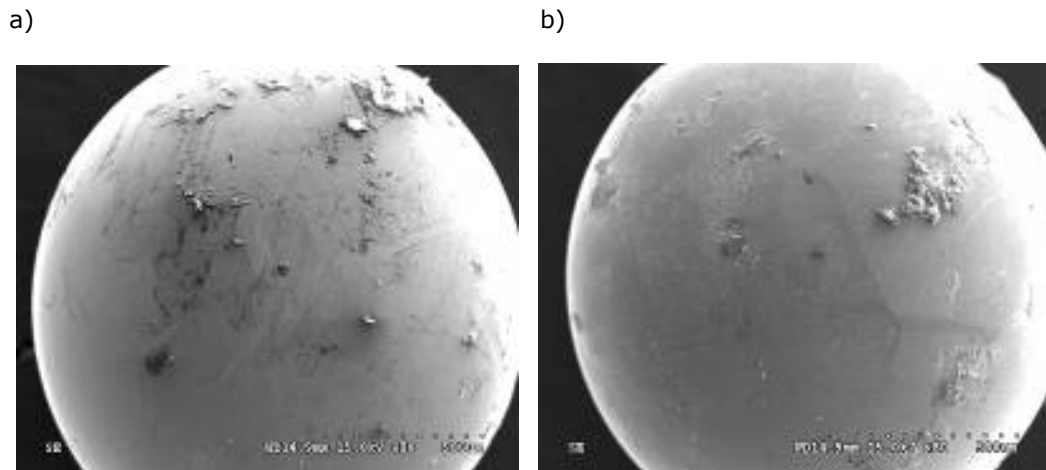


Figura 4.22 Micrográficas electrónicas de la bola de acero en presencia de a) L-108 y de b) LP-106 a 100°C.

c)

En la figura 4.3 podíamos observar un incremento brusco durante el ensayo con L-108, en el coeficiente de fricción a partir de los 200m. La figura 4.23 muestra una imagen obtenida de la superficie de la bola de acero transcurridos 500m en el ensayo, que corresponde con el momento en el que se registra un mayor coeficiente de fricción. Se aprecia una tribocapa adherida a la bola de acero, que en el espectro de la figura 4.24 podemos comprobar que se trata de una capa que contiene óxido de titanio, procedente de la capa superficial de la probeta utilizada en el ensayo. Por lo tanto podemos asegurar que ha existido una transferencia de partículas desde la probeta de titanio a la superficie de la bola de acero. En la figura 4.25 podemos observar el mapa elemental de la superficie de la bola de acero, en donde se comprueba que dicha transferencia de partículas de titanio desde la probeta hacia la superficie de la bola se ha producido.

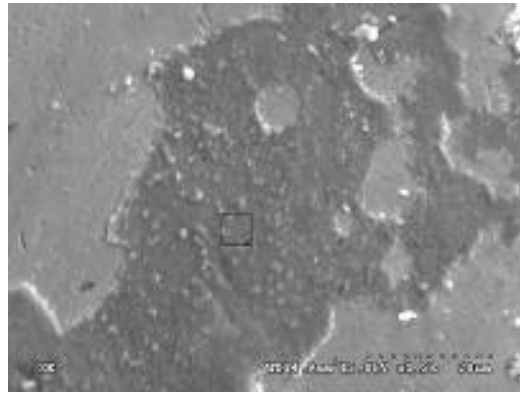


Figura 4.23. Micrografía electrónica de la bola de acero tras 500 m del ensayo en presencia del L-108.

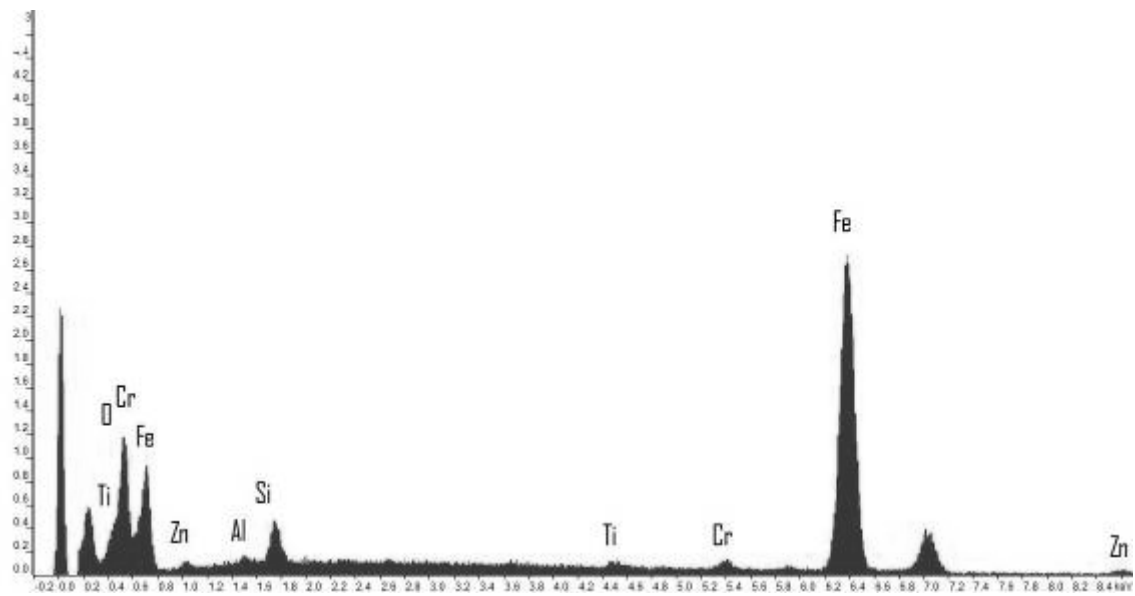


Figura 4.24. Espectro de la región seleccionada en la figura 4.23.

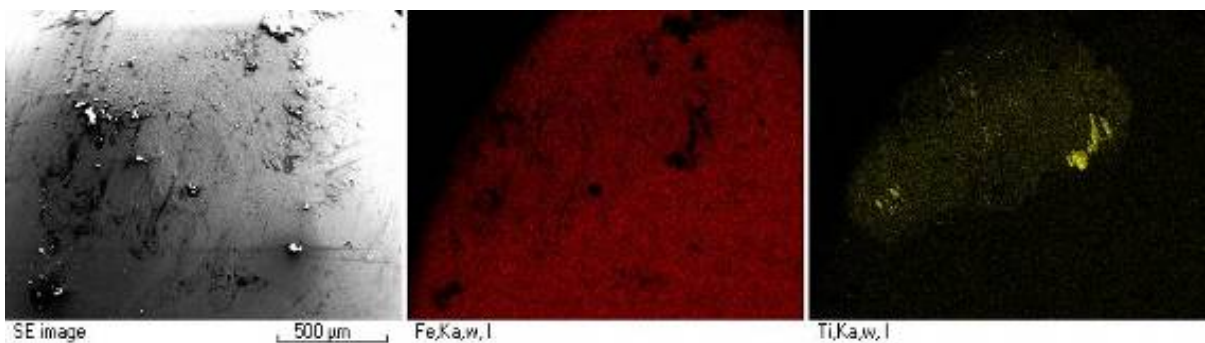


Figura 4.25. Mapa elemental de la superficie de la bola de acero tras el ensayo con L-108 a 100°C.

En la figura 4.26 hemos realizado una ampliación de la superficie de la bola de acero utilizada en el ensayo con LP-106 a 100°C y vemos que como sucedía con el L-108, se encuentra cubierta con partículas de desgaste y tribocapas adheridas. Como muestra la figura 4.27 existen partículas de desgaste con componentes como el óxido de titanio, por lo que podemos suponer que junto a un proceso de corrosión, ha existido transferencia de material desde la probeta de titanio hacia la bola de acero. Además si realizamos un mapa elemental (figura 4.28) de la superficie de la bola de acero usada con el LP-106 podemos comprobar que la tribocapa está compuesta por titanio procedente de la probeta utilizada para el ensayo.

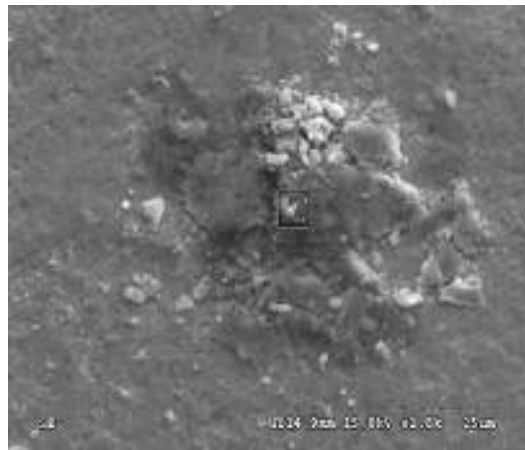


Figura 4.26. Ampliación de la superficie de la bola de acero.

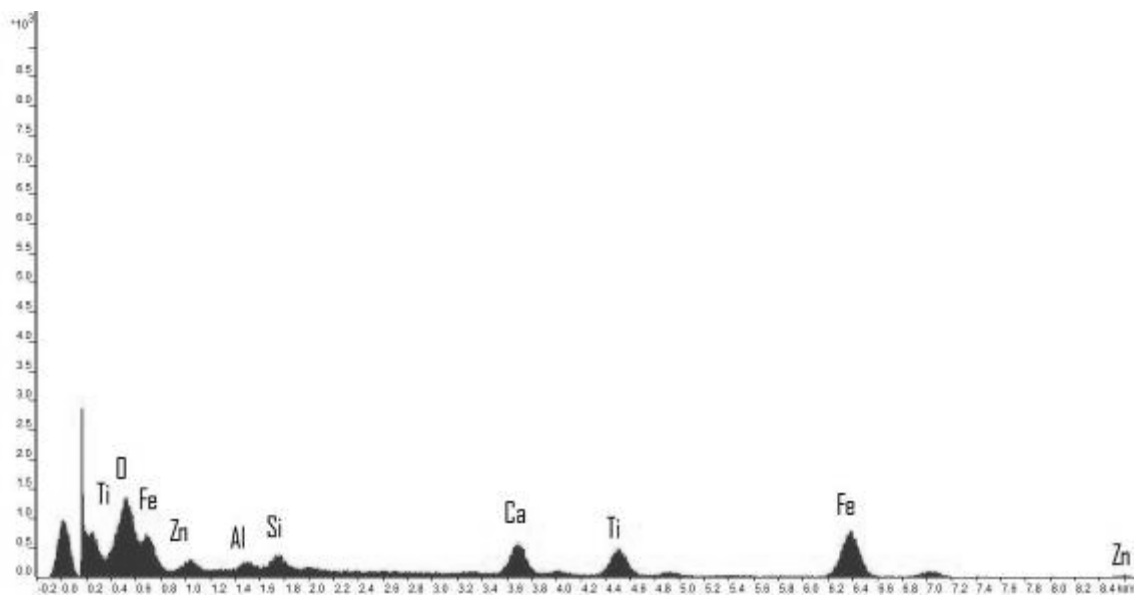


Figura 4.27. Composición de la zona seleccionada en la figura 4.26.



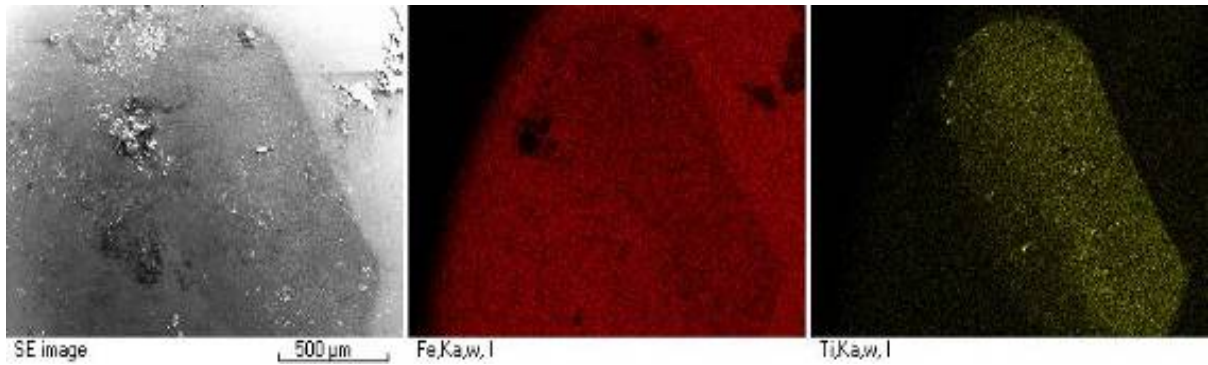


Figura 4.28. Mapa elemental de la superficie de la bola de acero.

En la figura 4.29 se muestra la huella de desgaste sobre la superficie de la probeta de titanio tras los ensayos con ambos líquidos iónicos. Se puede apreciar con claridad la diferencia de desgaste sufrido por la probeta de titanio. En el caso del L-108 el desgaste ha sido mayor y mayor también que el acontecido durante el ensayo a temperatura ambiente con este mismo líquido iónico. En esta huella se puede apreciar que los bordes están redondeados y existen cráteres, lo que se corresponde con un proceso de arranque de material por deformación plástica y propagación de grietas. En el caso del LP-106, la huella atiende a un régimen de desgaste más suave que el obtenido con el L-108, ya que la figura 4.29 muestra más bien una banda de deformación en lugar de una verdadera huella de desgaste y además observamos que las huellas se mantienen limpias de partículas de desgaste o precipitados adheridos.

a)

b)

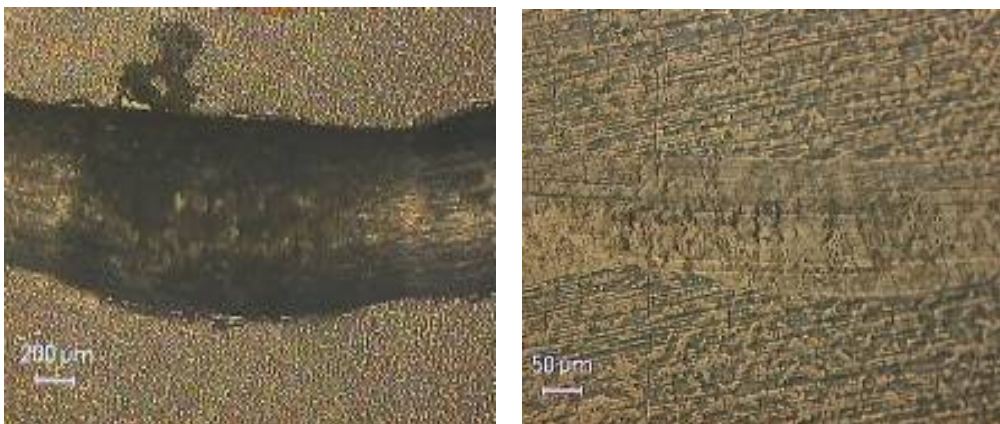
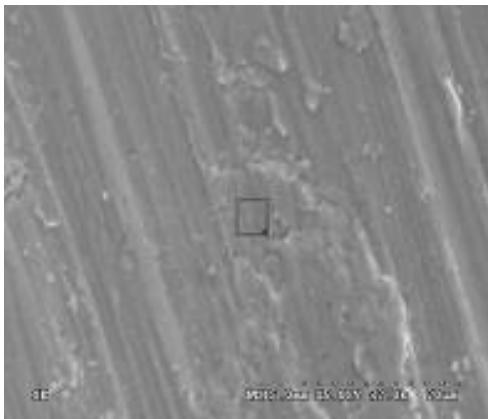


Figura 4.29. Micrografías ópticas de la huella en la superficie del titanio tras los ensayos en presencia de a) L-108 y de b) LP-106.

En la figura 4.30, se puede comprobar el estado del interior de la huella producida durante el ensayo con L-108 y con LP-106 a 100°C. Como se puede apreciar, en el caso del ensayo con L-108 la superficie de titanio ha sufrido un severo arranque de material. Mientras que en el caso del ensayo con LP-106, en la ampliación del interior de la huella comprobamos que el desgaste es menor y aunque existe un aumento de las temperaturas no se ven indicios de deformación plástica.

Al realizar un análisis de su composición, comprobamos que esta compuesto por titanio metálico, característico de las capas internas del titanio. Además encontramos unas trazas de flúor perteneciente al líquido iónico L-108, por lo que deducimos que ha existido una interacción entre el lubricante y el titanio, como ya ocurría en el ensayo a temperatura ambiente.

a)



b)

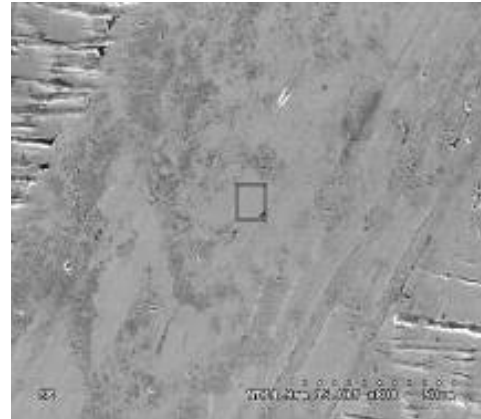


Figura 4.30. Ampliación del interior de la huella de la probeta de titanio tras los ensayos con a) L-108 y con b) LP-106.

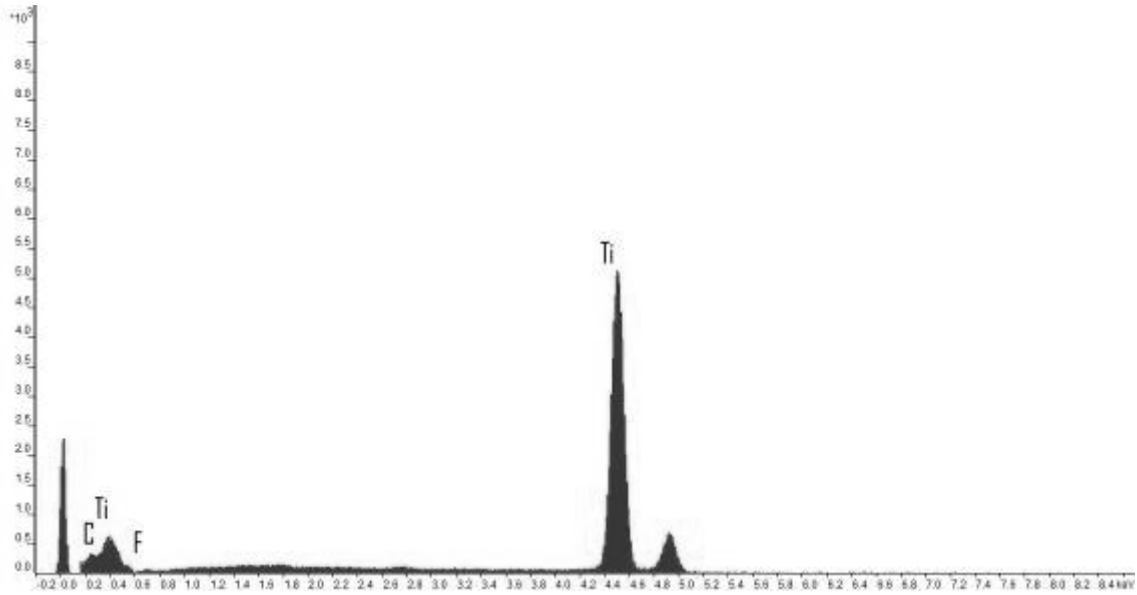


Figura 4.31. Composición del interior de la huella de la probeta utilizada en el ensayo con L-108 mostrada en la figura 4.30.

Si realizamos un análisis de la composición de la zona seleccionada, en el interior de la huella de desgaste de la probeta utilizada en el ensayo con LP-106, mostrada en la figura 4.30, comprobamos que se trata de titanio correspondiente a las capas internas de la probeta y además encontramos pequeñas trazas del flúor presente en el líquido iónico utilizado durante el ensayo, ya que éste lo incorpora como anión en su composición.

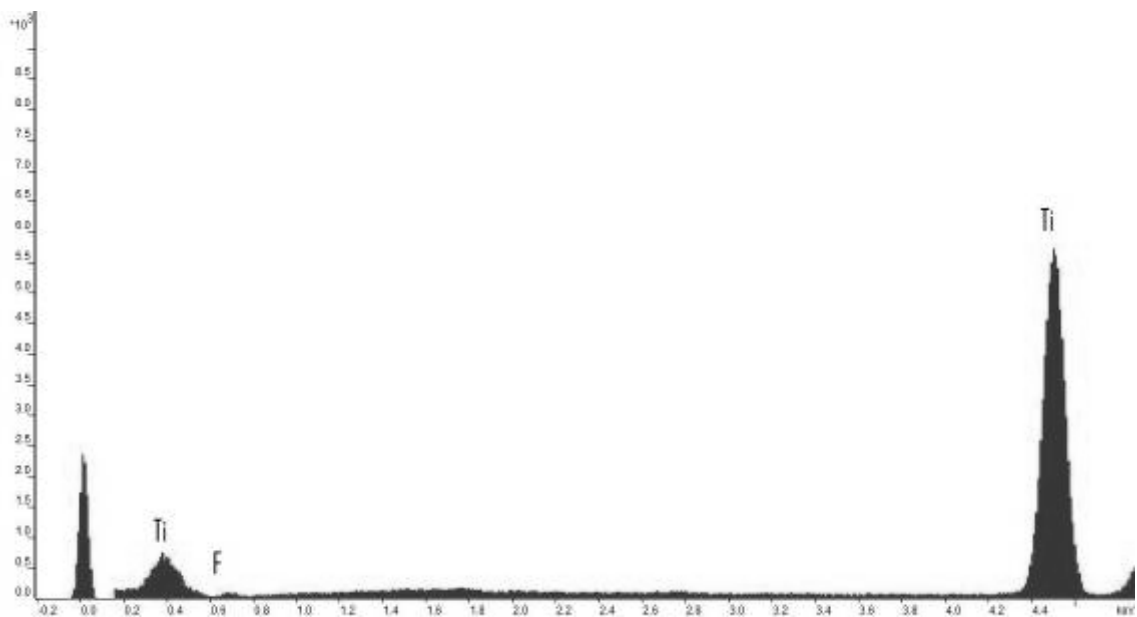


Figura 4.32. Composición del interior de la huella de desgaste mostrada en la figura 4.30 para el ensayo con LP-106.

A continuación estudiamos las partículas recogidas tras el ensayo. En la figura 4.33 vemos que se trata de partículas de desgaste procedentes de la superficie de titanio, que ha interactuado con el líquido iónico L-108. En el espectro mostrado en la figura 4.34, queda claro que se trata de óxido de titanio perteneciente a la zona más superficial de la probeta y además de la presencia de flúor, corroborando que ha existido una interacción entre el líquido iónico y el titanio.

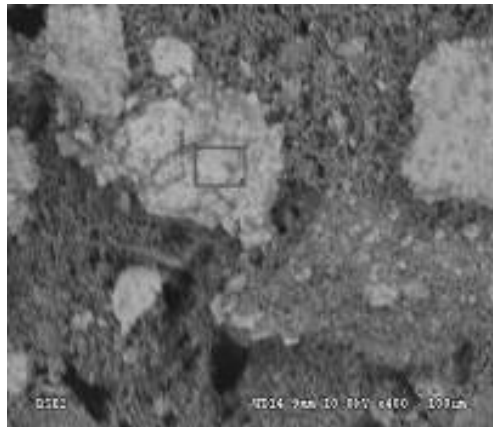


Figura 4.33. Partículas de desgaste obtenidas en el ensayo con L-108 a 100°C.

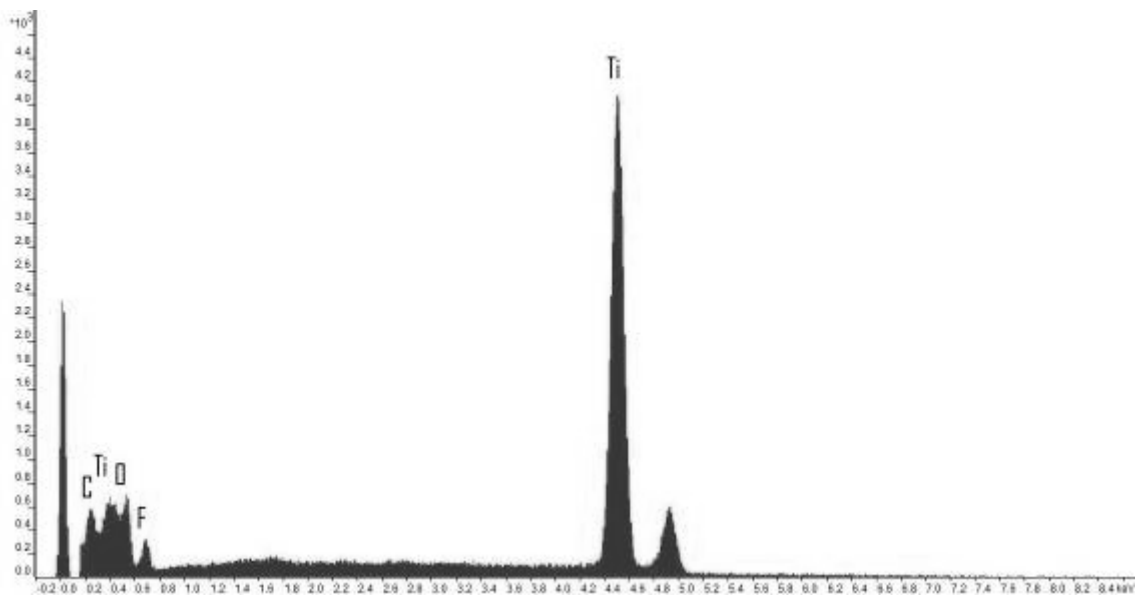


Figura 4.34. Espectro de la partícula de desgaste obtenida en el ensayo con L-108 a 100°C.

También ha sido posible recoger partículas tras el ensayo con LP-106 y en las figuras 4.35 y 4.36 se pueden ver la micrografía SEM y su correspondiente espectro EDS. La imagen de la partícula recogida mostrada en la figura 4.35, es interesante ya que nos permite ver que se ha producido un desgaste debido a la propagación de grietas. Su composición es casi exclusivamente titanio, por lo que podemos afirmar que procede de la huella y es parte del arranque de material acontecido en el ensayo.

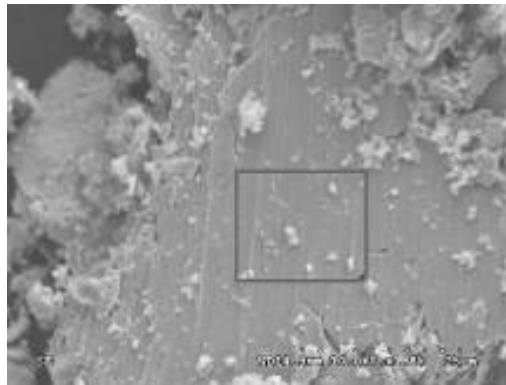


Figura 4.35. Partícula obtenida tras el ensayo en presencia del LP-106 a 100°C.

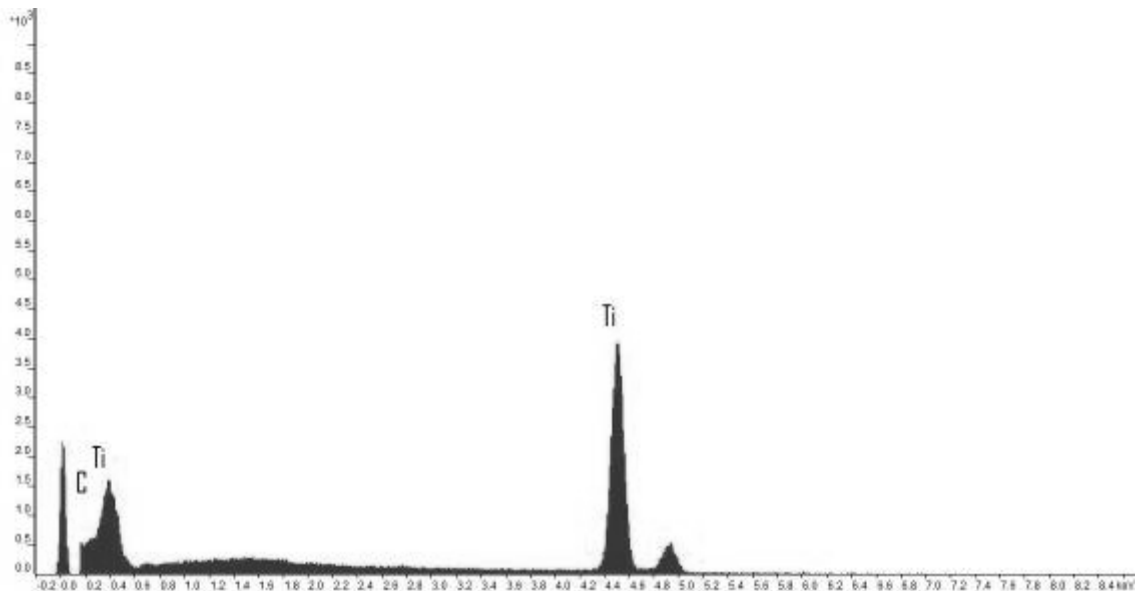


Figura 4.36. Composición de la partícula mostrada en la figura 4.35.

#### 4.4.3. Ensayos a 200°C.

La figura 4.37 muestra la superficie de la bola de acero tras el ensayo con L-108 y con LP-106 a una temperatura de 200°C.

En el caso de la bola de acero utilizada en el ensayo en presencia del LP-106, su aspecto corresponde a un proceso de desgaste más leve que el producido con el L-108, lo que es coincidente con las tasas de desgaste de los ensayos como podemos comprobar en la tabla 4.4. En la superficie no encontramos partículas de desgaste adheridas y en la ampliación mostrada en la figura 4.40 podemos ver con detalle las señales de abrasión que son las líneas presentes en la superficie, siendo este el único mecanismo de desgaste destacable a la vista de la imagen de la bola de acero utilizada en el ensayo bajo la temperatura de 200°C.

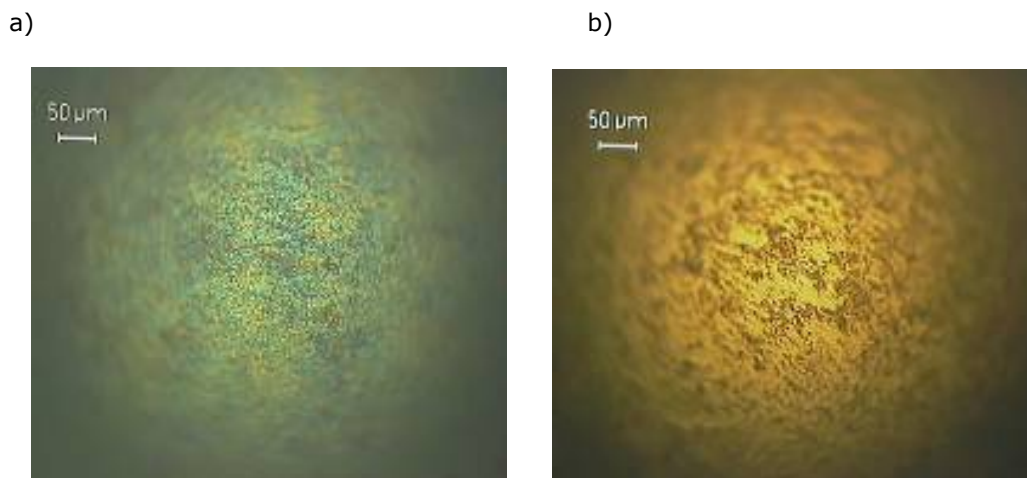


Figura 4.37. Micrográficas ópticas de la bola de acero usada en presencia del a) L-108 y del b) LP-106 a 200°C.

En la figura 4.38 y 4.39 podemos observar con claridad que la superficie de la bola de acero tras el ensayo con L-108 está cubierta por finas partículas de titanio a modo de una capa continua o tribocapa.

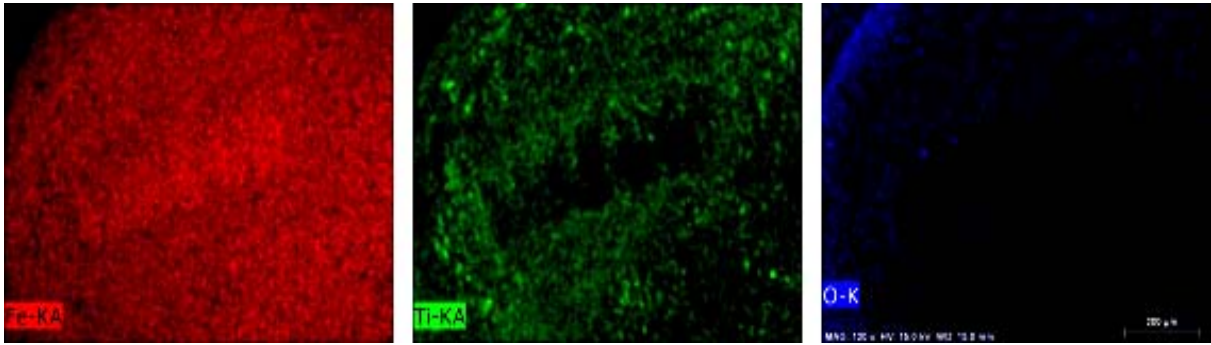


Figura 4.38. Mapa elemental de la superficie de la bola de acero tras el ensayo con L-108 a 200°C.

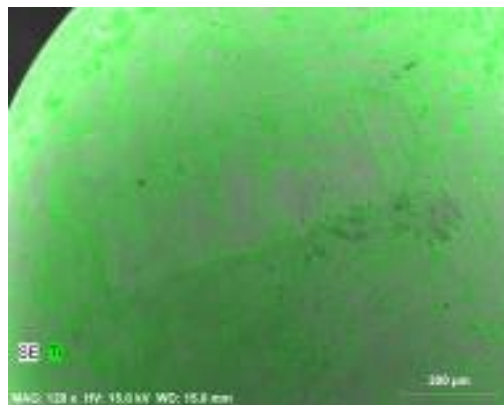


Figura 4.39. Mapa elemental de la bola de acero tras el ensayo con L 108 a 200°C.

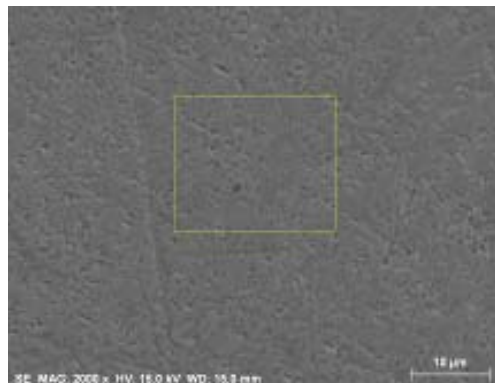


Figura 4.40. Ampliación de la superficie de la bola de acero tras el ensayo con LP-106.

En la figura 4.41 se muestra es espectro EDS de la zona señalada en la figura 4.40 y podemos ver que en la composición de la superficie de la bola de acero no encontramos indicios de transferencia de material desde la probeta de titanio hacia la bola de acero. Únicamente encontramos los elementos característicos de la composición de la bola de acero.

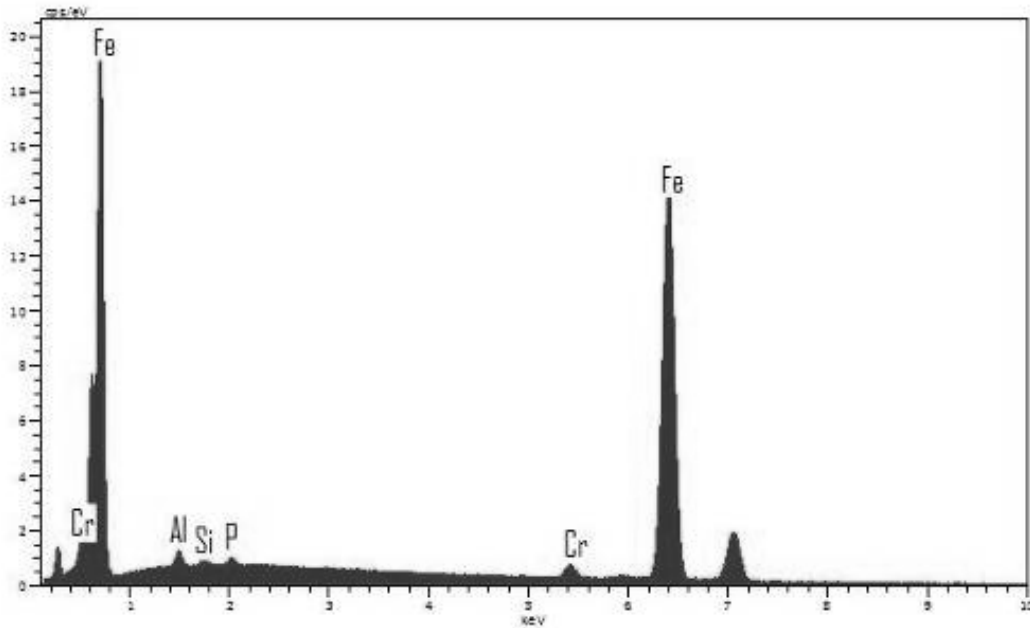


Figura 4.41. Composición de la zona mostrada en la figura 4.40.

En la figura 4.42 se muestra la huella producida por la bola de acero en la superficie del titanio en presencia del L-108 y del LP-106 a 200°C. Se observa que en el caso del L-108 el desgaste ha sido más severo que en los ensayos realizados a temperaturas inferiores. Podemos visualizar con facilidad que en ese mismo ensayo el arranque de material en el surco de la huella dejada por la bola de acero, destacando la irregularidad del perfil del surco. Esta irregularidad atiende a la deformación plástica sufrida por el titanio durante el ensayo, siendo la temperatura un factor muy favorable para que se de dicha deformación. Por tanto podemos concluir que la huella se corresponde a un régimen de desgaste adhesivo muy severo, con arranque de material por deformación plástica y propagación de grietas.



a)



b)

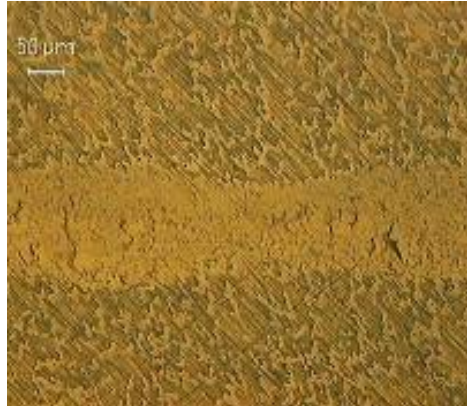


Figura 4.42. Micrografías: a) óptica y b) electrónica de la huella en presencia de a) L-108 y de b) a 200°C.

En la figura 4.43 podemos ver una ampliación del interior de la huella de titanio tras el ensayo en presencia del L-108 y en la figura 4.44 se muestra la composición de esta. Encontramos trazas del líquido iónico que sugiere una interacción con el titanio. Además la presencia de oxígeno nos indica que se ha producido un proceso de corrosión, ya que este no se encuentra entre las capas internas que conforman el titanio.

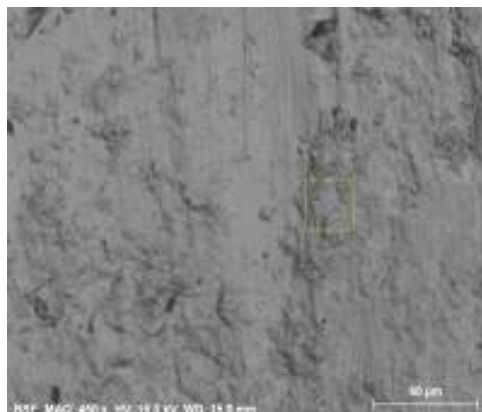
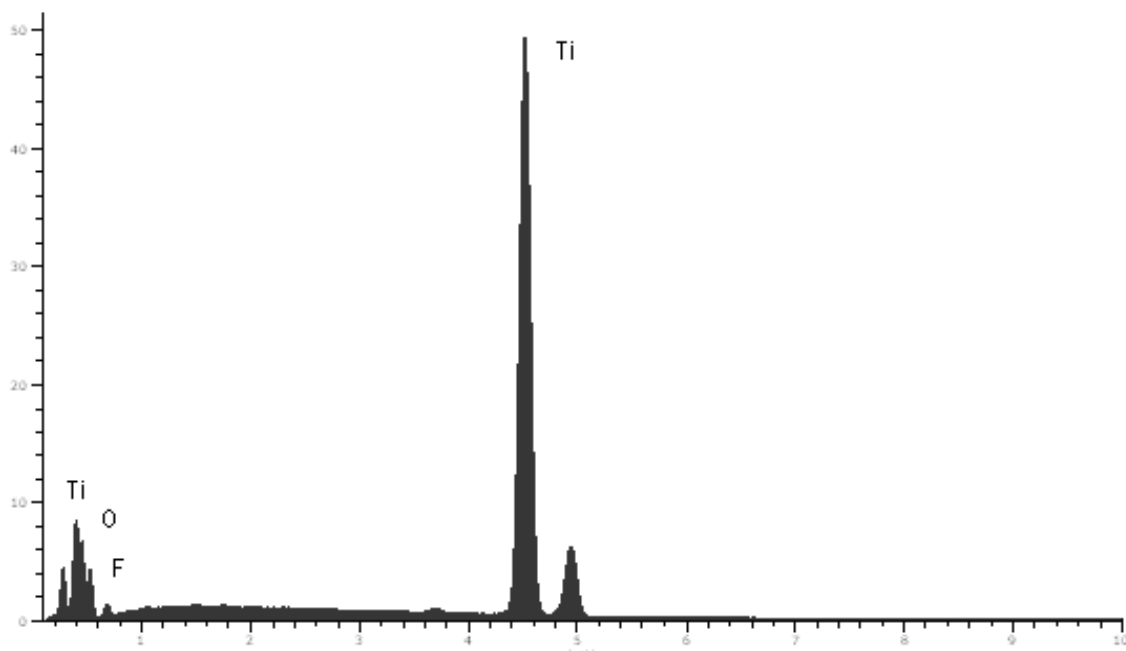


Figura 4.43. Ampliación del interior de la huella de la probeta de titanio tras el ensayo con L-108.



4.44. Composición del interior de la huella mostrada en la figura 4.43.

La visualización de las huellas de desgaste de los ensayos realizados a temperatura de 200°C (figura 4.42) nos permite ver que para el ensayo con LP-106, encontramos una superficie pulida y casi sin deformación plástica. En la figura 4.45 tenemos la posibilidad de ver la huella de desgaste en relieve y apreciamos una leve deformación plástica que, por otra parte, es entendible debido a la alta temperatura bajo la que se ha realizado el ensayo. En el mapa elemental del interior de la huella de desgaste mostrado en la figura 4.46 encontramos flúor, el cual está presente en el líquido iónico LP-106. En el espectro EDS (figura 4.48), que muestra la composición de la zona marcada en la magnificación del interior de la huella de desgaste (figura 4.47), podemos comprobar que existen trazas de flúor proveniente como hemos señalado anteriormente del LP-106, ya que éste lo contiene en su anión. Llegados a este punto y a la vista de los resultados podemos suponer que la intervención del líquido iónico como lubricante bajo estas condiciones ha mitigado en gran medida el desgaste de la probeta de titanio, interaccionando con ella y evitando mecanismos de desgaste más agresivos. De estudios realizados anteriormente y de los resultados obtenidos en los ensayos, se puede afirmar que una de las razones fundamentales para la buena capacidad lubricante de los líquidos iónicos, es precisamente esta posibilidad de

producir interacciones triboquímicas con la superficie del titanio, con la consiguiente formación de tribocapas protectoras en el área de contacto.



Figura 4.45. Relieve de la huella de desgaste de la probeta de titanio tras el ensayo en presencia del LP-106 mostrada en la figura 4.42.

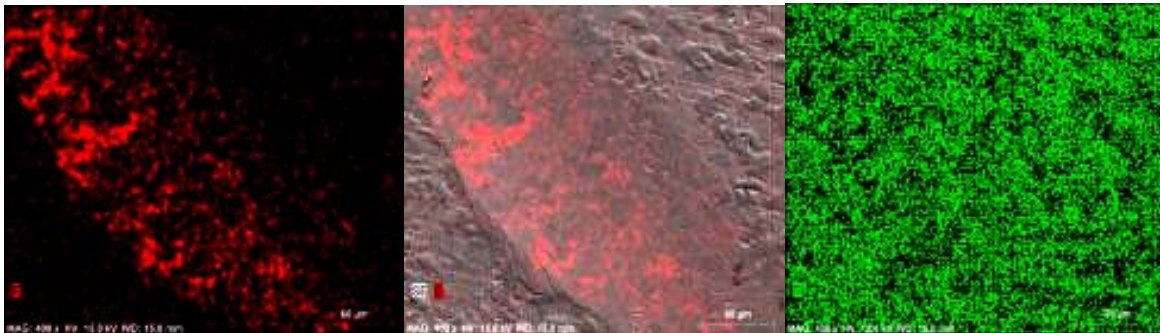


Figura 4.46. Mapa elemental de la huella de desgaste, muestra el contenido de F y Ti.

En la ampliación del interior de la huella de desgaste mostrada en la figura 4.47, podemos observar en los bordes de la huella unas pequeñas rebabas, que son características de la deformación plástica sufrida a altas temperaturas.

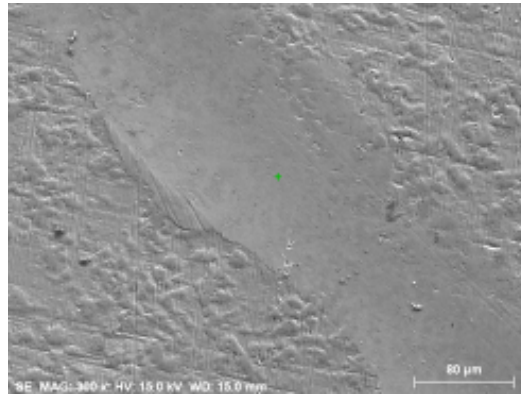


Figura 4.47. Ampliación de la huella de desgaste de la probeta de titanio.

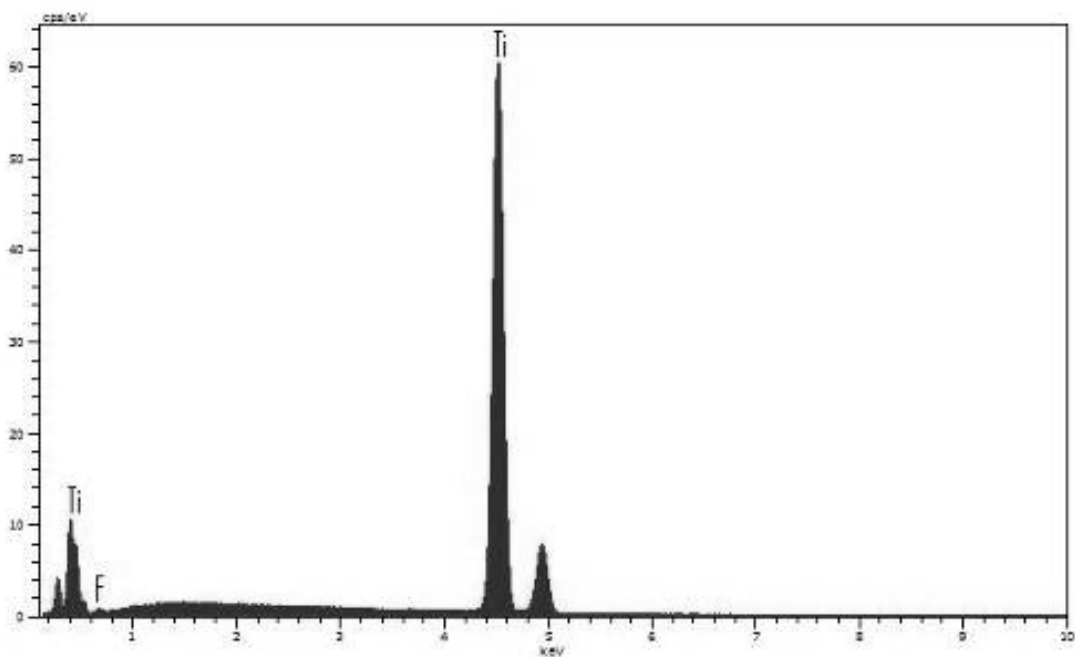
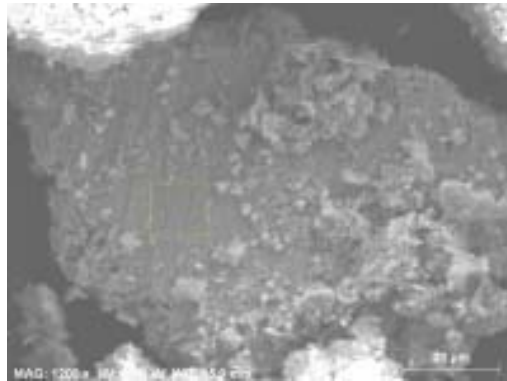
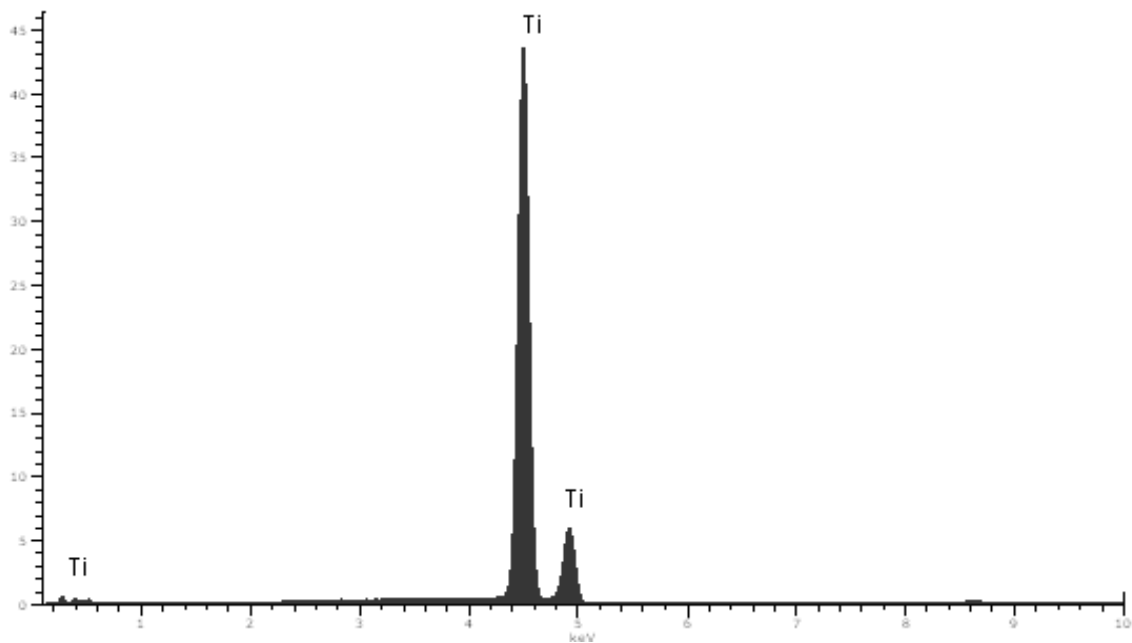


Figura 4.48. Composición del interior de la huella de desgaste mostrada en la figura 4.47.

En la figura 4.49 se muestran las partículas de desgaste recogidas tras el ensayo realizado en presencia del L-108 y en la figura 4.50 podemos observar la composición de estas. Sólo encontramos titanio en su composición, por lo que deducimos que se trata de partículas procedentes de las capas internas de la probeta de titanio, ya que no encontramos trazas de oxígeno.



4.49. Partículas de desgaste obtenidas tras el ensayo con L-108 a 200°C.

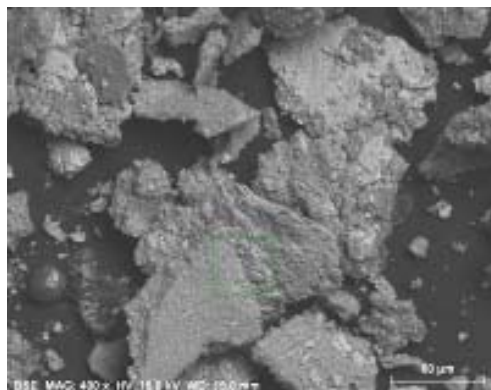


4.50. Composición del interior de la huella mostrada en la figura 4.49.

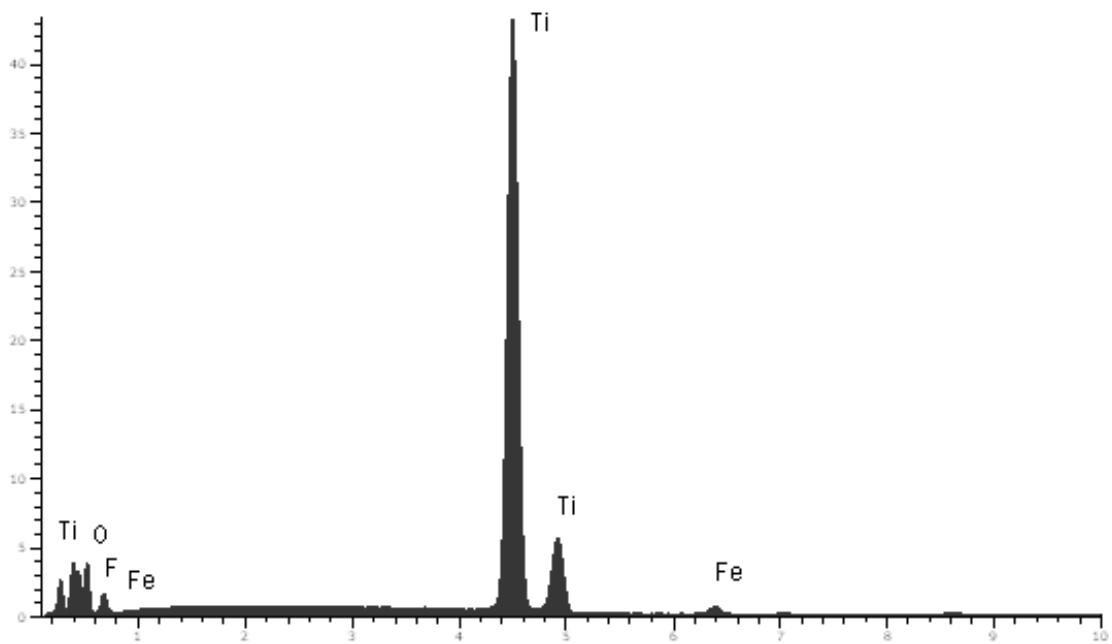
En la figura 4.51 se muestran más partículas recogidas tras el ensayo en presencia del L-108. Como podemos observar, la morfología de las partículas es característica del mecanismo de desgaste acontecido. Además el mayor tamaño de estas atiende al aumento de procesos de tribocorrosión como consecuencia del aumento de temperaturas. En las figuras 4.52 y 4.53 se muestran la composición de las partículas mostradas en la figura

4.51. Se trata de partículas pertenecientes a la capa superficial de la probeta de titanio, ya que encontramos óxido de titanio.

Además podemos comprobar que ha existido una interacción entre la probeta de titanio, el líquido iónico y la superficie de la bola de acero. Por primera vez encontramos trazas de hierro en las partículas de desgaste obtenidas tras el ensayo. Estas partículas de óxido de hierro pueden ser las causantes del proceso de abrasión ocurrido durante el ensayo.



4.51. Partículas de desgaste obtenidas tras el ensayo con L-108 a 200°C.



4.52. Composición del interior de la huella mostrada en la figura 4.51.

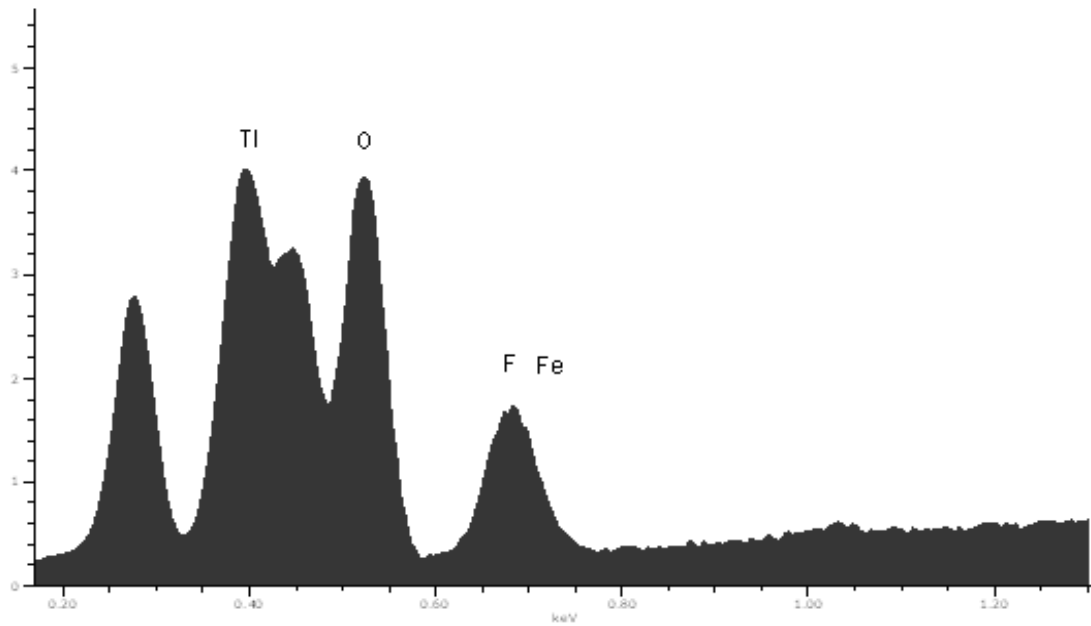


Figura 4.53. Ampliación de la composición del interior de la huella mostrada en la figura 4.51.

En la figura 4.54 se muestra el mapa elemental de las partículas mostradas en la figura 4.51, en el que podemos comprobar con claridad la existencia de los tres elementos anteriormente mencionados.

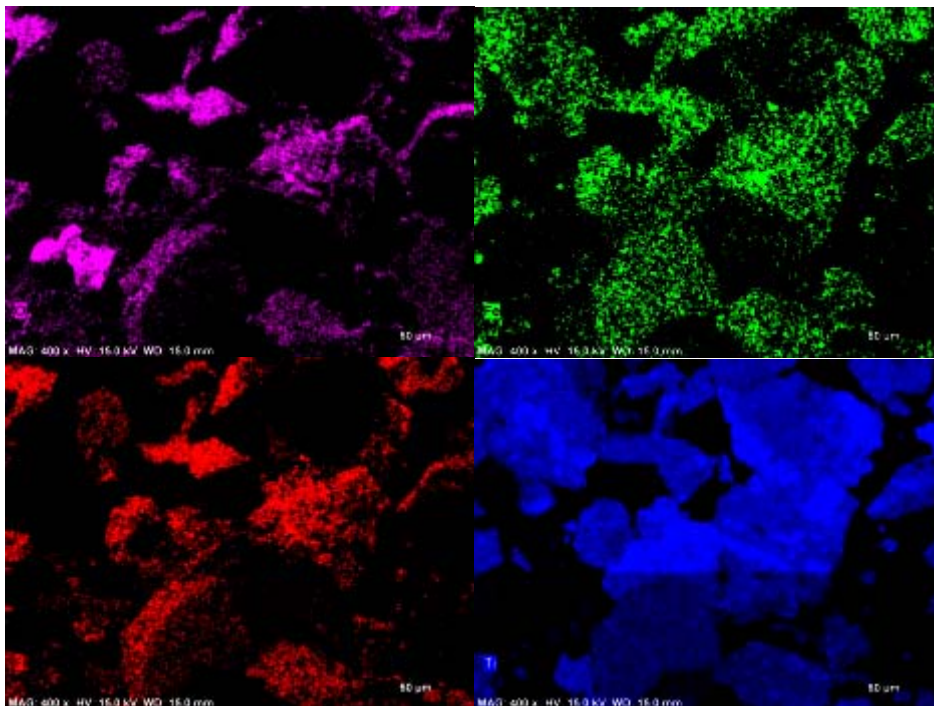


Figura 4.54. Mapa elemental de las partículas obtenidas tras el ensayo en presencia de L-108 a 200°C.

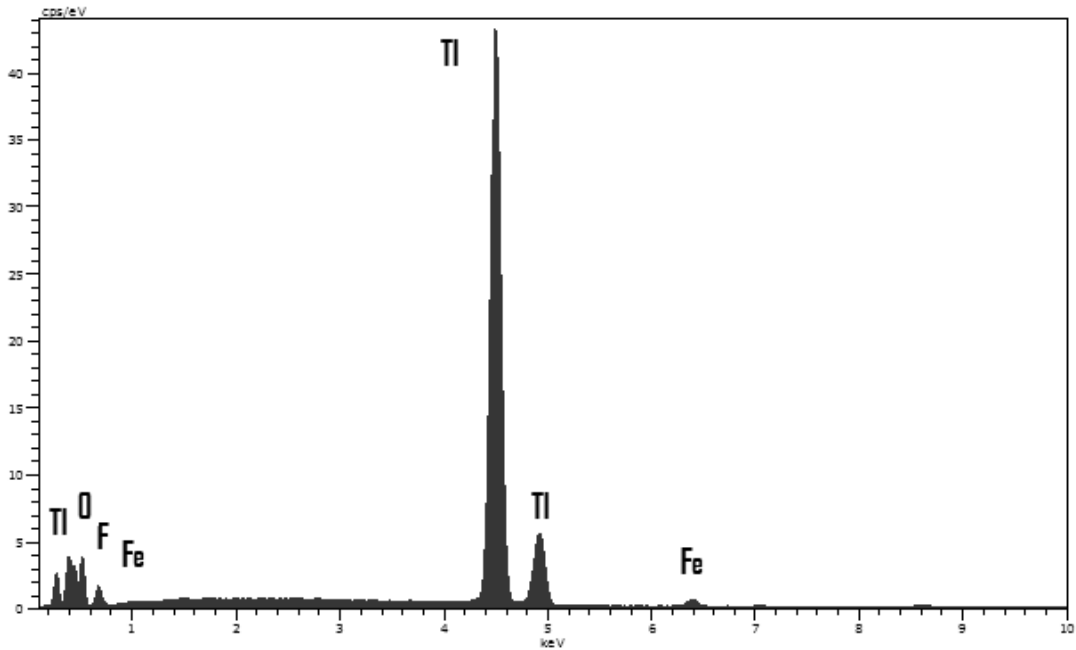


Figura 4.55. Espectro de las partículas mostradas en la figura 4.54.

En la figura 4.56 se muestra una imagen captada por el microscopio electrónico de transmisión, que nos permite ver con mayor detalle, del orden de millones de aumentos, las partículas recogidas tras el ensayo con L-108 y con LP-106. Esta técnica nos permite observar la ordenación de los planos cristalográficos dentro de la partícula. En la imagen se distinguen una serie de líneas orientadas según la orientación de dichos planos.

En el caso de las partículas recogidas tras el ensayo con LP-106 podemos observar que, a diferencia de lo sucedido en presencia del L-108, encontramos que los planos en su ordenación siguen direcciones distintas, posiblemente producto de la deformación sufrida. Podemos pensar que se trata de partículas que han permanecido entre las dos superficies durante el ensayo y a consecuencia de las tensiones experimentadas han variado su orientación cristalográfica.



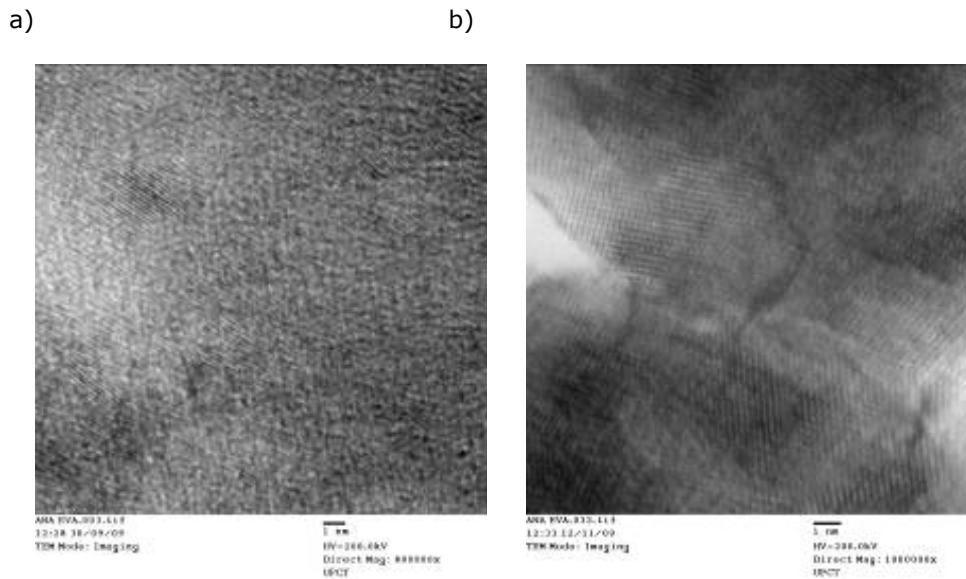


Figura 4.56 .Microscopia electrónica de transmisión de las partículas de desgaste tras el ensayo en presencia de a) L-108 y de b) LP-106 a 200°C.

#### 4.4.4 Ensayos a 300°C.

A continuación se muestra en la figura 4.57 la bola de acero tras el ensayo con L-108 y con LP-106 a 300°C.

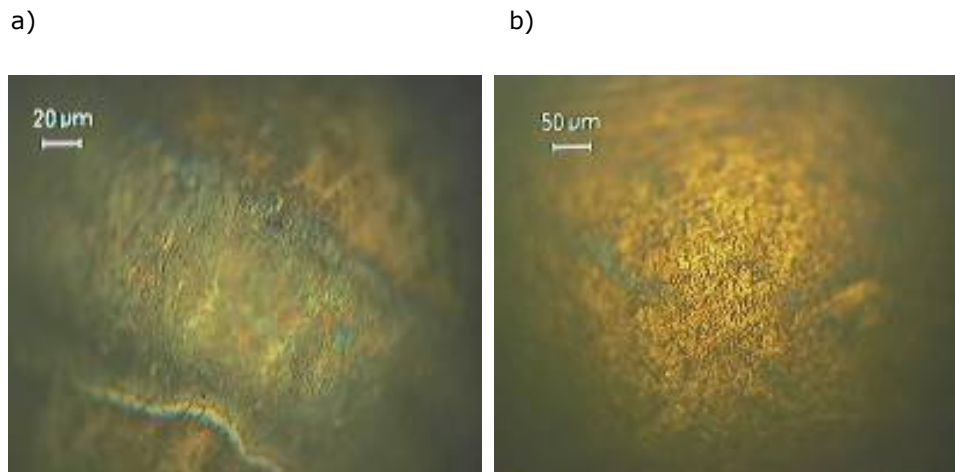


Figura 4.57. Micrografías ópticas de la bola de acero tras el ensayo con a) L-108 y con b)LP-106 a 300°C.

Se puede observar que, como sucedía tras el ensayo a 200°C, la superficie de la bola de acero tras el ensayo en presencia del L-108 queda recubierta por una capa continua o tribocapa.

En esta ocasión se puede distinguir hasta un pequeño relieve sobre la superficie. En la figura 4.58 se muestra una micrografía electrónica de la superficie con el objetivo de ver con más detalle esta capa.

En el caso del LP-106 encontramos partículas de desgaste adheridas a la superficie, aunque menos que las que encontrábamos bajo esta temperatura en presencia del L-108 y sin la presencia de tribocapa alguna. Aún así, las imágenes muestran una interacción superficial con la probeta de titanio.

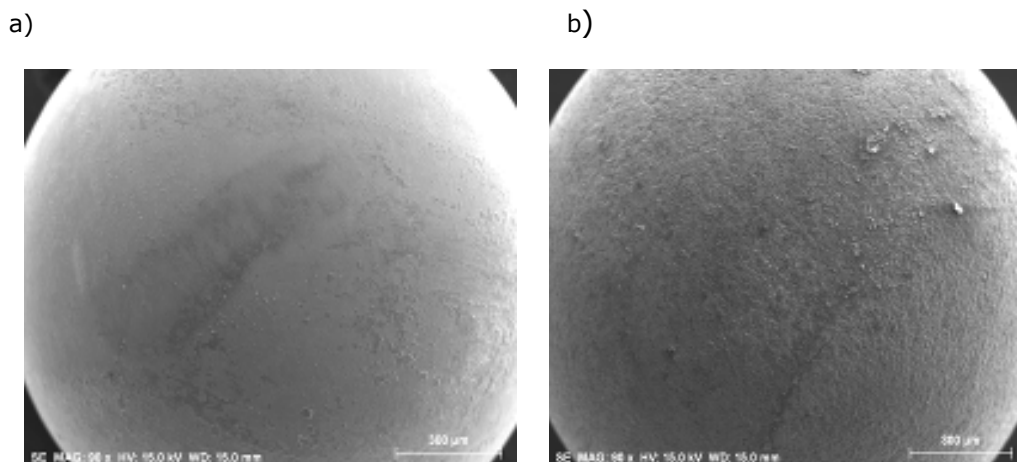


Figura 4.58. Micrografías electrónicas de la bola de acero tras el ensayo con a) L-108 y con b) LP-106 a 300°C.

En las figuras 4.59 y 4.60 podemos ver que el elemento que conforma fundamentalmente la capa que recubre la superficie de la bola de acero, tras el ensayo con L-108 es el titanio, cuya procedencia es sin duda la probeta de titanio utilizada durante el ensayo. Esta adherencia severa puede haber sido acelerada por la elevada temperatura. Además, en la figura 4.60, observamos que en la parte central de la zona de contacto la capa de mayor densidad es la compuesta por óxido de titanio, perteneciente a la parte más superficial de la probeta de titanio utilizada en el ensayo, aunque también puede provenir un proceso de tribocorrosión favorecido por la alta temperatura y ser titanio tras un proceso de oxidación.

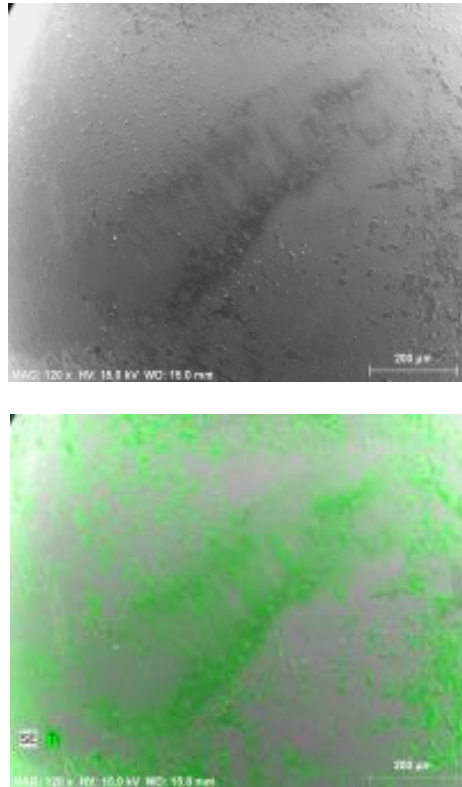


Figura 4.59. Ampliación de la superficie de la bola de acero tras el ensayo en presencia del L-108.

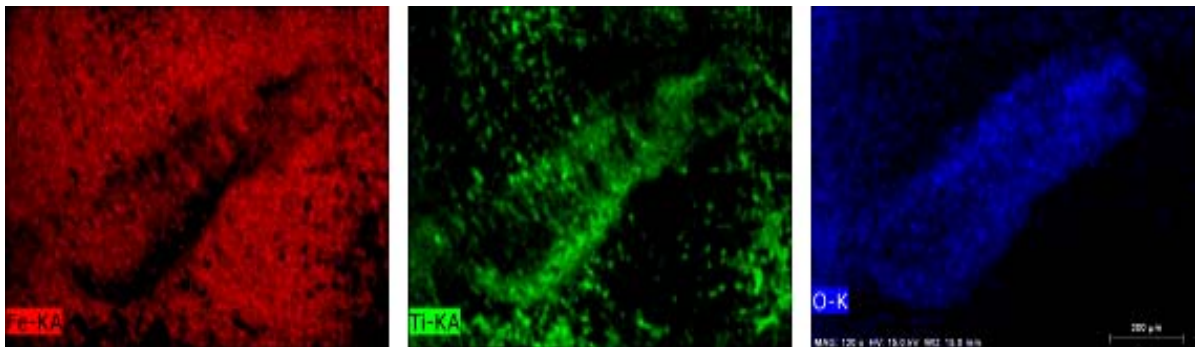


Figura 4.60. Mapa elemental de la superficie de la bola de acero tras el ensayo con L-108 a 300°C.

La figura 4.61 muestra la huella de desgaste producida en la probeta de titanio tras el ensayo en presencia del líquido iónico L-108 y del LP-106, realizado a una temperatura de 300°C. Se puede ver con claridad que en el ensayo con L-108, se ha producido un proceso de arranque de material y de deformación plástica, tal y como sucedía en el ensayo realizado con este mismo líquido iónico a 200°C. En esta ocasión la deformación plástica ha sido más acentuada debido al aumento de la temperatura, hecho que se

puede ver en los bordes irregulares de la huella de desgaste. En la figura 4.62 vemos una ampliación de la huella de desgaste mostrada en la figura 4.61 y un mapa elemental donde se muestra el contenido de flúor en el interior de la huella de desgaste, por lo que podemos deducir que ha existido una interacción entre la probeta de titanio y el líquido iónico utilizado como lubricante en el ensayo, siendo la elevada temperatura un factor favorable para que ésta se produzca.

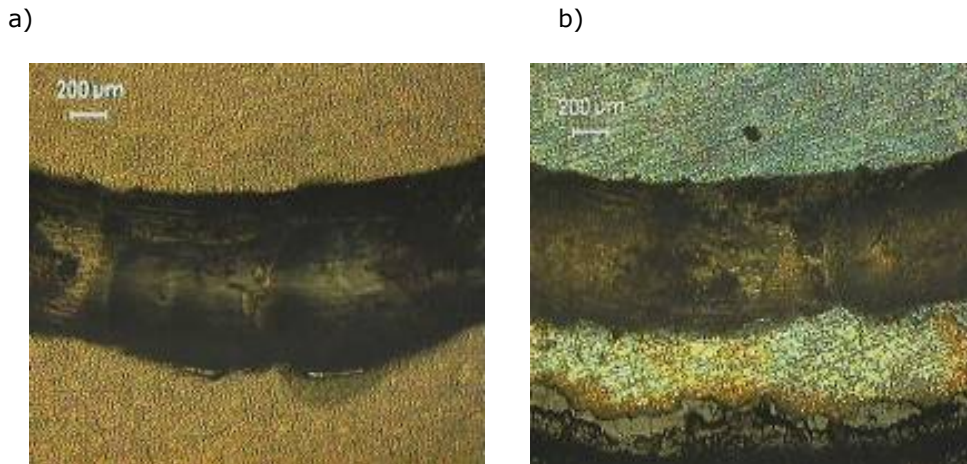


Figura 4.61. Micrografías ópticas de la huella de desgaste tras el ensayo con L-108 y LP-106.

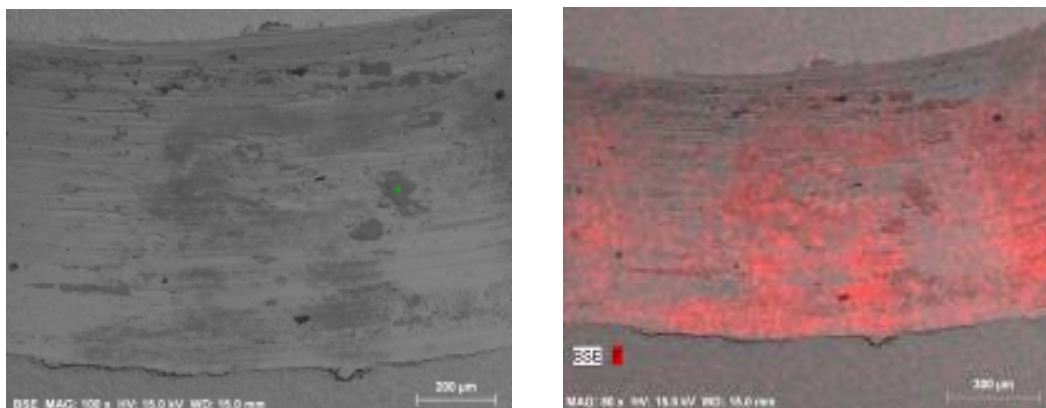


Figura 4.62. Ampliación de la huella de desgaste tras el ensayo con L-108 mostrada en la figura 4.63.

En la figura 4.63 se muestra la micrográfica electrónica y el espectro EDS del interior de la huella. En ella se puede observar la composición de la zona señalada en la figura 4.62 y en ella se puede comprobar la existencia de trazas de componentes del líquido iónico, como es el flúor.

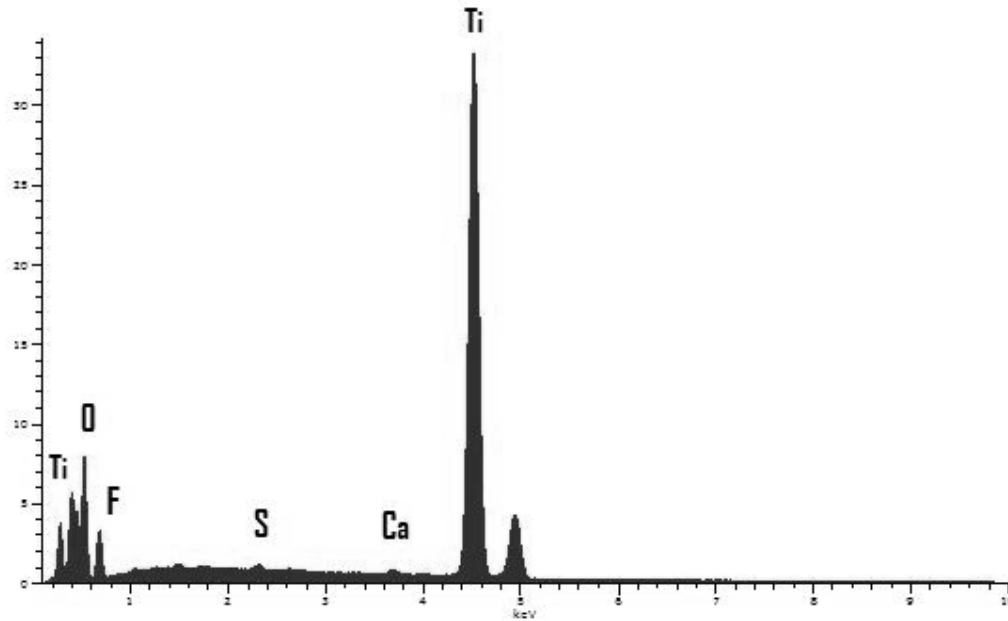


Figura 4.63. Composición del interior de la huella de desgaste tras el ensayo en presencia del L-108.

En el caso de la huella de la superficie del titanio tras el ensayo con LP-106, encontramos signos de un régimen de desgaste más severo que en los ensayos realizados anteriormente con este líquido iónico. El aspecto de la huella nos indica que el mecanismo de desgaste con arranque de material por deformación plástica. Los bordes de la huella presentan unas discontinuidades y unas rebabas características de la deformación plástica, que ha sido favorecida por el aumento de la temperatura. El proceso de deformación plástica queda meridianamente claro gracias a la figura 4.64, donde podemos observar el relieve de la huella de desgaste y visualizamos de esta manera la geometría del surco producido por la bola de acero sobre la probeta de titanio.

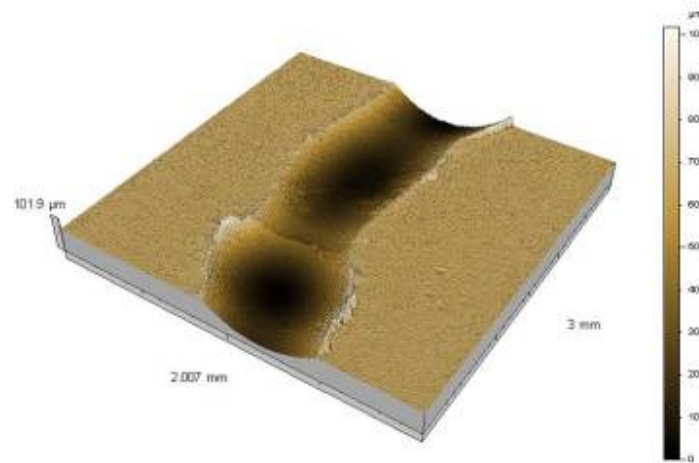


Figura 4.64. Perfil de la huella de desgaste producida tras el ensayo en presencia del LP-106 a 300°C.

En la figura 4.65 podemos ver una magnificación del interior de la huella de desgaste sufrida por la probeta de titanio. Esta imagen es reveladora respecto a los mecanismos de desgaste que se han producido. Podemos distinguir unas líneas coincidentes con la dirección en la que la bola ha pasado sobre la superficie de la probeta que nos indican que se ha dado una abrasión con una gran cantidad de arranque de material, hecho que está en sintonía con los altos valores de la tasa de desgaste obtenidos en el ensayo.

Lo más interesante lo encontramos en el espectro EDS, mostrado en la figura 4.66, que nos proporciona información sobre la composición del interior de la huella de desgaste, más concretamente de las partículas de desgaste que encontramos dentro de ella. Encontramos por primera vez trazas del fósforo, contenido en el anión del líquido iónico, además de trazas de flúor, como sucedía en los ensayos anteriores.

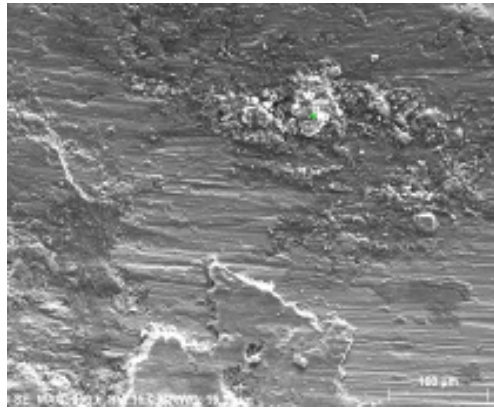


Figura 4.65. Ampliación de interior de la huella de desgaste producida durante el ensayo en presencia del LP-106 a 300°C.

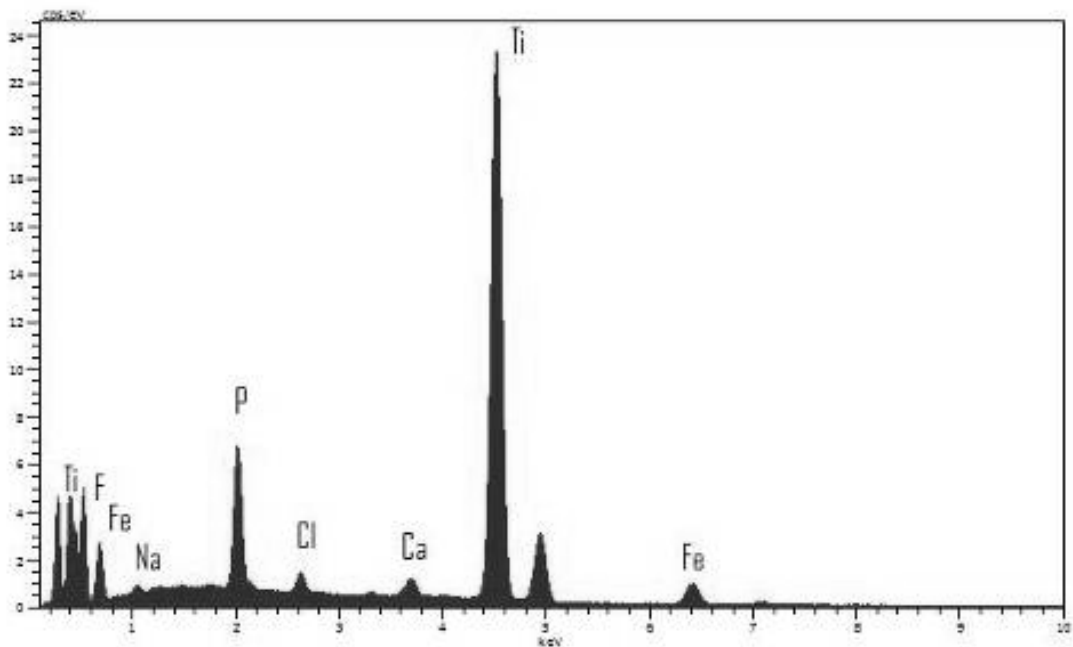


Figura 4.66. Composición del interior de la huella de desgaste mostrada en la figura 4.65.

Por último podemos observar en el mapa elemental del interior de la huella mostrado en la figura 4.67, que encontramos partículas de hierro, cuya procedencia es sin duda la bola de acero utilizada en el ensayo. Este hecho nos induce a pensar que ha existido una transferencia de material desde la bola de acero hacia la probeta de titanio, lo que es totalmente nuevo respecto a resto de ensayos realizados.



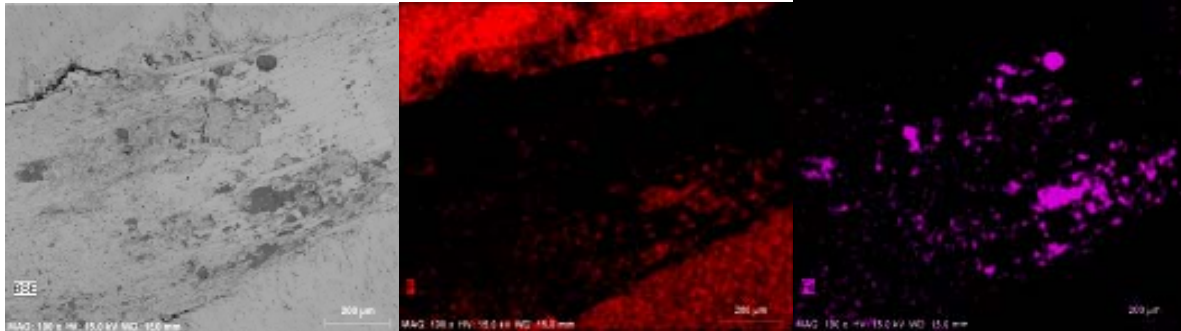


Figura 4.67. Mapa elemental del interior de la huella de desgaste del titanio tras el ensayo en presencia del LP-106.

La figura 4.68 muestra las partículas recogidas tras el ensayo y en la figura 4.69 se puede ver la composición de estas. Observamos que la morfología de las partículas, con el aspecto de fibras, son fruto de la reacción triboquímica y de procesos corrosivos. Esta morfología no es muy común y suele darse cuando las partículas de desgaste no escapan del contacto de ambas superficies. En su composición encontramos trazas de flúor, proveniente del líquido iónico, por lo que podemos deducir que se tratan de partículas que estaban situadas en la superficie de contacto entre la bola de acero y la probeta de titanio, donde se ha producido una interacción entre el líquido iónico y el titanio.

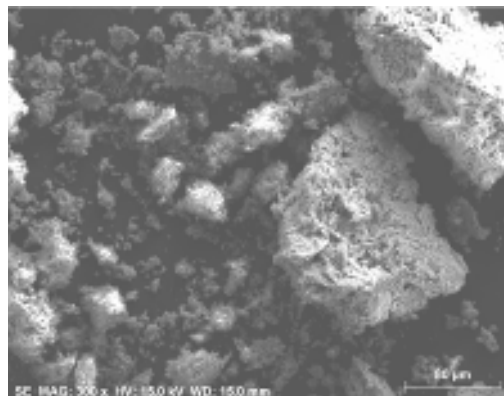


Figura 4.68. Partículas obtenidas tras el ensayo en presencia del L-108 a 300°C.



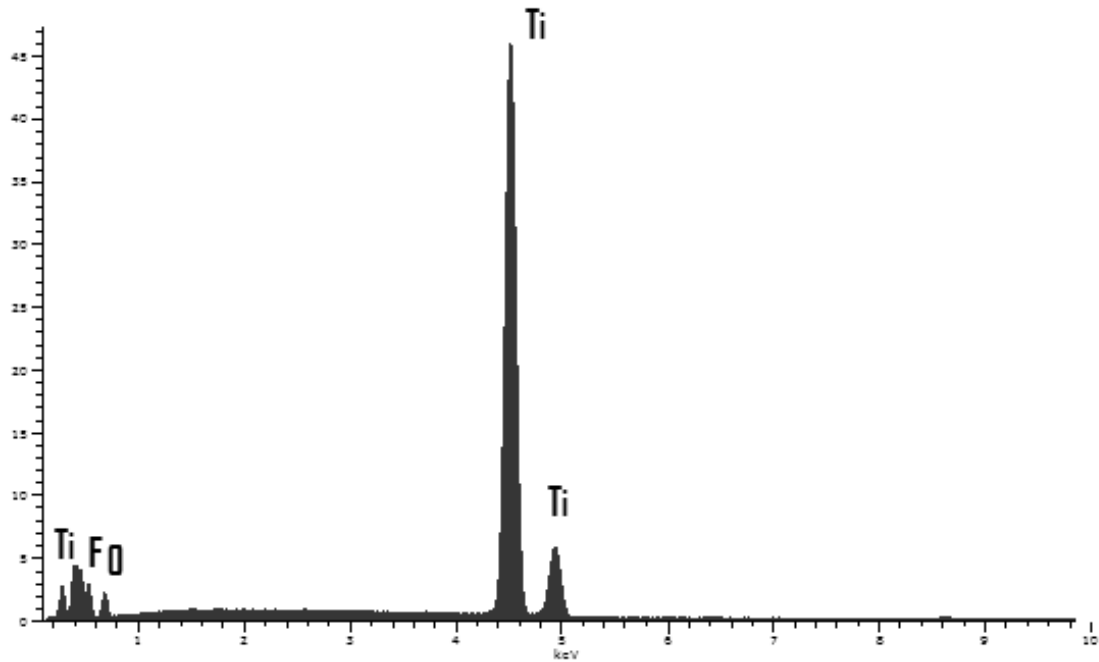


Figura 4.69. Composición de las partículas mostradas en la figura 4.68.

En la figura 4.70 se muestra una ampliación, realizada con el microscopio electrónico de transmisión, de las partículas recogidas tras el ensayo en presencia del L-108 a 300°C. Se aprecia que en esta ocasión los planos cristalográficos muestran menor continuidad en su ordenación, formándose pequeñas agrupaciones con orientación en común. En la figura 4.71 se muestra la composición de la partícula de la imagen mostrada en la figura 4.70. En ella podemos ver que se trata de partículas de óxido de titanio y de óxido de hierro, resultantes de los procesos de corrosión. También encontramos trazas del líquido iónico utilizado, por lo que se evidencia que ha tenido lugar una interacción con el L-108 por parte de la probeta de titanio y de la bola de acero.

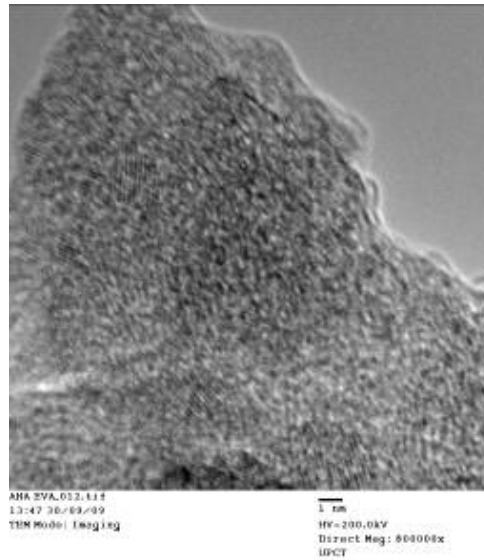


Figura 4.70 .Microscopia electrónica de transmisión de las partículas de desgaste tras el ensayo en presencia de L-108 a 300°C.

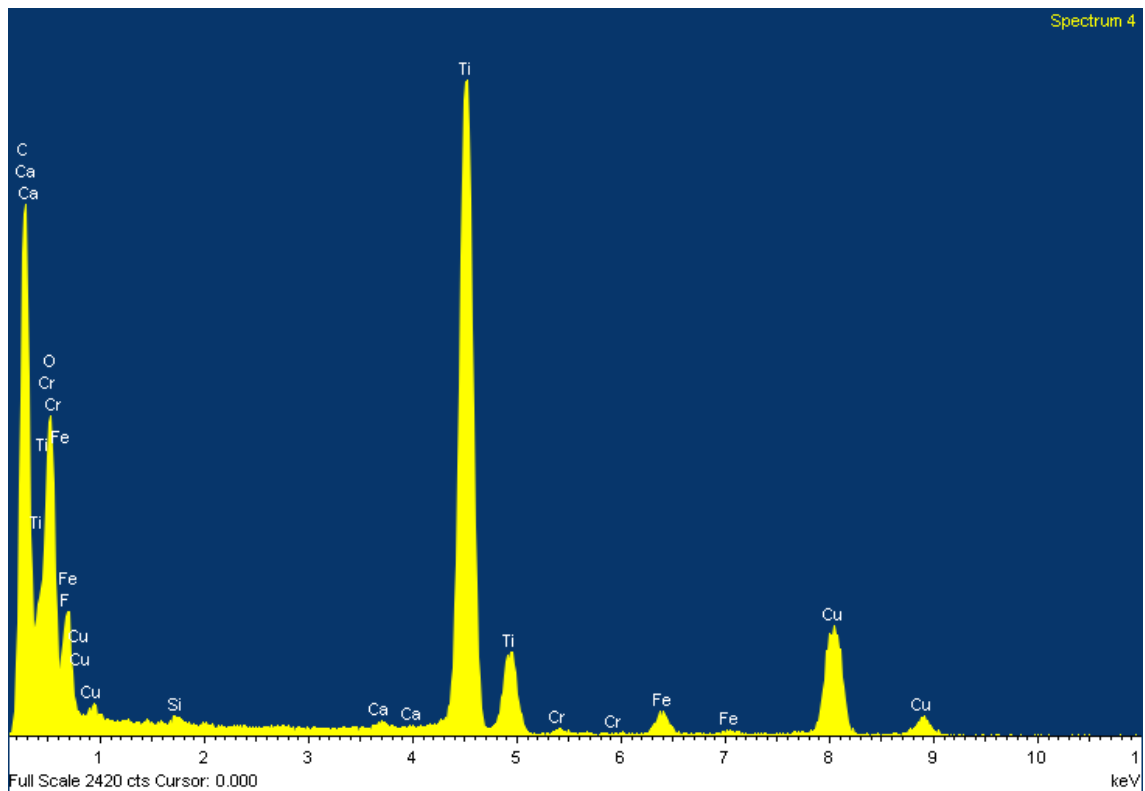


Figura 4.71. Composición de la partícula de desgaste mostrada en la figura 4.69.

En la figura 4.72 se muestra una de las partículas recogidas tras el ensayo con LP-106, a una temperatura de 300°C. Se aprecia claramente su forma esférica, la cual puede ser debida a que las partículas hayan permanecido atrapadas en la zona de contacto entre las superficies de titanio y de la bola de acero. En la figura 4.73 observamos una ampliación de la partícula mostrada en la figura 4.72, donde una vez más podemos distinguir una serie de líneas con cierto desorden, que corresponden a los planos cristalográficos de la partícula cristalina, cuya composición es principalmente titanio como expone la figura 4.74.

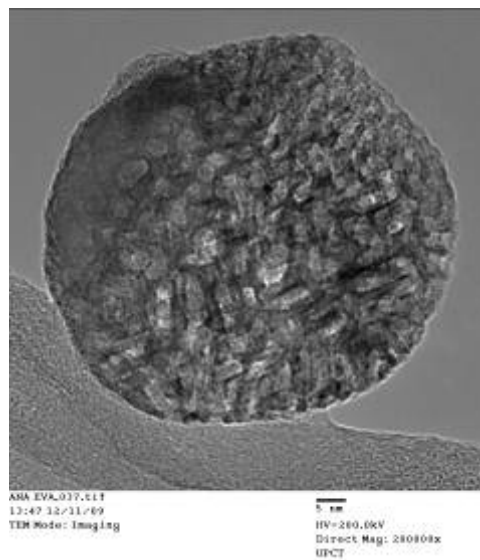


Figura 4.72. Microscopia electrónica de transmisión de las partículas de desgaste tras el ensayo en presencia de LP-106 a 300°C.

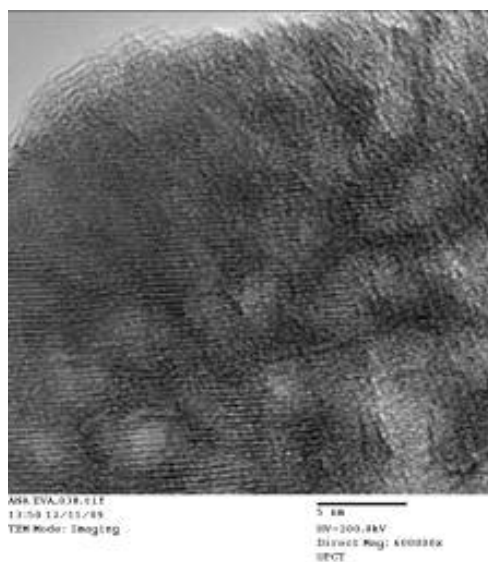


Figura 4.73 .Ampliación de la partícula mostrada en la figura 4.72.

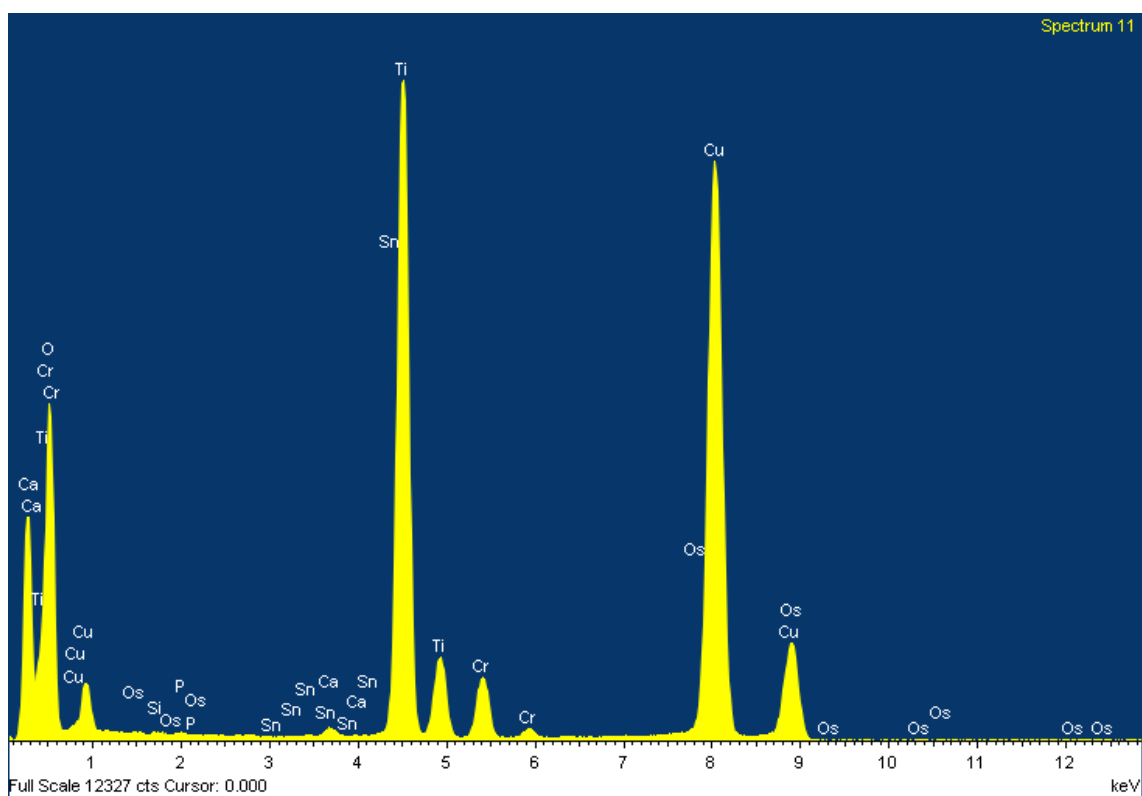


Figura 4.74. Composición de la partícula mostrada en la figura 4.73.

## V. CONCLUSIONES.

1- Se ha estudiado el comportamiento tribológico del contacto Titanio-Acero en un rango de temperaturas que van desde la temperatura ambiente hasta 300°C, en presencia de dos líquidos iónicos derivados del imidazolio, el L-108 y el LP-106.

2- A temperatura ambiente, los líquidos iónicos utilizados ofrecen un resultado muy similar en cuanto al coeficiente de fricción se refiere. La tasa de desgaste más baja a temperatura ambiente se obtiene para el LP-106.

3- A la temperatura de 100°C, el coeficiente de fricción del líquido iónico L-108 experimenta un gran crecimiento, mientras que para el LP-106 permanece en un valor similar al obtenido a temperatura ambiente. Con la tasa de desgaste sucede lo mismo para el L-108 y en el caso del LP-106 disminuye considerablemente con respecto a temperatura ambiente.

4- En los ensayos realizados a 200°C, se han obtenido unos coeficientes de fricción y unas tasas de desgaste menores que los obtenidos durante los ensayos a 100°C. El líquido iónico LP-106 muestra a esta temperatura los menores valores de tasa de desgaste y los menores coeficientes de fricción de todos los ensayos realizados.

5- Durante los ensayos realizados a 300°C, tanto el coeficiente de fricción como la tasa de desgaste aumentaron. Este fenómeno es atribuible a la deformación plástica que sufre el titanio a la temperatura de ensayo.

6- Hemos observado que el mecanismo principal de desgaste es el adhesivo, con transferencia de material. El aumento de la temperatura ha favorecido que se produzca un proceso de arranque de material por

deformación plástica y aparezcan fenómenos de tribocorrosión. En el caso del LP-106, los mecanismos de desgaste son menos severos que para el L-108, obteniéndose el mejor resultado a 200°C. Podemos deducir que la capacidad de este lubricante para mantener la separación entre las superficies metálicas en deslizamiento, no se ve afectada por el incremento de temperatura. Probablemente esto suceda por la formación de películas absorbidas estables sobre dichas superficies metálicas.

7- Considerando los resultados obtenidos de los ensayos, podemos concluir que el lubricante más efectivo es el LP-106.

## VI. BIBLIOGRAFÍA.

1. H. P. Jost, "Lubrication (Tribology) Education and Research ("Jost Report")", Department of Education and Science, HMSO. Reino Unido, (1966).
2. H. P. Jost, "The Tasks of Tribology Societies on a Changing World", Opening Address, 2nd World Tribology Congress. Viena, (2001).
3. F. Martinez Perez, "La Tribología: Ciencia y técnica para el mantenimiento." Editorial Limusa, (1996).
4. METAL LUBE, [www.metallube.com/tribologia](http://www.metallube.com/tribologia).
5. Patricia Iglesias Victoria, "Propiedades tribológicas de materiales base aluminio". Tesis Doctoral. UPCT (2003).
6. "Friction, lubrication and wear technology", ASM Handbook, Vol. 18. ASM International (1992).
7. "Standard Terminology Relating to Wear and Erosion", ASTM G40-05, (2005).
8. E. Rabinowicz, Friction and Wear of Materials. Second edition. John Wiley & Sons (1995).
9. A.D. Sárkar, Desgaste de metales, ed. Limusa. (1990).
10. ASTM. G 99-05. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin on Disk Apparatus. ASTM.
11. Ana Eva Jiménez Ballesta, "Fluidos Iónicos en Lubricación de contactos Aluminio-Acero. Interacciones superficiales y triboquímicas". Tesis Doctoral. UPCT (2007).
12. S. M. Hsu, "Molecular Basis of Lubrication", Tribology International, 37 (2004) 553-559.
13. S. Andersson, A. Söderberg, S. Björklund, "Friction Models for Sliding Dry, Boundary and Mixed Lubricated Contacts", Tribology International, 40 (2007) 580-587.
14. C. H. Zhang, "Research on Thin Film Lubrication: State of the Art", Tribology International, 38 (2005) 443-448.

15. A. Pettersson, "High-Performance Base Fluids for Environmentally Adapted Lubricants", *Tribology International*, 40 (2007) 638-645.
16. S. Gryglewicz, M. Stankiewicz, F.A. Oko, I. Surawska, "Esters of Dicarboxylic Acids As Additives for Lubricating Oils", *Tribology International*, 39 (2006) 560-564.
17. José Sanes Molina, "Líquidos iónicos como lubricantes de contactos polímero-metal. Preparación y propiedades de las primeras dispersiones de líquidos iónicos y de nanopartículas en polímeros". Tesis Doctoral(2008).
18. E.I Cooper, E.J.M O'Sullivan, "Eighth Int Symp. Molten Salts" The Electrochemical Society Inc, (1992) 386.
17. R. Marcilla y D. Mercerreyes, "Líquidos Iónicos: Fascinantes compuestos para la química del siglo XXI", Dep. de nuevos materiales CIDETEC (2005).
18. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "Ionic Liquids", *Clean Products and Processes*, 1 (1999) 223-236.
19. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "The Phase Behaviour of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborates; Ionic Liquids and Ionic Liquid Crystals", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (1999) 2133-2139.
20. A. Domínguez Santiago, "Estudio de las propiedades físicas de los Líquidos Iónicos." Grupo de proceso de separación avanzada, (2004).
21. J.A. Picas Barrachina, "Caracterización y optimización de la aleación Ti-O,2Pd para aplicaciones clínicas", UPC (2000).
22. H. Reale, R. Cocco, "Introducción a las Aleaciones de Titanio, aplicaciones, características y procesos de fabricación. CONUAR & FAE S.A. (2005).
23. M. J. Donachie Jr., "Titanium, a technical guide" 2ª Ed. ASM International (2004).
24. P. Molera, "Materiales resistentes a la corrosión", editorial Marcombo (1989).
25. <http://www.prodigyweb.net.mx/degcorp/Quimica/Titanio.htm>.
26. "Titanio-Características". Arquitectura Quinta Metálica, Madrid. (2006).



27. Alberto Mené López .“*Comportamiento tribológico del Titanio bajo condiciones de extrema temperatura*”. UPCT 2008.
28. Arturo Romero Salvador. “Líquidos iónicos a temperaturas ambientes: un nuevos medio para las reacciones químicas” .Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (2008).
29. Antonia Pérez De Los Ríos. “Los líquidos iónicos como nuevos medios de reacción y separación en reacciones de transesterificación enzimáticas”. Tesis Doctoral, Facultad de Química de Murcia (2007).
30. J. M. Sánchez-Montero. “Grupo de Biotransformaciones”. Facultad de Farmacia Murcia.
31. Tsukasa Torimoto, Tetsuya Tsuda, Ken-ichi Okazaki y Susumu Kuwabara. “New Frontiers in Materials Science Poenes by Ionic Liquids” .Materials Views (2010).
33. *Acta odontol. venez*, ene. 2000, vol.38, no.1, p.4-7. ISSN 0001-6365.v