

Nuevos líquidos iónicos de tiazolio en lubricación de contactos acero-zafiro

Tulia Espinosa Rodríguez, María Dolores Bermúdez Olivares
Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación. Universidad Politécnica de Cartagena
Campus Muralla del Mar. C/ Doctor Fleming, s/n. - 30202 Cartagena (Murcia) España
Teléfono: 868071179
Email: tulia.espinosa@upct.es

Resumen. Los líquidos iónicos (LIs) son fluidos respetuosos con el medio ambiente que están siendo utilizados en numerosas aplicaciones, entre ellas la tribología, ya que presentan un excelente comportamiento en su uso como lubricantes, tanto en estado puro como aditivos de otros lubricantes. La mayoría de LIs estudiados hasta el momento en tribología contienen el catión imidazolio, amonio o fosfonio. En el presente trabajo se han sintetizado nuevos líquidos iónicos que contienen el catión tiazolio con diferentes sustituyentes y se ha estudiado su uso como lubricantes en contactos acero-zafiro. Para el estudio del comportamiento tribológico y de las interacciones superficiales, se han realizado ensayos con discos de acero inoxidable y de acero de rodamientos con bolas de zafiro bajo la configuración punzón-sobre-disco. Los resultados se presentan en función de la composición de los LIs y se comparan con los obtenidos con los líquidos de imidazolio usados previamente como lubricantes.

1. Introducción

Los líquidos iónicos (LIs) son sales fundidas [1] que se mantienen en estado líquido a temperatura ambiente o a bajas temperaturas, por debajo de 373K. Generalmente, están formados por cationes orgánicos voluminosos y aniones orgánicos o inorgánicos, que habitualmente contienen heteroátomos como haluros, fósforo o azufre. Los LIs presentan una combinación única de propiedades como su gran estabilidad térmica, su amplia ventana electroquímica, presión de vapor despreciable, nula inflamabilidad, etc., que los convierten en interesantes para numerosas aplicaciones.

1.1. Líquidos iónicos como lubricantes

Los LIs pueden comportarse como buenos lubricantes debido a sus propiedades físico-químicas [2-4]. Este excelente comportamiento como lubricantes tanto en estado puro como aditivos de otros lubricantes se atribuye a la habilidad de las moléculas para suprimir o reducir las interacciones de van der Waals y de adhesión entre superficies en deslizamiento [5].

El uso de LIs en lubricación se inició en 2001 [6] y desde entonces su estudio ha experimentado un crecimiento exponencial. Además, una de sus principales desventajas, su alto coste, se está reduciendo en algunos casos incluso por debajo del de otros lubricantes comerciales de altas prestaciones.

1.2. Líquidos iónicos de tiazolio

Hasta ahora, los LIs más utilizados en tribología contienen el catión imidazolio, amonio o fosfonio. Dichos cationes han demostrado una excelente capacidad como lubricantes de materiales metálicos y cerámicos, así como la reducción de los coeficientes

de fricción y tasas de desgaste de termoplásticos y resinas epoxi.

En el presente trabajo se han sintetizado nuevos líquidos iónicos que contienen el catión tiazolio (catión que contiene azufre) con diferentes sustituyentes y se ha estudiado su uso como lubricantes en contactos acero-zafiro, comparando estos resultados con un líquido de imidazolio.

2. Procedimiento experimental

Para realizar el estudio tribológico de estos nuevos LIs, se ha llevado a cabo un estudio de corrosión previo. Los ensayos han sido realizados con dos aceros, uno inoxidable (AISI 316L, 170-220HV) y un acero de rodamientos (AISI 52100, 732HV). Por otro lado, se han utilizado dos líquidos iónicos de tiazolio, EM-638 y EM-642 (proporcionados por el Instituto de Química Orgánica General -CSIC-Madrid), y los resultados han sido comparados con los valores obtenidos para el Bis(trifluorometanosulfonil)amida de 1-butil-3-metilimidazolio (LNTf-104), comercialmente disponible. El EM-638 y el LNTf-104 presentan el mismo anión $(CF_3SO_2)_2N^-$. El EM-642 contiene el anión dicianamida $(C_2N_3)^-$.

2.1. Corrosión

En primer lugar, se han llevado a cabo estudios sistemáticos de inmersión de las probetas de acero en los 3 líquidos iónicos con el fin de estudiar las reacciones de corrosión a las que dan lugar. Para ello, se han cortado chapas de acero en forma de sector circular de 90°, 1 cm de diámetro y un espesor de 4 mm, a las que se les ha añadido un peso de líquido iónico en relación 1:1 con el peso de la probeta en un vial de manera que quedasen totalmente sumergidas.

Tras un mes de exposición, se han limpiado las muestras con agua desionizada tipo I y etanol.

Una vez concluidos los periodos de inmersión, se han determinado los cambios de peso y de rugosidad.

2.2. Tribología

Los ensayos tribológicos se han llevado a cabo bajo la configuración punzón-sobre-disco con discos de acero AISI 316L de idéntico tamaño (25 mm de diámetro; 5 mm de espesor; rugosidad de la superficie $R_a < 0,15 \mu\text{m}$) y discos de acero AISI 52100 (25 mm de diámetro; 8 mm de espesor; rugosidad de la superficie $R_a < 0,15 \mu\text{m}$) frente a punzones de bola de zafiro (Al_2O_3 99,9%; 1,5 mm de diámetro) en ambiente de laboratorio. La carga normal aplicada es de 0,98 N (Presión máxima en el contacto: P_{max} 1,95 GPa para AISI 316L; P_{max} 2.02 GPa para AISI 52100), el radio de giro es de 9 mm, la velocidad es de $0,1 \text{ ms}^{-1}$ y la distancia total del ensayo 500 m, añadiendo 0,5 ml de lubricante antes de comenzar el ensayo, determinando así los coeficientes de fricción.

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

3. Resultados

3.1. Corrosión

Tras un mes de exposición, se ha comprobado, tal y como se observa en la Figura 1, que ninguno de los líquidos estudiados provoca variaciones en el peso, rugosidad o aspecto de las chapas de acero, considerándose por tanto que no producen ataque sobre la superficie del metal y por consiguiente no hay corrosión. Esto permite el uso de los tres líquidos como lubricantes.

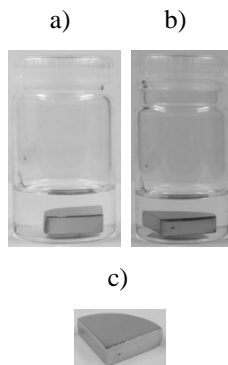


Fig. 1. a) Inmersión AISI 52100 en LNTf-104 inicial; b) Inmersión AISI 52100 en LNTf-104 tras un mes de exposición; c) Seco final

3.2. Tribología

En la Figura 2 y en la Figura 3 se representan los valores del coeficiente de fricción para cada líquido ensayado. Se puede observar que, independientemente del lubricante utilizado, la fricción es menor en el caso del acero AISI 52100, siendo más acusado este salto para el EM-642. Además, para este acero, los valores de fricción con los tres líquidos son muy similares.

Por otro lado, con el acero AISI 316L no se aprecian grandes diferencias entre el líquido de imidazolio LNTf-104 y el de tiazolio EM-638, que contienen en mismo anión. Sin embargo, hay un aumento de fricción del 56,6% cuando se usa EM-642, que contiene el anión dicianamida, con respecto al líquido de imidazolio.

La Tabla 1 muestra los valores medios de coeficiente de fricción y tasa de desgaste para todos los ensayos realizados.

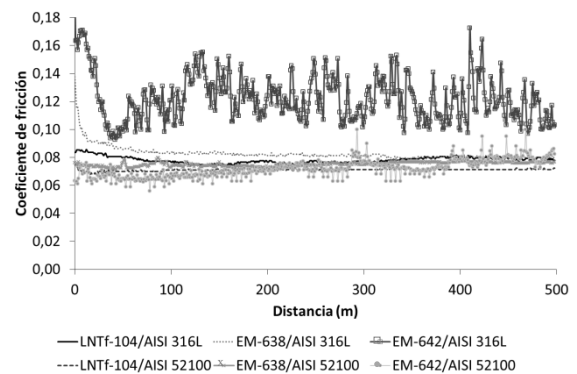


Fig. 2. Representación del coeficiente de fricción frente a la distancia para los diferentes lubricantes y aceros estudiados

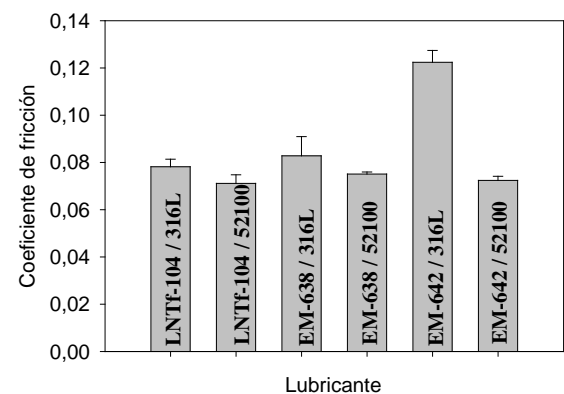


Fig. 3. Representación del coeficiente de fricción medio para los diferentes lubricantes y aceros estudiados

Tabla 1. Valores medios de fricción y desgaste

	Coefficiente de fricción (desviación estándar)	Tasa de desgaste (mm ³ /N·m) (desviación estándar)
LNTf104/316L	0,078 (0,003)	1,69x10⁻⁶ (6,65x10 ⁻⁷)
LNTf104/52100	0,071 (0,004)	despreciable
EM638/316L	0,083 (0,008)	2,41x10⁻⁶ (4,72x10 ⁻⁷)
EM638/52100	0,075 (0,001)	despreciable
EM642/316L	0,122 (0,005)	3,39x10⁻⁶ (3,83x10 ⁻⁷)
EM642/52100	0,072 (0,002)	9,97x10⁻⁷ (2,92x10 ⁻⁷)

Como se puede apreciar en la Tabla 1, el desgaste es despreciable en el caso del contacto AISI 52100/zafiro lubricado con LNTf-104 y EM-638, y muy bajo cuando se usa EM-642. En el caso del contacto AISI 316L/zafiro, la tasa de desgaste con los tres lubricantes es del mismo orden siendo ésta: LNTf-104<EM-638<EM-642.

Además, analizando los resultados de SEM y EDX, se observa que no se producen variaciones en la composición elemental dentro y fuera de la huella cuando se utiliza el acero AISI 52100. Sin embargo, para el AISI 316L, se produce un aumento de oxígeno en el interior de la huella de desgaste para el LNTf-104 y el EM-638 (oxidación de la huella), y un aumento del porcentaje de azufre para el EM-642 con respecto a la superficie fuera de la huella.

4. Conclusiones

En el presente trabajo se ha comparado el comportamiento frente a la fricción y el desgaste de dos nuevos líquidos iónicos que contienen el catión tiazolio (EM-638 con el anión (CF₃SO₂)₂N⁻ y EM-642 con el anión C₂N₃⁻) frente al comportamiento de un líquido de imidazolio más ampliamente estudiado como lubricante (LNTf-104 con el anión (CF₃SO₂)₂N⁻). Para ello, se ha comprobado que ninguno de los tres líquidos genera corrosión sobre los dos aceros objeto de estudio: AISI 316L y AISI 52100.

Con los ensayos tribológicos se ha comprobado que el líquido de tiazolio EM-638 se comporta como el líquido de imidazolio LNTf-104 que contiene el mismo anión, obteniéndose valores similares de coeficientes de fricción y tasas de desgaste para los contactos estudiados. Sin embargo, el líquido de tiazolio que contiene el anión dicianamida, EM-642, tiene un comportamiento peor frente al desgaste, obteniéndose mayores tasas de desgaste para ambos aceros.

Se puede observar que, independientemente del lubricante utilizado, la fricción es menor en el caso

del acero AISI 52100, siendo más acusado este salto para el EM-642. Además, para este acero, los valores de fricción con los tres líquidos son muy similares y los valores de desgaste despreciables, debido a la mayor dureza de este acero.

Por otro lado, con el acero AISI 316L no se aprecian grandes diferencias entre el líquido de imidazolio LNTf-104 y el de tiazolio EM-638, que contienen en mismo anión. Sin embargo, hay un aumento de fricción del 56,6% cuando se usa EM-642, que contiene el anión dicianamida, con respecto al líquido de imidazolio.

Agradecimientos

Este proyecto ha sido financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (Proyecto MAT2011-23162). Además, los autores quieren expresar su agradecimiento al Dr. E. Mann (Instituto de Química Orgánica General, CSIC, Madrid) por la síntesis de los líquidos de tiazolio. Tulia Espinosa agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la beca de investigación concedida por dicho organismo (Beca del Programa de Formación del Profesorado Universitario, referencia AP2010-3485).

Referencias

- [1] Wasserscheid, P., Welton, T., (eds.) (2008) "Ionic liquids in synthesis". 2nd ed. Wiley-VCH.
- [2] Espinosa, T., Sanes, J., Jiménez, A.E., Bermúdez, M.D., (2013) "Surface interactions, corrosion processes and lubricating performance of protic and aprotic ionic liquids with OFHC copper". *Applied Surface Science* 273, pp. 578–597.
- [3] Espinosa, T., Sanes, J., Jiménez, A.E., Bermúdez, M.D., (2013) "Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper". *Wear* 303, pp. 495–509.
- [4] Espinosa, T., Jimenez, M., Sanes, J., Jimenez, A.E., Iglesias, M., Bermudez, M.D., (2013) "Ultra-Low Friction with a Protic Ionic Liquid Boundary Film at the Water-Lubricated Sapphire-Stainless Steel Interface". *Tribology Letters*. DOI:10.1007/s11249-013-0238-3.
- [5] Asencio, R.A., Cranston, E.D., Atkin, R., Rutland, M.W., (2012) "Ionic liquid nanotribology: stiction suppression and surface induced shear thinning", *Langmuir* 28, pp. 9967–9976.
- [6] Ye, C., Liu, W., Chen, Y., Yu, L., (2001), "Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant". *Chem.Comm.*, pp. 2244–2245.