



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Tribocorrosión en ambiente Marino de aleaciones de Ti

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: Clara Castillo Durán
Director: Ana Eva Jiménez Ballesta
Codirector: Joaquín Arias Pardilla

Cartagena, 4 de septiembre de 2017



Universidad
Politécnica
de Cartagena

AGRADECIMIENTOS

A la directora de este proyecto Ana Eva Jiménez Ballesta, por todo su apoyo, ayuda, disponibilidad y dedicación, por ser mi guía durante estos meses.

Al Dr. Joaquín Arias Pardilla y a María Dolores Avilés, por mostrar tanto interés y apoyo tanto hacia mí, como hacia este proyecto.

También agradecer a todos los miembros del departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales y Fabricación, por toda su ayuda durante este trabajo.

A mi familia y amigos, por su constante interés y apoyo en la evolución de mi trabajo de fin de grado.

Índice

I. Introducción	9
1.1 Tribología.....	9
1.1.1. Definición	9
1.1.2. Relevancia de la Tribología.....	9
1.2. Fricción	10
1.2.1 Definición	10
1.3. Desgaste	11
1.3.1 Definición	11
1.3.2. Tipos de desgaste.....	11
1.1. Corrosión	12
1.4.1. Introducción	12
1.4.2. Mecanismo básico de corrosión electroquímica	13
1.4.3 Clasificación de los procesos de corrosión.....	15
1.4.4. Potencial de corrosión del sistema	16
1.5. Tribocorrosión.....	16
1.5.1. Definición	16
1.5.2. Introducción	17
1.5.3. Métodos de ensayos para evaluar la tribocorrosión en contactos deslizantes	18
1.5.4 Protocolos para la realización de ensayos de tribocorrosión	20
1.6. Líquidos iónicos.....	26
1.6.1. Introducción	26
1.6.2. Propiedades físico-químicas.....	27
1.6.3. Propiedades de los Líquidos Iónicos como lubricantes.....	29
1.6.4 Nuevos líquidos iónicos próticos (PILs).....	31
1.7. Titanio.....	32
1.7.1 Estructura cristalográfica y propiedades.....	32
1.7.2. Propiedades del Titanio.....	34
1.7.3 Aleaciones comerciales de Titanio	36
1.7.4 Aplicaciones del Titanio.....	36
1.8. Aleación de Ti6Al4V.....	38
1.8.1 Introducción	38
1.8.2. Propiedades químicas de la aleación Ti6Al4V	39
1.8.3. Propiedades físicas de la aleación Ti6Al4V.....	39
1.8.4. Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V	39

II. Objetivos.....	40
III. Materiales y equipos	41
3.1. Materiales usados en la experimentación	41
3.1.1 Aleación de titanio Ti6Al4V	41
3.1.2. Punzón.....	41
3.1.3. Bola de zafiro.....	42
3.1.4. Líquidos Iónicos	42
3.1.5. Disolución	43
3.1.6 Resina epoxi	43
3.1.7. Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl.....	43
3.2. Equipos usados en la experimentación.....	44
3.2.1. Cortadora MECATOME T-201 A	44
3.2.2. Pulidora metalográfica	44
3.2.3. Limpiado y secado	45
3.2.4. Polímetro digital.....	45
3.2.5. Rugosímetro Profiltest SM-7	46
3.2.6. Balanza Scaltec SPB 53	46
3.2.7. Medidor de pH	47
3.2.8. Medidor de conductividad	47
3.2.9. Tribómetro	48
3.2.10. Multímetro	49
3.2.11. Microscopio óptico Leica DMR.....	49
3.2.12 Microscopía mediante perfilómetro óptico de no contacto.....	50
3.2.13 Agitador.....	50
3.2.14. Máquina de recubrimiento por centrifugación.....	51
3.2.15 Baño de ultrasonidos.....	52
3.2.16. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	53
IV. Procedimiento Experimental	55
4.1. Introducción	55
4.2 Preparación de las probetas de titanio.	55
4.2.1 Corte de probetas	56
4.2.2 Empastillado.....	56
4.2.3 Soldadura de cable y aislamiento.....	56
4.2.4 Pulido superficial	57
4.2.5 Medida de la rugosidad.....	57
4.3 Preparación de disoluciones	58

4.3.1 Realización de disolución de trabajo.....	58
4.3.2 Medición de conductividad y pH.....	58
4.4 Presión de contacto.....	58
4.5 Adaptación del tribómetro.....	59
4.6 Preparación del ensayo.....	60
4.6.1 Creación de capa fina.....	62
4.7 Realización del ensayo.....	63
4.8 Análisis posterior.....	63
4.8.1 Análisis del desgaste.....	63
4.8.2 Análisis de la fricción.....	66
4.8.3 Análisis de la corrosión.....	66
V. Discusión de Resultados.....	67
5.1. Introducción.....	67
5.2 Ensayos a 60 rpm.....	67
5.2.1 Microscopio electrónico.....	71
5.3. Ensayos a 90 rpm.....	75
5.3.1 Microscopía electrónica.....	79
5.4 Ensayos a 120 rpm.....	81
5.4.1. Microscopía electrónica.....	85
5.5 Ensayos a 140 rpm.....	87
5.5.1. Microscopía electrónica.....	91
5.6 Ensayo a 60 rpm Dci.....	93
5.6.1. Microscopía electrónica.....	96
5.7 Ensayo a 60 rpm capa fina DCi.....	99
5.7.1. Microscopía electrónica.....	103
5.8 Ecuación de Hamrock- Dowson para regímenes de lubricación isoviscosa- elástica.....	105
5.8.1. Ensayos a 60 rpm.....	110
5.8.2. Ensayos a 90 rpm.....	110
5.8.3. Ensayos a 120 rpm.....	111
5.8.4. Ensayos a 140 rpm.....	111
5.9. Comparación de resultados.....	113
VI. Conclusiones.....	117
VII. Bibliografía.....	119

Índice de figuras

Figura 1. 1 Pérdidas anuales por fricción y desgaste.....	10
Figura 1. 2 Dibujo esquemático del dispositivo pin on-disk [5].....	12
Figura 1. 3 Representación esquemática de la Pila Daniell.....	14
Figura 1. 4 Representación esquemática de una pila local de corrosión en medio neutro	15
Figura 1. 5 Vista superior de (a) bidireccional y (b) desgaste para configuración deslizando unidireccional	18
Figura 1. 6 fotografías de (a) un instrumento de tribocorrosión y (b) una célula de tribocorrosión.....	19
Figura 1. 7 Célula tribo-electroquímica para el ensayo deslizando bidireccional	20
Figura 1. 8 Desgaste con potencial controlado	21
Figura 1. 9 Desgaste bajo condiciones de potencial libre: (a) vista frontal que incluye un potenciómetro para medir E _{ocp} con respecto a un electrodo de referencia (RE) y (b) vista superior	22
Figura 1. 10 Evolución de E _{ocp} durante el desgaste de los revestimientos 301 y 316L SS, CrSiN y DLC	23
Figura 1. 11 Acoplamiento galvánico con electrodo auxiliar durante el desgaste en E _{ocp}	24
Figura 1. 12 Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos con el tiempo desde la síntesis de los primeros LI estables con la humedad	27
Figura 1. 13 Estructura Cristalina Alfa.....	32
Figura 1. 14 Estructura Cristalina Beta.....	33
Figura 1. 15 Mineral de titanio tal y como se puede encontrar en la naturaleza	33
Figura 1. 16 Modificación de la resistencia a la tracción en función del porcentaje de algunos elementos químicos	34
Figura 1. 17 Aplicación del Titanio en la industria aeronáutica	36
Figura 1. 18 Utilización del Titanio en la industria aeroespacial	37
Figura 3. 1 Probeta de Ti6Al4V.....	41
Figura 3. 2 Punzón de acero inoxidable.....	41
Figura 3. 3 Esquema de casquillo aislante	42
Figura 3. 4 Punzón con bola sobre probeta.....	42
Figura 3. 5 Electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M KCl.....	44
Figura 3. 6 Cortadora MECATOME T-201 A	44
Figura 3. 7 Pulidora metalográfica	45

Figura 3. 8 Pistola de aire comprimido.....	45
Figura 3. 9 Pistola de aire comprimido.....	46
Figura 3. 10 Rugosímetro Profiltest SM-7	46
Figura 3. 11 Balanza Scaltec SPB 53	47
Figura 3. 12 Medidor de pH	47
Figura 3. 13 Medidor de conductividad cond600.....	48
Figura 3. 14 Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T	48
Figura 3. 15 Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero	49
Figura 3. 16 multímetro Keithley Serie 2700	49
Figura 3. 17 Microscopio óptico Leica DMR.....	49
Figura 3. 18 Perfilómetro óptico Taylor Hobson Talysurf CLI 500.....	50
Figura 4. 1 Procedimiento experimental seguido en los ensayos.....	55
Figura 4. 2 Superficie inferior de la probeta aislada.....	56
Figura 4. 3 Tribómetro de Microtest con la configuración de punzón sobre disco.....	59
Figura 4. 4 Parte inferior del recipiente de ensayos.....	60
Figura 4. 5 Parte superior del recipiente de ensayos	60
Figura 4. 6 Preparación del ensayo.....	61
Figura 4. 7 Conexión del tribómetro al conductor de trabajo.....	61
Figura 4. 8 Detalle del acoplamiento del vaso al tribómetro, las conexiones y la disposición de los electrodos	62
Figura 4. 9 Distintas vistas del montaje del vaso del tribómetro.....	62
Figura 4. 10 Probeta con capa fina de Dci.....	63
Figura 4. 11 Ejemplo de medida de distancia.....	64
Figura 4. 12 Ejemplo de medida del volumen agujero- pico.....	65
Figura 5. 1 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo a 60rpm.....	68
Figura 5. 2 Huella de desgaste en 2D a 60 rpm	70
Figura 5. 3 Perfil topográfico 3D a 60 rpm	70
Figura 5. 4 Perfil huella de desgaste a 60 rpm.....	71
Figura 5. 5 Micrografía óptica de la bola tras un ensayo a 60 rpm	71
Figura 5. 6 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 60 rpm.....	72
Figura 5. 7 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 1000 aumentos a 60 rpm.....	72

Figura 5. 8 Espectro de la huella de desgaste a 60 rpm.....	73
Figura 5. 9 Mapas elementales de la superficie de Titanio tras el ensayo a 60 rpm.....	74
Figura 5. 10 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 1500 aumentos a 60 rpm.....	75
Figura 5. 11 Espectro de la huella de desgaste a 60 rpm.....	75
Figura 5. 12 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo a 90rpm	77
Figura 5. 13 Huella de desgaste en 2D a 90 rpm	77
Figura 5. 14 Perfil topográfico 3D a 90 rpm	78
Figura 5. 15 Perfil huella de desgaste a 90 rpm.....	78
Figura 5. 16 Micrografía óptica de la bola tras un ensayo a 90 rpm	78
Figura 5. 17 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 90 rpm.....	79
Figura 5. 18 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 900 aumentos a 90 rpm.....	79
Figura 5. 19 Espectro de la huella de desgaste a 90 rpm.....	80
Figura 5. 20 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 900 aumentos a 90 rpm.....	80
Figura 5. 21 Espectro de la huella de desgaste a 90 rpm.....	81
Figura 5. 22 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo a 120rpm	83
Figura 5. 23 Huella desgaste 2D a 120 rpm.....	83
Figura 5. 24 Perfil topográfico en 3D a 120 rpm.....	84
Figura 5. 25 Perfil de la huella de desgaste a 120 rpm	84
Figura 5. 26 Micrografía óptica de la bola tras un ensayo a 120 rpm	84
Figura 5. 27 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 120 rpm.....	85
Figura 5. 28 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 450 aumentos a 120 rpm.....	85
Figura 5. 29 Espectro de la huella de desgaste a 120 rpm.....	86
Figura 5. 30 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 450 aumentos a 120 rpm.....	86
Figura 5. 31 Espectro de la huella de desgaste a 120 rpm.....	87
Figura 5. 32 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo. Ensayo 11 (140rpm)	89

Índice de tablas

Tabla 1. 1 Estudios de corrosión metálica con LI	30
Tabla 1. 2 Resumen de las propiedades del Titanio	34
Tabla 1. 3 Propiedades químicas de la aleación Ti6Al4V.....	39
Tabla 1. 4 Propiedades físicas de la aleación Ti6Al4V	39
Tabla 1. 5 Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V.....	39
Tabla 3. 1 Nomenclatura y estructura del líquido iónico utilizado.....	43
Tabla 3. 2 Propiedades del líquido iónico utilizado.....	43
Tabla 3. 3 Propiedades de la disolución con líquido iónico utilizada.....	43
Tabla 4. 1 Cuadro resumen de todos los ensayos.....	55
Tabla 4. 2 Valores de rugosidad a 60 rpm	57
Tabla 4. 3 Valores de rugosidad a 90 rpm	57
Tabla 4. 4 Valores de rugosidad a 120 rpm	57
Tabla 4. 5 Valores de rugosidad a 140 rpm	57
Tabla 4. 6 Valores de rugosidad a 60 rpm DCi	58
Tabla 4. 7 Valores de rugosidad a 60 rpm capa DCi	58
Tabla 4. 8 Valores de pH y conductividad para cada grupo de ensayos.....	58
Tabla 5. 1 Cuadro resumen de todos los ensayos.....	67
Tabla 5. 2 Valores de fricción y potencial medios a 60 rpm	67
Tabla 5. 3 Valores para el volumen de desgaste a 60 rpm.....	68
Tabla 5. 4 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 60 rpm	68
Tabla 5. 5 Valores de fricción y potencial medios a 90rpm	75
Tabla 5. 6 Valores para el volumen de desgaste a 90 rpm.....	76
Tabla 5. 7 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 90 rpm	76
Tabla 5. 8 Valores de fricción y potencial medios a 120 rpm	81
Tabla 5. 9 Valores para el volumen de desgaste a 120 rpm.....	81
Tabla 5. 10 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 120 rpm	82
Tabla 5. 11 Valores de fricción y potencial medios a 140 rpm	87
Tabla 5. 12 Valores para el volumen de desgaste a 140 rpm	87
Tabla 5. 13 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 140 rpm	87
Tabla 5. 14 Valores de fricción y potencial medios a 60 rpm con Dci.....	93
Tabla 5. 15 Valores para el volumen de desgaste a 60 rpm con Dci.....	93

Tabla 5. 16 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 60 rpm con Dci.....	93
Tabla 5. 17 Valores de fricción y potencial medios a 60 rpm con capa fina Dci..	100
Tabla 5. 18 Valores para el volumen de desgaste a 60 rpm con capa fina Dci	100
Tabla 5. 19 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 60 rpm con capa fina Dci.....	100
Tabla 5. 20 Rugosidad media de la bola.....	109
Tabla 5. 21 Rugosidad media de los ensayos a 60 rpm	110
Tabla 5. 22 Rugosidad media de los ensayos a 90 rpm	110
Tabla 5. 23 Rugosidad media de los ensayos a 120 rpm	111
Tabla 5. 24 Rugosidad media de los ensayos a 140 rpm	111
Tabla 5. 25 Micrografías ópticas de las bolas para todos los ensayos.....	113
Tabla 5. 26 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos para todos los ensayos	114

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 el 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.

Las tareas del especialista en esta ciencia son las de reducir la fricción y el 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 [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 fallo en servicio de los elementos de máquinas. 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. Dicha proporción se muestra en la figura 1.1 [3].

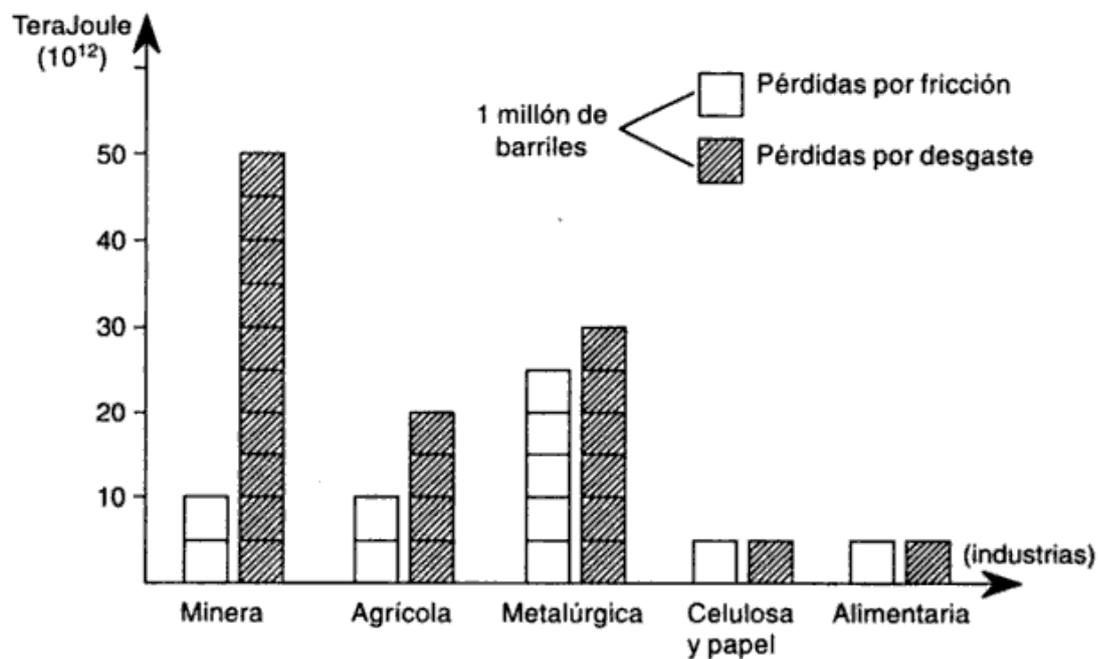


Figura 1. 1 Pérdidas anuales por fricción y desgaste

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 este motivo 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 μ , que es el coeficiente de rozamiento.

1.3. Desgaste

1.3.1 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 [4]. 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 el 75% de las fallos mecánicos 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 de producción.
- Pérdidas de ventas por bajos rendimientos de los productos.

1.3.2. Tipos de desgaste

Hay cuatro formas de desgaste principales [5]: abrasivo, adhesivo, corrosivo y fatiga superficial, que pasamos a describir.

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 o 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 como una combinación de desgaste (abrasiva o adhesiva) y de un ambiente corrosivo. El índice de 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, que de forma alternada 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% a la 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 [6].

Para conocer los parámetros tribológicos se realizan pruebas en equipos que permiten reproducir determinadas situaciones de desgaste bajo cargas, condiciones de lubricación, humedad y temperatura distintas. Mediante dispositivos como el de punzón sobre disco o *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 tratadas [7].

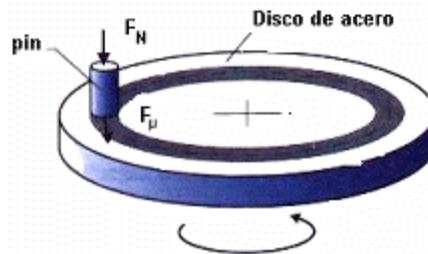


Figura 1. 2 Dibujo esquemático del dispositivo pin on-disk [5]

1.1. Corrosión

1.4.1. Introducción

La importancia de la corrosión dentro de la Ingeniería de Materiales moderna surge a partir de la sustitución parcial de los materiales utilizados típicamente por el hombre en sus alcores (oro, plata, cobre) por unos nuevos que son menos nobles [8].

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

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

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

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

1.4.2. Mecanismo básico de corrosión electroquímica

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

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

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

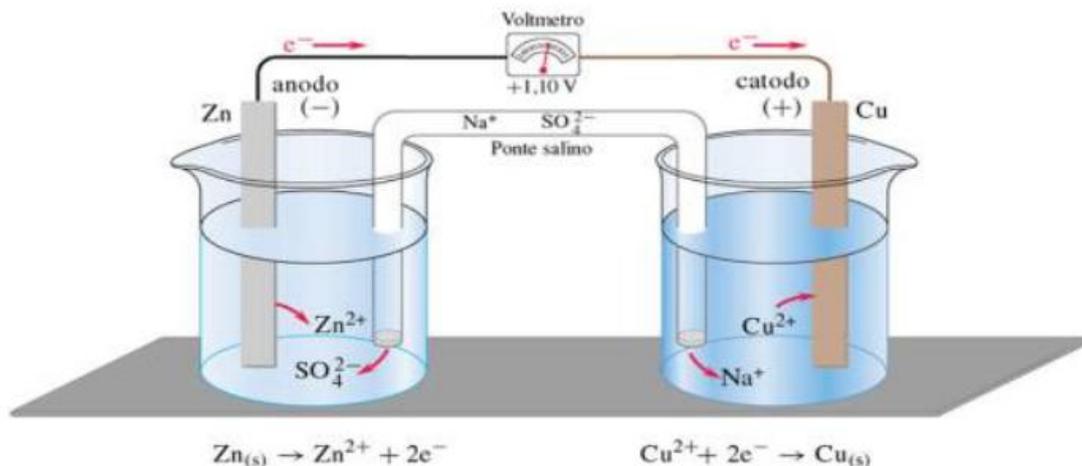


Figura 1. 3 Representación esquemática de la Pila Daniell

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

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

El caso de corrosión es bastante cercano a esta última situación. Si tenemos una barra de Zn con inclusiones de Cu, o una zona en la que se haya segregado parte del mismo, el mecanismo que se produce es el mismo.

En otras palabras, el Zn se corroe por efecto de su contacto con otro material cuyo potencial de reducción es mayor. El fenómeno al que nos referimos es denominado pila local de corrosión, y se muestra esquematizado en la figura 1.4.

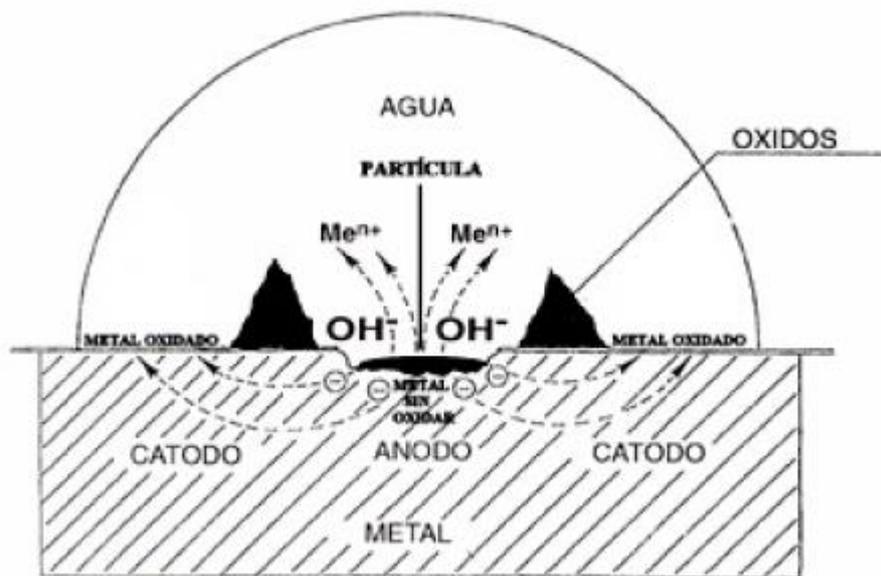


Figura 1. 4 Representación esquemática de una pila local de corrosión en medio neutro

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

1.4.3 Clasificación de los procesos de corrosión

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

Corrosión uniforme, homogénea o generalizada

El ataque a la superficie se produce de forma homogénea, y por lo tanto la penetración del defecto en la pieza es aproximadamente constante en todos los puntos.

Corrosión selectiva

Se presenta en ciertas fases de un compuesto metálico, y viene justificada por el hecho de que cada material tiene un comportamiento frente a la corrosión diferente.

Corrosión por picaduras

El ataque se localiza en zonas aisladas de la superficie que no suelen superar los 1 ó 2 mm² por picadura, y se propaga hacia el interior del metal formando pequeños túneles que avanzan a gran velocidad.

Corrosión por hendiduras

Se presenta en zonas que por su forma o naturaleza, están mal aireadas, como pueden ser solapes, uniones, intersticios, zonas roscadas y similares. Se debe a la formación de pilas de aire diferencial.

Corrosión intergranular

Se trata de un fenómeno de corrosión que se produce en los bordes de grano de un metal, perdiéndose así coherencia entre los granos. Como consecuencia, se reducen las características mecánicas del material.

Corrosión bajo tensiones

Se da sobre todo en aleaciones, cuando ésta se ve sometida a tensiones en un medio circundante muy agresivo. Esto deriva en la formación de grietas que bien pueden atravesar el grano (transgranular) o bien propagarse siguiendo las trayectorias de los bordes de grano (intergranular).

1.4.4. Potencial de corrosión del sistema

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

1.5. Tribocorrosión

1.5.1. Definición

Tribocorrosión es un término utilizado para referirse a la degradación de un material como resultante de una combinación de procesos tribológicos y de corrosión. Para comprender mejor la interacción entre desgaste y corrosión, y desarrollar materiales altamente resistentes a este fenómeno, es necesario desarrollar nuevos instrumentos experimentales y protocolos de prueba. Existen dos tendencias a la hora de realizar los ensayos de tribocorrosión:

- Realizar ensayos con un potencial impuesto.
- Llevar a cabo los ensayos en condiciones de potencial libre.

Los distintos autores [9] discuten las ventajas e inconvenientes de realizar los ensayos con un potencial impuesto en contraposición a la realización de estos ensayos bajo condiciones de potencial libre. Como diferencia principal podríamos destacar que la técnica del potencial impuesto crea condiciones artificiales de oxidación y

proporciona más datos cuantitativos sobre la sinergia entre desgaste y corrosión, mientras que la técnica de potencial libre reproduce más de cerca las condiciones de campo con menos datos cuantitativos.

1.5.2. Introducción

El desgaste y la corrosión de materiales y componentes utilizados en diferentes sectores de la industria conducen a una disminución significativa del rendimiento, la eficiencia, consumo de energía, seguridad y vida útil de los sistemas de ingeniería. En respuesta a estos problemas, actualmente estamos presenciando el desarrollo de diferentes métodos de ingeniería que mejoran la durabilidad y el rendimiento de los productos industriales, previenen el desgaste, la erosión y la corrosión, y proporcionan protección medioambiental. Paralelamente, se han desarrollado varias técnicas de caracterización estandarizada para evaluar el comportamiento tribológico y de corrosión de los materiales. Entre otras podemos citar los estándares para la realización de ensayos *pin-on-disk* (ASTM G99) [10], bola sobre plano (ASTM G133) [11], abrasión (ASTM G65) [12], erosión (ASTM G76) [13], spray salino (ASTM B117) [14] y pruebas electroquímica (Normas ASTM G3, G5, G59 y G102) [15-18]. No obstante, el mayor progreso en este campo depende de la comprensión de los efectos superficiales y de interfase, especialmente en el caso de tribocorrosión cuando la degradación de los materiales resulta de la combinación de procesos tribológicos y de corrosión. En tales situaciones, debido a los efectos de la sinergia, la tasa de desgaste o degradación, ya sea expresada en pérdida del rendimiento del componente o como pérdida de material, es muy a menudo superior a la suma de las tasas de corrosión y desgaste actuando por separado [19-25].

Los procesos de tribocorrosión se pueden observar en muchos sectores industriales como la minería y el procesamiento de minerales, industria offshore, procesamiento de alimentos y biomateriales, aeroespacial, industrias nucleares, químicas y petroquímicas.

No fue hasta 2004 que se desarrolló la primera norma estandarizada *ASTM G119 para Determinación de la Sinergia entre el Desgaste y la Corrosión* [26], en la que se presenta un método para desacoplar las funciones de desgaste y corrosión e investigar la sinergia entre ellos. Este método ha sido desde entonces objeto de críticas de varios autores [27,28] que apuestan por otro enfoque experimental menos invasivo para evaluar el comportamiento de la tribocorrosión de los materiales pasivantes. Ambos enfoques, sin embargo, se basan en la combinación de procesos electroquímicos y se puede realizar utilizando el mismo aparato experimental. Mientras la norma ASTM G119 implica desgaste bajo polarizaciones anódica y catódica para investigar la interacción entre desgaste y corrosión, el segundo enfoque implica prueba de desgaste en el potencial de circuito abierto (E_{ocp}).

1.5.3. Métodos de ensayos para evaluar la tribocorrosión en contactos deslizantes

1.5.3.1. Métodos de ensayo estandarizados

La mayoría de ensayos de desgaste deslizantes implican un par de materiales en contacto y en movimiento relativo. En general, las variables de entrada son la carga normal (P), la distancia de deslizamiento (L) y la velocidad de deslizamiento (v), y las variables de salida son el coeficiente de fricción (μ) y el coeficiente de desgaste, K (mm^3 / Nm). Distinguimos dos tipos de configuración para el desgaste por deslizamiento: un contacto de movimiento bidireccional lineal y un movimiento circular, unidireccional como se muestra en la Fig. 1.5. Dependiendo de la configuración, se aplica un contacto deslizante uni- o bidireccional. Teniendo en cuenta que el movimiento lineal se puede hacer unidireccional aplicando la carga de fricción en una vuelta; de forma similar, el movimiento circular se puede hacer bidireccional conmutando el sentido de rotación (sentido horario y anti horario) de cada ciclo.

El ensayo de pin-on-disk es una prueba estandarizada (ASTM G99) para la configuración unidireccional circular. El equipo de ensayo o tribómetro consiste en un disco giratorio del material en contacto con un punzón o esfera en estado estacionario. La configuración de bola sobre plano es una prueba estandarizada (ASTM G133) para la configuración lineal unidireccional. El equipo suele consistir en una muestra plana montada horizontalmente y que de forma alternativa se desliza contra una muestra superior estacionario en forma de bola.

Tanto la carga de ensayo, como la distancia y velocidad de deslizamiento (en ambas configuraciones, circular o lineal) se determina en función de la severidad de la solicitud o de la finalidad de la prueba.

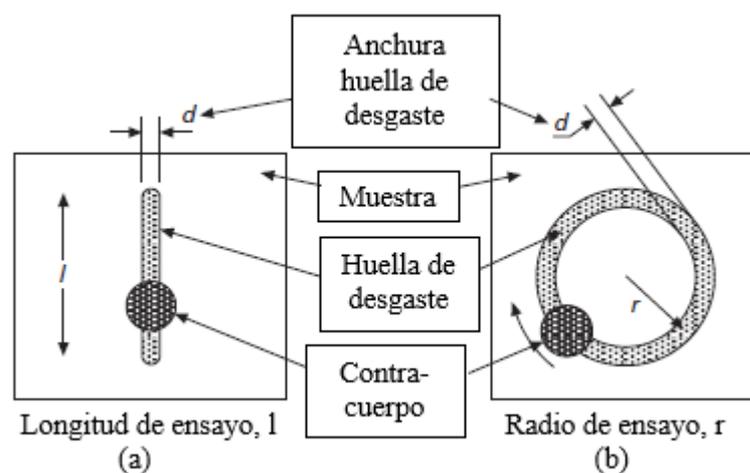


Figura 1. 5 Vista superior de (a) bidireccional y (b) desgaste para configuración deslizante unidireccional

1.5.3.2 Métodos de desgaste por deslizamiento con control electroquímico

Para estudiar el comportamiento de la tribocorrosión de los materiales en contacto deslizante, se debe usar un sistema de tribocorrosión donde el material esté

expuesto a procesos tribológicos y de corrosión. Una foto de un instrumento típico incluyendo una célula tribo-electroquímica se muestra en la Fig. 1.6. Los puntos clave a la hora de diseñar un instrumento de tribocorrosión para la configuración de deslizamiento son los siguientes:

- El contacto deslizante debe estar completamente sumergido en el electrolito de prueba. Por razones de seguridad, es conveniente que la muestra de ensayo se mantenga estática, con la bola/punzón de deslizamiento en la parte superior de la misma, ya que sería difícil prevenir que se derrame cuando la celda se está moviendo.
- La muestra debe conectarse eléctricamente a un potenciostato y sirve como electrodo de trabajo. Para ello, se debe diseñarse una celda especial que incluya un electrodo de referencia y contra-electrodos, permitiendo al usuario controlar los parámetros electroquímicos de la muestra mientras conduce pruebas de desgaste por deslizamiento. La Figura 1.6 muestra una célula tribo-electroquímica para configuración unidireccional circular, mientras que la Figura 1.7 muestra una célula para configuración deslizante bidireccional diseñada por la empresa Tricomat.
- Se utilizan materiales cerámicos no conductores (por ejemplo, alúmina o circonita) en general para el contra-cuerpo (bola o punzón). Esto previene el acoplamiento galvánico entre la muestra y el contrapeso.
- El soporte de la bola también debe estar hecho de material no conductor para evitar la conexión eléctrica entre el electrolito y el aparato. Si el soporte de la bola es metálico para la aplicación de cargas altas, éste debe estar aislado en algún punto del resto del equipo.

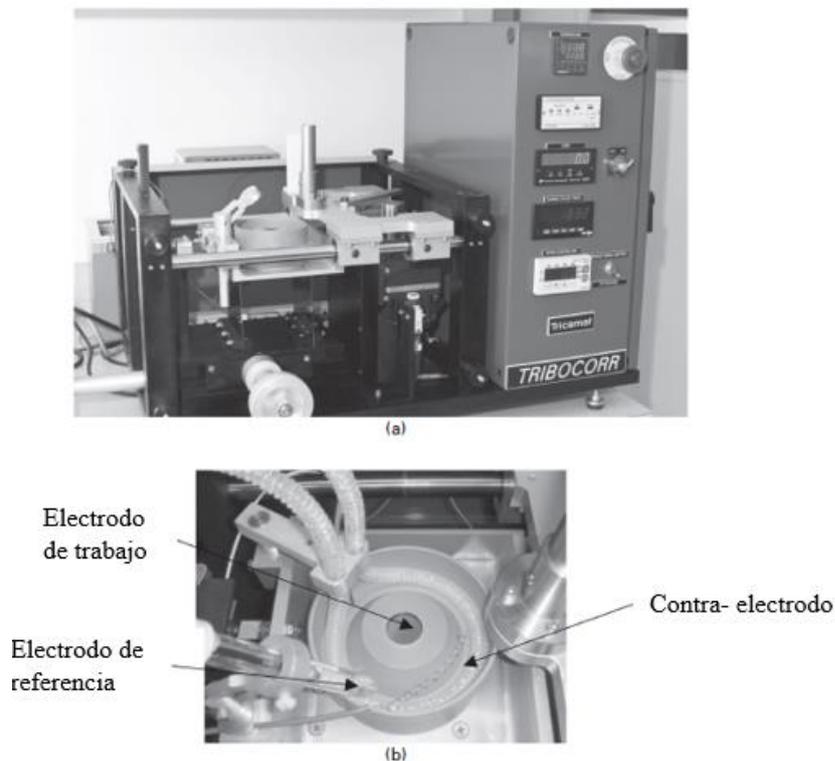


Figura 1. 6 fotografías de (a) un instrumento de tribocorrosión y (b) una célula de tribocorrosión

1.5.4 Protocolos para la realización de ensayos de tribocorrosión

Las técnicas electroquímicas tales como la potenciodinámica, la potenciostática y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se han utilizado extensamente para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de los materiales. De forma más reciente, estas técnicas electroquímicas se han incorporada a los experimentos de tribocorrosión para evaluar las interacciones entre corrosión y desgaste. Como se ha comentado anteriormente, se han usado dos enfoques en términos de combinación de técnicas electroquímicas con pruebas tribológicas; el primero que implica desgaste deslizante bajo potencial controlado con corriente externa y el segundo con desgaste deslizante bajo E_{ocp} . A continuación, describimos estos dos enfoques, realizando un especial énfasis en la aplicabilidad y limitación de cada método.

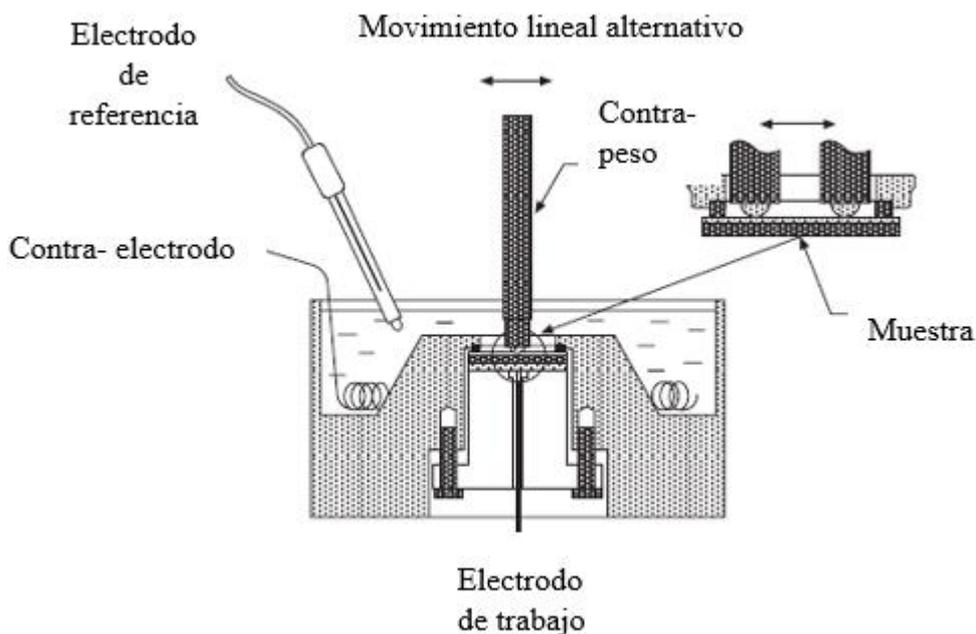


Figura 1. 7 Célula tribo-electroquímica para el ensayo deslizante bidireccional

1.5.4.1 Desgaste a potencial controlado (NORMA ASTM G119)

En esta prueba, un potencial seleccionado, E , se aplica a la muestra en una celda electroquímica de tres electodos (Ver Fig. 1.7) durante la realización de los ensayos de desgaste. La corriente se mide antes, durante y después de la prueba de desgaste para seguir *in situ* la evolución de las reacciones electroquímicas (Fig. 1.8).

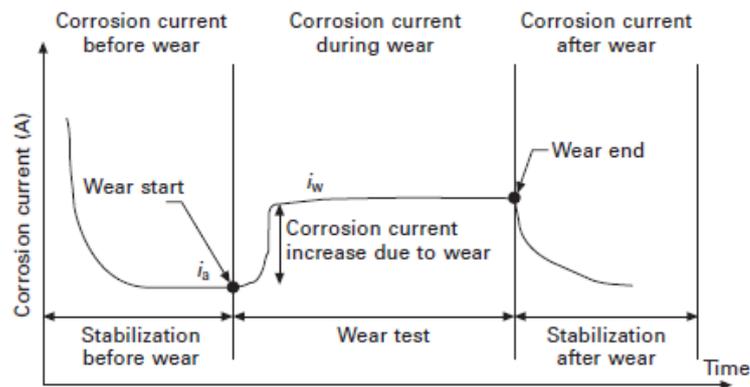


Figura 1. 8 Desgaste con potencial controlado

Ventajas y limitaciones del método de desgaste a potencial controlado (norma ASTM G119)

La ventaja de esta técnica es el hecho de que es un método cuantitativo. El efecto del desgaste sobre la corrosión se puede encontrar midiendo simplemente la corriente anódica antes y durante el desgaste. Sin embargo, para determinar el efecto de la corrosión en el desgaste, utiliza una referencia externa como es el desgaste en potencial catódico que puede inducir el riesgo de fragilización por hidrógeno. Además, un estudio reciente de Espallargas y Mischler [32] demostró que la oxidación de las aleaciones de Ni-Cr en ácido nítrico puede tener lugar incluso bajo polarización catódica, demostrando la importancia de evaluar la aplicabilidad de dicho procedimiento para el sistema electroquímico investigado.

1.5.4.2 Desgaste a potencial de circuito abierto, E_{ocp}

Antecedentes teóricos

E_{ocp} es el potencial en el que se producen reacciones anódicas y catódicas en una muestra electroquímica / sistema electrolítico aunque no circula intensidad de corriente desde o hacia él. Por lo tanto, es el potencial espontáneo establecido entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia. Este parámetro no proporciona información sobre la cinética de las reacciones electroquímicas; sin embargo, indica si un material es activo o noble en un determinado electrolito: un bajo valor E_{ocp} indica que el material es susceptible a disolución activa, mientras que un alto valor E_{ocp} es indicativo de que el material se encuentra en estado pasivo. Esto no significa, como se cree comúnmente, que los sistemas bajo condiciones de E_{ocp} tienen menor actividad electroquímica.

La filosofía de ensayo en estas condiciones consiste en aplicar un desgaste deslizante sobre un material sumergido en un electrolito seleccionado sin imponer potenciales anódicos o catódicos, en un intento de reproducir exactamente la condición de servicio. Existen diversos métodos que permiten obtener datos acerca del comportamiento tribocorrosivo, en función de la información registrada en condiciones E_{ocp} que permitan evaluar la interacción entre desgaste y corrosión:

- Monitorización de la evolución del E_{ocp} .
- Medida con acoplamiento galvánico.
- Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Monitorización de E_{ocp}

Este es el método más sencillo, pero no puede proporcionar información cuantitativa sobre la interacción entre desgaste y corrosión. Consiste en registrar la evolución del E_{ocp} antes, durante y después del deslizamiento. Se requiere un período de estabilización (generalmente una hora) antes de comenzar el desgaste. Durante el desgaste, la superficie no es homogénea, ya que hay acoplamiento galvánico entre el área desgastada, A_w (dentro de la pista de desgaste) y la zona no gastada, $A_o - A_w$ (fuera de la huella de desgaste) como se muestra en la Fig. 1.9 y, por lo tanto, se establece una condición de potencial de electrodo mixto. Después del desgaste, la evolución de E_{ocp} indica la capacidad del material de recuperarse después de una carga tribológica.

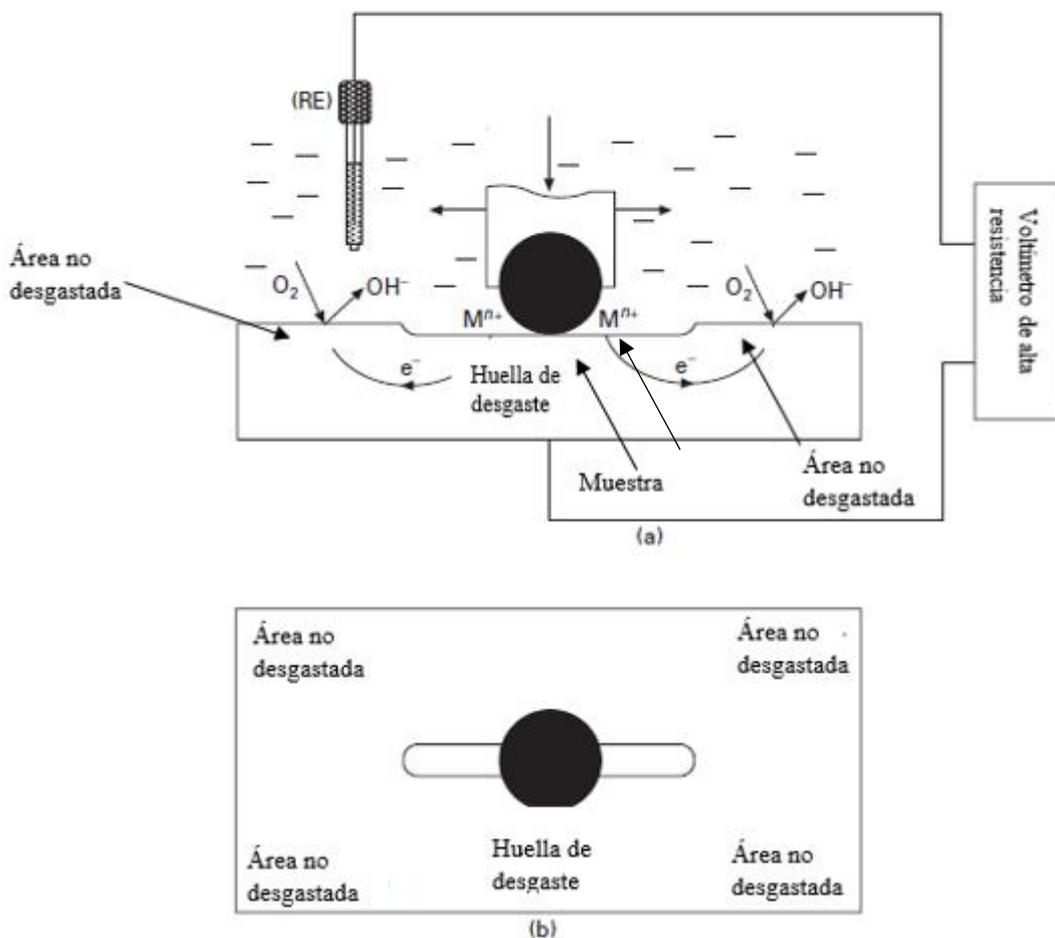


Figura 1. 9 Desgaste bajo condiciones de potencial libre: (a) vista frontal que incluye un potenciostato para medir E_{ocp} con respecto a un electrodo de referencia (RE) y (b) vista superior

Para metales pasivos, tales como aceros inoxidable y aleaciones de Titanio, se observa comúnmente una caída repentina en E_{oc} en el inicio del frotamiento [21, 29-36], atribuida a la destrucción de la fina capa pasiva, en la huella de desgaste, y la exposición de la nueva superficie metálica al electrolito.

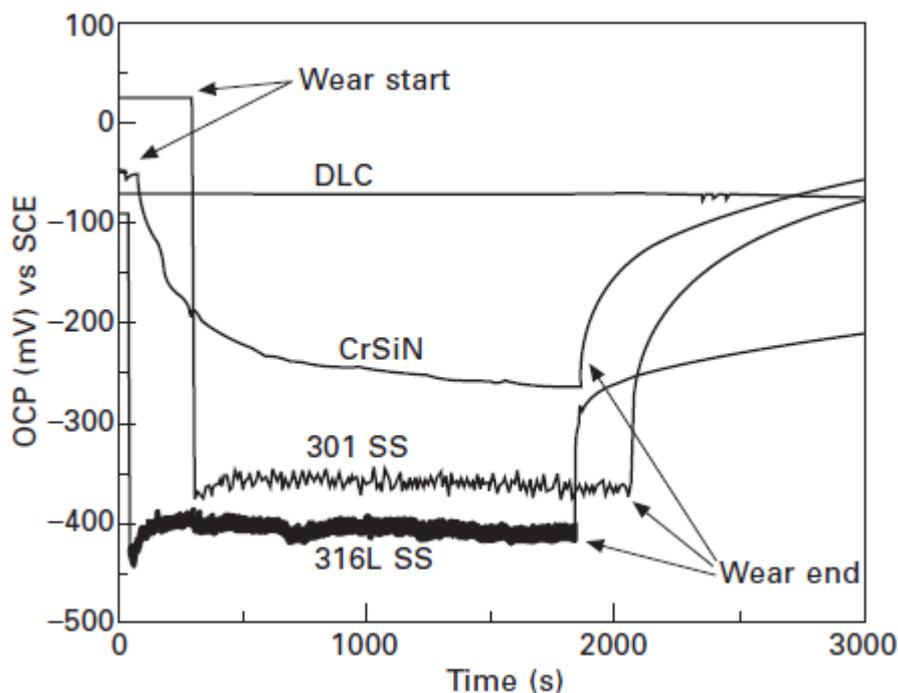
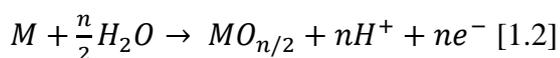
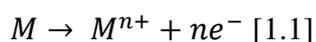


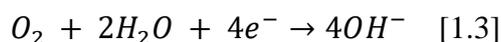
Figura 1. 10 Evolución de E_{ocp} durante el desgaste de los revestimientos 301 y 316L SS, CrSiN y DLC

El metal en la huella de desgaste experimenta reacciones de oxidación que forman iones solubles y / o productos sólidos como por las siguientes reacciones [37]:

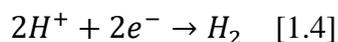


Donde M se refiere a los materiales metálicos. Los electrones generados deben ser consumidos por una reacción catódica para que las reacciones de oxidación prosigan. Las principales reacciones catódicas de apoyo en soluciones acuosas son:

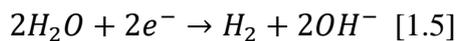
En disoluciones aireadas:



En disoluciones no aireadas ácidas, $pH < 7$:



En disoluciones no aireadas neutras o básicas, $pH \geq 7$:



El valor de E_{ocp} durante el deslizamiento depende de: (1) los potenciales intrínsecos de corrosión de la superficie desgastada y no desgastada y (2) la cinética de las reacciones involucradas y (3) la relación de áreas anódicas (desgastadas) y catódicas, r . En el caso en el que toda la zona expuesta está sometida a desgaste, r tiende a la unidad y E_{ocp} tiende al potencial del metal en contacto con su ion E_{M/M^+} . Para $r = 0$, es decir, en ausencia de desgaste, el potencial es el medido antes del desgaste (después de la estabilización). Por lo tanto, los valores de E_{ocp} de materiales pasivos durante el desgaste varían entre un alto valor de E_{ocp} antes del desgaste y un valor bajo del E_{M/M^+} .

Acoplamiento galvánico

En un intento por cuantificar el efecto del desgaste sobre la corrosión en E_{ocp} , se ha propuesto realizar un acoplamiento galvánico entre dos electrodos del mismo material [37]. El primer electrodo sirve como muestra a ensayar y el segundo electrodo sirve como un contra-electrodo como se muestra en la Fig. 1.11. Los dos electrodos están conectado a través de un amperímetro de resistencia cero (ZRA) para medir la corriente galvánica.

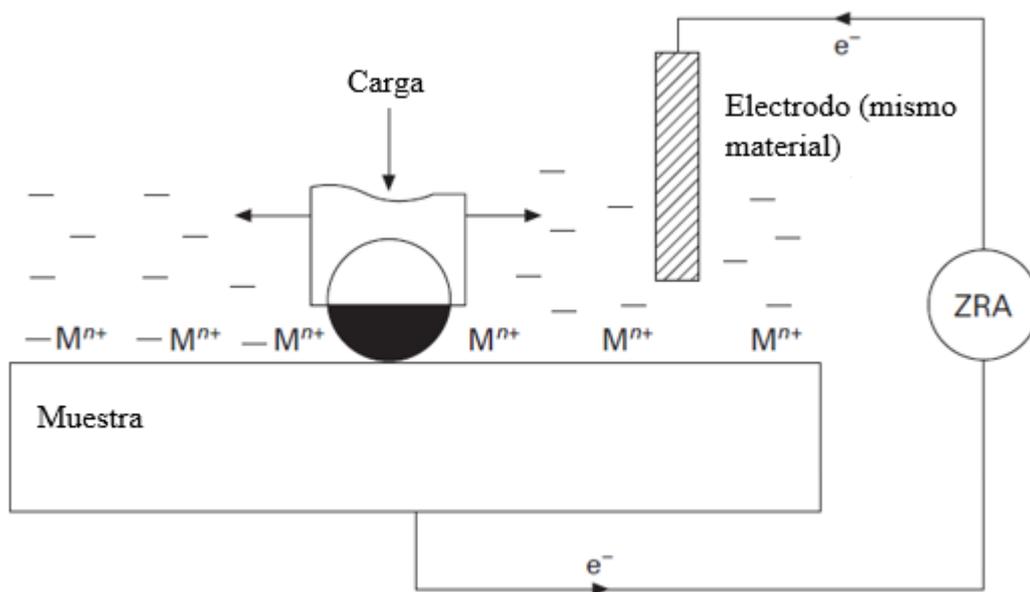


Figura 1. 11 Acoplamiento galvánico con electrodo auxiliar durante el desgaste en E_{ocp}

Antes del desgaste, la corriente medida es cero cuando los dos electrodos tienen el mismo E_{ocp} . Cuando comienza el deslizamiento, el potencial de la muestra se desplaza, creando una pila galvánica entre la muestra y el contra-electrodo y así una corriente galvánica se mide por el amperímetro. Este escenario reproduce las condiciones de servicio donde el área gastada está generando electrones debido a la

oxidación del metal, y el área no sometida al desgaste consume los electrones generados por la reacción catódica, separando estas dos reacciones y midiendo la corriente resultante. Este último representa el efecto del desgaste sobre la corrosión.

No obstante, no todos los electrones generados por las reacciones de oxidación del metal están circulando a través del ZRA; algunos de ellos se consumen en la muestra por ellos mismos. Esta es la razón por la cual esta técnica es semi-cuantitativa. Una configuración mejorada para esta configuración sería aislar la muestra del electrolito excepto el área desgastada en un intento de reducir las actividades catódicas en la superficie de la muestra y dirigir la mayor parte de la corriente a través de la ZRA. Otra solución posible sería aumentar el tamaño del electrodo auxiliar para atraer más corriente a través de la ZRA, y por tanto mejorar el aspecto cuantitativo de este método.

La gran ventaja de este método es su sencillez y facilidad para interpretar los resultados; sin embargo, sigue siendo una técnica semi-cuantitativa y no permite determinar el efecto sinérgico del desgaste aumentado por corrosión.

EIS en tribocorrosión

La técnica de EIS consiste en medir la respuesta de un sistema electroquímico en términos de corriente a una perturbación de potencial (usualmente en E_{ocp}) con amplitud E_a y frecuencia f . La impedancia electroquímica Z , que es la relación de potencial y corriente, se representa en un rango de frecuencias seleccionado para obtener el espectro de impedancia. Este último se modela utilizando las características del circuito eléctrico equivalente del sistema investigado.

Un requisito previo para generar un espectro de impedancia es la estabilidad del sistema electroquímico en términos del potencial de circuito abierto. En general, las fluctuaciones en E_{ocp} deberían ser inferiores a 1 mV / min, lo cual no es fácil de lograr bajo tribocorrosión. Se han realizado estudios[26] donde se realizan ensayo de tribocorrosión bajo medición EIS en acero inoxidable 316L, durante el deslizamiento, utilizando un tribómetro unidireccional de pin-on-disc, proponiéndose un nuevo protocolo para la evaluación de la tribocorrosión de materiales pasivos. Hay que mencionar que este protocolo se aplica únicamente a los materiales pasivo sometidos a carga de fricción unidireccional.

Las ventajas de esta técnica son las siguientes:

- Se realizan pruebas de desgaste por deslizamiento en E_{ocp} sin interferir con parámetros electroquímicos.
- La contribución de la película pasiva en el tribosistema está bien cuantificada.
- Es posible cuantificar los diferentes componentes de la degradación del material en E_{ocp} utilizando mediciones EIS.

Sin embargo, existen algunas limitaciones para este método:

- Este protocolo se aplica sólo a materiales pasivos y para la configuración de deslizamiento circular unidireccional.

- Es necesario realizar muchas simplificaciones para realizar el cálculo: (1) se considera el mismo valor B para la superficie repasivada y activa del metal, donde B es una constante que aparece en la fórmula de Stern y Geary que relaciona la intensidad de corrosión (i_{corr}) y la resistencia a la polarización (R_p) según: $i_{corr}=B/R_p$, y (2) la zona repasivada en la huella de desgaste se considera que tenga las mismas propiedades electroquímicas que el área pasivada original.

1.6. Líquidos iónicos

1.6.1. Introducción

Durante el siglo XX, “líquido iónico” era un término que se utilizaba para referirse a las “sales fundidas”. Actualmente, el término se aplica para definir unas sales que existen en estado líquido a temperatura ambiente o bajas temperaturas, por debajo de 373K [38, 39].

Los líquidos iónicos (LI) han sido objeto de numerosas investigaciones por las amplias aplicaciones que presentan [38, 40]. Al principio, sus aplicaciones eran limitadas porque, al ser sensibles a la humedad, se debían manejar en una caja cerrada [38], pero tras la primera síntesis de LI estables con la humedad en 1992 por Wilkes y Zawarotko [40] y Cooper y O’Sullivan [42], y debido a sus excepcionales propiedades físico-químicas, los LI se han utilizado en numerosos campos de la ciencia [40].

Hay muchos factores que han potenciado el interés por los LI, como su alta conductividad eléctrica, su amplio rango de *liquidus*, su estabilidad térmica, la presión de vapor tan baja que tienen y la facilidad de acomodar sus propiedades físico-químicas a las condiciones deseadas modificando su estructura [38] en lo que se llaman LI “hechos a medida”.

De hecho, una de las características más interesantes de los LI es la posibilidad de combinar sus aniones y cationes y de incorporar grupos funcionales para obtener las propiedades necesarias para cada aplicación [43]. Los líquidos iónicos funcionalizados habitualmente se denominan líquidos iónicos para aplicaciones concretas, en inglés, *Task Specific Ionic Liquids* (TSILs). Por ello, se están estudiando los LI “hechos a medida” para aplicaciones concretas, como es su uso como lubricantes en aplicaciones industriales en condiciones físico-químicas extremas [38].

El hecho de que tengan una baja volatilidad e inflamabilidad, llegando a ser prácticamente nula en algunos casos, hace que sean más seguros que los disolventes orgánicos utilizados normalmente. Además, esto hace que sean más respetuosos con el medio ambiente [38].

Por otro lado, se han estudiado mucho sus propiedades como electrolito para su aplicación en electroquímica [44].

La hibridación de los LI y otros materiales proporciona materiales cuasi-sólidos que se pueden usar para la fabricación de diferentes dispositivos [45]. También se está estudiando su aplicación como medio de reacción en síntesis química y en síntesis de nanomateriales. Además, la baja presión de vapor de estas sustancias

permite la fabricación de dispositivos electroquímicos que trabajan en condiciones por debajo de las condiciones ambientales y de vacío.

En lo relativo al objeto de este trabajo, los líquidos iónicos han demostrado un comportamiento excepcional como lubricantes y aditivos de lubricantes, en lubricación de aleaciones ligeras, inhibidores de la corrosión o para formar recubrimientos protectores [46-48].

La Figura 1.12 muestra el número de publicaciones registradas en la base de datos *ISI Web of Science* relacionadas con el estudio de los líquidos iónicos en los últimos años. Se observa que el número de publicaciones ha experimentado un crecimiento exponencial. Con todo esto se confirma la alta versatilidad de estas sustancias en las aplicaciones industriales.

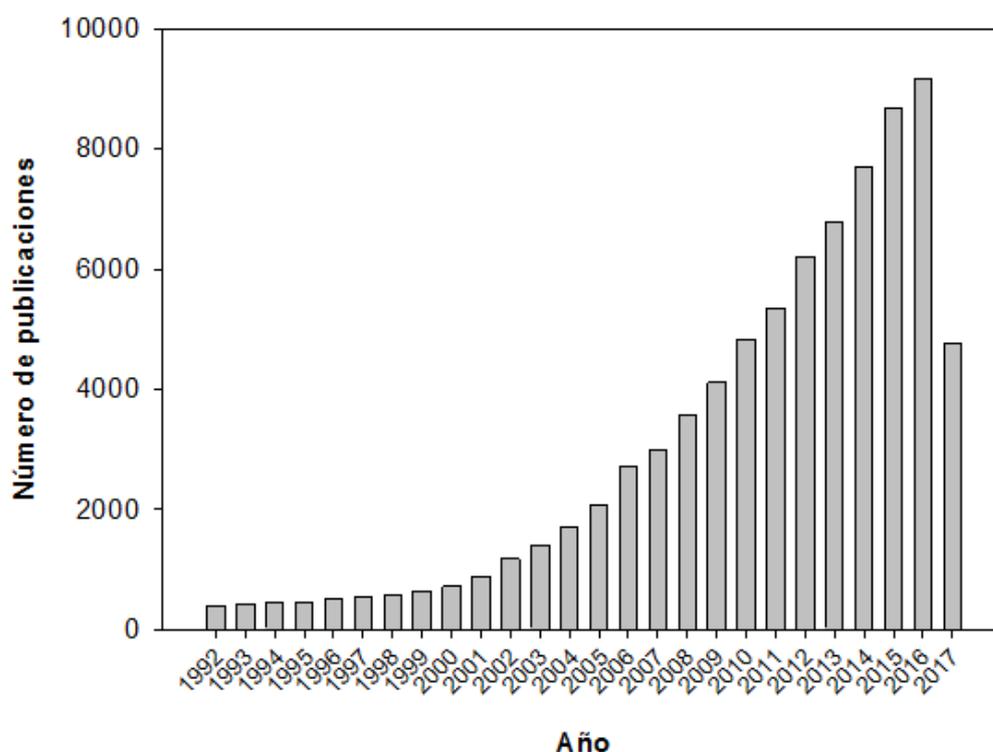


Figura 1. 12 Evolución del número de publicaciones sobre líquidos iónicos con el tiempo desde la síntesis de los primeros LI estables con la humedad

1.6.2. Propiedades físico-químicas

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos vienen determinadas por la composición y estructura de los aniones y cationes que los forman. De esta forma, podemos ajustarlas variando la estructura y combinaciones de cationes y aniones, siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales. A continuación se explican brevemente las ya mencionadas propiedades físico-químicas en función del tipo de ión presente en el líquido iónico.

-*Punto de fusión.* Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados (BF_4^- , PF_6^- (CF_3SO_2) $2N^-$, CF_3COO^- , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden: $Cl^- > PF_6^- > BF_4^-$.

En los últimos años se está realizando un esfuerzo para poder comprender por qué ciertas combinaciones catión-anión dan lugar a puntos de fusión muy bajos, llegando a desarrollarse recientemente un modelo predictivo para calcular el punto de fusión de un líquido iónico dado a partir de su constante dieléctrica y viceversa.

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

- *Temperatura de descomposición.* El límite superior del rango de *liquidus* es usualmente fronterizo con la temperatura de descomposición térmica en los líquidos iónicos, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles. La presencia de cationes orgánicos restringe la estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre 350 y $450\text{ }^\circ\text{C}$. Así, las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica: $Cl^- > PF_6^- \approx BF_4^- < (CF_3SO_2)2N^-$.

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

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

- *Miscibilidad.* La miscibilidad de los líquidos iónicos con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible, cambiando el anión de Cl^- a PF_6^- . Sin embargo, el agua es la impureza más común en los líquidos iónicos, encontrándose incluso en los hidrófobos, que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente. En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los líquidos iónicos tienden a ser inmiscibles con ellos. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los líquidos iónicos, en función de la naturaleza de los mismos.

- *Polaridad.* Se ha determinado que la constante dieléctrica “ ϵ ” de los líquidos iónicos se encuentra entre $8,8$ y $15,2$, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica. Para un mismo anión, la polaridad del líquido iónico decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia importante la

naturaleza del anión, pudiendo ajustarse el valor de ϵ mediante cambios del catión y el anión del líquido iónico.

1.6.3. Propiedades de los Líquidos Iónicos como lubricantes

1.6.3.1 Introducción

Las singulares características de 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 de extrema presión. 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.

1.6.3.2 Líquidos Iónicos como lubricantes

Se han realizado diversos trabajos en los que se ha demostrado que los líquidos iónicos pueden ser usados como un nuevo y versátil tipo de lubricante base [49].

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 en una de las mejores opciones como lubricante de maquinaria usada para las futuras inmersiones en los fondos marinos de los casquetes polares.

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

1.6.3.3 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 [50].

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.

1.6.3.4 Comportamiento Corrosivo

Las importantes aplicaciones industriales de los LI, ponen de manifiesto la necesidad de conocer su comportamiento corrosivo de los LI frente a aleaciones metálicas y materiales de ingeniería en general.

Pese a este hecho, no existen muchos trabajos realizados acerca de este tema. Sin embargo, resulta evidente que el comportamiento tribológico y el corrosivo de los LI van de la mano, dado que ambos dependen de las interacciones superficiales y triboquímicas de las moléculas que los forman con las superficies en deslizamiento.

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

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

Tabla 1. 1 Estudios de corrosión metálica con LI

Las investigaciones sobre corrosión llevadas a cabo con diversas sales de imidazolio para acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018 muestran unos ratios de corrosión de 0.36-1.30 mm/año y 3.1-13 mm/año respectivamente. En la mayoría de los casos se ha detectado un comportamiento de corrosión activo/pasivo, excepto para

los líquidos iónicos con iones cloruro que no permiten la formación de películas pasivas estables.

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

Recientemente se ha descubierto [51] que no se producen fenómenos de corrosión de la aleación 2011 por el IL tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio en estado puro. Ahora bien, si dicho IL está disuelto en agua, debido a su naturaleza polar, éste se hidroliza y se produce el ataque corrosivo por parte de los iones. Estos fenómenos se ven incrementados también por la formación de fluoruros.

1.6.4 Nuevos líquidos iónicos próticos (PILs)

Los LI pueden ser divididos en dos grupos [52,53]: líquidos iónicos apróticos (AILS) y líquidos iónicos próticos (PILs). Las últimas revisiones sobre *room temperature ionic liquids* RTILs [54, 55, 56] también incluyen a los PILs, que están demostrando muy buenas características. Los cationes más comunes usados en los PILs son los iones amonio primarios, secundarios y terciarios. Los PILs pueden suponer una alternativa a los LI derivados de imidazolio que contienen flúor y se descomponen dando HF, dada su facilidad de obtención, su bajo coste y su baja toxicidad [57, 58], a la vez que mantienen la capacidad para desarrollar propiedades a medida combinando distintos aniones y cationes, y variando la longitud de las cadenas laterales. Iglesias y su grupo han obtenido líquidos iónicos próticos formados por la combinación estequiométrica de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted [52, 53, 59, 60]. Han sintetizado una nueva familia de PILs derivados de aminas primarias y ácidos orgánicos modificando la cadena alquílica del ácido orgánico y/o usando hidroxiaminas secundarias y terciarias. Estos nuevos PILs se obtienen con una ruta de síntesis relativamente sencilla, son fáciles de purificar y su coste de preparación es relativamente bajo [52]. Además, están compuestos por el catión amonio y aniones carboxilato y sólo contienen C, O, N y H, por lo que son más respetuosos con el medio ambiente.

La presencia de protones con una elevada movilidad los hace interesantes en numerosas aplicaciones ya que la presencia de partes dadoras y receptoras de protones en las moléculas del PIL permite crear una red de enlaces de hidrógeno [61]. En concreto, pueden ser utilizados como lubricantes, lo que es objeto del presente trabajo.

Dentro de esta aplicación es muy interesante que muchos de ellos son solubles en agua. Los resultados [59] han mostrado que pueden inhibir la corrosión y que sus prestaciones como lubricantes de materiales magnéticos pueden ser superiores a las de los erfluoropoliéteres (PFPEs). Por otro lado, se están evaluando propiedades como la densidad, la velocidad ultrasónica, la conductividad iónica, el índice de refracción, la viscosidad, la solubilidad y la tensión superficial de algunos PILs. También se ha

estudiado la actividad catalítica y el reciclado de algunos de estos líquidos. Se ha demostrado que al aumentar la temperatura se disminuyen las interacciones entre iones y se obtienen valores más bajos de densidad, velocidad ultrasónica, viscosidad, tensión superficial e índice de refracción, pero aumenta la conductividad. Algunos de estos PILs presentan solubilidad en agua, metanol y etanol. Además, la cadena orgánica entre los iones que forman los LI tiene un fuerte efecto sobre las propiedades físico-químicas. Teniendo en cuenta las investigaciones que se están realizando y las características comentadas anteriormente (bajo coste y facilidad de síntesis), existe un gran interés en el uso de estas sales para aplicaciones industriales.

1.7. Titanio

1.7.1 Estructura cristalográfica y propiedades

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 1.13 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 1.14. 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), [62].

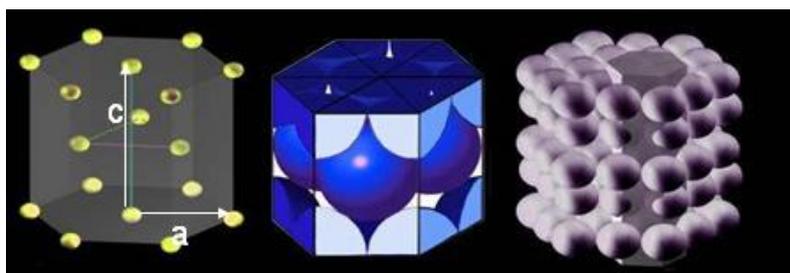


Figura 1. 13 Estructura Cristalina Alfa

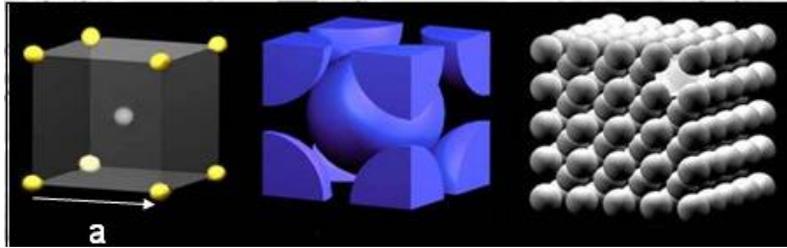


Figura 1. 14 Estructura Cristalina Beta

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 interesante la posibilidad de obtener diferentes resistencias, conseguirlo conlleva un gran esfuerzo.

Como metal mejora las características mecánicas del acero, con quien compite en aplicaciones técnicas donde el precio no es determinante. 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. También tiene una gran reactividad con el oxígeno, hecho que 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 [63].

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.



Figura 1. 15 Mineral de titanio tal y como se puede encontrar en la naturaleza

1.7.2. Propiedades del Titanio

1.7.2.1 Propiedades físico - químicas

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.

Masa Atómica	47.867 uma
Punto de Fusión	1993 K
Punto de Ebullición	3560 K
Densidad	4540 kg/m ³
Potencial Normal de Reducción	-0.86 V TiO ²⁺ Ti solución ácida
Conductividad Térmica	21.90 J/m s °C
Conductividad Eléctrica	23.8 (mΩ*cm) ⁻¹
Calor Específico	526.68 J/kg °K
Calor de Fusión	20.9 KJ/mol

Tabla 1. 2 Resumen de las propiedades del Titanio

1.7.2.2 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 1.16 se pone de manifiesto la variación de las propiedades del Titanio en función del contenido de elementos intersticiales.

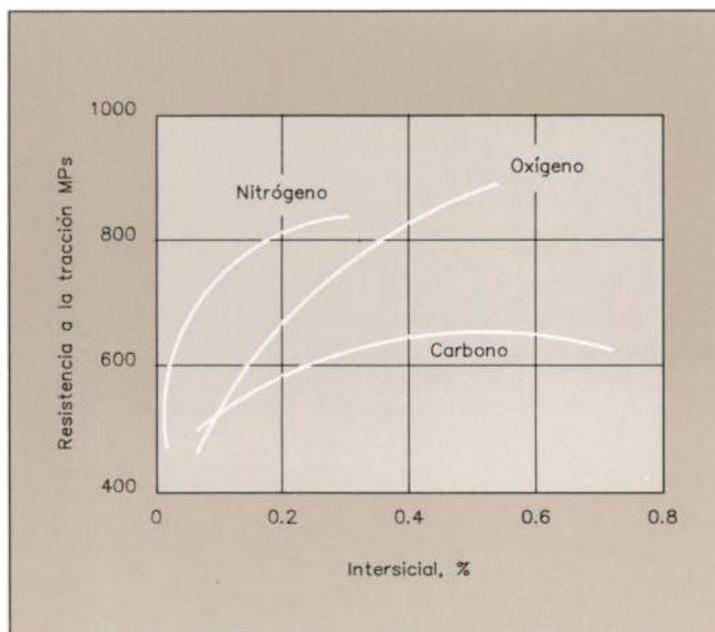


Figura 1. 16 Modificación de la resistencia a la tracción en función del porcentaje de algunos elementos químicos

En la figura 1.16 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 en su forma beta, 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.

Las aleaciones serán posibles con elementos cuyos átomos sean de tamaño similar, por lo que se producirá una sustitución de átomos, o 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 [64].

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 cromo, 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.

1.7.2.3. 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.

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 anula.

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.

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.

1.7.3 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 cuanto a la aleación usada en nuestro estudio podemos observar su composición química y propiedades físicas y mecánicas en el siguiente apartado donde hablaremos de esta aleación concretamente.

1.7.4 Aplicaciones del Titanio

1.7.4.2 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. 17 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. 18 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, [65].

1.7.4.3. Industria eléctrica

En la industria galvánica, los soportes y los bastidores para ánodos 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 ánodos 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 [64].

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 micra 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 ánodos 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.

1.7.4.4 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.

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 en la asistencia médica para dichas prótesis.

1.7.4.5 Otras aplicaciones industriales

Muchas otras aplicaciones del Titanio en la industria tienen su razón en la gran resistencia a la corrosión que este 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.

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.

1.7.4.6 Arquitectura

En la actualidad ha cobrado mucha fuerza el Titanio como material utilizable en la construcción, sobre todo 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, [64].

1.8. Aleación de Ti6Al4V

1.8.1 Introducción

Se conoce como Ti6Al4V a la aleación de Titanio más utilizada, tanto en aplicaciones biomédicas como industriales.

La aleación contiene aluminio y vanadio, según la composición: 6% de Aluminio y 4% de Vanadio. El aluminio incrementa la temperatura de la

transformación entre las fases alfa y beta. El vanadio disminuye esa temperatura. La aleación tiene buena soldabilidad y alta tenacidad.

Es una aleación de fácil mecanizado, por lo que se puede acomodar a las superficies irregulares de los huesos, como en el caso de placas para los huesos fracturados, cuando se utiliza para fabricar prótesis óseas o dentales.

Se trata de una aleación alfa-beta. Esta aleación se produce en diferentes grados, siendo los más usados los de grado: 5, 23 y 29. La variedad de grados está relacionada con la cantidad de oxígeno que tiene cada una de ellas y esto hace variar las propiedades mecánicas de la aleación.

1.8.2. Propiedades químicas de la aleación Ti6Al4V

Carbono (C)	<0.08%
Hierro (Fe)	<0.25%
Nitrógeno (N₂)	<0.05%
Oxígeno (O₂)	<0.02%
Aluminio (Al)	5.5- 6.76%
Vanadio (V)	3.5- 4.5%
H₂ lámina	<0.015%
H₂ barra	<0.0125%
Titanio (Ti)	Hasta completar el 100%

Tabla 1. 3 Propiedades químicas de la aleación Ti6Al4V

1.8.3. Propiedades físicas de la aleación Ti6Al4V

Densidad (g/cm³)	4.42
Punto de fusión (°C/°F)	1649/3000
Calor específico (J/kg*cm)	560
Resistencia eléctrica (ohm*cm)	170
Conductividad térmica (W/m*K)	7.2
Coefficiente de dilatación térmica(0-100°C/°C)	8.6*10 ⁻⁶

Tabla 1. 4 Propiedades físicas de la aleación Ti6Al4V

1.8.4. Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V

Resistencia a la tracción (MPa)	896
Módulo elástico (GPa)	106
Dureza Rockwell	36
Ductilidad (alargamiento antes de rotura)	10%

Tabla 1. 5 Propiedades mecánicas de la aleación Ti6Al4V

II. Objetivos

El principal objetivo de este trabajo es el estudio del desgaste y la corrosión, es decir, de la tribocorrosión de aleaciones de titanio en medio marino utilizando para ello una disolución acuosa con el 3,5 % de NaCl.

Este objetivo general se puede dividir en varios objetivos más específicos:

1. Establecer el protocolo a seguir en la realización de los ensayos de tribocorrosión.
2. Determinar cualitativa y cuantitativamente la pérdida de material debida al desgaste mecánico, pérdida de material debida únicamente a corrosión y la sinergia de ambos procesos.
3. Estudiar los procesos de pasivación y repasivación que tienen lugar en la superficie de la aleación de Ti inmerso en un medio marino (3,5% NaCl), y su modificación y evolución debido a los procesos tribológicos.
4. Explorar como se ven modificados los procesos de tribocorrosión mediante el uso de nuevos materiales que puedan actuar como inhibidores de la corrosión y/o lubricantes en medios acuosos.

III. Materiales y equipos

3.1. Materiales usados en la experimentación

3.1.1 Aleación de titanio Ti6Al4V

En este trabajo se han realizado diversos ensayos para determinar el comportamiento ante la tribocorrosión del Ti6Al4V en medio marino.

Inicialmente se estudió el comportamiento del contacto entre una bola de zafiro y probetas de aleación de titanio (Ti6Al4V). Y posteriormente se verá cómo actúan ante la presencia en la disolución de líquido iónico.

Las probetas con las que se ha trabajado son como las mostradas en la siguiente imagen:

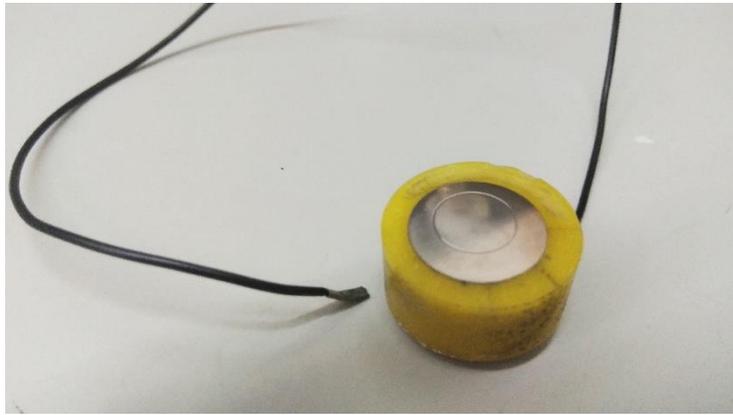


Figura 3. 1 Probeta de Ti6Al4V

Todas han sido aisladas lateralmente con una resina epoxi no conductora, y soldadas a un cable como se explicará en el siguiente capítulo.

3.1.2. Punzón

El punzón (Figura 3.2) usado ha sido de acero inoxidable AISI 316L, aislado del brazo del tribómetro mediante un casquillo aislante de material plástico. En la Figura 3.3 se puede ver un esquema del mencionado casquillo aislante.



Figura 3. 2 Punzón de acero inoxidable

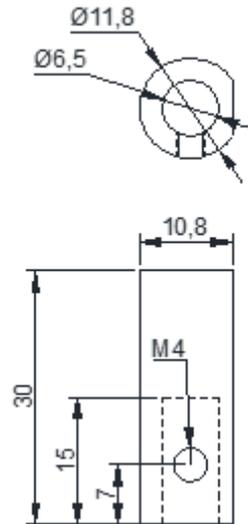


Figura 3. 3 Esquema de casquillo aislante

3.1.3. Bola de zafiro

Para la realización de los ensayos, en los punzones de acero se han colocado bolas de zafiro (Al_2O_3) de dos milímetros de diámetro, suministradas por la empresa GoodFellow. La tolerancia de las bolas es de $\pm 2,5\mu m$, la esfericidad de $0,625\mu m$, y grado de pulido 25.



Figura 3. 4 Punzón con bola sobre probeta

3.1.4. Líquidos Iónicos

En la tabla 3.1 se muestran la nomenclatura y estructura del líquido iónico utilizado, mientras que en la tabla 3.2 se muestran sus propiedades. Contiene el catión amonio y, además, sólo contiene C, H, N y O, por lo que es respetuoso con el medio ambiente y se evita el problema de la tribocorrosión que se produce cuando estos líquidos iónicos contienen F y S.

Nomenclatura y abreviatura	Catión	Anión
Citrato de Tri-[bis(2-hidroxiethyl)amonio]DCi		

Tabla 3. 1 Nomenclatura y estructura del líquido iónico utilizado

Se han preparado disoluciones al 1% en peso de líquido iónico en agua. Las propiedades de esta disolución se muestran en la tabla 3.3. Se considera que la viscosidad de las disoluciones es similar a la del agua: 1×10^{-3} Pa·s.

Líquido iónico	Viscosidad (Pa·s)	pH	Conductividad (mS·cm ⁻¹)	Temperatura de descomposición (°C)
DCi	2,740	8,0	0,27	234

Tabla 3. 2 Propiedades del líquido iónico utilizado

Disolución	pH	Conductividad (mS·cm ⁻¹)
Agua+1%DCi	7,4	2,9

Tabla 3. 3 Propiedades de la disolución con líquido iónico utilizada

3.1.5. Disolución

Para simular el ambiente marino se ha usado una disolución con agua al 3,5% NaCl.

3.1.6 Resina epoxi

Para el aislamiento lateral de las probetas se ha usado resina de curado en frío para pruebas e impresiones de color amarillo y el agente de curado. Ambos proporcionados por Technovit.

3.1.7. Electrodo de referencia Ag/AgCl 3M KCl

Este electrodo se prepara plateando, por electrólisis, un alambre de platino sellado en un tubo de vidrio, empleando como electrolito cianuro de plata de alta pureza. Después, la capa de plata se convierte parcialmente en cloruro de plata haciendo que actúe como ánodo de HCl diluido. En este caso ha sido proporcionado por la empresa BAS Inc. Este electrodo se mantiene sumergido en una disolución de KCl 3M mientras no se está utilizando.



Figura 3. 5 Electrodo de referencia Ag/AgCl 3 M KCl

3.2. Equipos usados en la experimentación

Todos los equipos que se han utilizado en alguna ocasión durante el presente trabajo quedan descritos a continuación.

3.2.1. Cortadora MECATOME T-201 A

MECATOME T-201A es una máquina de corte de precisión con avance automático. Puede manejar muchos tipos de muestras, debido a sus parámetros de control y sujeción versátiles. Su panel de control electrónico permite memorizar la velocidad de rotación, la de avance y la longitud de corte.

La rotación de velocidad variable de 300 a 5000 rpm permite cortes óptimos. El movimiento vertical de los discos de corte (60 mm motorizados) permite realizar ajustes para compensar la gama de tamaños de las ruedas y para acomodar muestras grandes. El retorno es automático y se inicia al finalizar el corte. Está equipada con un motor de 750W, y un depósito de refrigerante de 5 L.



Figura 3. 6 Cortadora MECATOME T-201 A

3.2.2. Pulidora metalográfica

Para el desbaste de las probetas se utilizó una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoenix Beta.

Permite el desbaste y el pulido de las muestras. Posee un control manual de la velocidad de giro del disco que oscila entre 50 y 600 rpm. Cuenta además con un sistema de refrigeración alimentado con agua de la red.

Se acoplaron a la pulidora metalográfica papeles de desbaste de la casa Buehler para usar con agua con números de granulaciones 600, 1200, 2500 granos por cm^2 , usadas en este orden para cada probeta de aleación de titanio.



Figura 3. 7 Pulidora metalográfica

3.2.3. Limpiado y secado

Para limpiar las probetas una vez terminado el proceso de pulido, se utiliza aire a presión proporcionado por la pistola de aire comprimido que se muestra en la Figura 3.8.



Figura 3. 8 Pistola de aire comprimido

3.2.4. Polímetro digital

Un polímetro o multímetro es un instrumento eléctrico portátil para medir directamente magnitudes eléctricas activas como corrientes y tensiones, y pasivas como resistencias. Las medidas pueden realizarse para corriente continua o alterna y en varios márgenes de medida cada una. En el presente proyecto se ha utilizado para analizar la conductividad entre la superficie de la probeta y el cable.



Figura 3. 9 Pistola de aire comprimido

3.2.5. Rugosímetro Profiltest SM-7

Para controlar la rugosidad de las probetas tras el pulido se ha utilizado el rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7. 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. 10 Rugosímetro Profiltest SM-7

3.2.6. Balanza Scaltec SPB 53

Para medir el peso de las disoluciones con un porcentaje en masa determinado de cada uno de sus componentes se ha utilizado esta báscula digital. Su precisión es de 10 mg, y su peso máximo admisible es de 610g.



Figura 3. 11 Balanza Scaltec SPB 53

3.2.7. Medidor de pH

Para controlar que el pH de la disolución se encontrara en el rango deseado se ha usado el pHmetro electrónico con electrodo intercambiable ETI 8000.

Sus características son:

- Es fácil de usar su opción de recalibración.
- Precisión de ± 0.05 pH.
- Temperatura de operación de 0 a 50°C.



Figura 3. 12 Medidor de pH

3.2.8. Medidor de conductividad

Para caracterizar los diferentes líquidos iónicos utilizados en el presente trabajo, se ha medido su conductividad, con un equipo modelo cond600 de Eutech Instruments (Figura 3.13).

Características:

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



Figura 3. 13 Medidor de conductividad cond600

3.2.9. Tribómetro

Los ensayos tribológicos se realizaron en el tribómetro modelo MT/30/SCM, fabricado por Microtest, de tipo punzón sobre disco, de acuerdo con la norma ASTM G99 [7]

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

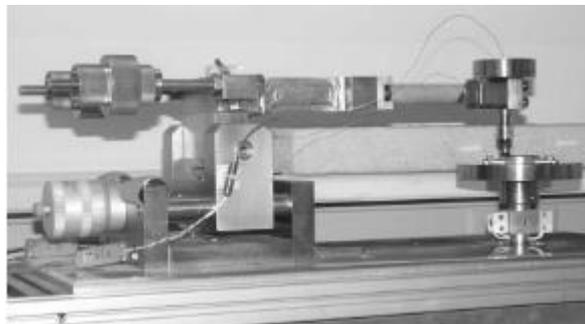


Figura 3. 14 Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T

En todos los ensayos de tribocorrosión se utilizó la configuración de contacto punzón sobre disco, tal y como se muestra en el esquema de la figura 3.15.

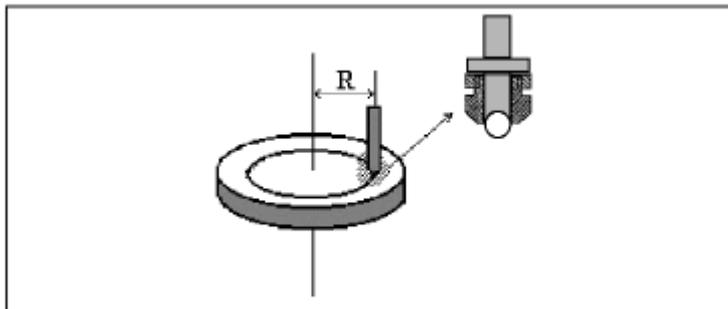


Figura 3. 15 Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero

3.2.10. Multímetro

El equipo utilizado para medir el potencial de corrosión de circuito abierto en el ensayo tribológico ha sido un multímetro Keithley Serie 2700. La recogida de datos se realiza con el software de control del tribómetro, permitiendo la sincronización de los ensayos.



Figura 3. 16 multímetro Keithley Serie 2700

3.2.11. Microscopio óptico Leica DMR

Para el estudio morfológico y de la tasa de desgaste de los materiales sometidos a tribocorrosión se ha utilizado el microscopio óptico Leica DMR. Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software óptico.



Figura 3. 17 Microscopio óptico Leica DMR

3.2.12 Microscopía mediante perfilómetro óptico de no contacto

Una vez realizados los ensayos, se han obtenido las imágenes topográficas de la superficie en 3D mediante el perfilómetro óptico Taylor Hobson Talysurf CLI 500 (Figura 3.18). Con este equipo se ha podido comparar el estado inicial y final de la superficie en los ensayos de corrosión y de generación de recubrimientos y calcular la pérdida de volumen en el disco y la tasa de desgaste en los ensayos tribológicos. Las características más destacadas del equipo son las siguientes:

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



Figura 3. 18 Perfilómetro óptico Taylor Hobson Talysurf CLI 500

3.2.13 Agitador

Para mezclar la disolución de trabajo con líquido iónico se ha usado un agitador Agimatic-ED con regulación electrónica digital de la velocidad y temperatura del calefactor.



Figura 3. 19 Agitador

3.2.14. Máquina de recubrimiento por centrifugación

Empleada para crear una capa fina de líquido iónico, uniformemente repartida sobre la superficie de la probeta, el equipo utilizado ha sido The Polos 200 Spin Coater con las siguientes características:

POLOS 200 puede ser manual o semiautomática con tapa plana transparente, con orificio central. Carcasa de plástico integral transparente en polipropileno natural. Para fragmentos y sustratos hasta 200 mm de diámetro (u 8 ") o 6" x 6".

Compatible con opciones avanzadas como:

- enjuague posterior
- apertura automática de la tapa
- hasta 16 E / S digitales y 4 E / S analógicas

Incluye un mandril de vacío.

Especificaciones:

- Velocidad de centrifugado: 1- 12000± 1rpm pasos.
- Precisión de velocidad de giro: 0,1 rpm.
- Dirección de rotación: en sentido horario, en sentido contrario a las agujas del reloj.
- Máxima aceleración: 30000 rpm/s.
- Salidas programables: 3 relés secos, capacidad de conmutación nominal 0,5A/ 125VAC- 0,3A/ 60DC.

Datos del sistema:

- Material de la carcasa: propileno natural (NPP) o el PTFE resistente de alta resistencia química (TFM).
- Material de la cámara de proceso: propileno natural (NPP) o el PTFE resistente de alta resistencia química (TFM).
- Interfaz: desmontable, pantalla táctil de tamaño completo, guante, IP52, resistente a los productos químicos.
- Conexión externa: 1 puerto USB en el controlador.
- Máximo diámetro del sustrato: 260mm redonda o 6" x 6" cuadrado.

- Máximo diámetro de la cámara de proceso: 302mm.
- Dimensión (versión de escritorio): 380 (w) x 307 (h) x 599 (d) mm.

Requisitos:

- Voltaje: 100 - 120 VAC / 200 - 240 VAC 50/60 Hz (selección automática)
- Consumo de energía: Pico 1800 W.
- Máxima corriente: 10A / 8A
- Vacío: - 80 kPa (-24 inchHg), \geq 80 lpm Diámetro del tubo \varnothing 8mm.
- Gas de purga del motor: 20 - 50 kPa, 2-5 l / min, Diámetro exterior del tubo \varnothing 6mm.
- Conexión de drenaje: 1 "M-NPT.



Figura 3. 20 Spin Coater POLOS 200

3.2.15 Baño de ultrasonidos

Para limpiar el punzón y la bola se ha usado un baño de ultrasonidos de P Selecta.



Figura 3. 21 Baño de ultrasonidos

3.2.16. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N con las siguientes características:

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

El equipo está configurado para obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable. Asimismo, está capacitado para obtener buenos resultados a bajo voltaje, lo que permite en algunos casos (ciertas muestras biológicas, polímeros, aleaciones ligeras,...) evitar el pretratamiento de las muestras. Dispone de un sistema criogénico para la preparación y acondicionamiento de muestras, especialmente las biológicas, lo que constituye una alternativa a los métodos de preparación tradicionales.

La instalación cuenta con diversa instrumentación para llevar a cabo las sucesivas etapas para la preparación, observación y evaluación final de las muestras. Además de los detectores de electrones secundarios y retrodispersados, el microscopio está equipado con:

Analizador por energías dispersivas de rayos X de Bruker AXS Microanalysis

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



Figura 3. 22 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

IV. Procedimiento Experimental

4.1. Introducción

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en el diagrama de flujo de la figura 4.1.

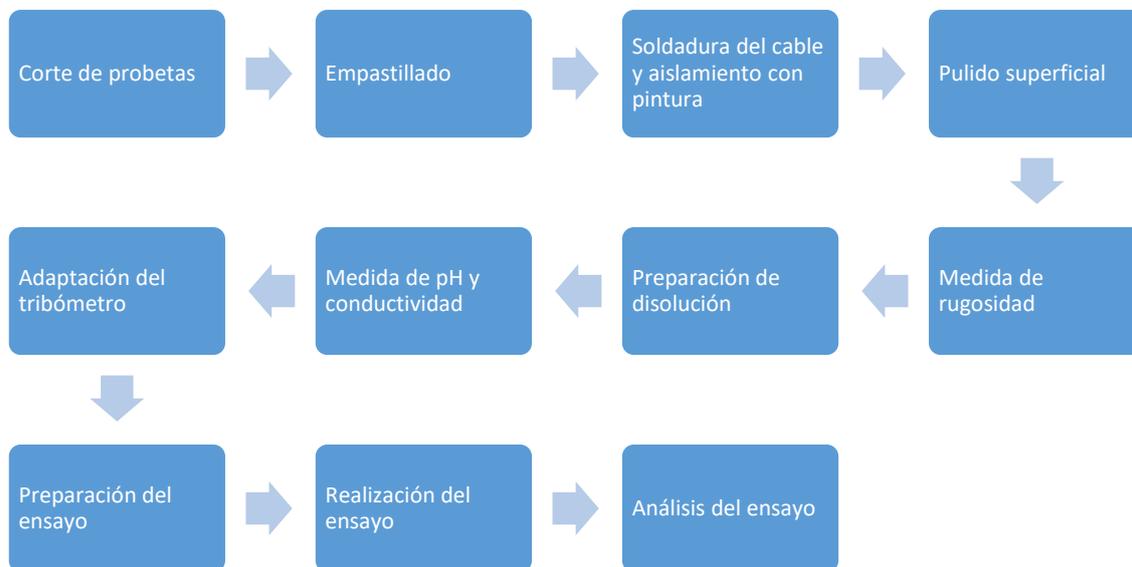


Figura 4. 1 Procedimiento experimental seguido en los ensayos

A continuación mostramos un cuadro resumen de todos los ensayos realizados (Tabla 4.1).

Velocidad (rpm)	Disolución	Carga	Distancia (m)
60	Agua + 3.5% NaCl	1N	200
60	Agua + 3.5% NaCl + 1% DCi	1N	200
60	Agua + 3.5% NaCl + capa fina DCI	1N	200
90	Agua + 3.5% NaCl	1N	200
120	Agua + 3.5% NaCl	1N	200
140	Agua + 3.5% NaCl	1N	200

Tabla 4. 1 Cuadro resumen de todos los ensayos

4.2 Preparación de las probetas de titanio.

Al tratarse de ensayos de tipo “pin-on-disk”, estos deben realizarse en un disco giratorio del material que queremos estudiar frente a una esfera estacionaria. Por esto,

en este trabajo se trabaja con probetas de sección circular de la aleación a estudiar, Ti6Al4V.

Las probetas, como ya se ha explicado en el primer capítulo, deben de estar conectadas eléctricamente al equipo que va a medir el potencial, que en nuestro caso es un multímetro. Además, la probeta debe servir como electrodo de trabajo. Para ello se aislarán dejando libre su superficie superior, y se les soldará un cable para facilitar su conexión. De esta forma, usando una célula especial donde se incluye también un electrodo de referencia, permitirá determinar el potencial de la muestra.

4.2.1 Corte de probetas

Las probetas de sección circular de la aleación de titanio Ti6Al4V se cortan de un redondo de aleación de Ti6Al4V de diámetro 16 mm y con una altura de 10 mm.

4.2.2 Empastillado

Para realizar los ensayos de tribocorrosión es necesario aislar eléctricamente las superficies de la probeta que no van a ser ensayadas, para ello se realiza su embutición en resina epoxi de curado a temperatura ambiente.

4.2.3 Soldadura de cable y aislamiento

En la parte inferior se le realiza un pequeño taladro para que se le pueda soldar con estaño el cable que permitirá la conexión eléctrica de las probetas al multímetro para obtener los valores de potencial a circuito abierto.

Después se pinta esta zona con pintura sintética blanca para su aislamiento. Deberá de comprobarse también con un amperímetro que la probeta conduce, por esto se tendrá especial cuidado al pintar, ya que, si la pintura se introduce en el contacto entre el cable y la probeta, ésta no conducirá.



Figura 4. 2 Superficie inferior de la probeta aislada

4.2.4 Pulido superficial

Finalmente, se lija la superficie superior con distintos discos de lijado de carburo de silicio de tamaños 600, 1200 y 2500 hasta que quede una rugosidad menor o igual a 0,2 µm. El tiempo empleado en cada disco es de 3 minutos.

4.2.5 Medida de la rugosidad.

Una vez preparadas las probetas de Ti6Al4V, se tomaron los valores de rugosidad media (Ra) y total (Rt). De acuerdo con la norma DIN 4768 se han realizado medidas en tres direcciones distintas. A continuación se muestran los valores obtenidos:

	Ra(µm)	Rt(µm)
Ensayo 1	0,11	0,85
Ensayo 2	0,175	1,36
Ensayo 3	0,155	1,18
Media	0,147	1,13

Tabla 4. 2 Valores de rugosidad a 60 rpm

	Ra(µm)	Rt(µm)
Ensayo 4	0,145	1,145
Ensayo 5	0,185	1,375
Ensayo 6	0,165	1,305
Media	0,165	1,275

Tabla 4. 3 Valores de rugosidad a 90 rpm

	Ra(µm)	Rt(µm)
Ensayo 7	0,125	1,05
Ensayo 8	0,11	0,81
Ensayo 9	0,145	1,05
Ensayo 10	0,135	1
Media	0,128	0,977

Tabla 4. 4 Valores de rugosidad a 120 rpm

	Ra(µm)	Rt(µm)
Ensayo 11	0,13	1,085
Ensayo 12	0,135	1,435
Ensayo 13	0,14	1,09
Media	0,135	1,203

Tabla 4. 5 Valores de rugosidad a 140 rpm

	Ra(μm)	Rt(μm)
Ensayo 14	0,15	1,145
Ensayo 15	0,13	1,632
Ensayo 16	0,17	1,885
Media	0,15	1,554

Tabla 4. 6 Valores de rugosidad a 60 rpm DCi

	Ra(μm)	Rt(μm)
Ensayo 17	0,145	0,99
Ensayo 18	0,175	1,215
Ensayo 19	0,185	1,335
Media	0,168	1,18

Tabla 4. 7 Valores de rugosidad a 60 rpm capa DCi

4.3 Preparación de disoluciones

4.3.1 Realización de disolución de trabajo

Se prepara la disolución de agua + 3,5% NaCl. Dependiendo de en qué caso estemos, se le añadirá a la disolución el líquido iónico DCi.

4.3.2 Medición de conductividad y pH

Se mide la conductividad de la disolución y el pH con los equipos adecuados y anteriormente explicados. En ambos casos se deja un tiempo para la estabilización de la medida.

Los valores de pH y conductividad medidos para cada grupo de ensayos se dan en la siguiente tabla. Como se puede observar no hay grandes diferencias en el pH ni en la conductividad tras añadir el líquido iónico.

Ensayos	pH	Conductividad (mS)
60 rpm	7,3	46,72
90 rpm	7,26	47,25
120 rpm	7,36	48,53
140 rpm	7,42	48,68
60 rpm + 1% Dci	7,49	47,2
60 rpm + capa fina Dci	7,45	47,51

Tabla 4. 8 Valores de pH y conductividad para cada grupo de ensayos

4.4 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, obteniendo un valor de 1,225 GPa.

$$P_{max} = \frac{3}{2} \frac{F}{\pi a^2} = 1,225 \text{ GPa}$$

$$\text{Siendo } a = \sqrt[3]{\frac{3F}{8} \frac{\left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right)}{\frac{1}{d_1} + \frac{1}{d_2}}}$$

F=1N

Módulo de Poisson del Titanio: $\nu_1 = 0,34$

Módulo de elasticidad del Titanio $E_1 = 115.000 \text{ MPa}$

Módulo de Poisson de la bola de zafiro: $\nu_2 = 0,23$

Módulo de elasticidad del Titanio $E_2 = 370.000 \text{ MPa}$

d_1 : diámetro de la bola= 2mm

$d_2 = \infty$

4.5 Adaptación del tribómetro

Para la realización de los ensayos de tribocorrosión partimos de un tribómetro con la configuración de punzón sobre disco convencional (Figura 4.3). Por este motivo es indispensable someter al tribómetro a modificaciones que nos permitan la realización de ensayos de tribocorrosión.

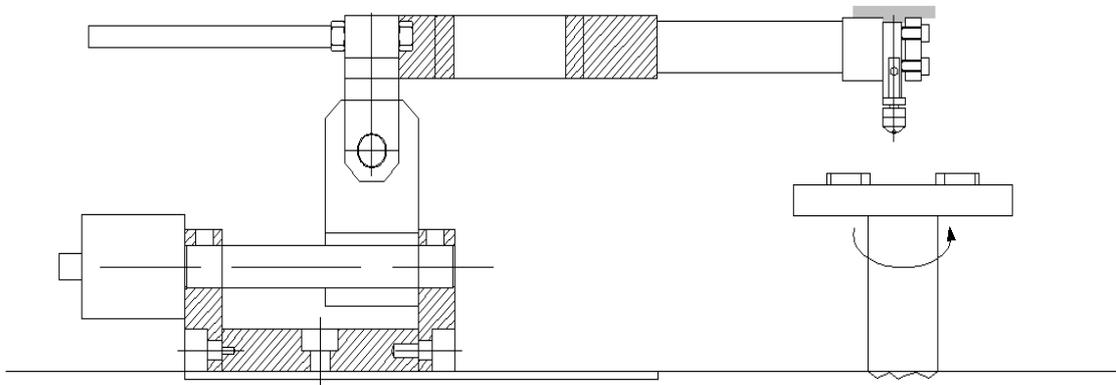


Figura 4. 3 Tribómetro de Microtest con la configuración de punzón sobre disco

En primer lugar es necesario diseñar una célula electrolítica que nos permita realizar los ensayos electroquímicos necesarios. El primer paso consistió en diseñar un vaso aislante donde colocar las probetas a ensayar y que pueda acoplarse al tribómetro (Figura 4.4 y 4.5).

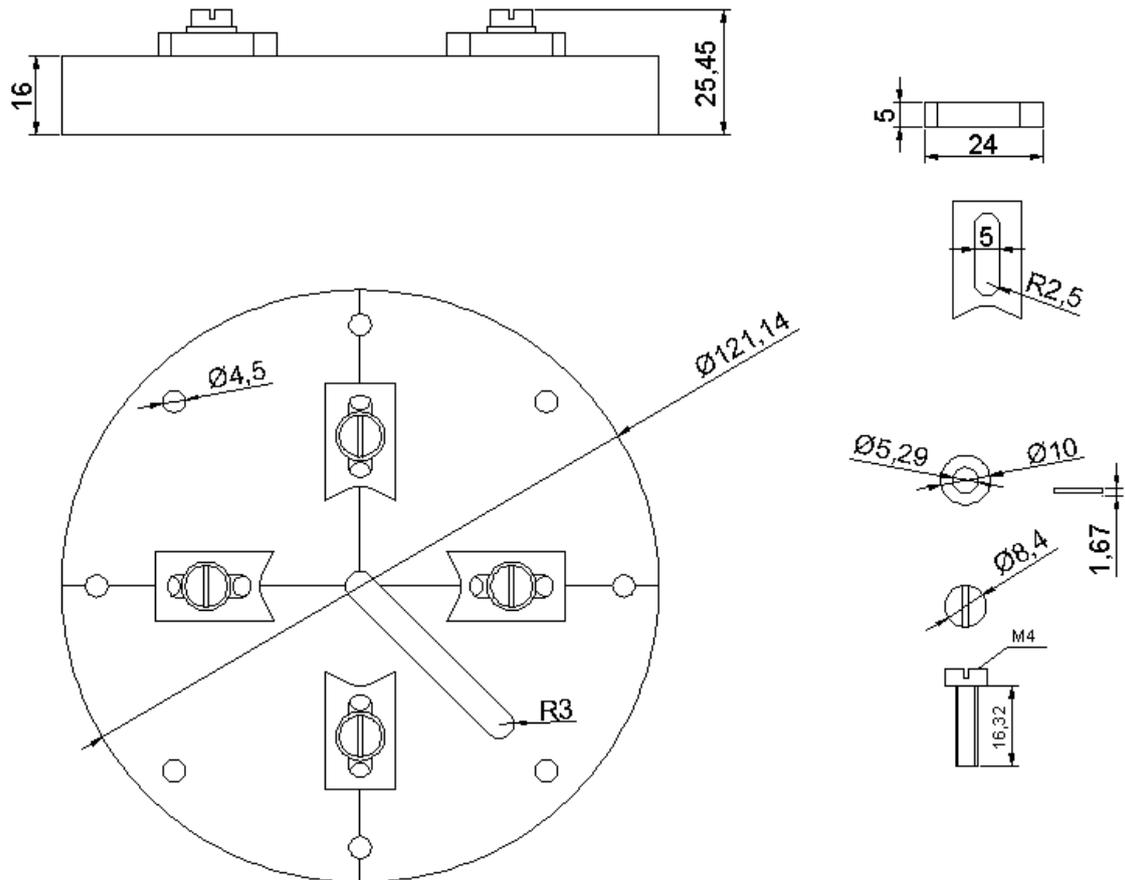


Figura 4. 4 Parte inferior del recipiente de ensayos

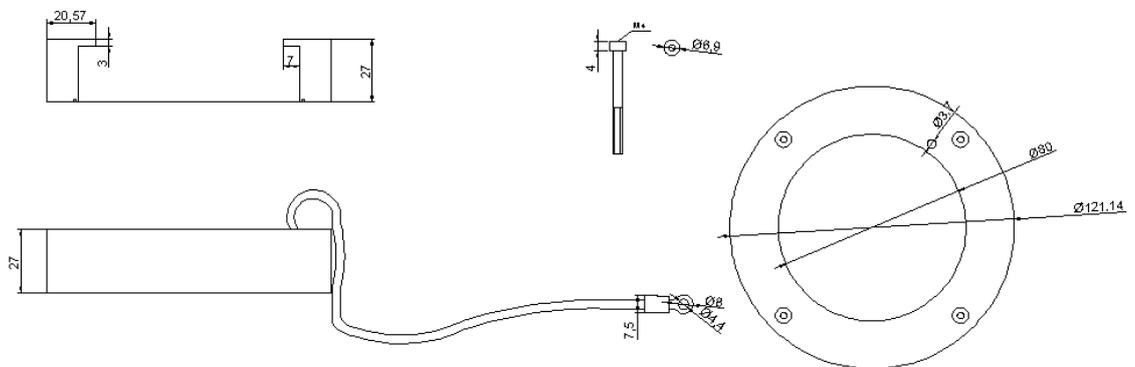


Figura 4. 5 Parte superior del recipiente de ensayos

4.6 Preparación del ensayo

Se coloca la probeta en el recipiente de ensayos teniendo en cuenta que nos tiene que quedar centrado para que la huella realizada por el punzón quede dentro de la superficie de esta. Se sujeta bien con los topes para evitar su deslizamiento. El cable se conectará al conector correspondiente, dependiendo de donde hayamos conectado el cable que une el multímetro con el tribómetro. Como se observa en la figura 4.7, en este caso se conecta la probeta al verde y se comprueba que existe conductividad.

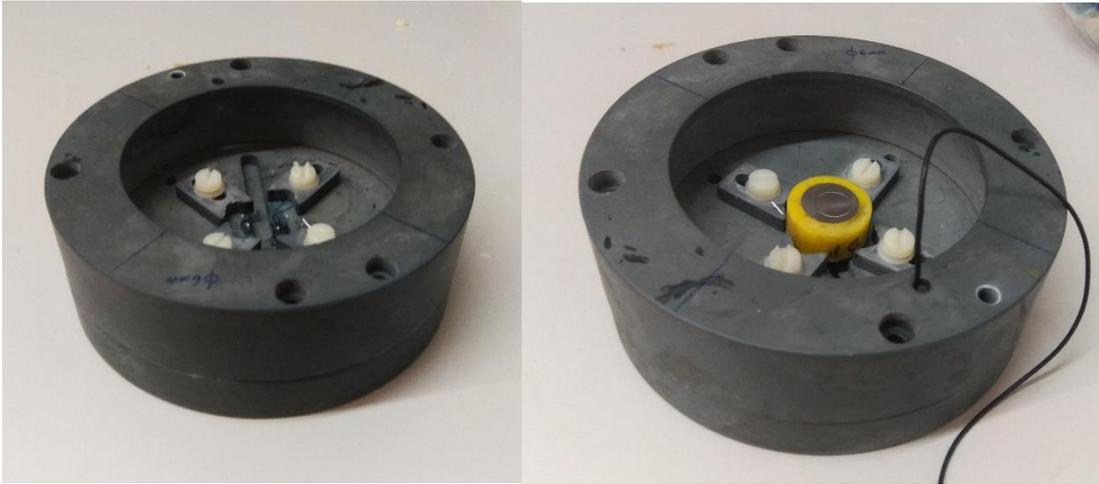


Figura 4. 6 Preparación del ensayo



Figura 4. 7 Conexión del tribómetro al conductor de trabajo

Seguidamente colocamos el electrodo de referencia y la sonda que medirá la temperatura del ensayo. El electrodo de referencia también irá conectado al multímetro. A su vez, después de haber lavado con el baño de ultrasonidos el punzón y la bola durante cinco minutos, los ponemos en su posición, comprobando que quede equilibrado.

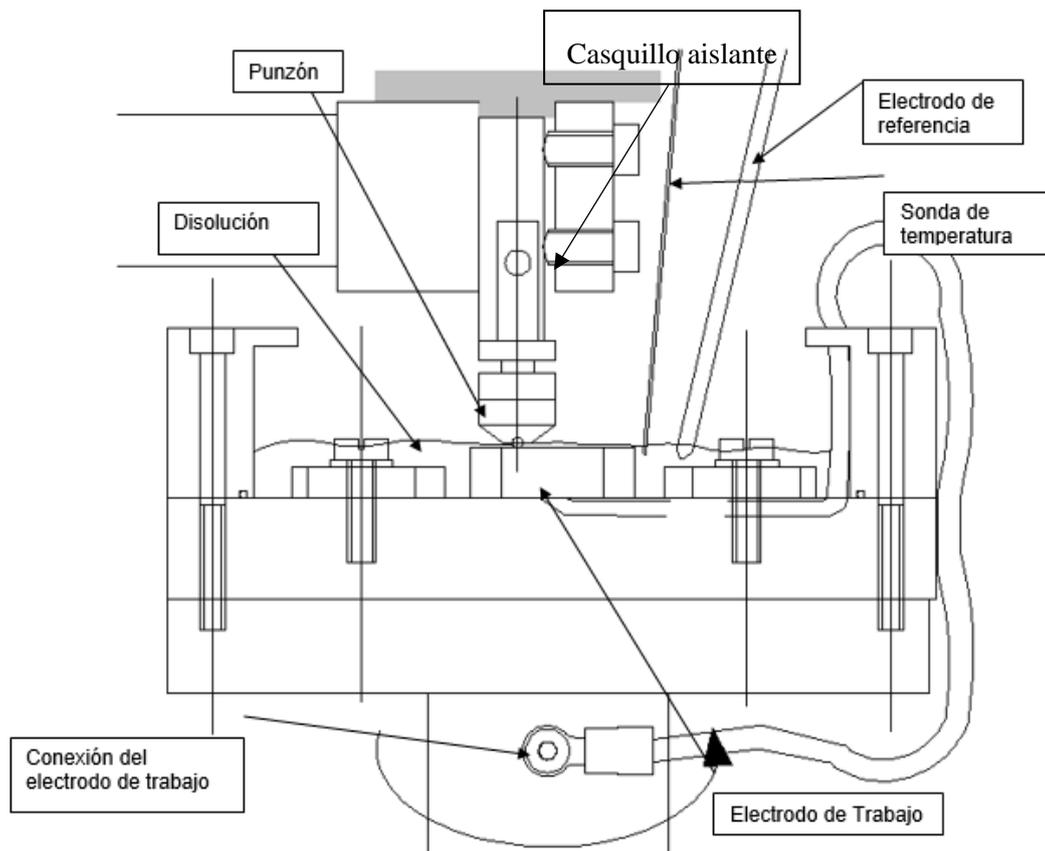


Figura 4. 8 Detalle del acoplamiento del vaso al tribómetro, las conexiones y la disposición de los electrodos



Figura 4. 9 Distintas vistas del montaje del vaso del tribómetro

4.6.1 Creación de capa fina

En algunos casos se le aplica una capa fina a la probeta con 0,1ml de líquido iónico en la superficie antes de colocarla en el recipiente de ensayos. Para ello, se usa la máquina para recubrimientos, mediante la que, durante un minuto, tras haberle realizado el vacío, la probeta gira a 3000 rpm para que el líquido se distribuya lo más uniformemente posible por toda la superficie.



Figura 4. 10 Probeta con capa fina de Dci

4.7 Realización del ensayo

Para la realización de los ensayos se prepara la disolución de 3,5% NaCl en agua, se sitúa la probeta en el tribómetro previamente calibrado, vertemos la disolución sobre la probeta, hasta que ésta quede sumergida y se da comienzo al ensayo.

La primera serie de ensayos fueron ensayos a distintas velocidades de rotación y se llevaron a cabo con los siguientes parámetros:

- Punzón de zafiro: 2 mm.
- Radio de giro: 5 mm.
- Rpm = 60, 90, 120, 140
- Distancia recorrida: 200 m.
- Atmósfera de laboratorio.
- Carga aplicada: Para todos los ensayos se utilizó una carga fija de 1 N.

En la segunda serie de ensayos se añade 1% de líquido iónico DCi, con el fin de estudiar si mejoraría su comportamiento ante la tribocorrosión, en el caso más desfavorable de los tres anteriores (60 rpm).

- Líquido iónico: DCi disolución 1% en agua (3.5% NaCl).

En la tercera serie de ensayos se deposita sobre la probeta una capa fina de DCi que será sumergida en la disolución.

4.8 Análisis posterior

Al acabar el ensayo se realizan análisis para medir el desgaste en la bola y la probeta, así como para evaluar los datos de fricción y potencial.

4.8.1 Análisis del desgaste

4.8.1.1 Mediante microscopio óptico

De esta forma analizamos la huella de la bola, se realizan fotos con distintos aumentos. Estas fotos nos permiten obtener las dimensiones de dicha huella.

4.8.1.2 Mediante perfilometría óptica

Así medimos el desgaste de la huella de la probeta. Se procederá por la medida en cuatro zonas distintas de la huella que indicaremos al programa.

Una vez que el perfilómetro ha escaneado la huella, la superficie se rectifica mediante plano cuadrático por sustracción. Después se señala el contorno de la huella y se le aplica el operador de eliminación de forma mediante un polinomio de grado 5. Posteriormente se realiza la extracción de perfiles de superficie mediante un conjunto de puntos que marcamos en zig-zag en la huella y en exterior. También se aplica el operador de conversión en series.

Para poder calcular el volumen de desgaste en la huella se mide primero la distancia oblicua de la huella en cada zona.

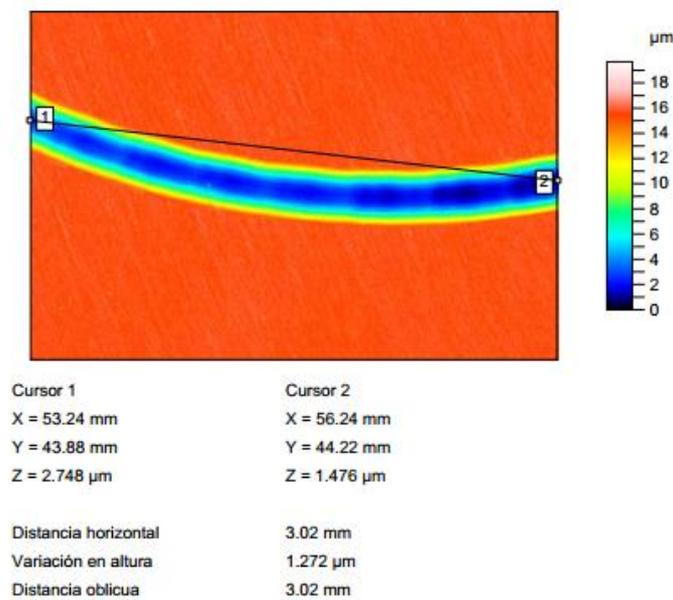
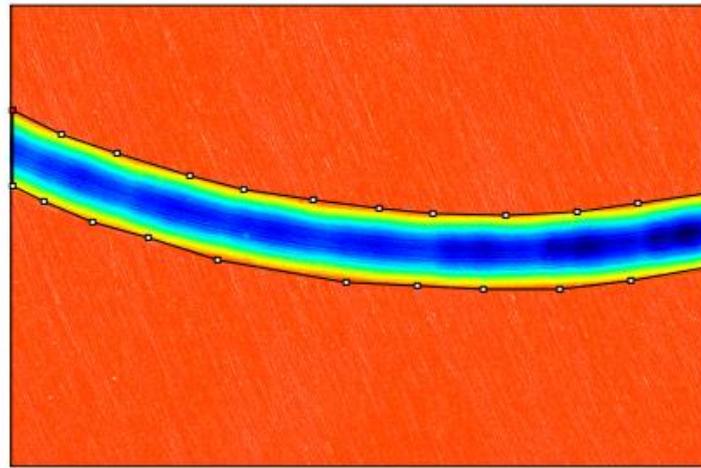


Figura 4. 11 Ejemplo de medida de distancia

Seguidamente se delimita el área de la huella en la imagen generada y el software calcula el volumen de hueco existente en la huella y el de pico, que corresponde a las rebabas, que se producen en el borde de esta.



	Hueco	Pico
Superficie (mm ²)	0.9668	0.01443
Volumen (μm ³)	8302803	5455
Max. profundidad/altura (μm)	15.45	1.794
Media profundidad/altura (μm)	8.588	0.378

Figura 4. 12 Ejemplo de medida del volumen agujero- pico

Con estos valores, y considerando el radio de la huella, se procede a calcular el volumen desgastado.

Para calcular dicho volumen de desgaste, se calcula la longitud de arco en cada zona mediante:

$$L_{arco} = 2 \cdot \arcsen\left(\frac{Longitud_{cuerda}}{2 \cdot R_{huella}}\right) \cdot R_{huella}$$

Donde longitud de la cuerda es la distancia oblicua medida en cada zona, R_{huella} es el radio de la huella, que en todos los ensayos es 5mm, y L_{arco} es la longitud de arco que queremos calcular.

Después se calcula el volumen de desgaste en cada trozo:

$$VD_{trozo} = VD_{hueco} - VD_{pico}$$

Donde VD_{hueco} es el volumen de hueco, y VD_{pico} es el volumen de pico.

Ahora se calcula el volumen de desgaste que correspondería a toda la probeta, según cada zona:

$$VD_{probeta} = 2 \cdot \pi \cdot R_{huella} \cdot \frac{VD_{trozo}}{L_{arco}}$$

Finalmente, el volumen de desgaste medio será el promedio de los cuatro valores medidos, en mm³.

4.8.1.3 Mediante microscopio electrónico

De esta forma se analizan los componentes que hay en la superficie de la probeta, pudiendo analizar distintas partes y partículas de esta. También obtenemos una mejor imagen de la huella con mayor resolución y determinar los mecanismos de desgaste.

4.8.2 Análisis de la fricción

Como ya se ha dicho, el programa recoge los datos de fricción, por lo que se procede a obtener el valor medio y su desviación típica. A su vez se realizan también las correspondientes gráficas para poder observar cómo varía la fricción con el tiempo.

4.8.3 Análisis de la corrosión

Los datos para el estudio de la corrosión, es decir, el potencial medido por el multímetro, son también obtenidos del mismo programa que los datos de tribología. Al igual que en el análisis de fricción, se calcula la media y desviación típica de todos los valores medidos. Para ver la evaluación con el tiempo de dicho potencial se representa gráficamente.

V. Discusión de Resultados

5.1. Introducción

Con estos ensayos pretendemos obtener el coeficiente medio de fricción y el valor del potencial a circuito abierto que se produce durante el ensayo, así como el desgaste total. Inicialmente se comenzaron los ensayos siendo el electrolito la disolución simulando el medio marino (3,5% NaCl) más adelante, como ya se ha indicado, se añadirá líquido iónico al 1% a la disolución

En la tabla 5.1 se muestran el resumen de todos los ensayos realizados.

Velocidad (rpm)	Disolución	Carga	Distancia (m)
60	Agua + 3.5% NaCl	1N	200
60	Agua + 3.5% NaCl + 1% DCi	1N	200
60	Agua + 3.5% NaCl + capa fina DCI	1N	200
90	Agua + 3.5% NaCl	1N	200
120	Agua + 3.5% NaCl	1N	200
140	Agua + 3.5% NaCl	1N	200

Tabla 5. 1 Cuadro resumen de todos los ensayos

Estos resultados son obtenidos a partir de las probetas estudiadas en los ensayos anteriores donde analizamos las probetas una vez finalizado el ensayo de fricción.

Para obtener el valor de desgaste total, hay que determinar el volumen de desgaste producido en la probeta, tras el ensayo de fricción, observando la huella que se produce en la misma. Como se ha comentado, la medida de volumen de desgaste se ha realizado mediante perfilometría de no contacto en 3D.

5.2 Ensayos a 60 rpm

Los valores de potencial y fricción medios y volumen de desgaste para los ensayos correspondientes a 60 rpm se pueden ver reflejados en la tabla 5.1 y 5.2 respectivamente.

60 rpm	Coeficiente de fricción	Potencial (V)
Ensayo 1	0,7	-0,725
Ensayo 2	0,68	-0,708
Ensayo 3	0,57	-0,761
Media	0,65	-0,73
Desviación	0,07	0,03

Tabla 5. 2 Valores de fricción y potencial medios a 60 rpm

Ensayos	Volumen desgaste (mm ³)
1	$8,93 \cdot 10^{-2}$
2	$8,28 \cdot 10^{-2}$
3	$1,09 \cdot 10^{-1}$
Media	$0,09 \pm 0,01$

Tabla 5. 3 Valores para el volumen de desgaste a 60 rpm

Ensayo	pH	Conductividad
1	7,5	47,14
2	7,2	46,45
3	7,2	46,56
Media	$7,3 \pm 0,2$	$46,7 \pm 0,4$

Tabla 5. 4 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 60 rpm

Se realizaron tres ensayos en total, obteniéndose un valor de coeficiente de fricción medio de 0,65. En la figura 5.1 se ven representados los valores correspondientes al segundo ensayo, con un coeficiente medio de fricción de 0,68 y un valor de potencial medio de 0,708 V.

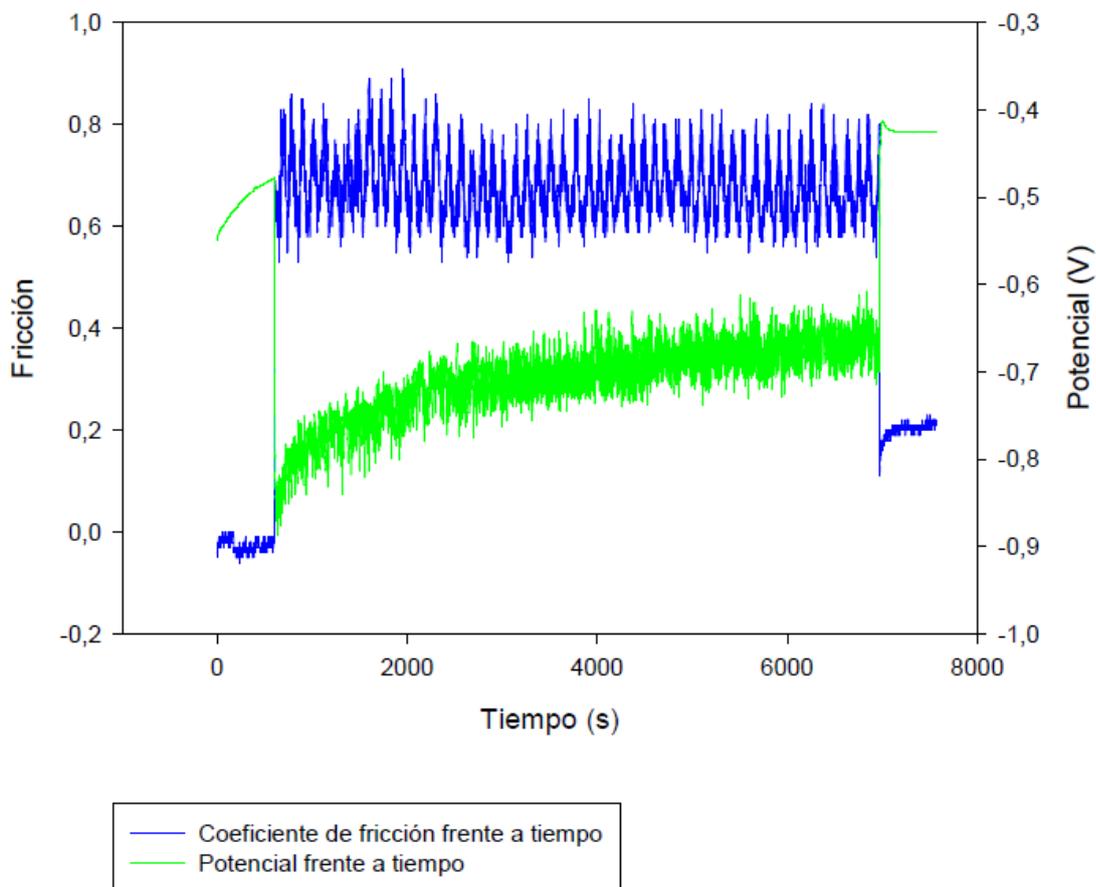


Figura 5. 1 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo a 60rpm

Como podemos observar en la figura 5.1, el coeficiente de fricción se estabiliza y permanece estable durante todo el recorrido, pero se observa un comportamiento cíclico en los datos de fricción, con una subida y bajada alternativa de los valores con una amplitud entre los valores máximos y mínimos de cada ciclo de 0,25 Hz. Este comportamiento cíclico de los valores de fricción puede atribuirse a la entrada y salida de partículas de desgaste del contacto, produciendo picos de fricción cuando las partículas quedan atrapadas en el contacto y la consiguiente bajada de valores de fricción cuando las partículas son expulsadas del contacto debido a la fuerza centrífuga. Este comportamiento cíclico en la evolución de la fricción durante los ensayos se repite a menudo para el resto de condiciones ensayadas.

En cuanto a los valores de potencial, podemos ver como el valor de E_{ocp} sufre una caída súbita de valores al inicio del ensayo, pasando de valores de -0,5 V en la situación sin desgaste, a casi -0,9 V al iniciarse el ensayo y eliminarse la capa pasiva de la aleación de Titanio debido al deslizamiento con la bola de zafiro. Según va avanzando el ensayo, este potencial va subiendo progresivamente su valor hasta situarse en un valor cercano a los -0,65 V, una vez que ha terminado el ensayo, los valores de potencial E_{ocp} vuelve a situarse en valores similares a los observados antes del ensayo e incluso similares, indicando la alta capacidad de repasivación de esta aleación de Ti6Al4V

Respecto a los datos de desgaste, los resultados son obtenidos con el software Talymap, puesto que nos permite tener en cuenta posibles fenómenos de deformación plástica así como un mayor conocimiento del estado superficial de las muestras.

En las figuras 5.2, 5.3 y 5.4 se puede ver una huella de desgaste (ensayo 2). Los resultados que se obtuvieron para el desgaste de los tres ensayos son muy parecidos entre sí.

Como se puede observar se produce un mecanismo de desgaste abrasivo, como ponen de manifiesto los surcos paralelos del interior de la huella.

La Figura 5.5 muestra la huella en la bola de zafiro tras el ensayo. Se aprecian pequeñas partículas adheridas a la bola de la muestra de Ti6Al4V, por lo que podemos decir que también existe una componente adhesiva en el desgaste.

Este mecanismo de desgaste adhesivo y abrasivo combinado se podrá ver también en los demás ensayos.

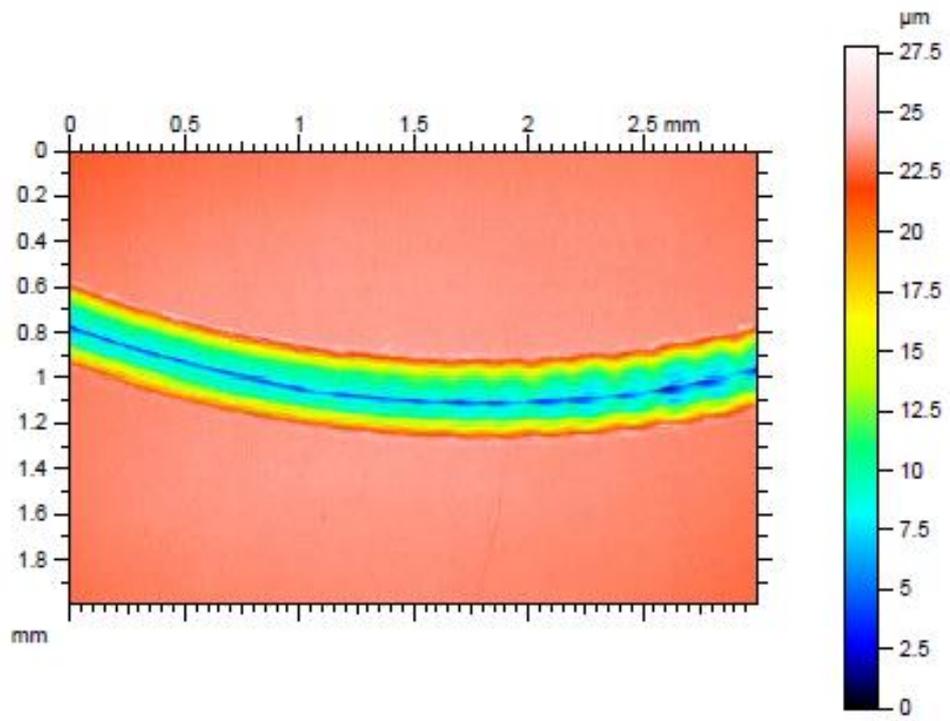


Figura 5. 2 Huella de desgaste en 2D a 60 rpm

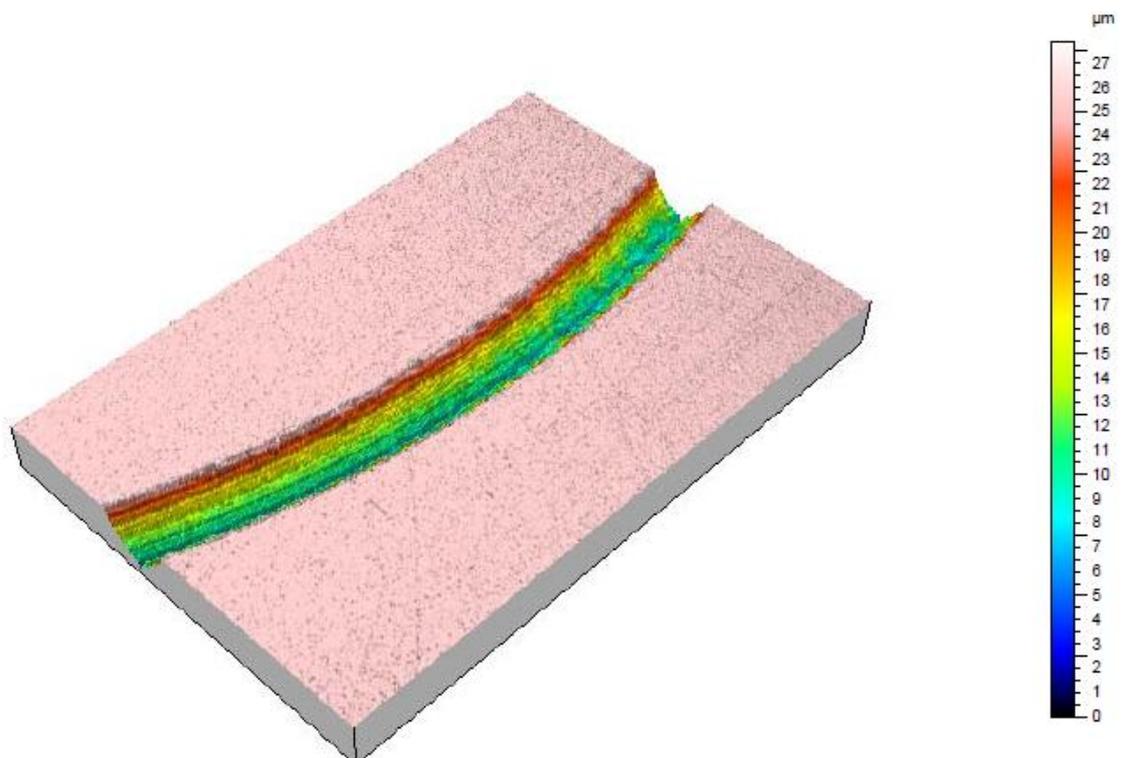


Figura 5. 3 Perfil topográfico 3D a 60 rpm

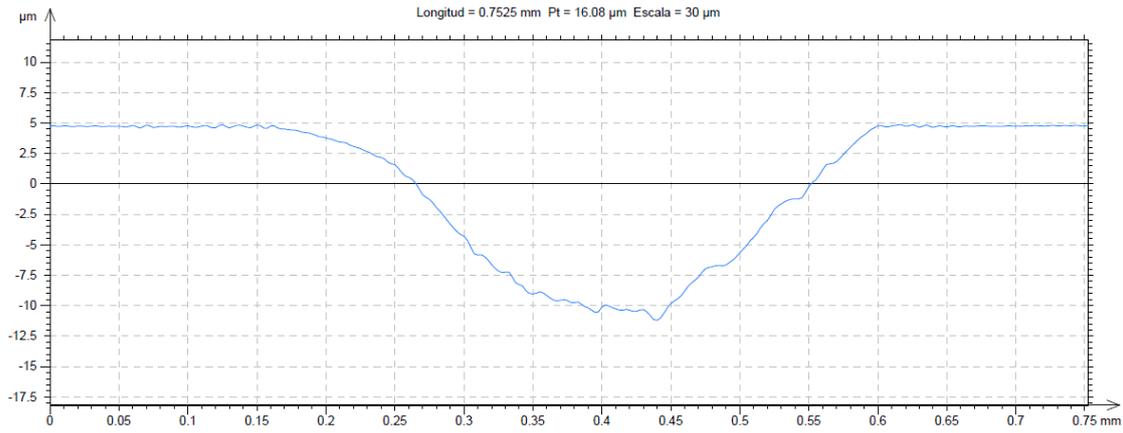


Figura 5. 4 Perfil huella de desgaste a 60 rpm

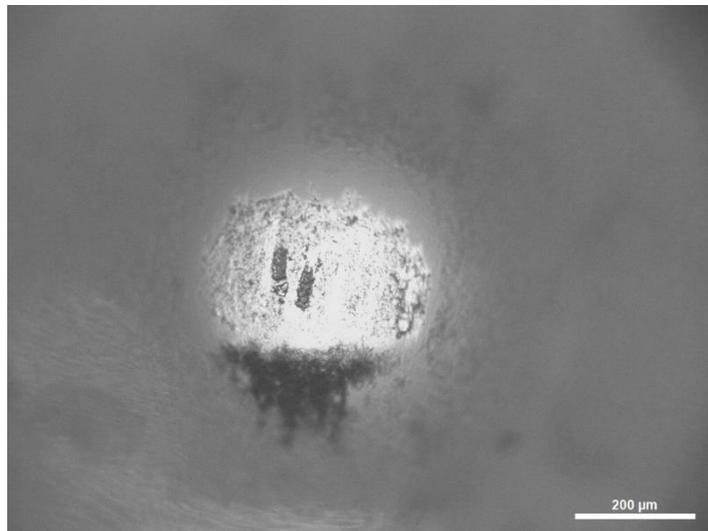


Figura 5. 5 Micrografía óptica de la bola tras un ensayo a 60 rpm

5.2.1 Microscopio electrónico

Por medio del microscopio electrónico, descrito en el Capítulo III, podemos observar con mayor detalle las características superficiales de las huellas de desgaste en la probeta de Ti6Al4V después de los ensayos, como muestra la micrografía de la Figura 5.6 correspondiente a un ensayo a 60 rpm.

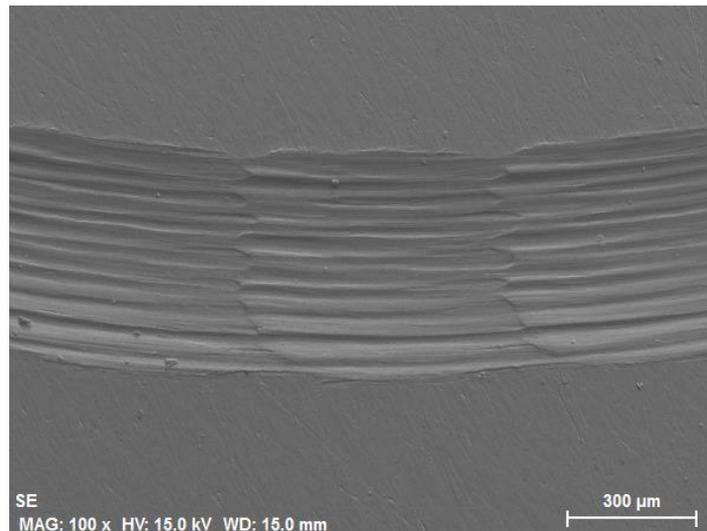


Figura 5. 6 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 60 rpm

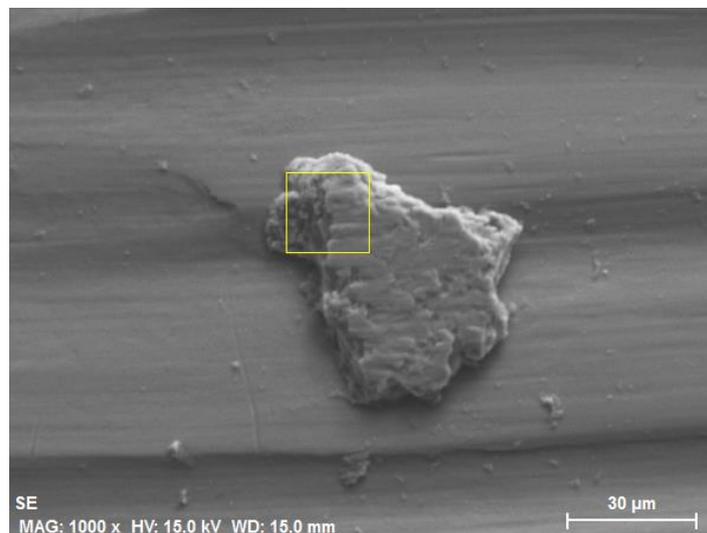


Figura 5. 7 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 1000 aumentos a 60 rpm

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 anterior. En la Figura 5.8 se puede observar el espectro y la zona analizada.

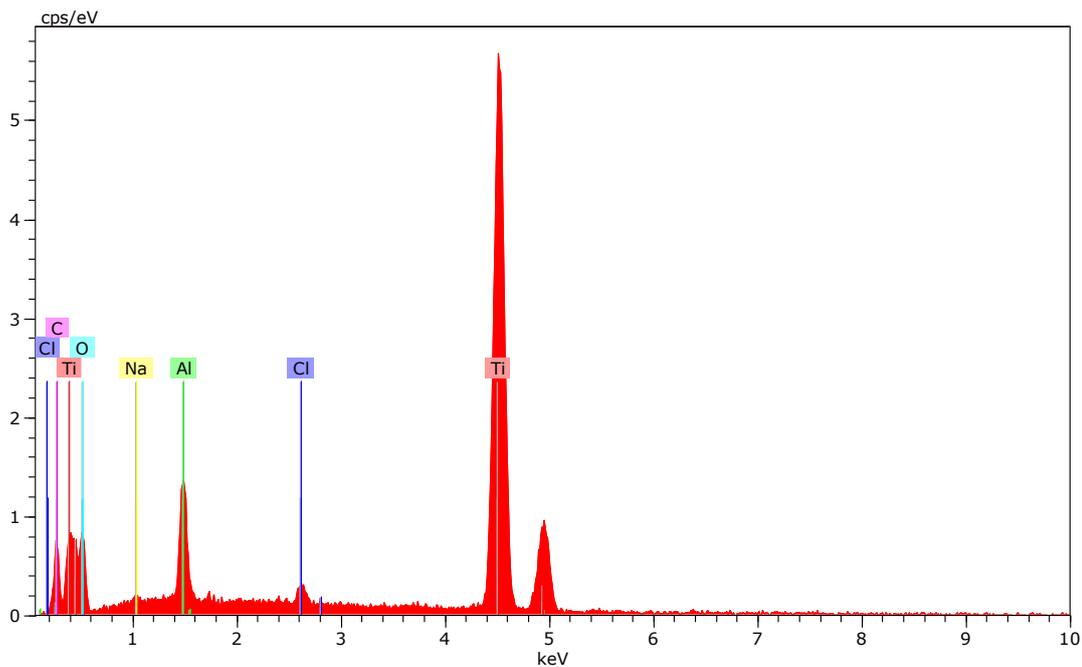


Figura 5. 8 Espectro de la huella de desgaste a 60 rpm

Como podemos observar además del titanio, el aluminio y el vanadio, componentes principales de la muestra, existen otros elementos como el oxígeno, indicándonos la posible formación de óxidos de titanio, y el cloro y el sodio provenientes de la disolución de trabajo.

Se han obtenido los mapas elementales de titanio, aluminio, oxígeno, cloro, carbono (Figura 5.9) de la superficie de la probeta tras los ensayos a 60 rpm, mediante análisis EDX. En los cuales se aprecia un ligero aumento del porcentaje de oxígeno y carbono en la partícula que se puede ver en la imagen.

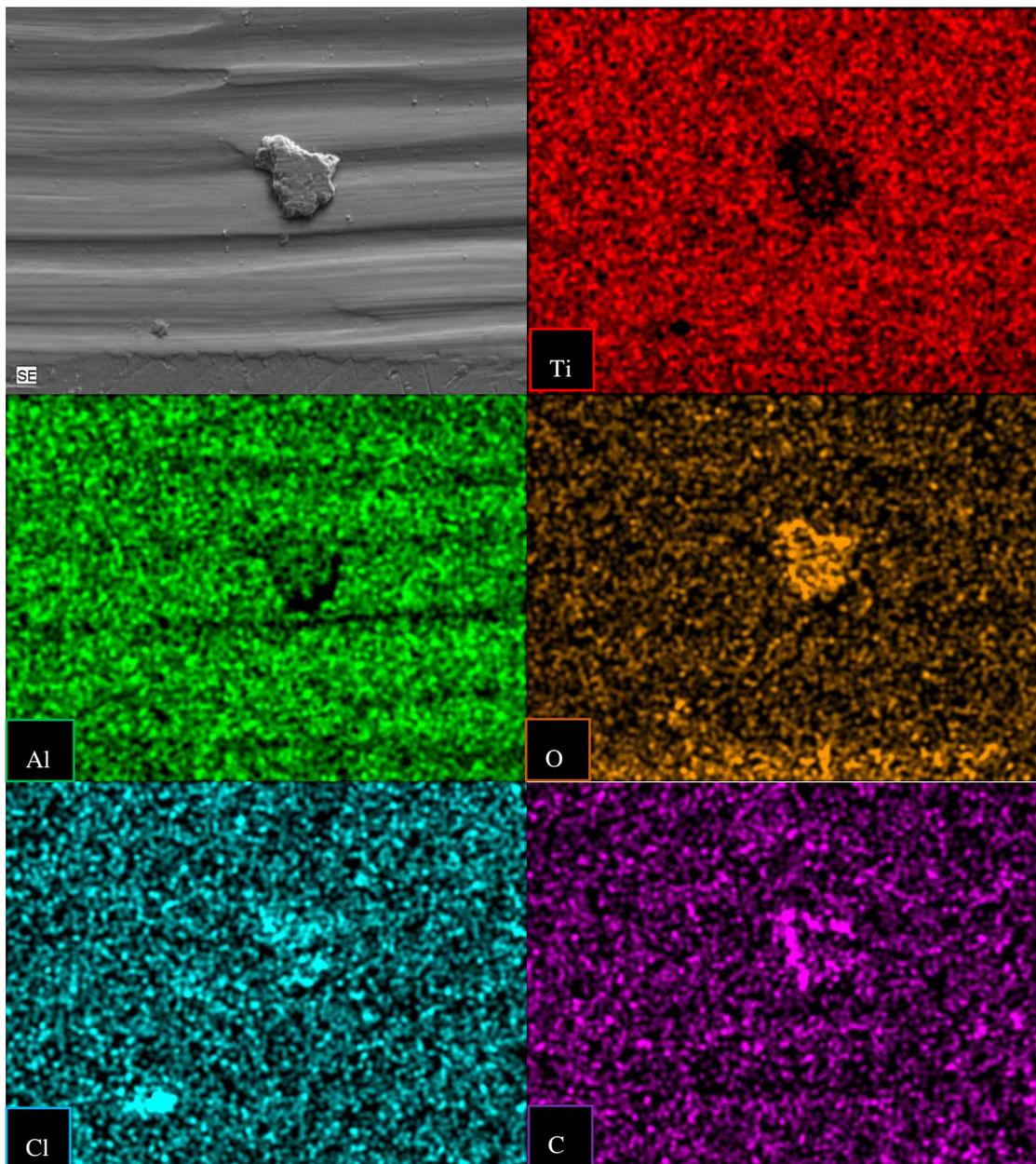


Figura 5. 9 Mapas elementales de la superficie de Titanio tras el ensayo a 60 rpm

Si ahora se analiza otra zona distinta de la huella, que aparentemente no tenga ninguna impureza obtendremos el siguiente espectro de energías dispersivas. Donde ahora vemos los componentes principales de la probeta, Titanio, Aluminio, Vanadio. El Carbono que también se observa en el espectro puede deberse a algún tipo de contaminación que puede haber sufrido la muestra durante el proceso de manipulación.



Figura 5. 10 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 1500 aumentos a 60 rpm

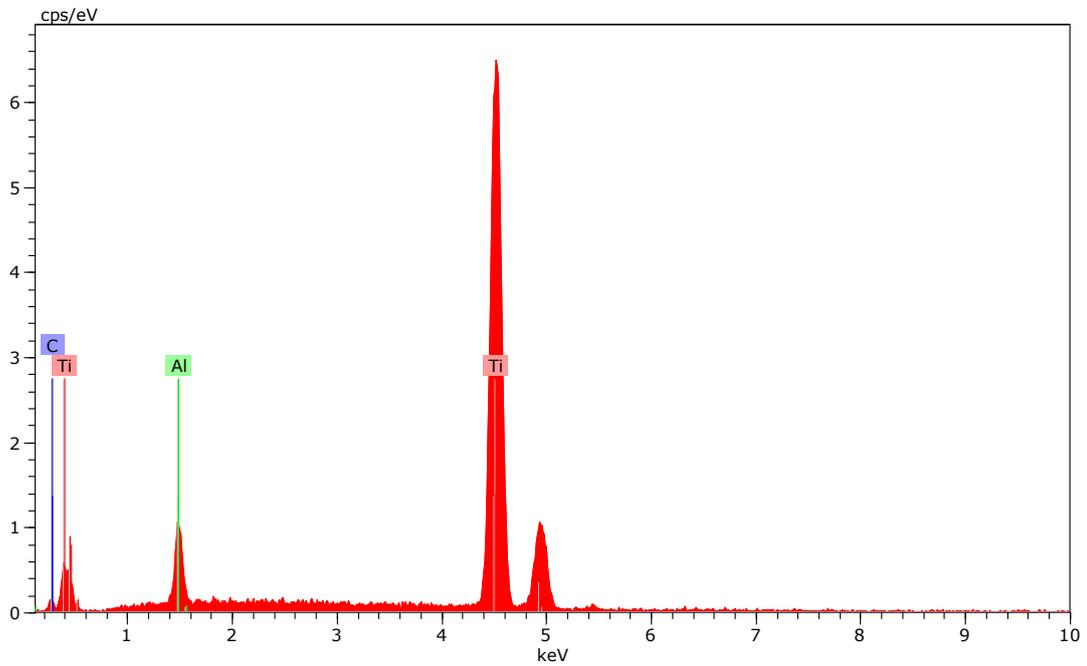


Figura 5. 11 Espectro de la huella de desgaste a 60 rpm

5.3. Ensayos a 90 rpm

90 rpm	Coefficiente de fricción	Potencial (V)
Ensayo 5	0,59	-0,824
Ensayo 6	0,57	-0,824
Media	0,58	-0,824
Desviación	0,01	0

Tabla 5. 5 Valores de fricción y potencial medios a 90rpm

Ensayos	Volumen desgaste(mm ³)
5	6,01 · 10 ⁻²
6	8,81 · 10 ⁻²
Media	0,07 ± 0,02

Tabla 5. 6 Valores para el volumen de desgaste a 90 rpm

Ensayo	pH	Conductividad
5	5,74	47,36
6	5,97	47,14
Media	5,9 ± 0,2	47,0 ± 0,4

Tabla 5. 7 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 90 rpm

De nuevo se realizaron 3 ensayos en total, con un coeficiente de fricción medio de 0,58 y un potencial medio de 0,824 V. El primer ensayo se descarta debido a la gran diferencia de valores comparado con los otros dos ensayos.

Como podemos observar en la figura 5.12, el coeficiente de fricción se estabiliza y permanece estable durante todo el recorrido, con un valor 0,59. Para este caso también podemos ver que los datos presentan un comportamiento cíclico similar al anterior, aunque en este caso, debido a la mayor velocidad de giro, la generación y salida de partículas del contacto tiene una frecuencia mucho mayor.

Comparando este ensayo con el anterior, vemos como el volumen de desgaste baja considerablemente de 0,09 ± 0,01 a 0,07 ± 0,02 mm³.

Para este grupo de ensayos, los valores del volumen de desgaste para los ensayos 5 y 6 se encuentran cercanos al valor medio siendo el valor del ensayo 4 ligeramente inferior al valor medio y por tanto también sus valores de fricción y potencial, esta pequeña diferencia podría deberse a que la superficie de la probeta no fuera horizontalmente perfecta, haciendo que no se produjera el mismo desgaste.

También destacar que en este caso se obtienen los valores más bajos de fricción y de desgaste. Esto se puede deber a que a esta velocidad salen más partículas de abrasión y a un potencial más alto hace que se produzca una repasivación de la superficie. Sin embargo, el comportamiento de los valores de Eocp durante el ensayo es similar al comentado anteriormente, produciéndose la estabilización de valores en torno a los -0,75 V en menos tiempo que para los ensayos a 60 rpm

En la figura 5.13 se puede apreciar que el borde de la huella empieza a deformarse, empieza a aparecer deformación plástica.

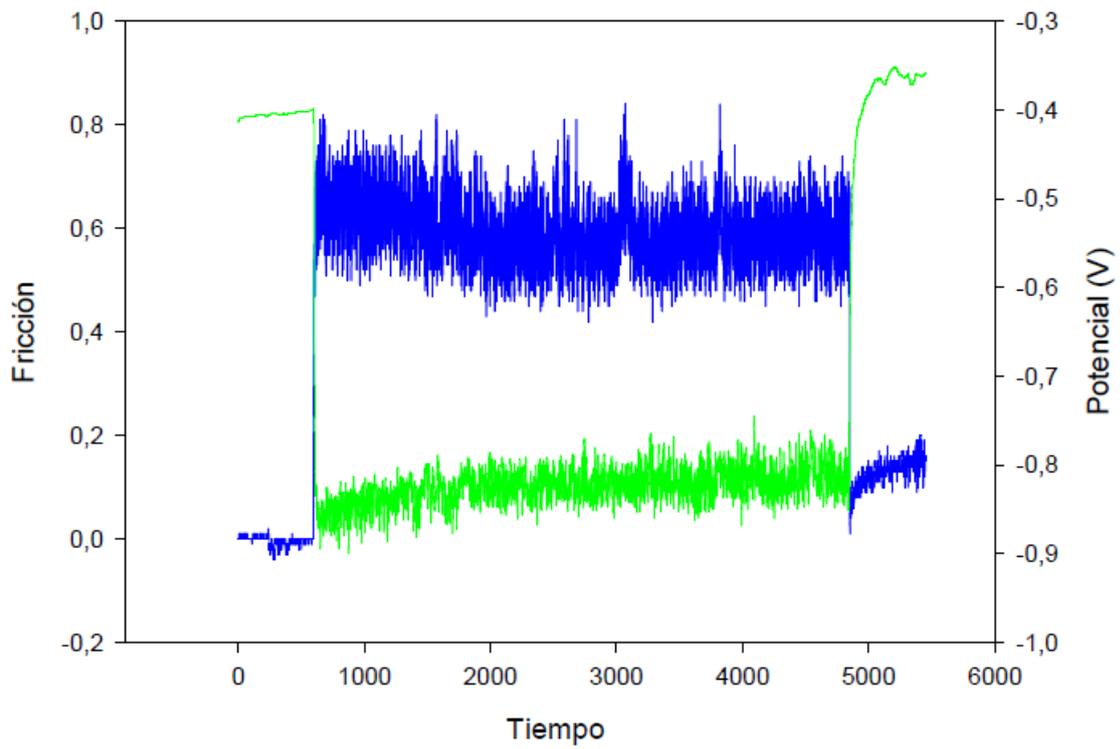


Figura 5. 12 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo a 90rpm

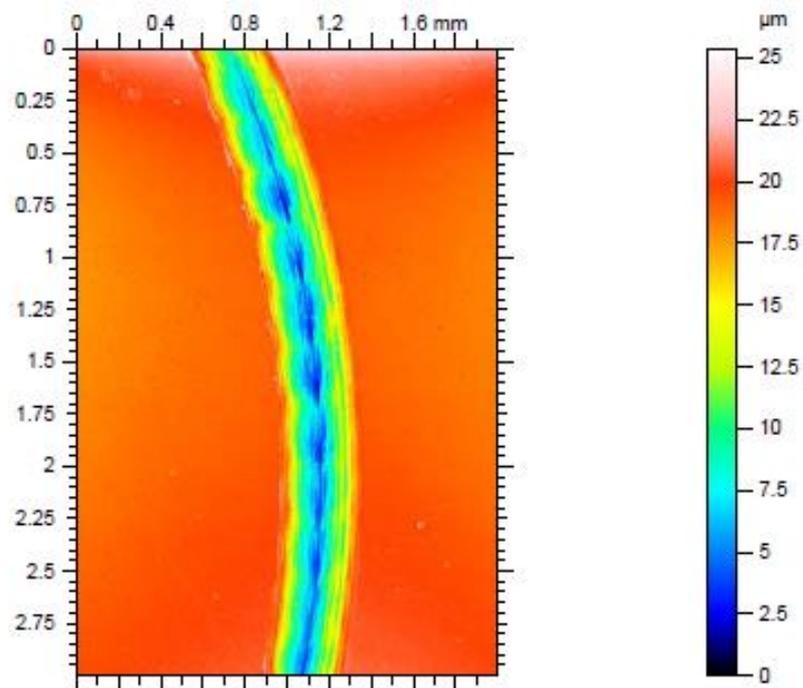


Figura 5. 13 Huella de desgaste en 2D a 90 rpm

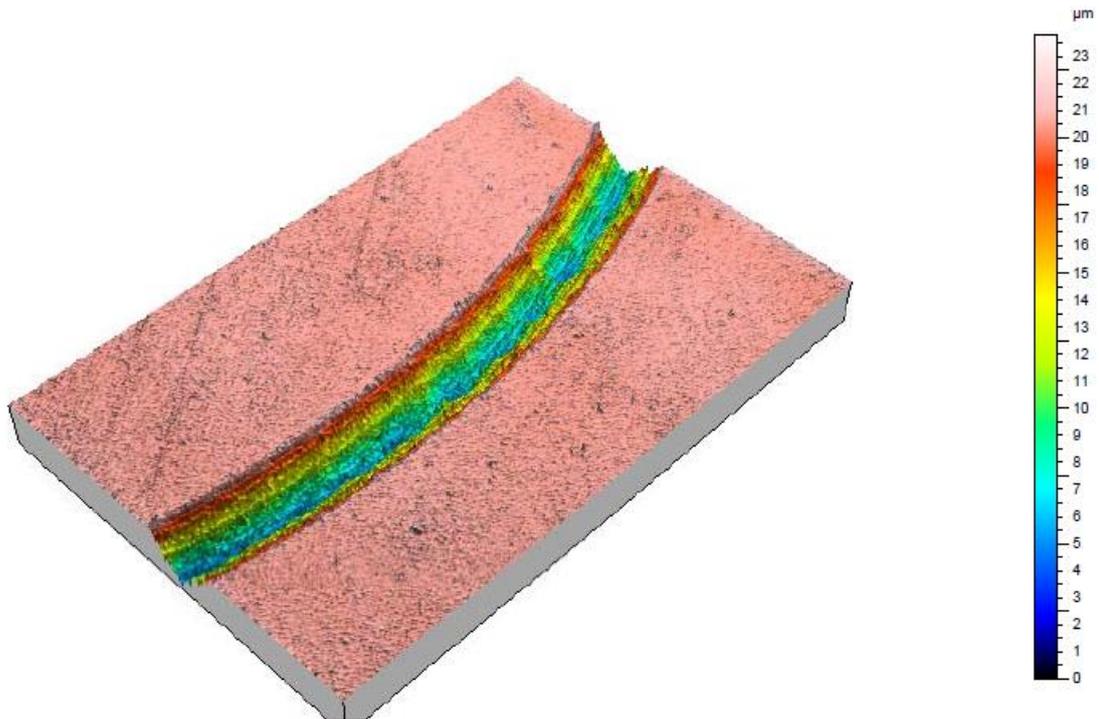


Figura 5. 14 Perfil topográfico 3D a 90 rpm

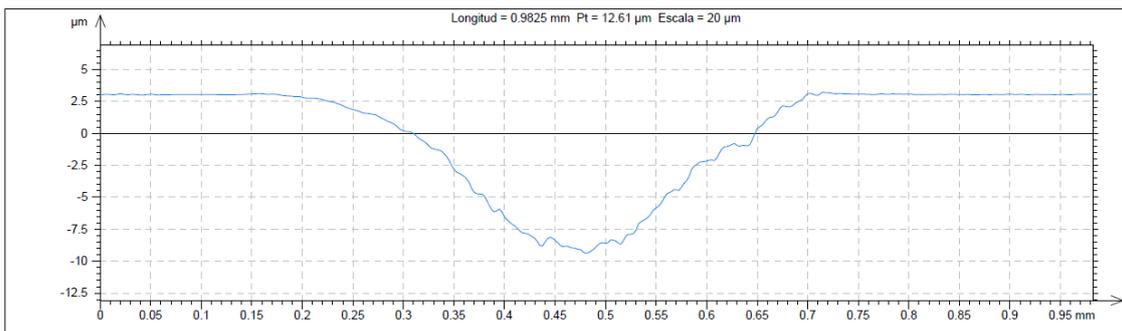


Figura 5. 15 Perfil huella de desgaste a 90 rpm

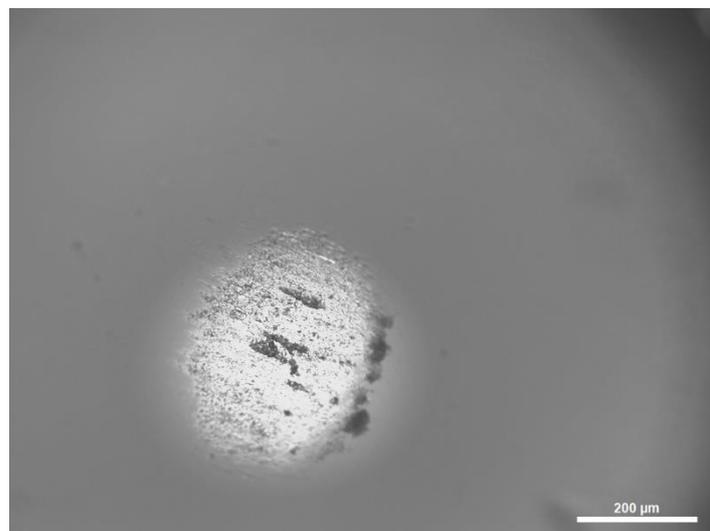


Figura 5. 16 Micrografía óptica de la bola tras un ensayo a 90 rpm

5.3.1 Microscopía electrónica

Si seleccionamos una probeta y analizamos su huella de forma más detallada obtendremos las siguientes micrografías:

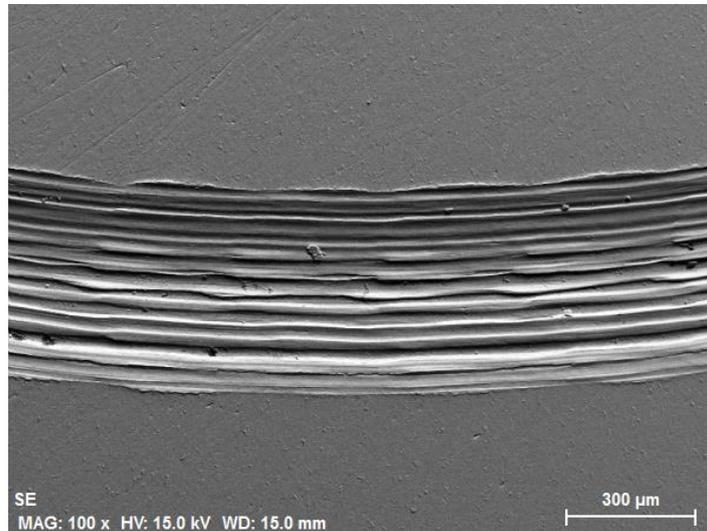


Figura 5. 17 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 90 rpm

Aumentamos la imagen y analizamos una de sus partículas mediante la sonda de Rayos X y obtenemos el espectro de energías dispersivas (EDS).

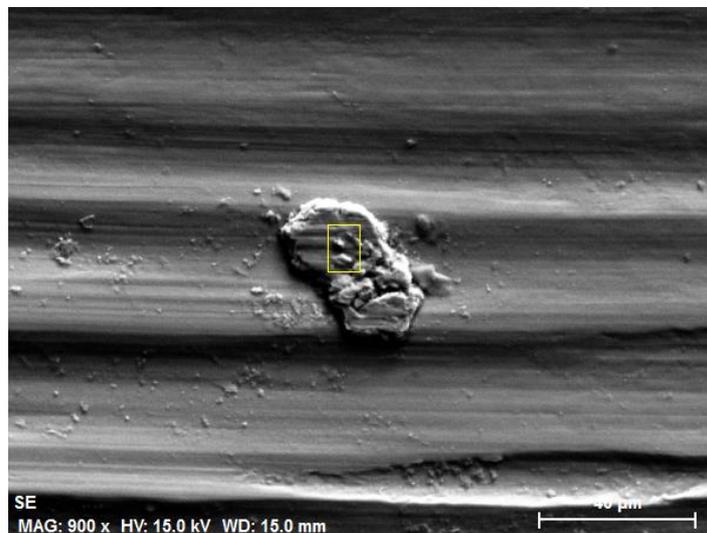


Figura 5. 18 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 900 aumentos a 90 rpm

En el espectro de la figura 5.19 además de los elementos principales, aparecen cloro, y carbono que forman parte de la impureza. No obstante, la partícula analizada para el caso anterior presentaba también pequeñas concentraciones de sodio y oxígeno. Pero en esta muestra no se puede decir que se formen óxidos de titanio.

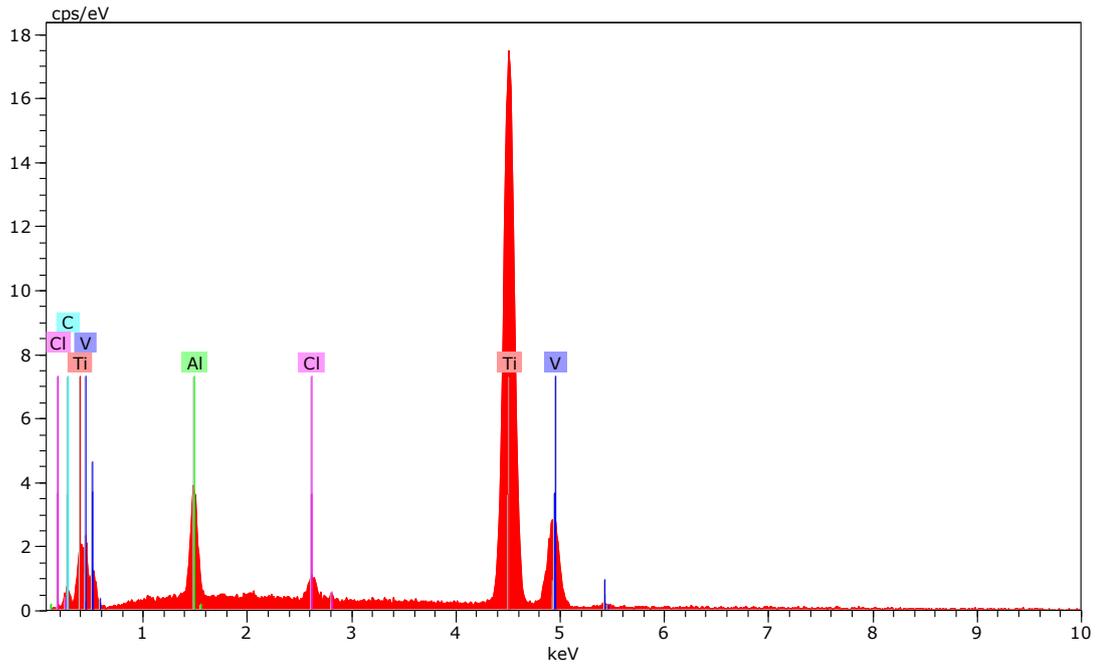


Figura 5. 19 Espectro de la huella de desgaste a 90 rpm

Si ahora se selecciona una zona distinta de la zona de la huella, como se ve en la figura 5.20 obtendremos los mismos resultados que para 60 rpm. Además de la presencia de titanio, aluminio y vanadio, tendremos carbono.

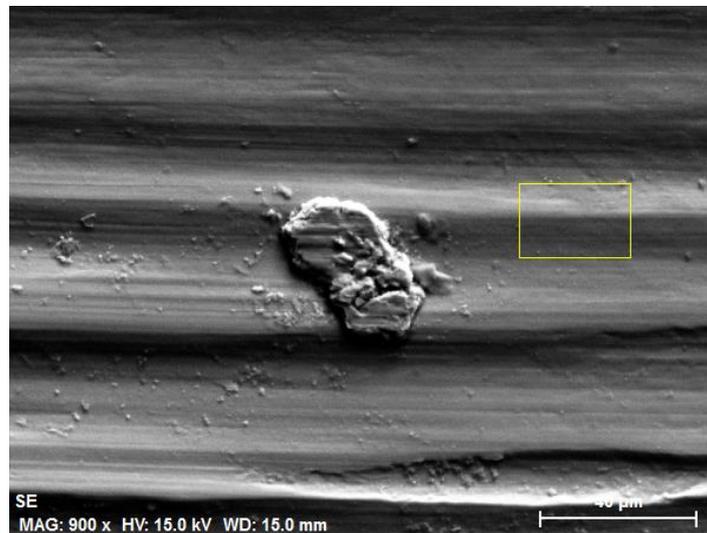


Figura 5. 20 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 900 aumentos a 90 rpm

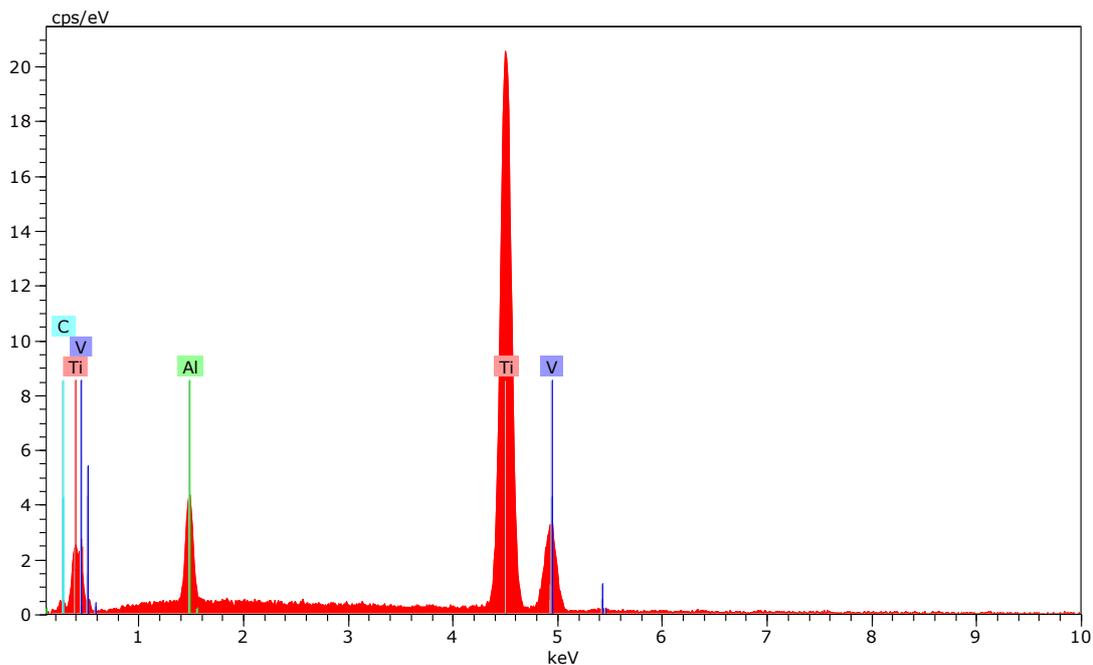


Figura 5. 21 Espectro de la huella de desgaste a 90 rpm

5.4 Ensayos a 120 rpm

120 rpm	Coefficiente de fricción	Potencial (V)
Ensayo 7	0,66	-0,782
Ensayo 8	0,71	-0,749
Ensayo 9	0,63	-0,774
Ensayo 10	0,69	-0,76
Media	0,67	-0,77
Desviación	0,04	0,01

Tabla 5. 8 Valores de fricción y potencial medios a 120 rpm

Ensayos	Volumen desgaste (mm ³)
7	0,105
8	0,0863
9	0,111
10	0,0786
Media	0,09 ± 0,01

Tabla 5. 9 Valores para el volumen de desgaste a 120 rpm

Ensayo	pH	Conductividad
7	7,25	46,56
8	7,48	49,46
9	7,38	47,6
10	7,20	47,9
Media	7,3 ± 0,1	48 ±1

Tabla 5. 10 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 120 rpm

Se realizaron 4 ensayos en total. En la figura 5.22 se encuentran los datos de fricción y potencial representados frente al tiempo, correspondientes al ensayo 8, vemos como los valores de fricción y desgaste se estabilizan y permanecen estables durante todo el ensayo. Con un coeficiente de fricción medio de 0,71 y un potencial medio de -0,749 V.

Para este caso vemos que los valores de fricción y desgaste bajan, donde se puede comprobar que si la fricción es menor, el desgaste también lo es. También se puede percibir en la Figura 5.23 que se ha producido deformación plástica. De nuevo se observa ese comportamiento cíclico de los valores de fricción, atribuible a la generación y salida de partículas abrasivas del contacto.

Y de forma análoga, los valores de potencial Eocp sufren una pronunciada bajada al inicio del ensayo, para estabilizarse posteriormente en valores algo superiores a -0,75V, de forma similar a los ensayos comentados anteriormente.

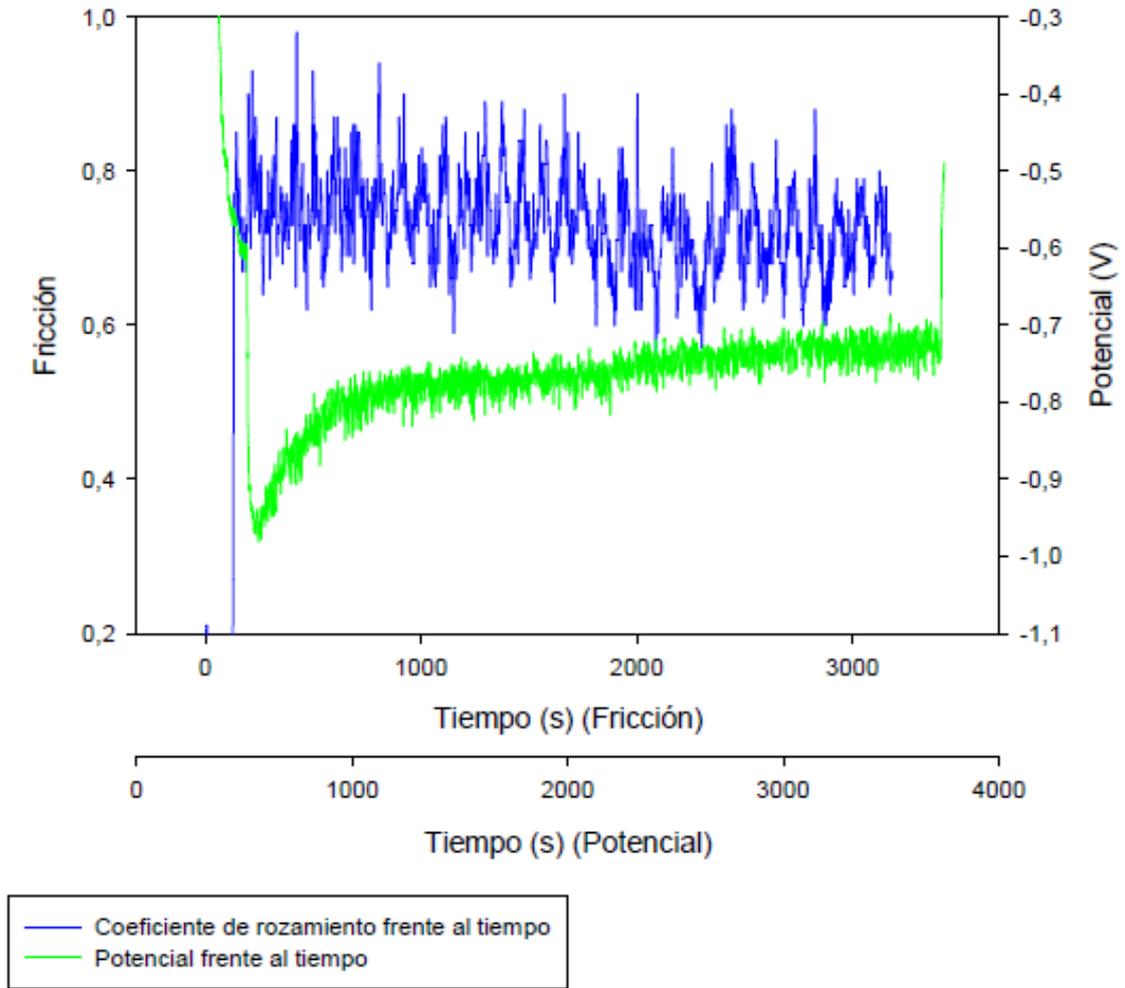


Figura 5. 22 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo a 120rpm

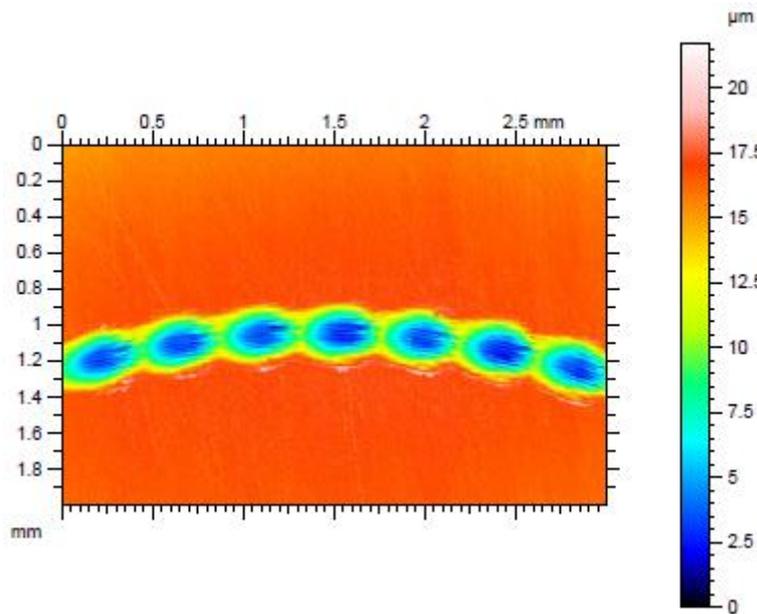


Figura 5. 23 Huella desgaste 2D a 120 rpm

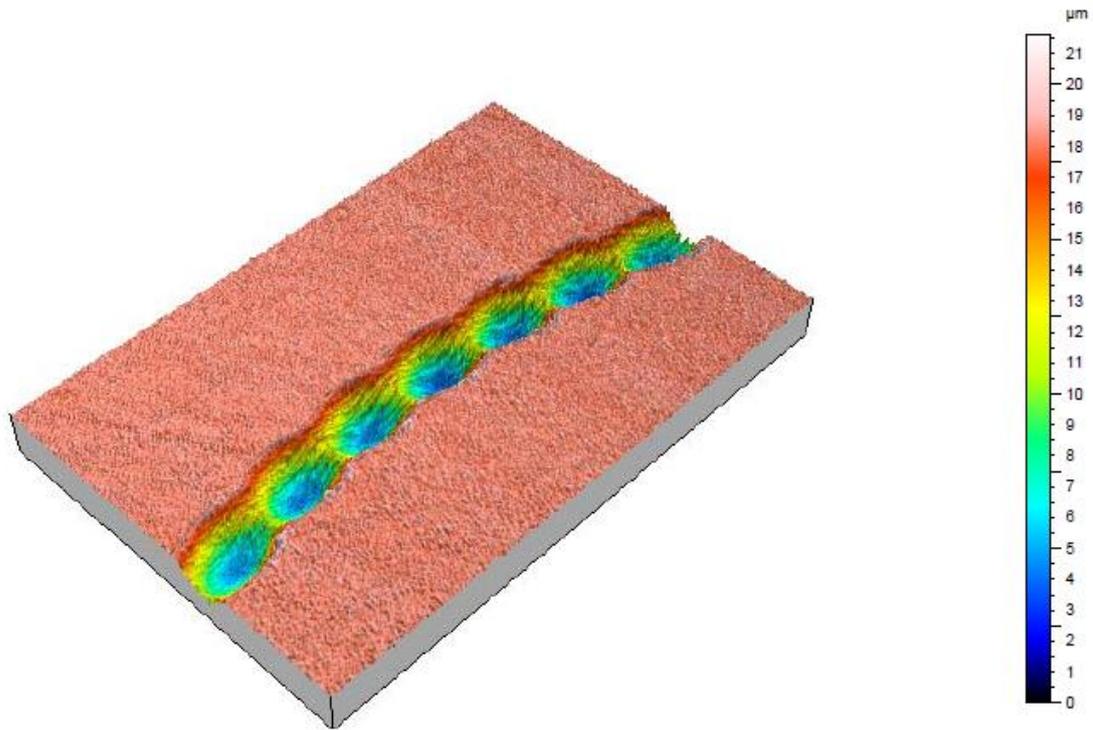


Figura 5. 24 Perfil topográfico en 3D a 120 rpm

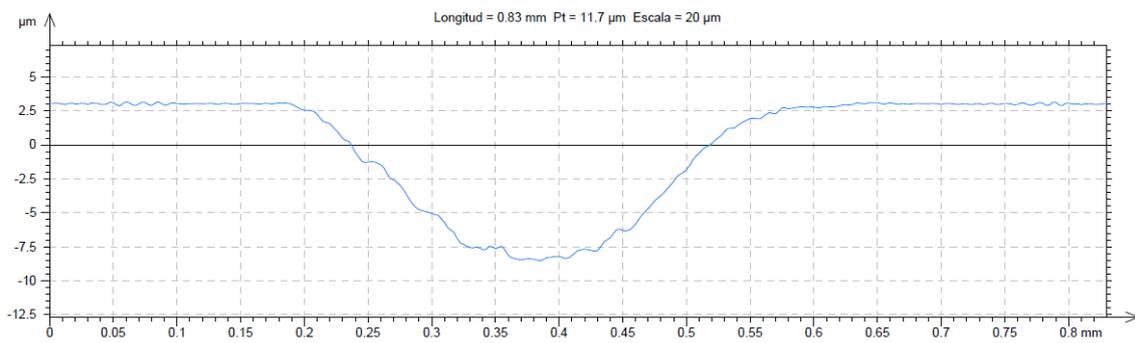


Figura 5. 25 Perfil de la huella de desgaste a 120 rpm

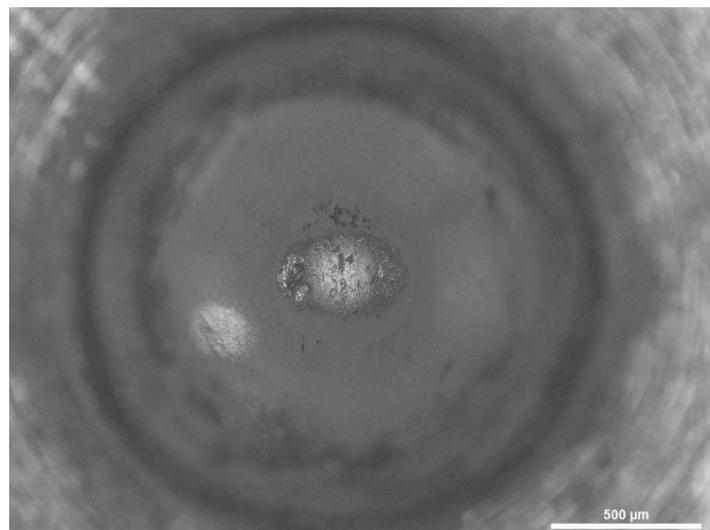


Figura 5. 26 Micrografía óptica de la bola tras un ensayo a 120 rpm

5.4.1. Microscopía electrónica

Si seleccionamos una probeta y analizamos su huella de forma más detallada obtendremos las siguientes micrografías:

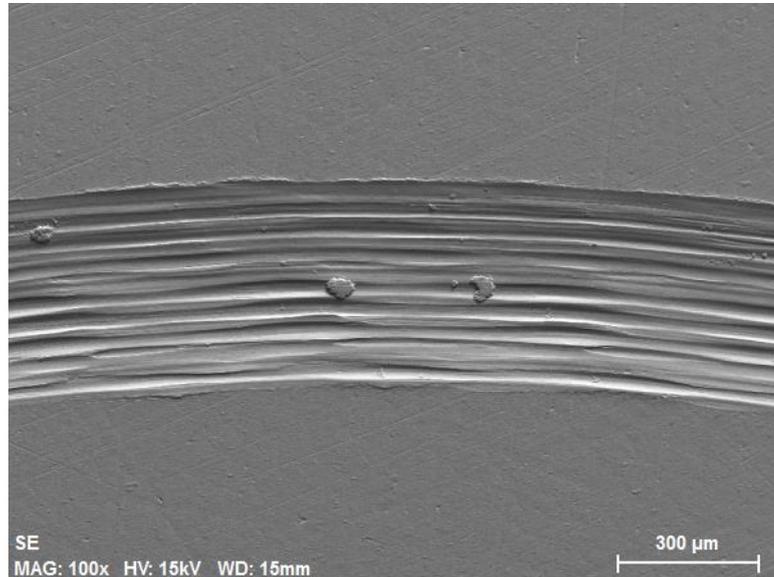


Figura 5. 27 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 120 rpm

Aumentamos la imagen y analizamos una de sus partículas mediante la sonda de Rayos X y obtenemos el espectro de energías dispersivas (EDS).

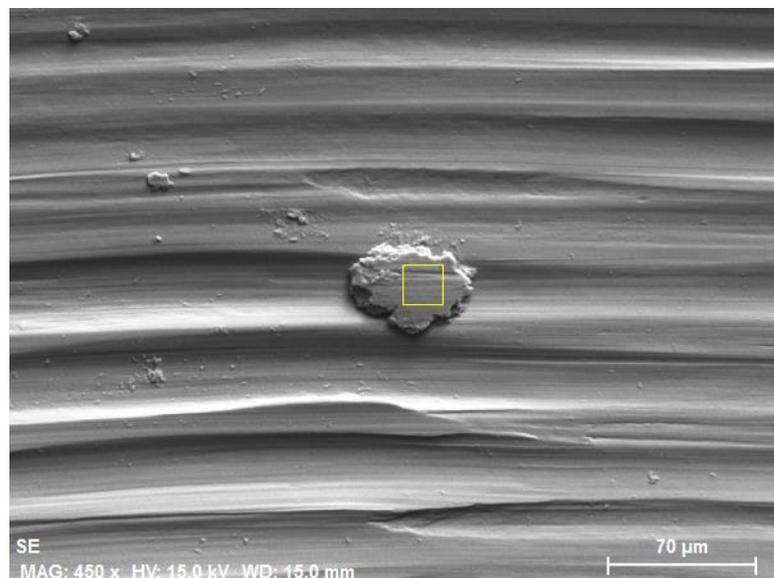


Figura 5. 28 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 450 aumentos a 120 rpm

Como se puede observar los resultados obtenidos para este apartado son los mismos, obteniéndose espectros iguales que para los casos anteriores.

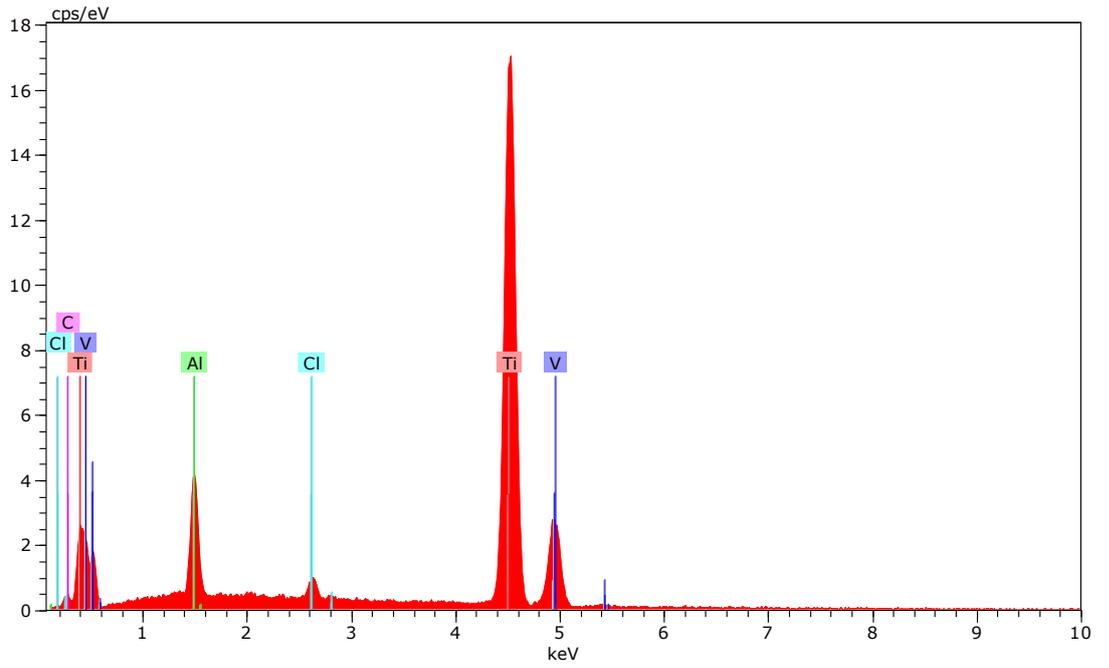


Figura 5. 29 Espectro de la huella de desgaste a 120 rpm

Si ahora se selecciona una zona distinta de la zona de la huella, como se ve en la figura 5.30.

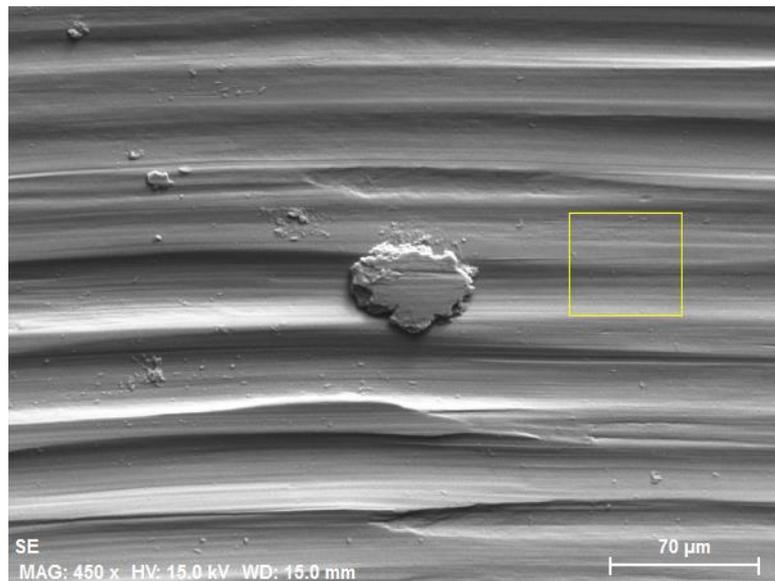


Figura 5. 30 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 450 aumentos a 120 rpm

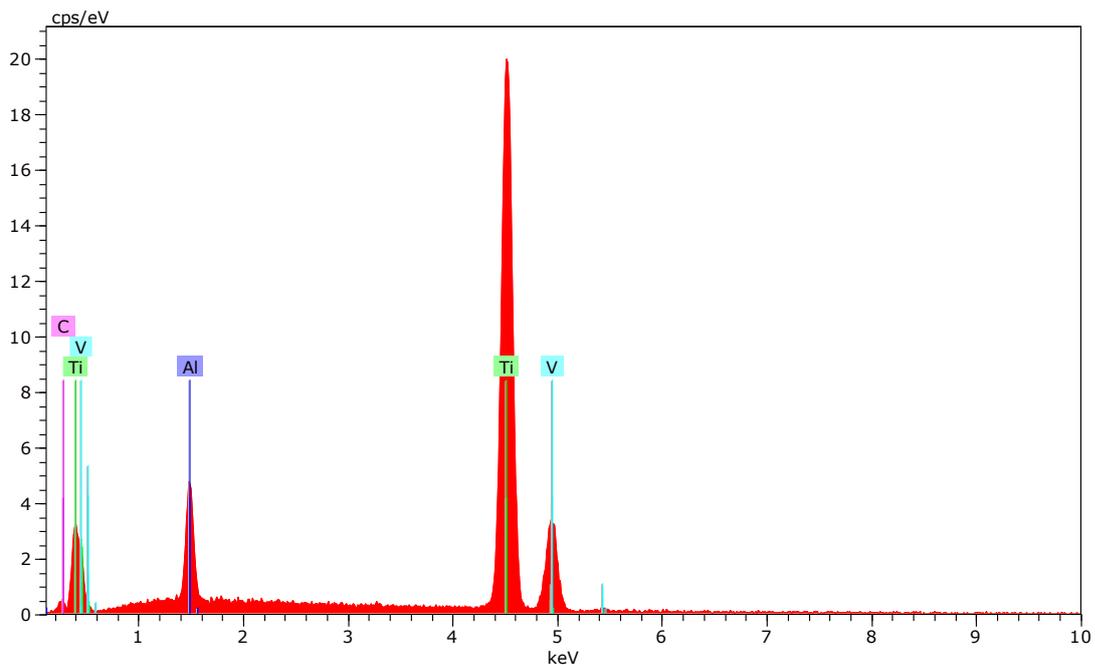


Figura 5. 31 Espectro de la huella de desgaste a 120 rpm

5.5 Ensayos a 140 rpm

140 rpm	Coefficiente de fricción	Potencial (V)
Ensayo 11	0,52	-0,831
Ensayo 12	0,65	-0,93
Ensayo 13	0,68	-0,817
Media	0,62	-0,9
Desviación	0,09	0,06

Tabla 5. 11 Valores de fricción y potencial medios a 140 rpm

Ensayos	Volumen desgaste (mm ³)
11	$9,31 \cdot 10^{-2}$
12	$7,88 \cdot 10^{-2}$
13	$8,08 \cdot 10^{-2}$
Media	$0,084 \pm 0,008$

Tabla 5. 12 Valores para el volumen de desgaste a 140 rpm

Ensayo	pH	Conductividad
11	7,4	51
12	7,36	47,91
13	7,5	47,14
Media	$7,42 \pm 0,07$	$48,7 \pm 2$

Tabla 5. 13 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 140 rpm

Para este caso se realizaron 3 ensayos en total, a estas altas velocidades se han producido dificultades para la realización de los ensayos y medición del Eocp, ya que las limitaciones dimensionales de la copa en la que se colocan las probetas no permite cubrir las probetas de líquido de forma adecuada, siendo necesario en muchos casos el rellenado de la misma con disolución debido a la pérdida de líquido durante la evolución de los ensayos.

Sin embargo, para los valores de fricción se puede observar como sí se mantienen estables a lo largo de los ensayos, siendo ligeramente inferior el del primer ensayo.

Los valores para el desgaste son menores que a 60 rpm y a 120 rpm, por lo que se puede concluir que cuando aumenta la velocidad disminuye el desgaste.

En la figura 5.35, igual que a 120 rpm, se puede apreciar deformación plástica, a velocidades más altas la deformación aumenta, sin embargo, no se aprecia en ninguno de los casos la aparición de rebabas o acumulación de material en los bordes de la huella, como es típico en este tipo de mecanismos de desgaste. Esto puede atribuirse a la relativamente baja ductilidad (10%) del Ti6Al4V.

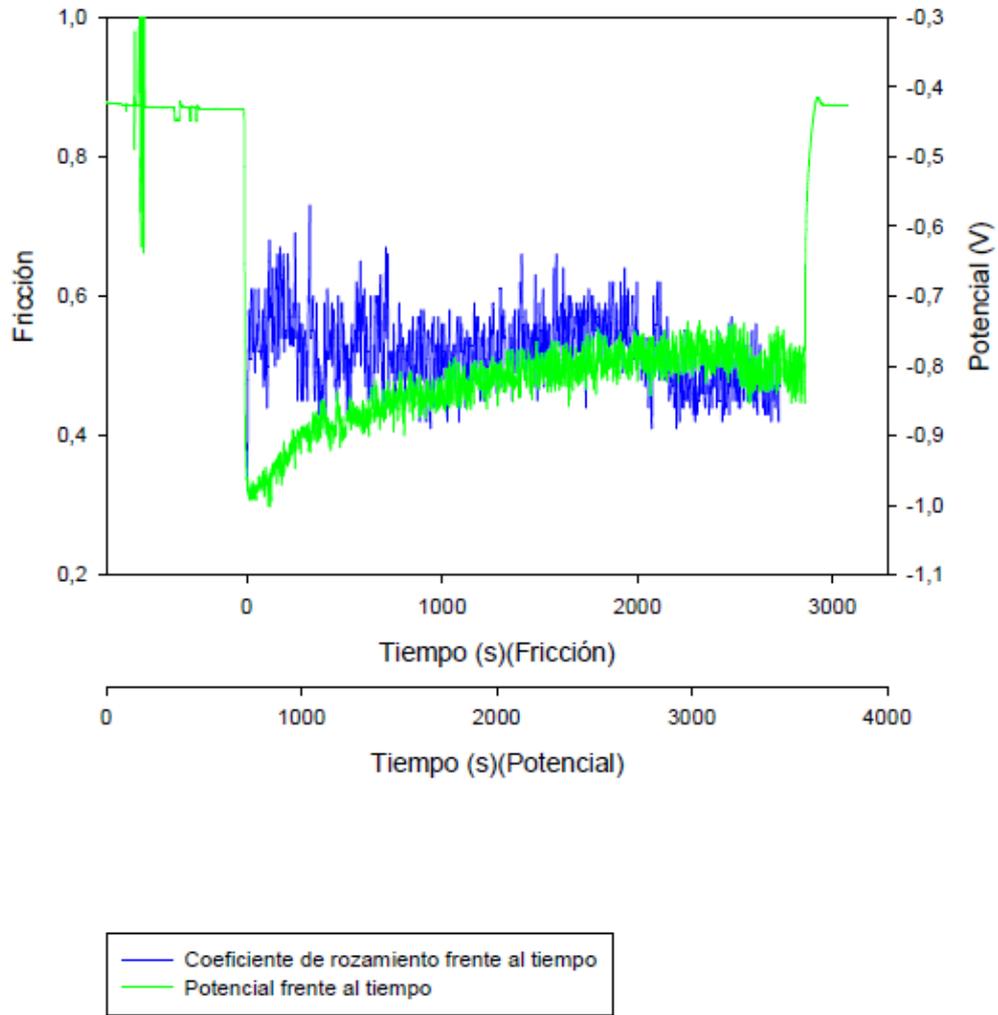


Figura 5. 32 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo. Ensayo 11 (140rpm)

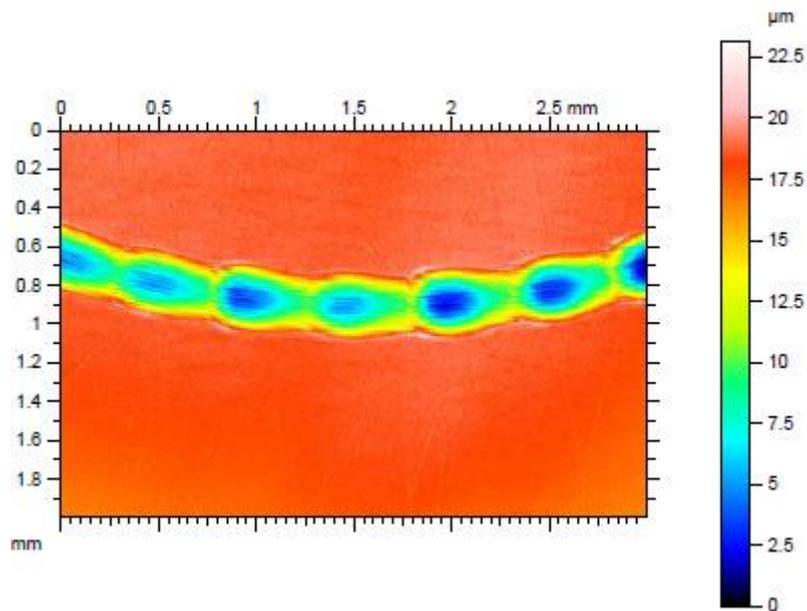


Figura 5. 33 Huella de desgaste 2D a 140 rpm

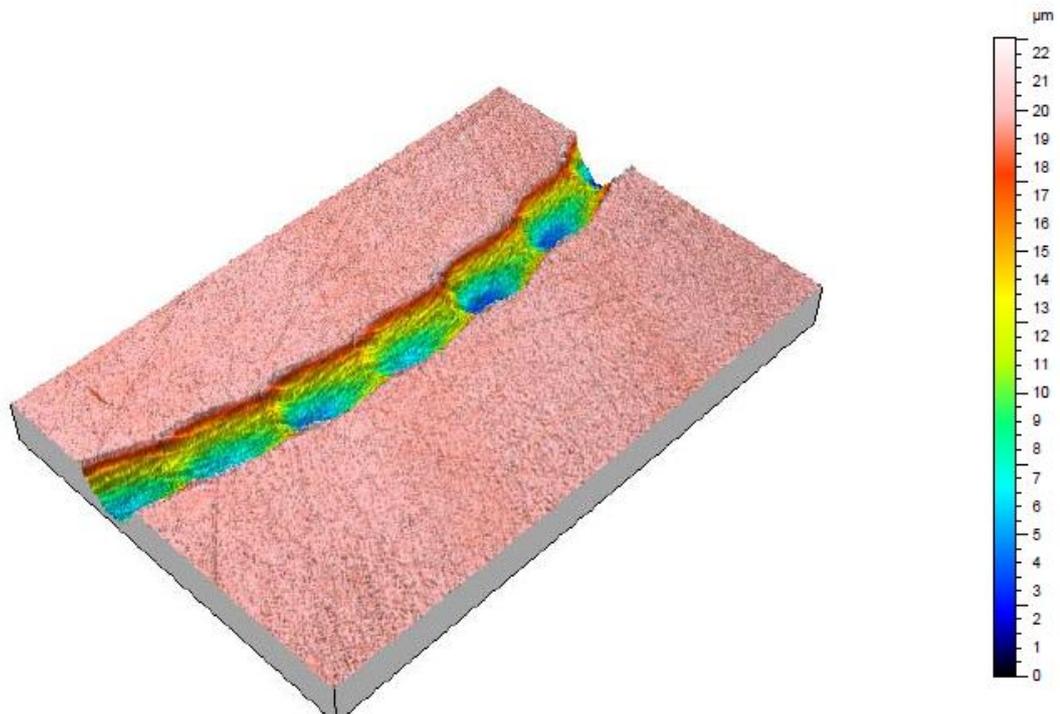


Figura 5. 34 Perfil topográfico en 3D a 140 rpm

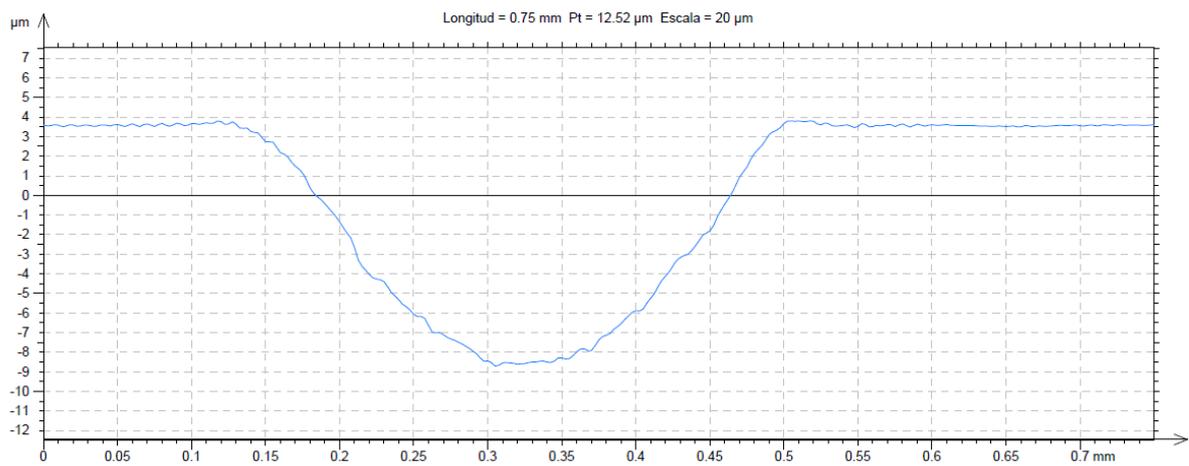


Figura 5. 35 Perfil de la huella de desgaste a 140 rpm

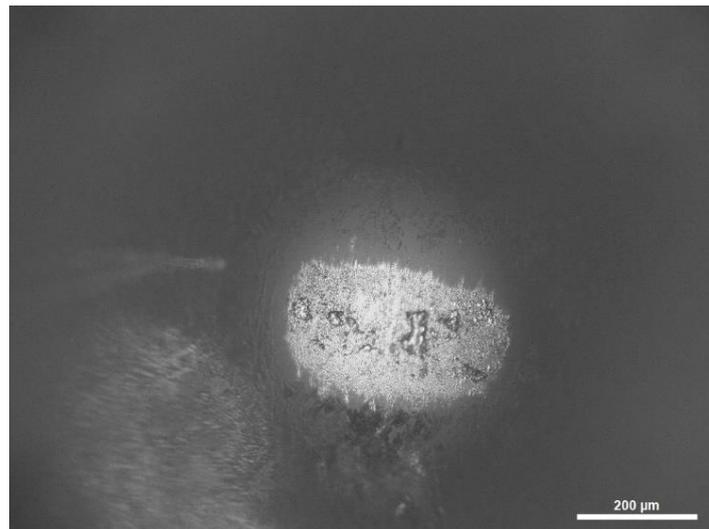


Figura 5. 36 Micrografía óptica de la bola tras un ensayo a 140 rpm

5.5.1. Microscopía electrónica

Si seleccionamos una probeta y analizamos su huella de forma más detallada obtendremos las siguientes micrografías:

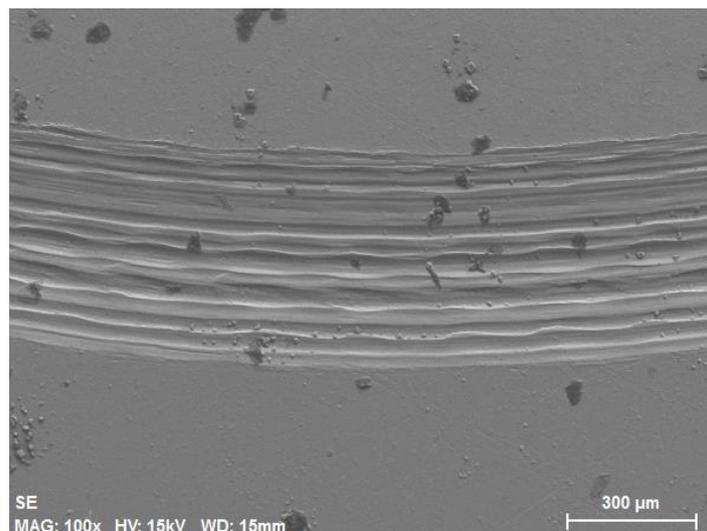


Figura 5. 37 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 140 rpm

Aumentamos la imagen y analizamos una de sus partículas mediante la sonda de Rayos X y obtenemos el espectro de energías dispersivas (EDS).

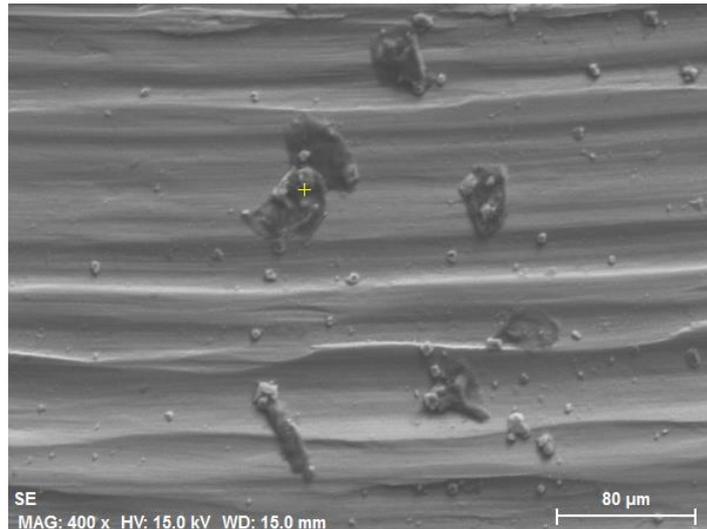


Figura 5. 38 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 400 aumentos a 140 rpm

Para este caso se ve la muestra muy contaminada, si se analiza una de esas partículas y se obtiene su espectro se obtienen los siguientes resultados.

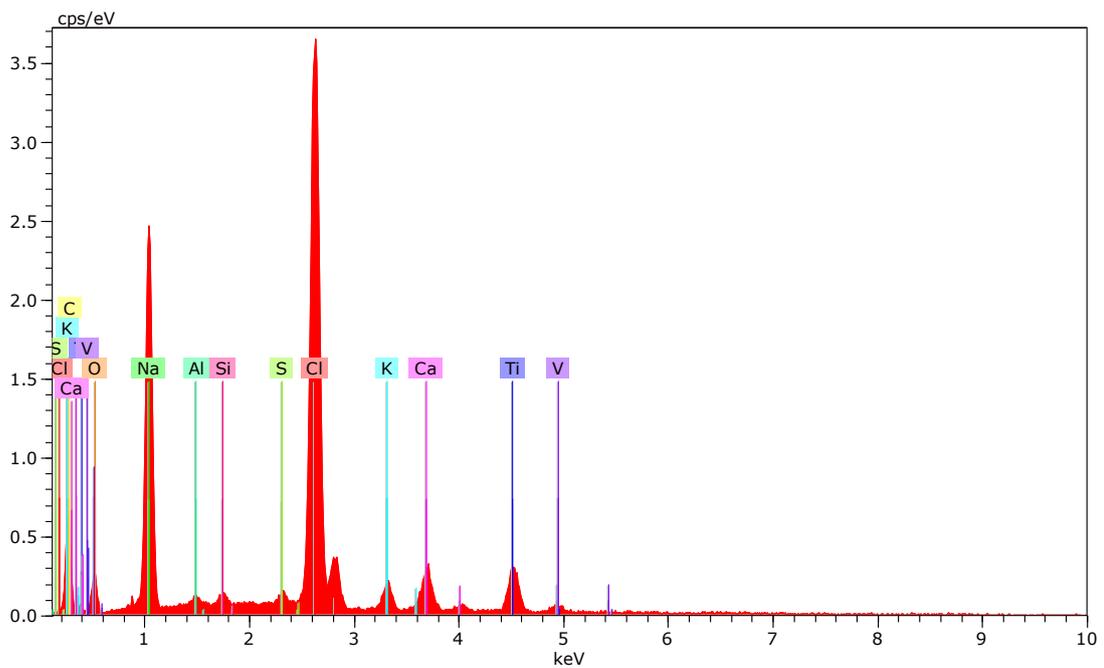


Figura 5. 39 Espectro de la huella de desgaste a 140 rpm

En comparación con los casos anteriores se obtienen muchos más elementos, entre ellos, azufre, calcio, potasio, silicio, etc. Esta alta presencia de contaminantes puede ser debido a esa dificultad para mantener el contacto sumergido en la disolución debido a las limitaciones dimensionales del equipo.

5.6 Ensayo a 60 rpm Dci

Se realizaron 3 ensayos en total, obteniéndose valores muy similares entre ellos, la gráfica representa el ensayo 14. Como podemos observar, el coeficiente de fricción se estabiliza y permanece estable durante todo el recorrido, con un coeficiente de fricción medio de 0,525 y un valor medio de potencial de 0,713 V.

De nuevo puede verse el comportamiento cíclico de la evolución de la fricción, como en los ensayos sin líquido iónico. Como ya se ha comentado anteriormente, este comportamiento cíclico de los valores de fricción puede atribuirse a la entrada y salida de partículas de desgaste del contacto.

Y de forma análoga, la evolución del potencial Eocp es muy similar a la observada en los ensayos sin LI. Los valores de potencial sufren una pronunciada bajada al inicio del ensayo, para estabilizarse posteriormente en valores algo superiores a -0,7 V, de forma similar a los ensayos comentados anteriormente.

Como se puede comprobar, en este caso, el volumen de desgaste disminuye de $0,09 \pm 0,01$ a $0,07 \pm 0,01$ mm³ en presencia de líquido iónico a esa misma velocidad.

En este caso, al igual que a 60 rpm sin líquido iónico, no se ha producido deformación plástica.

60 rpm Dci	Coeficiente de fricción	Potencial (V)
Ensayo 14	0,525	-0,713
Ensayo 15	0,520	-0,650
Ensayo 16	0,547	-0,742
Media	0,53	-0,70
Desviación	0,01	0,05

Tabla 5. 14 Valores de fricción y potencial medios a 60 rpm con Dci

Ensayos	Volumen desgaste (mm ³)
14	$6,38 \cdot 10^{-2}$
15	$8,38 \cdot 10^{-2}$
16	$6,73 \cdot 10^{-2}$
Media	$0,07 \pm 0,01$

Tabla 5. 15 Valores para el volumen de desgaste a 60 rpm con Dci

Ensayo	pH	Conductividad
14	7,5	46,98
15	7,49	47,43
16	6,8	47,63
Media	$7,3 \pm 0,4$	$47,3 \pm 0,3$

Tabla 5. 16 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 60 rpm con Dci

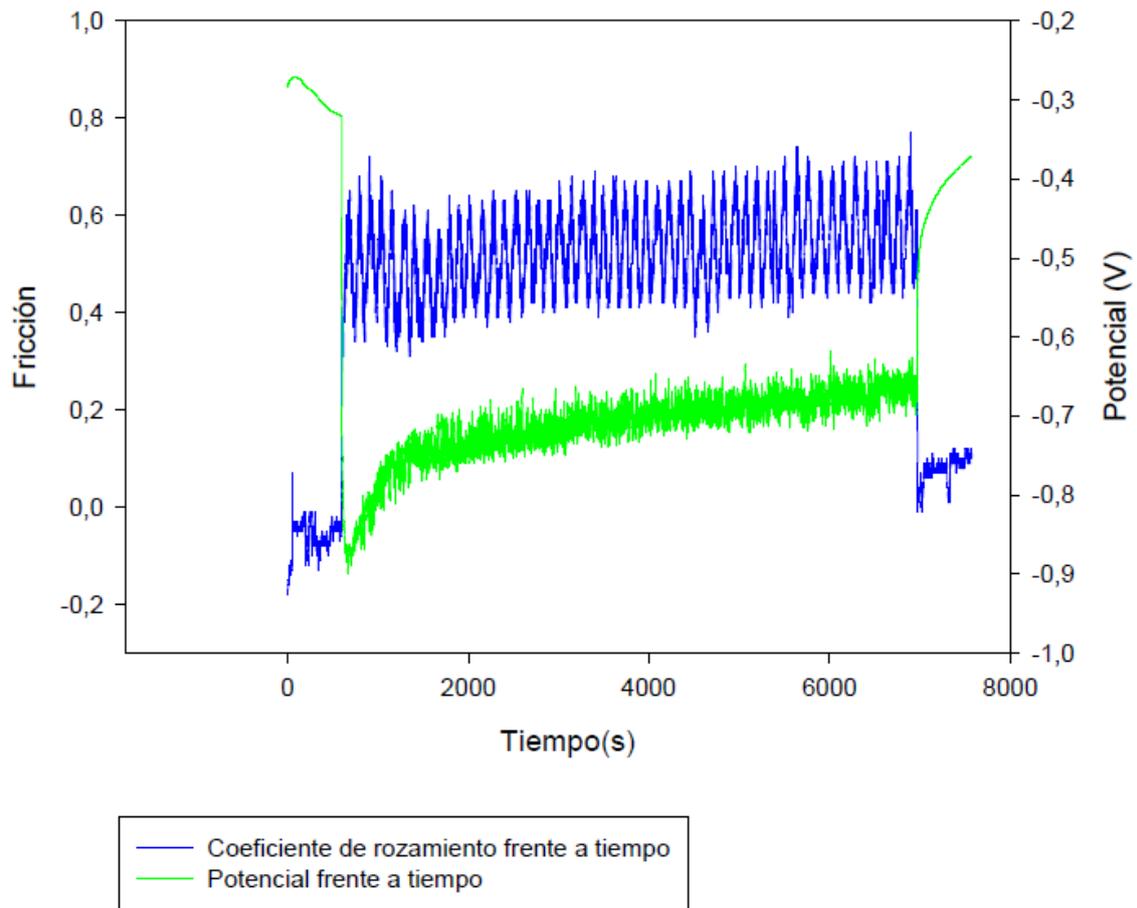


Figura 5. 40 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo a 60 rpm con Dci

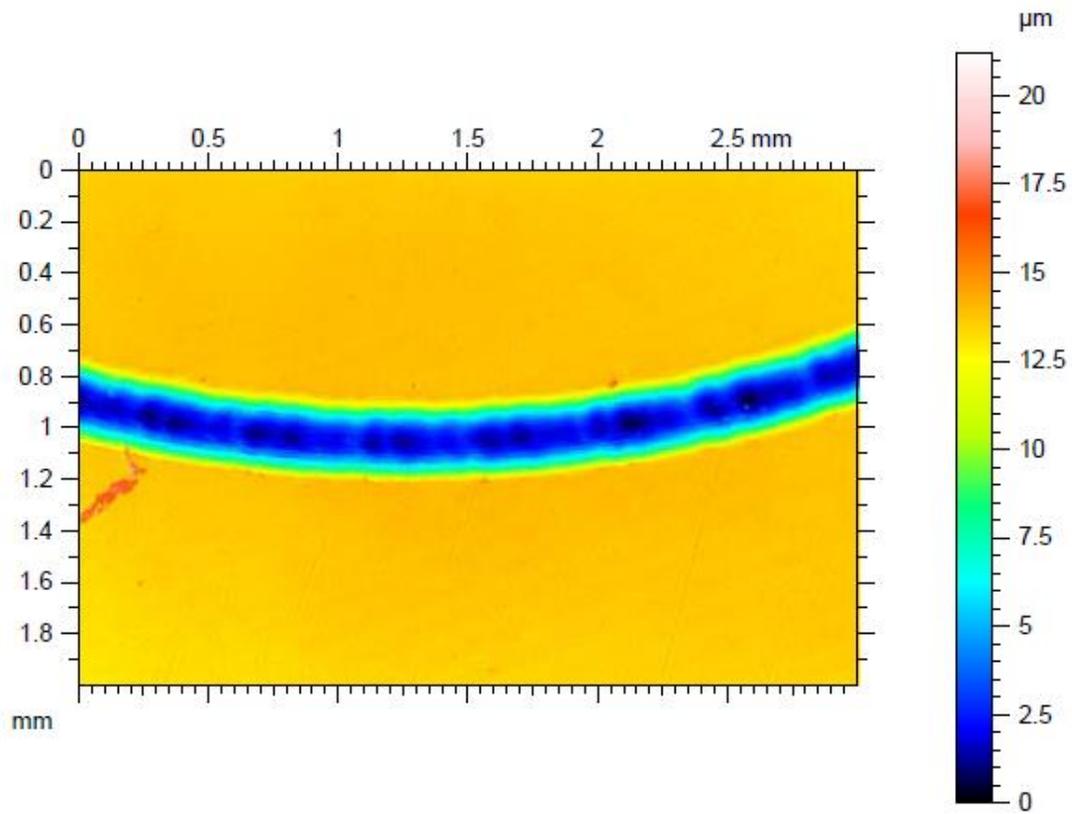


Figura 5.41 Huella de desgaste 2D a 60 rpm con Dci

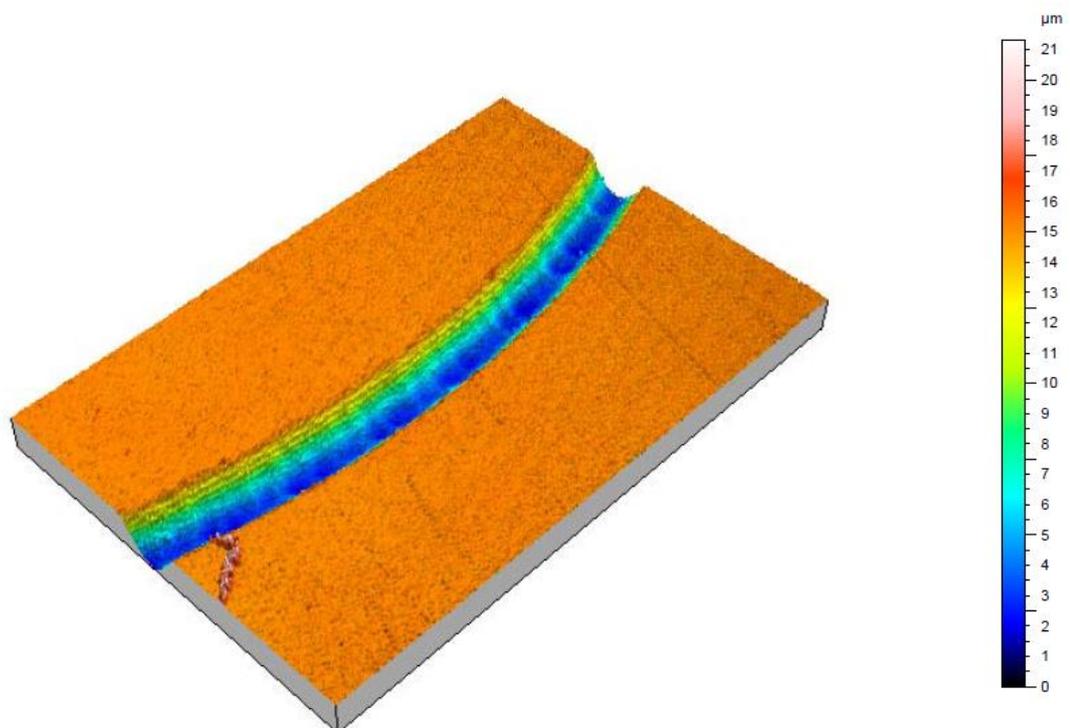


Figura 5. 42 Perfil topográfico en 3D a 60 rpm con Dci

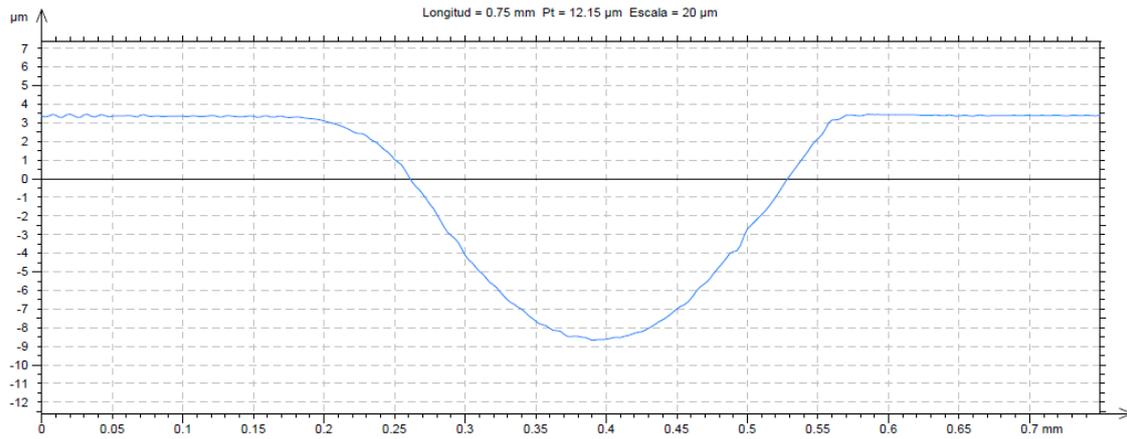


Figura 5. 43 Perfil de la huella de desgaste a 60 rpm con Dci

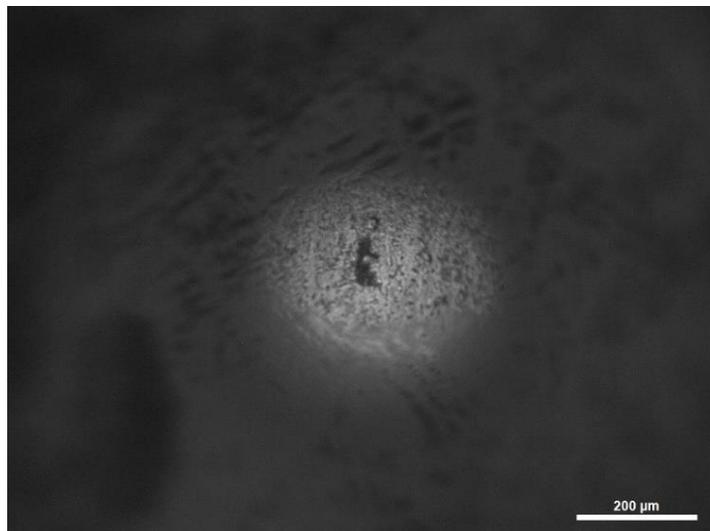


Figura 5. 44 Micrografía óptica de la bola empleada en un ensayo a 60 rpm con Dci

5.6.1. Microscopía electrónica

Procediendo de la misma forma que en los apartados anteriores, seleccionamos una probeta y analizamos su huella de forma más detallada obtendremos las siguientes micrografías:

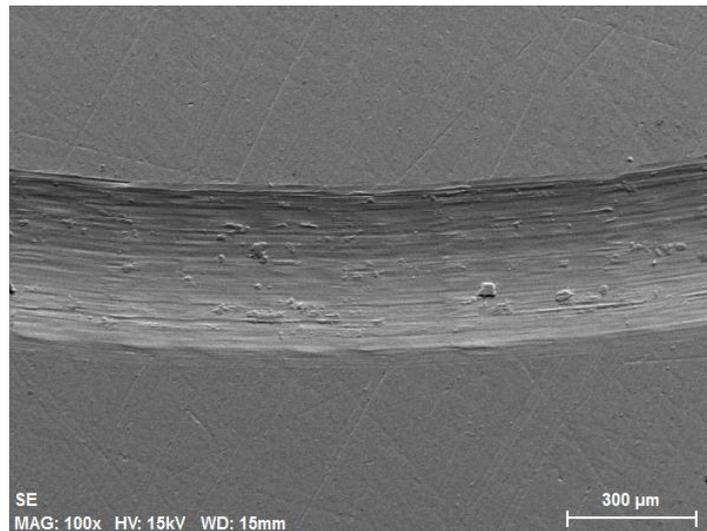


Figura 5. 45 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 60 rpm con DCi

Aumentamos la imagen y analizamos una de sus partículas mediante la sonda de Rayos X y obtenemos el espectro de energías dispersivas (EDS).

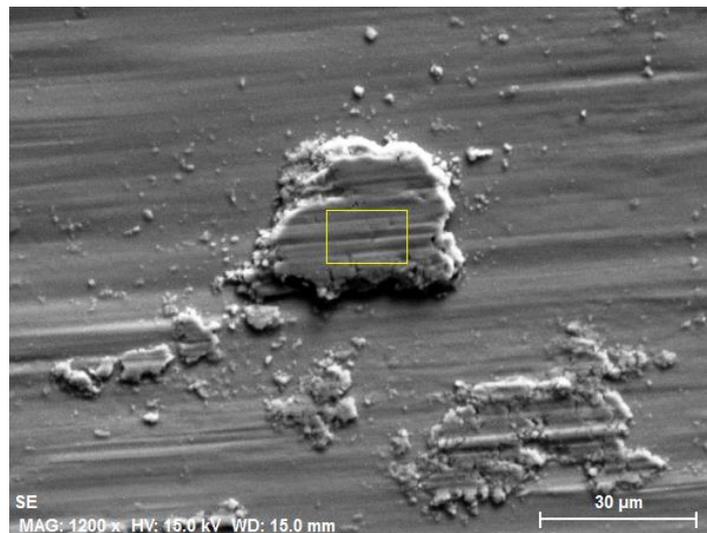


Figura 5. 46 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 1200 aumentos a 60 rpm con DCi

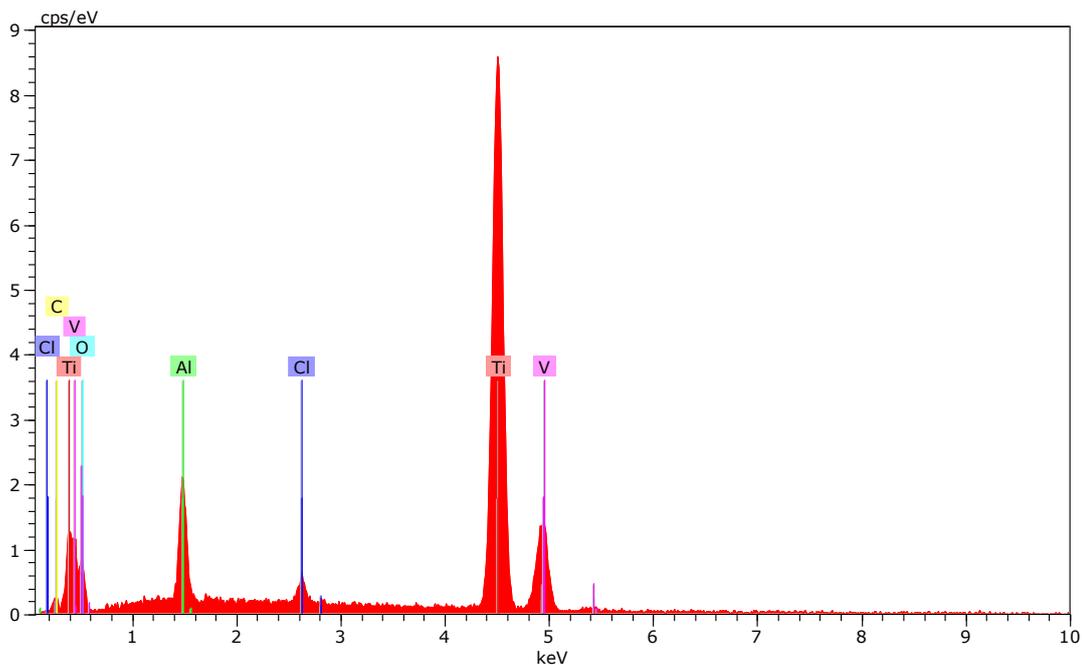


Figura 5. 47 Espectro de la huella de desgaste a 60 rpm con DCi

En el espectro además de la elevada cantidad Titanio, Aluminio y Vanadio, pues son los elementos base de la aleación hay que mencionar la presencia del Cloro.

Si ahora se selecciona una zona distinta de la zona de la huella, como se ve en la figura 5.48 obtendremos los mismos resultados que los comentados anteriormente. Además de la presencia de Titanio, Aluminio y Vanadio, tendremos Carbono.

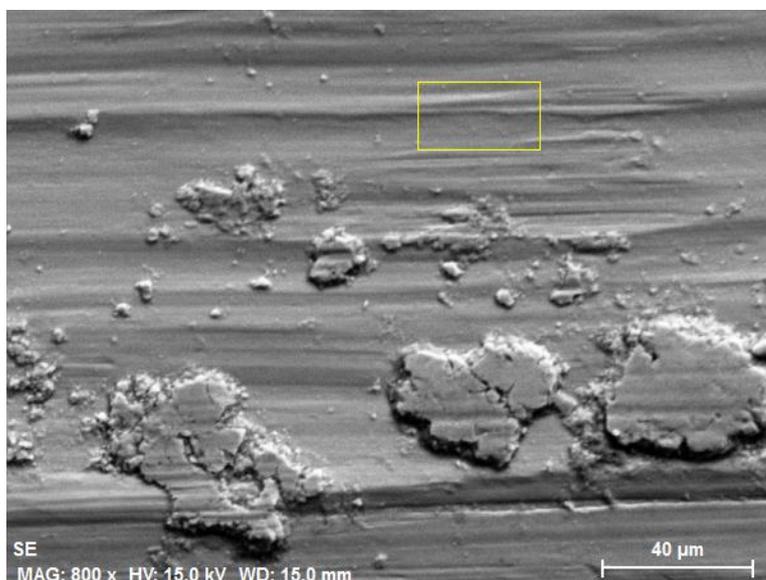


Figura 5. 48 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 800 aumentos a 60 rpm con Dci

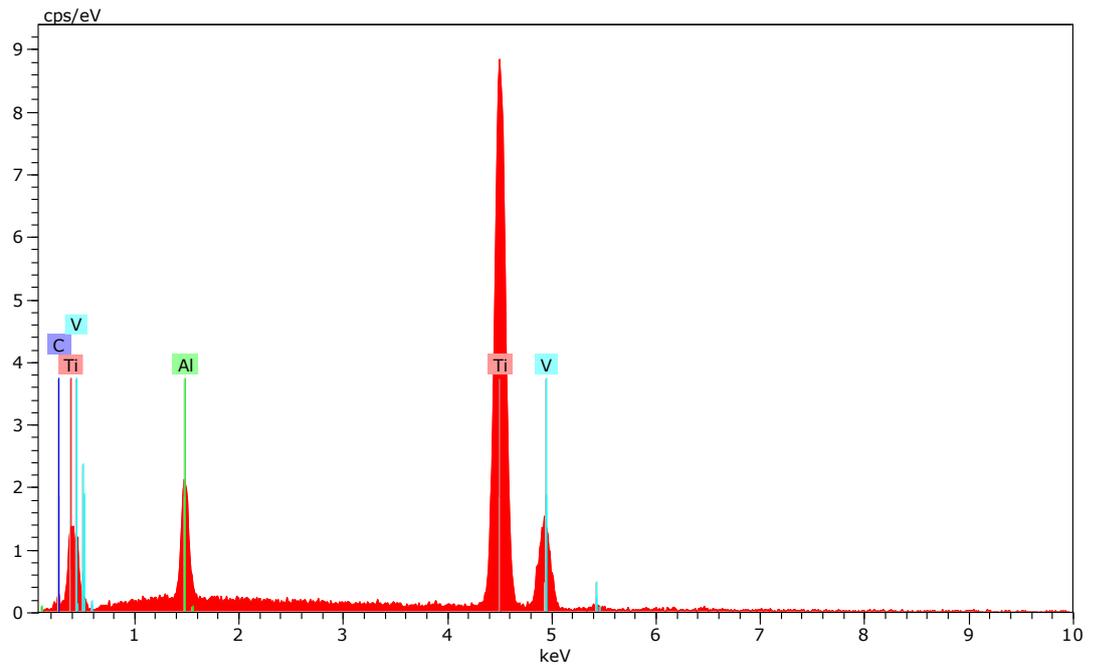


Figura 5. 49 Espectro de la huella de desgaste a 60 rpm con DCi

5.7 Ensayo a 60 rpm capa fina DCi

Para este caso se realizaron 3 ensayos, con ayuda de la máquina de recubrimientos centrífuga, se depositó sobre la probeta una fina capa de líquido iónico. En la figura 5.50 se ven representados los datos correspondientes al ensayo 19.

Para los tres grupos de ensayos de los 3 diferentes que tenemos a 60 rpm, para éste es para el que obtenemos los resultados de fricción menores, siendo muy parecidos a los de 60 rpm con líquido iónico DCi. Sin embargo, los resultados para desgaste son ligeramente inferiores que para el caso anterior.

En este caso, el coeficiente de fricción medio es de 0,51. También podemos ver que los datos presentan un comportamiento cíclico similar a la observada en los otros ensayos a 60 rpm.

También destacar que la evolución del potencial es distinta, siendo su estabilización mucho más rápida y en valores algo inferiores, alrededor de -0,8 V.

Si comparamos los valores de volumen de desgaste de este ensayo con los de 60 rpm sin líquido iónico se puede ver como disminuyen de $0,09 \pm 0,01$ a $0,079 \pm 0,008$ mm³.

De nuevo puede verse en la figura 5.51, que no se ha producido deformación plástica, al igual que en los demás ensayos a 60 rpm.

60 rpm capa Dci	Coefficiente de fricción	Potencial (V)
Ensayo 17	0,447	-0,742
Ensayo 18	0,522	-0,804
Ensayo 19	0,549	-0,785
Media	0,51	-0,8
Desviación	0,05	0,03

Tabla 5. 17 Valores de fricción y potencial medios a 60 rpm con capa fina Dci

Ensayos	Volumen desgaste (mm³)
17	$8,79 \cdot 10^{-2}$
18	$7,22 \cdot 10^{-2}$
19	$7,83 \cdot 10^{-2}$
Media	$0,079 \pm 0,008$

Tabla 5. 18 Valores para el volumen de desgaste a 60 rpm con capa fina Dci

Ensayo	pH	Conductividad
17	6,23	47,44
18	6,25	47,62
19	6,42	47,48
Media	$6,3 \pm 0,1$	$47,5 \pm 0,1$

Tabla 5. 19 Datos de pH y conductividad de los ensayos a 60 rpm con capa fina Dci

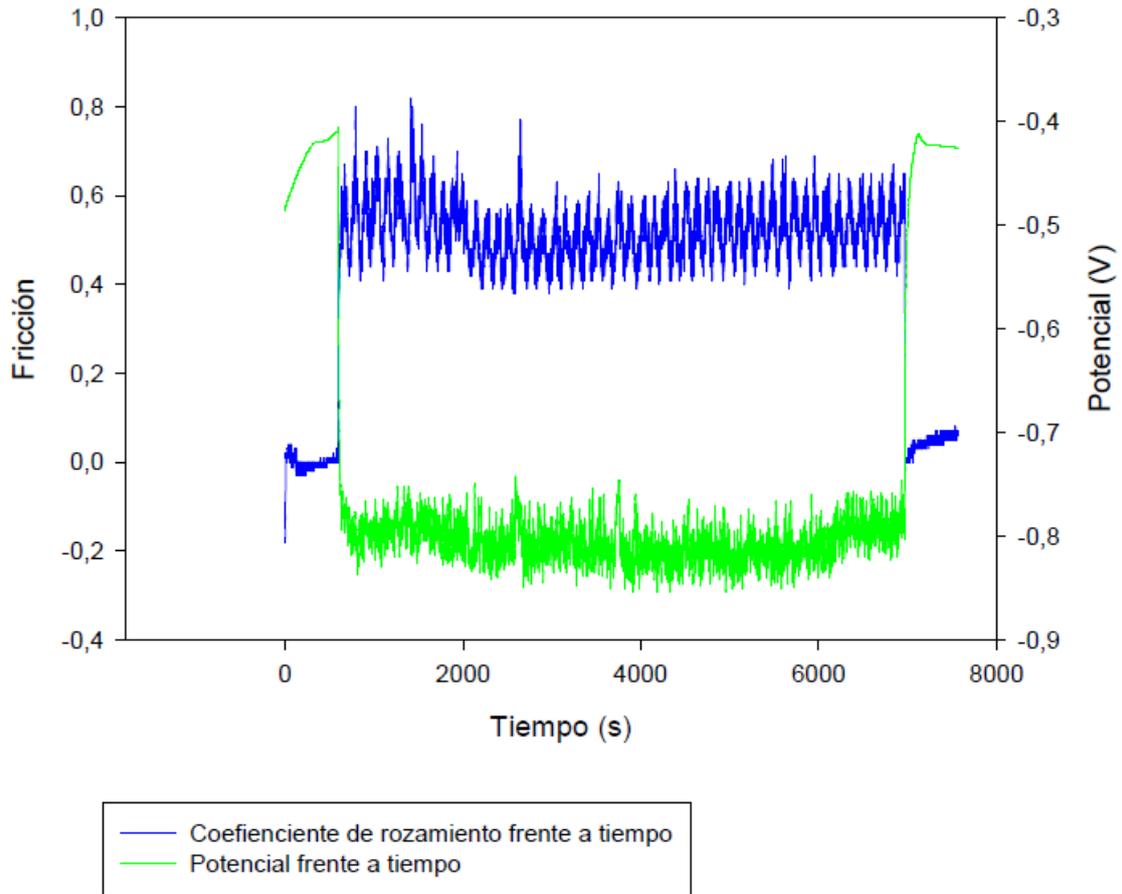


Figura 5. 50 Evolución de la fricción y potencial frente al tiempo a 60rpm con capa DCi

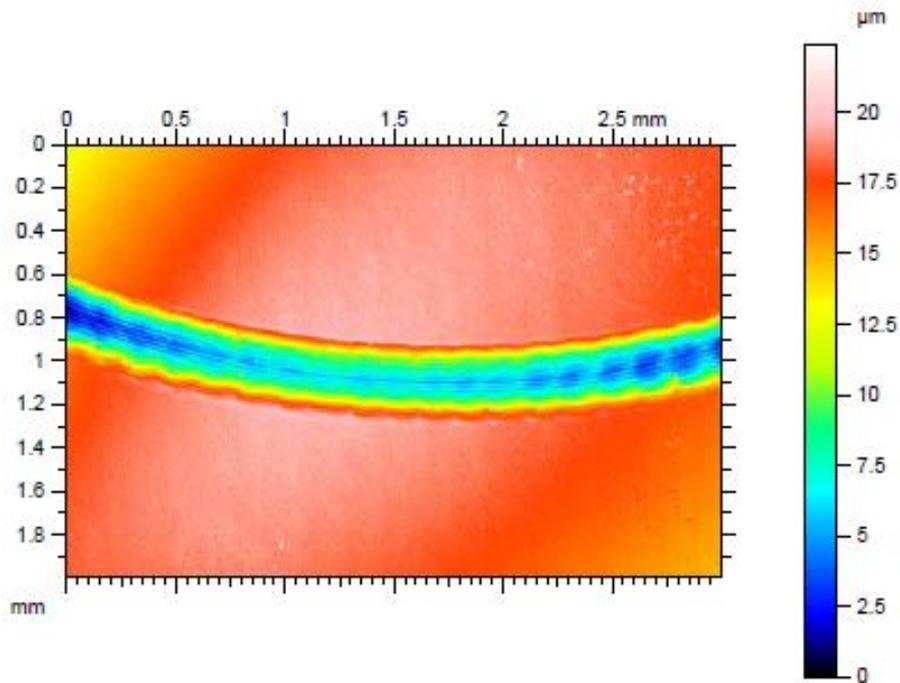


Figura 5. 51 Huella de desgaste 2D a 60 rpm con capa Dci

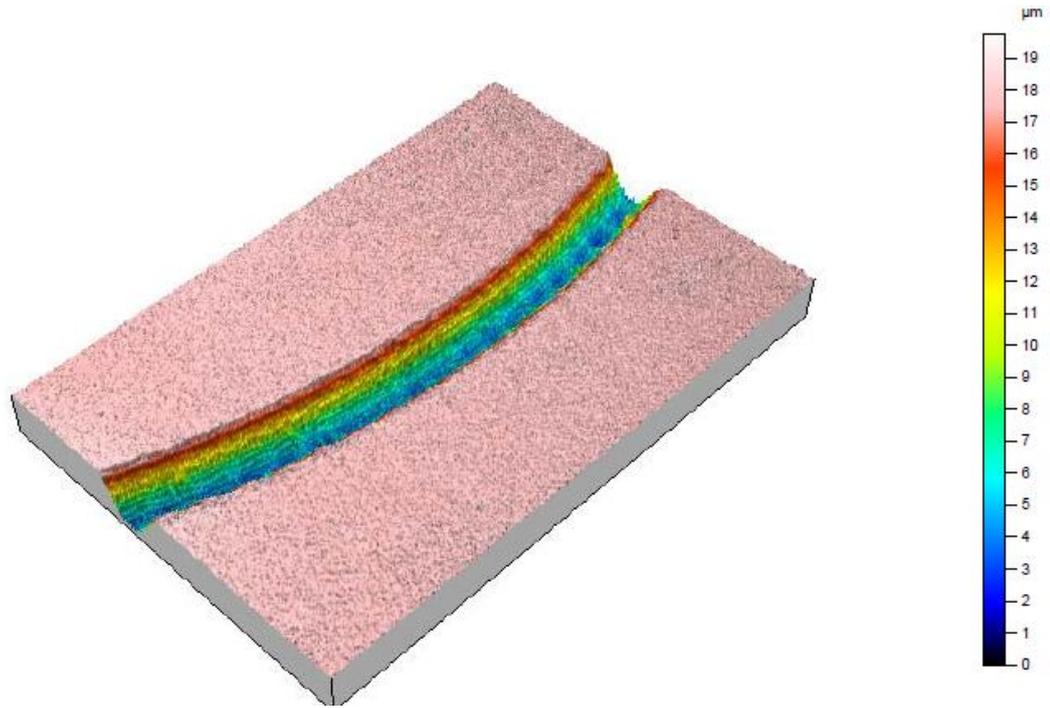


Figura 5. 52 Perfil topográfico en 3D a 60 rpm con capa Dci

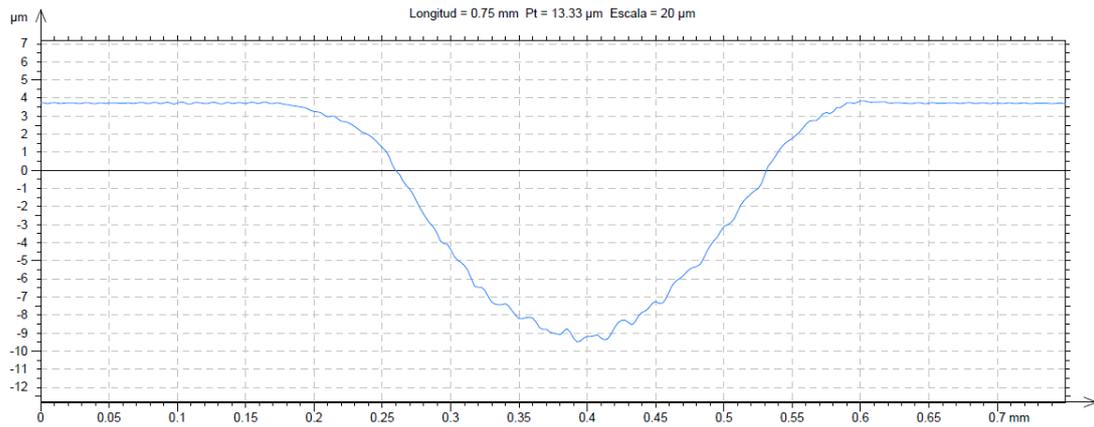


Figura 5. 53 Perfil de la huella de desgaste a 60 rpm con capa Dci

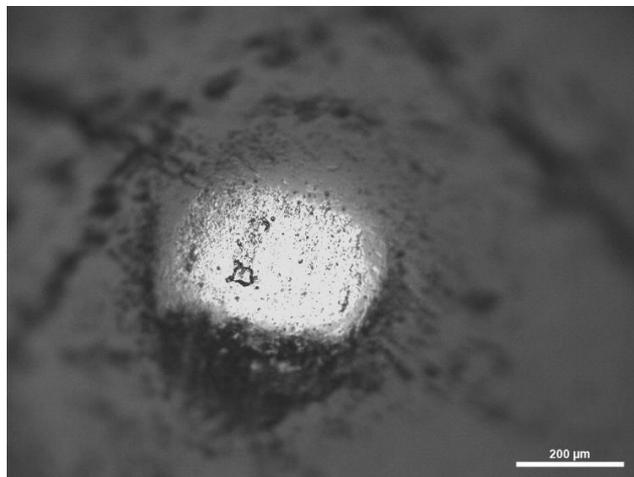


Figura 5. 54 Micrografía óptica de la bola tras un ensayo a 60 rpm con capa Dci

5.7.1. Microscopía electrónica

Si seleccionamos una probeta y analizamos su huella de forma más detallada obtendremos las siguientes micrografías:

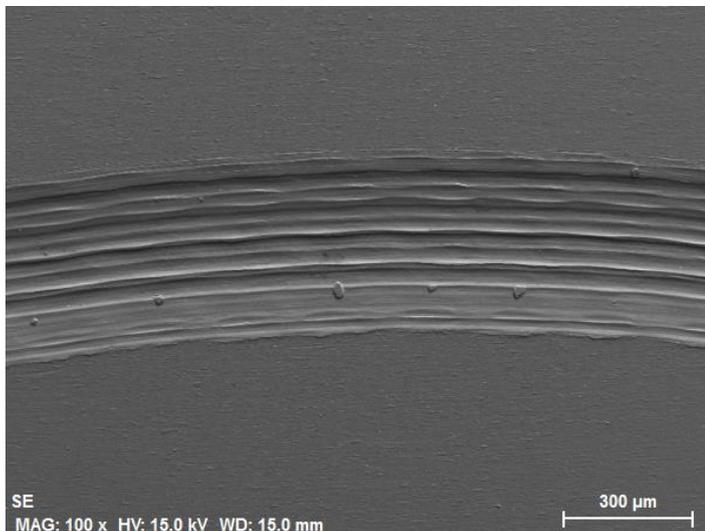


Figura 5. 55 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos a 60 rpm con capa Dci

Aumentamos la imagen y analizamos una de sus partículas mediante la sonda de Rayos X y obtenemos el espectro de energías dispersivas (EDS).

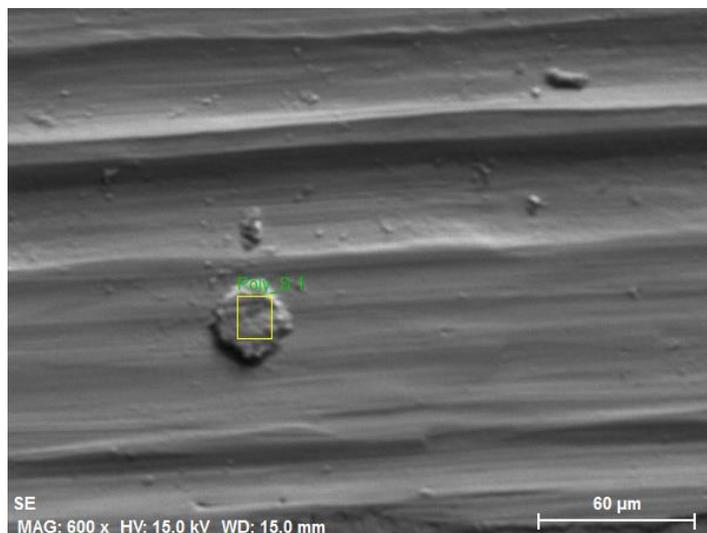


Figura 5. 56 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 600 aumentos a 60 rpm con capa Dci

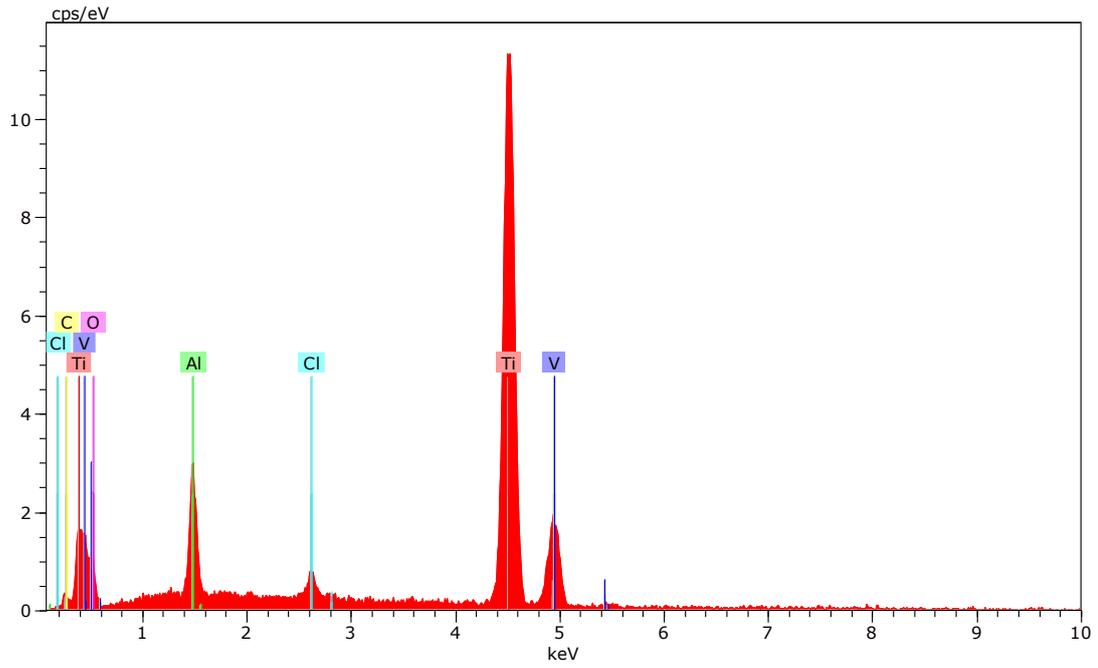


Figura 5. 57 Espectro de la huella de desgaste a 60 rpm con capa DCi

Donde se puede observar que se tienen los mismos resultados que para los demás casos estudiados.

Si ahora se analiza otra zona distinta de la huella, que aparentemente no tenga ninguna impureza obtendremos el siguiente espectro de energías dispersivas.

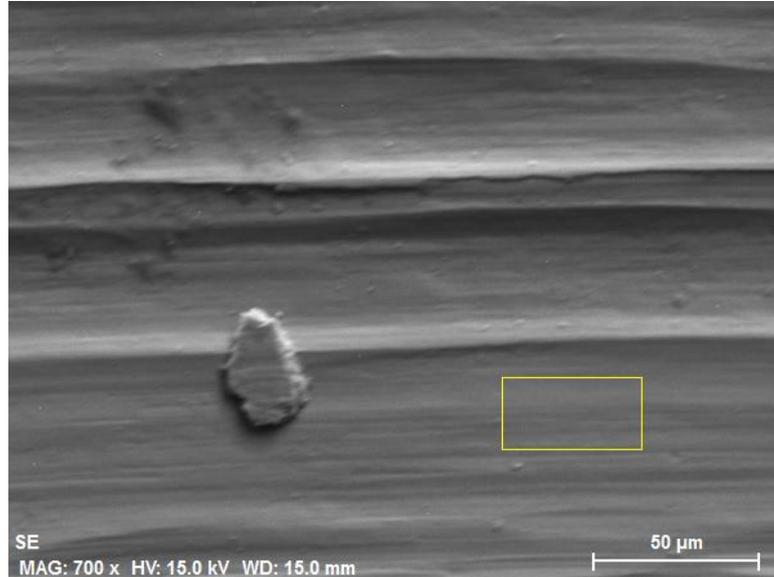


Figura 5. 58 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 700 aumentos a 60 rpm con capa DCi

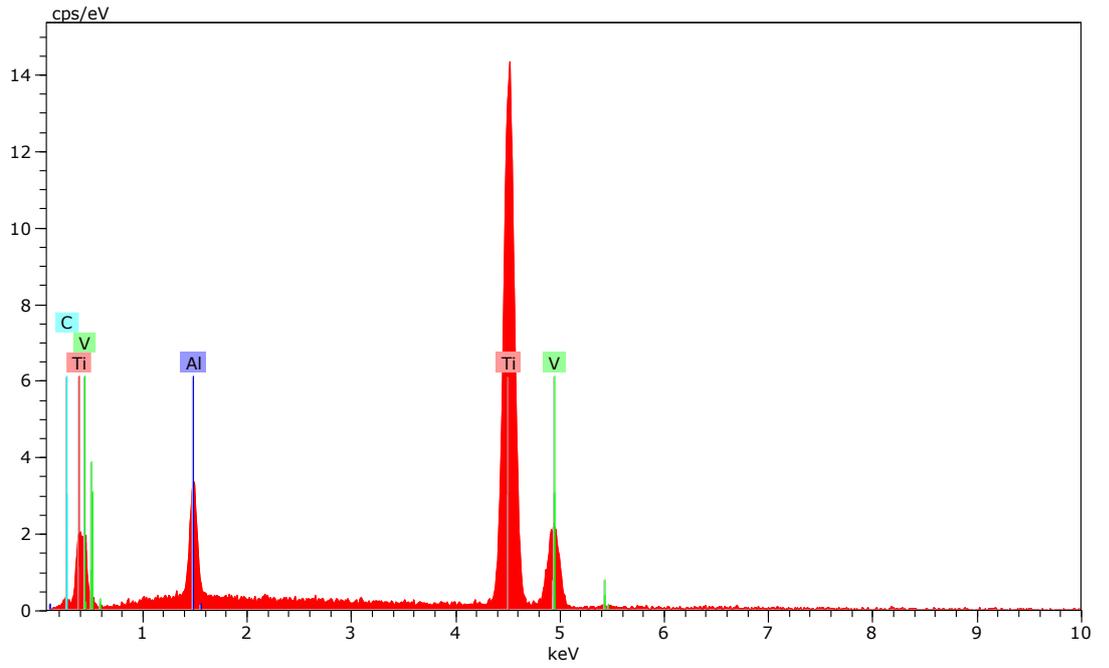


Figura 5. 59 Espectro de la huella de desgaste a 60 rpm con DCi

5.8 Ecuación de Hamrock- Dowson para regímenes de lubricación isoviscosa- elástica

Según el espesor de la película lubricante se pueden distinguir varios tipos de lubricación (Figura 5.60).

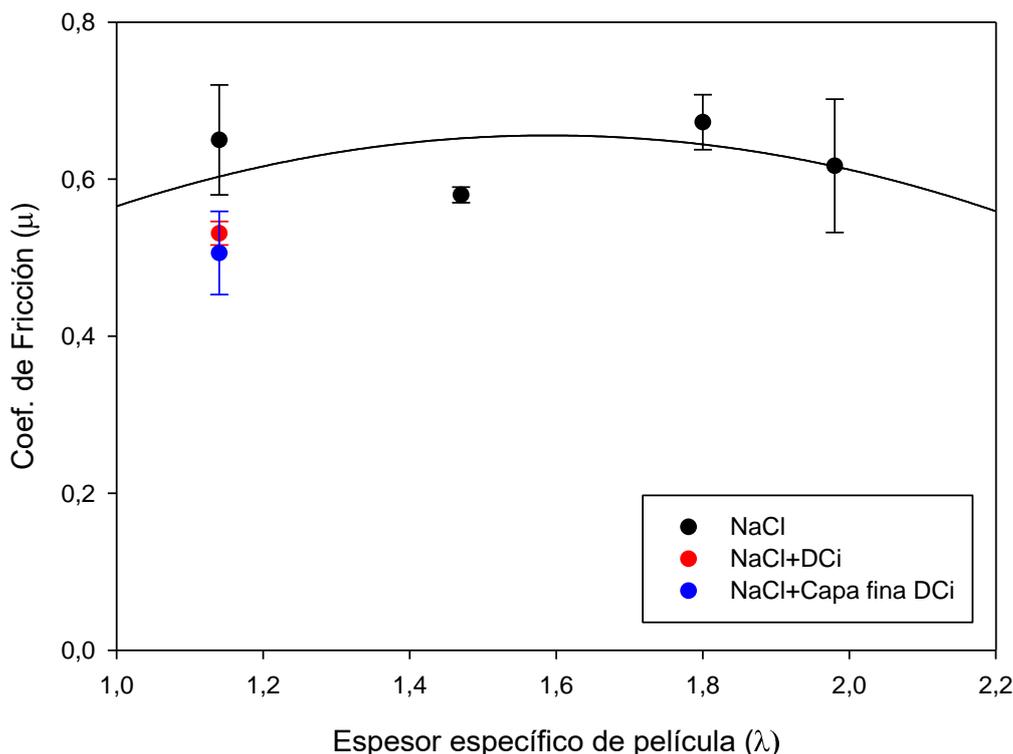


Figura 5. 60 Valores del coeficiente de fricción frente a lambda

En lubricación en régimen hidrodinámico (HDL) o por película gruesa no hay desgaste y el coeficiente de fricción se debe al contacto entre las caras intermoleculares del lubricante, esto ocurre cuando la viscosidad del fluido y la velocidad de deslizamiento son lo suficientemente altas, o la carga es baja [65]. La lubricación hidrodinámica recibe su nombre debido a que la película de fluido se produce por el movimiento relativo de las superficies sólidas y el aumento de la presión del fluido. En la lubricación hidrodinámica, una película de líquido separa las superficies, evita el desgaste y reduce la fricción. La película hidrodinámica se forma cuando la geometría, el movimiento de la superficie y la viscosidad del fluido se combinan para aumentar la presión de fluido lo suficiente para soportar la carga. El aumento de la presión separa las superficies y evita el contacto [66].

Por otro lado está la lubricación no hidrodinámica o lubricación límite (BL). Sabemos que una superficie tendrá asperezas diminutas (picos) que estarán en contacto si dos placas se colocan juntas. Si una de las superficies se desliza sobre la otra, entonces aumenta la fricción y las asperezas se rompen. La lubricación límite sucede cuando la viscosidad y la velocidad son bajas, o la carga es alta, y el espesor de lubricante es tan pequeño que forma una capa a nivel molecular sobre el metal, ya sea por adsorción física o química. Los aditivos del lubricante suelen verse atraídos por las cargas positivas de la superficie del metal y en la cola se sitúa el hidrocarburo. Los primeros estudios metódicos del mecanismo de la lubricación por película delgada fueron efectuados por Hardy (1920), quien fue el primero que empleó el término de “lubricación límite”. Sus trabajos fueron proseguidos y desarrollados por Bowden y Tabor (1950), cuyas teorías han sido difundidas y ampliamente reconocidas hasta hoy

en día [67, 68]. Cuando las condiciones de lubricación son severas, el líquido no es capaz de evitar el contacto entre superficies y se produce la lubricación límite. En este caso, la fricción y el desgaste aumentan y también puede dar lugar a reacciones triboquímicas que, según el caso, pueden ser beneficiosas o perjudiciales [69].

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

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

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

Existe un parámetro, λ , que determina el régimen de lubricación y se calcula con la expresión (5.3), en la que λ representa el espesor específico de película y R_{ai} la rugosidad media de cada superficie en contacto.

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

A= bola

B= disco

$$R_x = R_y = R_T \rightarrow \frac{1}{R_x} = \frac{1}{r_{Ax}} + \frac{1}{r_{Bx}} \quad (5.1)$$

$$r_{Bx} = \infty \quad (5.2)$$

$$\lambda = \frac{H_{\min}}{R_q} \quad (5.3)$$

$$R_y = r_{Ay} = \text{radio bola} \rightarrow K = 1,03 \cdot 1^{0,64} = 1,03 \quad (5.4)$$

$$H_{\min} = 7,43 \cdot U^{0,65} \cdot W^{-0,21} (1 - 0,85 \cdot e^{-0,31 \cdot 1,03}) = 2,84 \cdot U^{0,65} \cdot W^{-0,21} \quad (5.5)$$

$$U = \frac{\eta_0 \cdot U_m}{E' \cdot r_{\text{bola}}} \quad (5.6)$$

$$W = \frac{w}{E' \cdot r_{\text{bola}}^2} \quad (5.7)$$

H_{\min} → espesor mínimo de película lubricante

η_0 = viscosidad dinámica del agua a 25°C = 0,890 · 10⁻³ Pa · s

U_m = velocidad de deslizamiento

w = carga = 1N

$$E' = \text{módulo reducido} = \frac{2}{\frac{1 - \nu_{\text{bola}}^2}{E_{\text{bola}}} + \frac{1 - \nu_{\text{disco}}^2}{E_{\text{disco}}}}$$

$$\nu_{\text{bola}} = \nu_{\text{zafiro}} = 0,23$$

$$E_{\text{bola}} = E_{\text{zafiro}} = 370.000 \text{ Pa}$$

$$\nu_{\text{disco}} = \nu_{\text{Ti}} = 0,34$$

$$E_{\text{disco}} = E_{\text{disco}} = 115.000 \text{ Pa}$$

$$\text{Rugosidad media compuesta} = R_q = \sqrt{R_{\text{bola}}^2 + R_{\text{disco}}^2}$$

Sustituyendo valores tenemos que el módulo reducido $E' = 1,951188 \cdot 10^{11}$ y $W = 5,125 \cdot 10^{-6}$.

Si $0,1 < \lambda < 1$ se produce lubricación límite.

Si $1 < \lambda < 3$ se produce lubricación mixta.

Si $\lambda > 3$ se produce lubricación hidrodinámica.

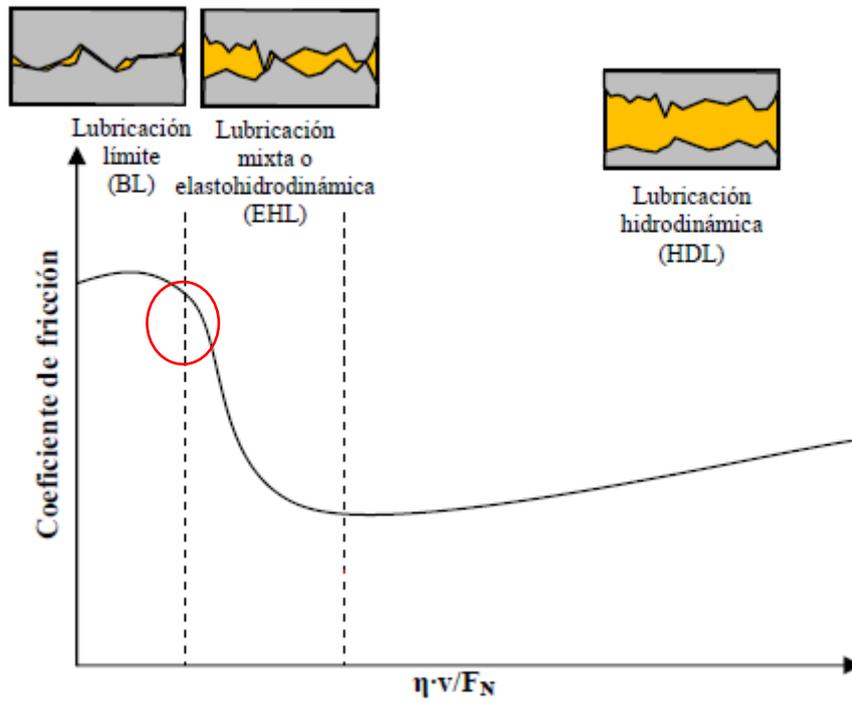


Figura 5. 61 Curva de Stribeck

Calculamos la rugosidad de la bola a través del programa Talymap, con el que obtenemos los siguientes resultados:

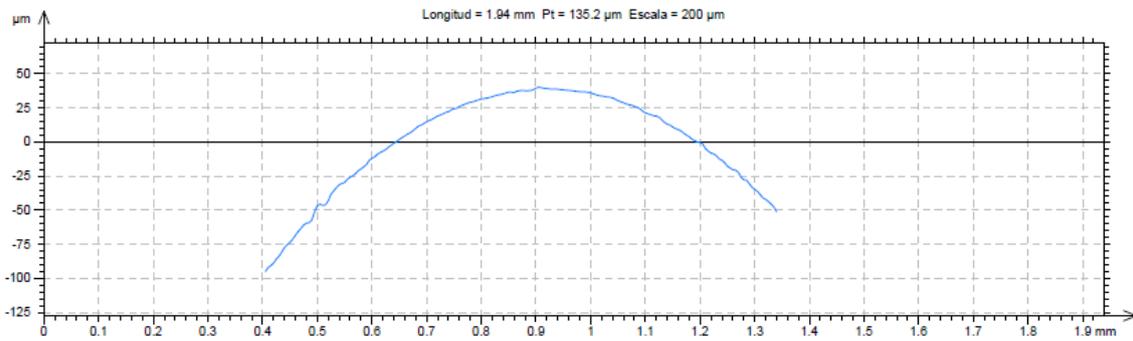


Figura 5. 62 Perfil bola

Donde realizamos la medida 3 veces y se obtuvieron los siguientes resultados para la rugosidad

Ra1	0,6086 μm
Ra2	0,7362 μm
Ra3	0,5833 μm
Media	0,64 \pm 0,08 μm

Tabla 5. 20 Rugosidad media de la bola

5.8.1. Ensayos a 60 rpm

Antes de cada ensayo se midió la rugosidad de cada probeta, se puede ver en la siguiente tabla los valores medios para cada ensayo.

	Ra(μm)
Ensayo 1	0,11
Ensayo 2	0,175
Ensayo 3	0,155
Media	0,15± 0,03

Tabla 5. 21 Rugosidad media de los ensayos a 60 rpm

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores se han obtenido los siguientes resultados:

$$U_m = 60 \cdot \frac{2\pi}{60} \cdot 0,05 = 0,314 \frac{m}{s}$$

$$U = 1,43 \cdot 10^{-12} \frac{m}{s}$$

$$Hmin = 7,34 \cdot 10^{-7}$$

$$Rugosidad\ media\ compuesta \rightarrow R_q = 0,643 \cdot 10^{-6}$$

$$\lambda = 1,14$$

Vemos que para 60 rpm, con un coeficiente $\lambda = 1,14$ se produce lubricación mixta.

5.8.2. Ensayos a 90 rpm

	Ra(μm)
Ensayo 4	0,145
Ensayo 5	0,185
Ensayo 6	0,165
Media	0,17± 0,02

Tabla 5. 22 Rugosidad media de los ensayos a 90 rpm

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores se han obtenido los siguientes resultados:

$$U_m = 90 \cdot \frac{2\pi}{60} \cdot 0,05 = 0,471 \frac{m}{s}$$

$$U = 2,148 \cdot 10^{-12} \frac{m}{s}$$

$$Hmin = 9,55 \cdot 10^{-7}$$

$$Rugosidad\ media\ compuesta \rightarrow R_q = 0,647 \cdot 10^{-6}$$

$$\lambda = 1,47$$

Vemos que para 90 rpm, con un coeficiente $\lambda = 1,47$ se produce lubricación mixta.

5.8.3. Ensayos a 120 rpm

	Ra(μm)
Ensayo 7	0,125
Ensayo 8	0,11
Ensayo 9	0,145
Ensayo 10	0,135
Media	0,13± 0,01

Tabla 5. 23 Rugosidad media de los ensayos a 120 rpm

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores se han obtenido los siguientes resultados:

$$U_m = 120 \cdot \frac{2\pi}{60} \cdot 0,05 = 0,628 \frac{m}{s}$$

$$U = 2,864 \cdot 10^{-12} \frac{m}{s}$$

$$Hmin = 1,15 \cdot 10^{-6}$$

$$Rugosidad\ media\ compuesta \rightarrow R_q = 6,389 \cdot 10^{-7}$$

$$\lambda = 1,8$$

Vemos que para 120 rpm, con un coeficiente $\lambda = 1,8$ se produce lubricación mixta.

5.8.4. Ensayos a 140 rpm

	Ra(μm)
Ensayo 11	0,13
Ensayo 12	0,135
Ensayo 13	0,14
Media	0,14± 0,01

Tabla 5. 24 Rugosidad media de los ensayos a 140 rpm

Sustituyendo en las ecuaciones anteriores se han obtenido los siguientes resultados:

$$U_m = 120 \cdot \frac{2\pi}{60} \cdot 0,05 = 0,733 \frac{m}{s}$$

$$U = 3,343 \cdot 10^{-12} \frac{m}{s}$$

$$H_{min} = 1,27 \cdot 10^{-6}$$

$$\text{Rugosidad media compuesta} \rightarrow R_q = 6,404 \cdot 10^{-7}$$

$$\lambda = 1,98$$

Vemos que para 140 rpm, con un coeficiente $\lambda = 1,98$ se produce lubricación mixta.

Se puede observar que para las cuatro velocidades distintas empleadas en el ensayo se ha obtenido lubricación mixta.

Se puede ver en el gráfico de la figura 5.53 que a pesar de aumentar el espesor de película con la velocidad, la variación del coeficiente de fricción es pequeña, encontrándonos posiblemente en la zona cercana a la lubricación límite, a tenor de los altos valores de fricción obtenidos. En la Figura 5.51 se ha señalado con un círculo la región de la curva de Stribeck en la que se encuentra nuestro sistema.

El uso del LI DCi, bien como aditivo, bien como recubrimiento de capa fina, disminuye estos valores de fricción, desplazando por tanto ligeramente la curva de Stribeck hacia la izquierda.

5.9. Comparación de resultados

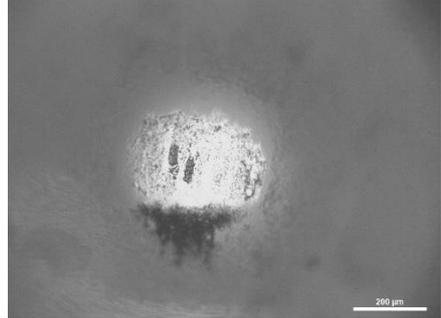
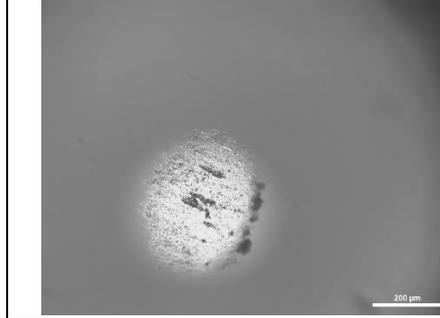
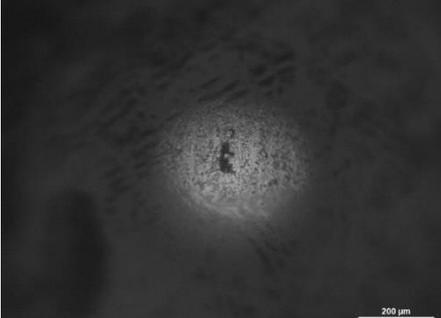
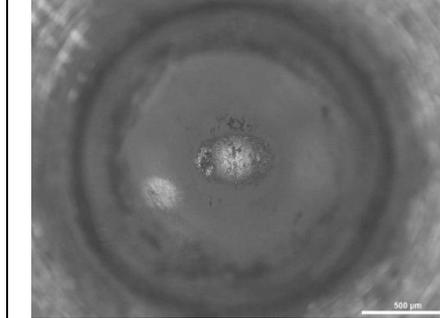
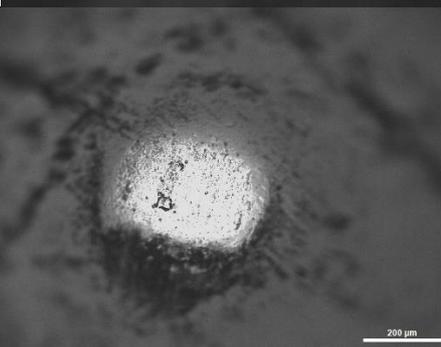
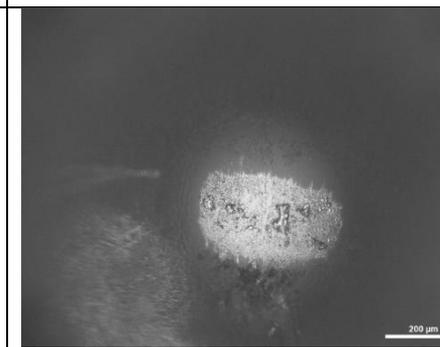
60 rpm			90 rpm
60 rpm DCi			120 rpm
60 rpm capa DCi			140 rpm

Tabla 5. 25 Micrografías ópticas de las bolas para todos los ensayos

Si se comparan las distintas micrografías ópticas de la bola para cada ensayo se puede comprobar que apenas hay diferencias entre ellos, exceptuando el ensayo a 60 rpm con DCi donde la adherencia de la aleación de Ti a la bola es menor.

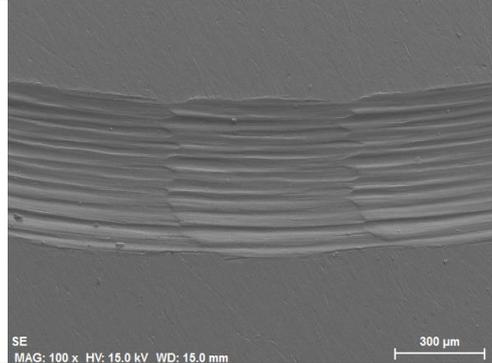
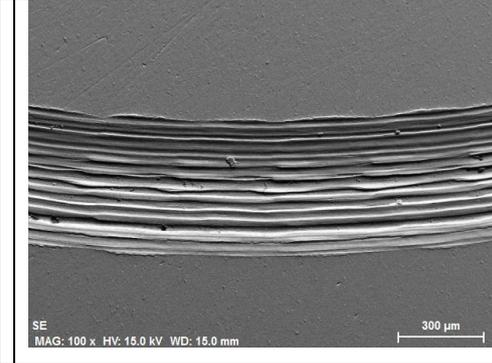
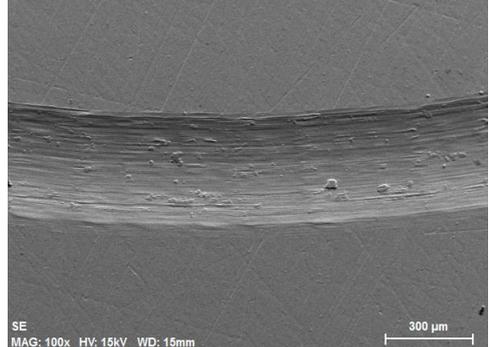
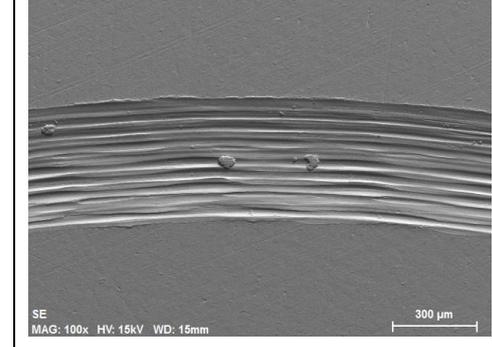
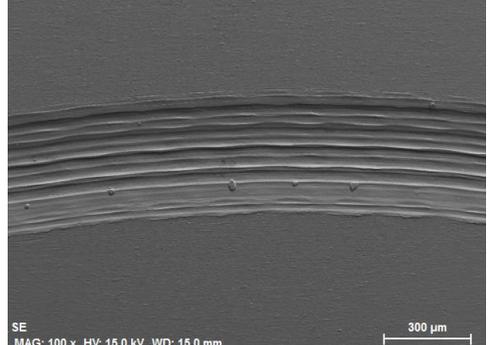
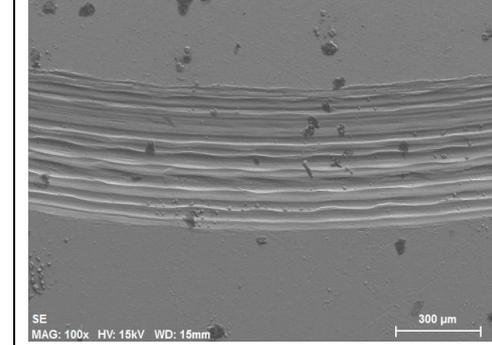
<p>60 rpm</p>	 <p>SE MAG: 100x HV: 15.0 kV WD: 15.0 mm 300 μm</p>	 <p>SE MAG: 100x HV: 15.0 kV WD: 15.0 mm 300 μm</p>	<p>90 rpm</p>
<p>60 rpm DCi</p>	 <p>SE MAG: 100x HV: 15kV WD: 15mm 300 μm</p>	 <p>SE MAG: 100x HV: 15kV WD: 15mm 300 μm</p>	<p>120 rpm</p>
<p>60 rpm capa DCi</p>	 <p>SE MAG: 100x HV: 15.0 kV WD: 15.0 mm 300 μm</p>	 <p>SE MAG: 100x HV: 15kV WD: 15mm 300 μm</p>	<p>140 rpm</p>

Tabla 5. 26 Micrografía SEM de la superficie de la probeta a 100 aumentos para todos los ensayos

Comparando las huellas observadas al microscopio electrónico a los mismos aumentos, podemos observar claramente cómo, en general, el aumento de la velocidad da lugar a huellas de desgaste más pequeñas, aunque el mecanismo de desgaste abrasivo está presente en todas ellas.

Por otro lado, al introducir el líquido iónico DCi en el contacto, ya sea mediante disolución o como capa fina, se produce una disminución de la anchura de la huella. Así mismo, en el caso de usar el DCi como aditivo en la disolución al 1%, se ve una menor componente abrasiva en el desgaste, coincidiendo con la menor adherencia observada en la bola de zafiro.

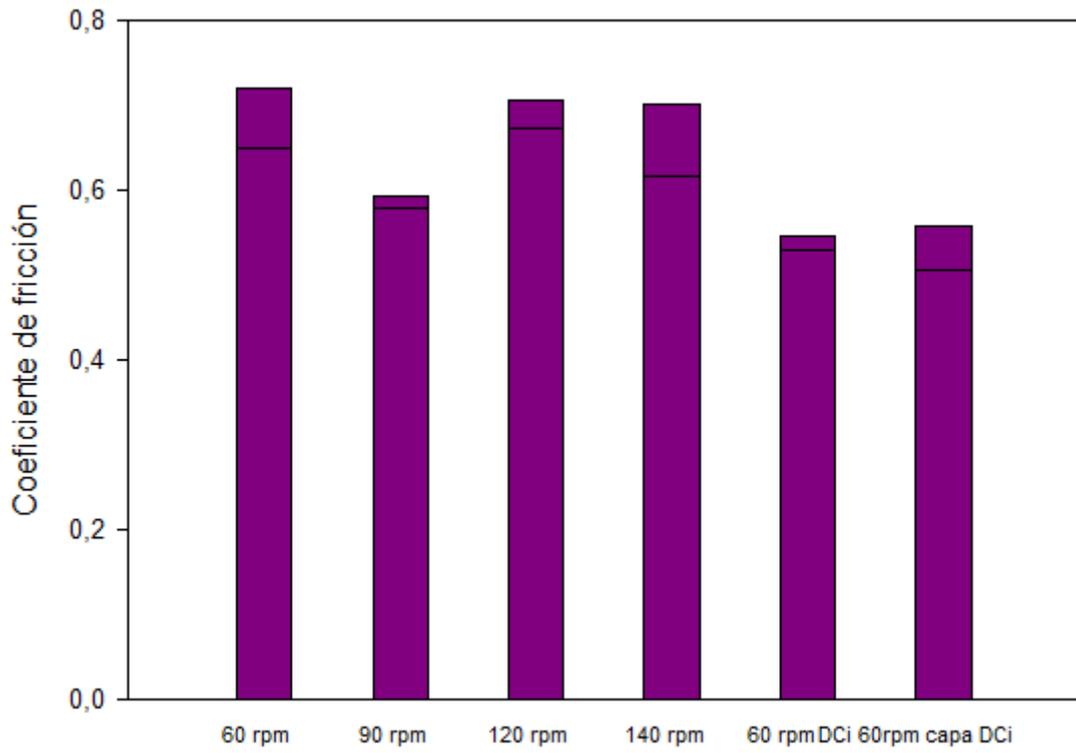


Figura 5. 63 Datos del coeficiente de fricción

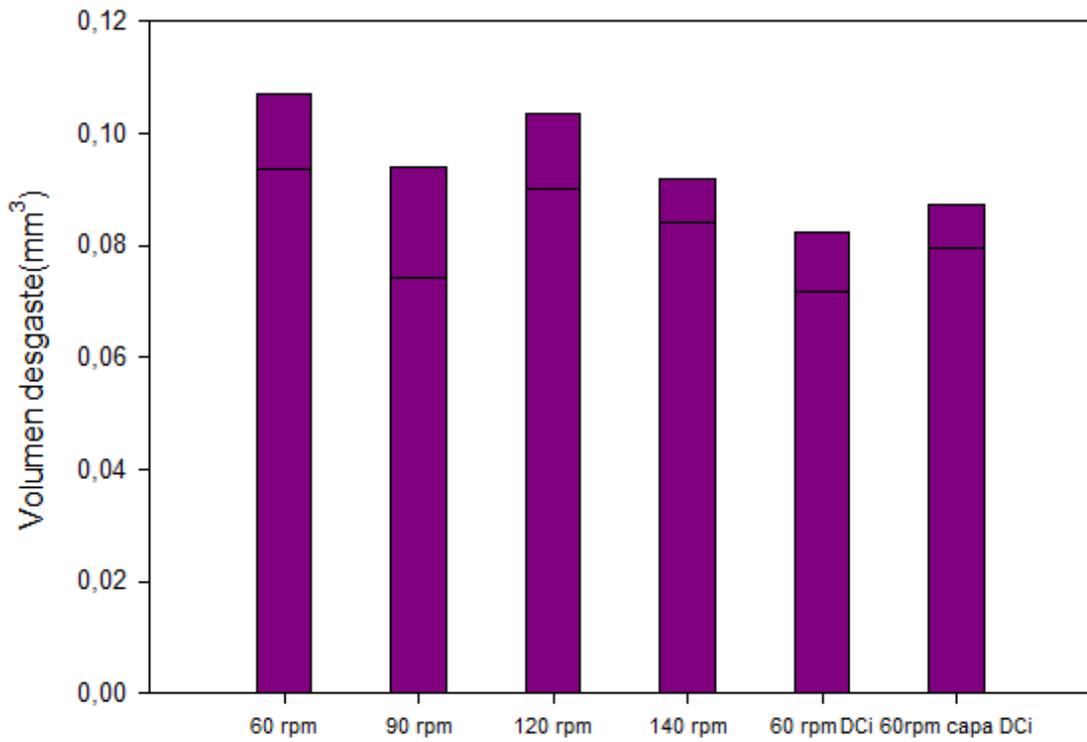


Figura 5. 64 Datos de desgaste

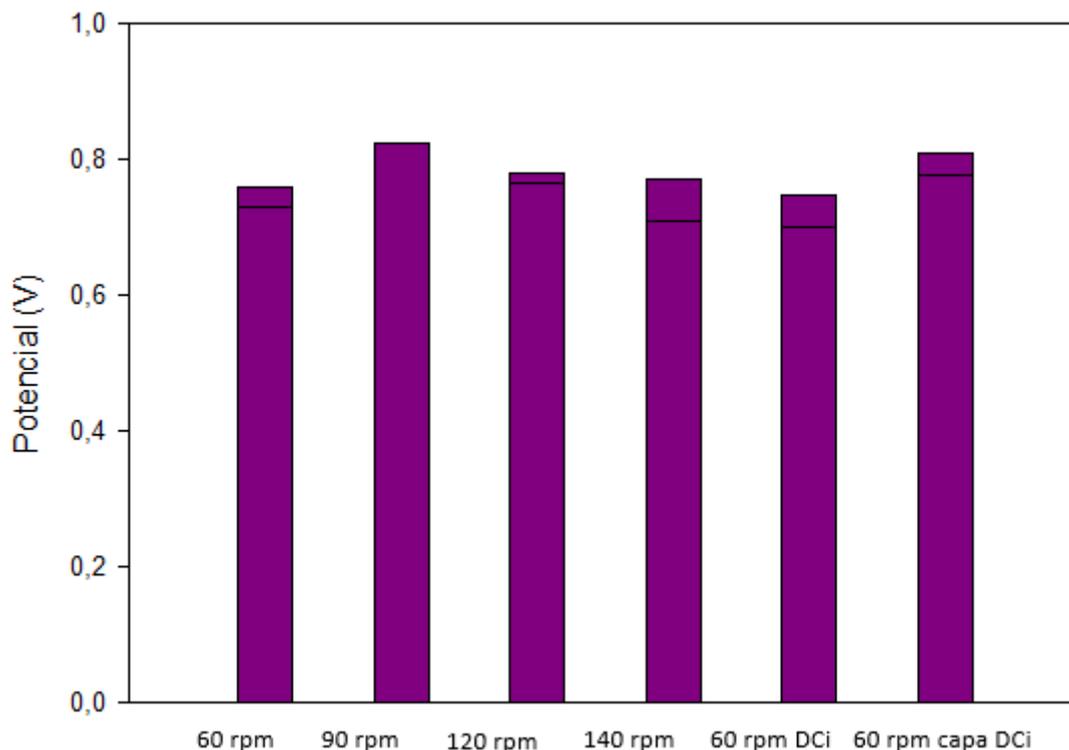


Figura 5. 65 Datos de potencial

Como ya se ha comentado anteriormente, la variación de la velocidad no afecta de manera evidente a los valores de fricción, manteniéndose unos altos coeficientes en todo el rango de velocidades estudiados (en el caso de la velocidad de 90 rpm, a pesar de observarse un menor valor de fricción medio se debe indicar que al tener que eliminar uno de los ensayos el valor debe ser tomado con precaución, debiéndose realizar más ensayos para confirmarlo). En cambio, y como también se ha comentado, la adición de DCi supone una mejora en los valores de fricción de más del 20%.

En cuanto a los valores de desgaste (Figura 5.64), podemos observar como al aumentar la velocidad, y coincidiendo con la aparición de la deformación plástica en las huellas, se observa una disminución del volumen de desgaste. La adición del líquido iónico DCi al sistema mejora los valores de desgaste en hasta un 23%, confirmando la mejora del comportamiento tribológico al usar el líquido iónico.

Finalmente, podemos ver que los valores de potencial E_{ocp} (Figura 5.56), siendo negativos, se han representado como positivos, con el fin de facilitar su visualización. Se puede observar que no hay una variación apreciable en los valores medios registrados, por lo que podemos decir que en todos los casos, la contribución de la corrosión al valor final del desgaste es similar, incluidos los ensayos realizados con LI. Es decir, que la disminución de los valores de desgaste observada al usar el DCi se debe a una mejor separación de las superficies en contacto debido a la creación de tribocapas adsorbidas, produciendo una disminución del desgaste mecánico de tipo abrasivo y adhesivo observado en el contacto, no afectando a la componente del desgaste producida por los fenómenos corrosivos.

VI. Conclusiones

En función de los objetivos establecidos al inicio de este Trabajo Fin de Grado, de los ensayos realizados y de los resultados obtenidos podemos obtener las siguientes conclusiones:

1. Se ha establecido un procedimiento sencillo para la realización de ensayos de tribocorrosión en un tribómetro convencional mediante el aislamiento de la muestra a ensayar con resina epoxi y pintura. La medida de potencial en circuito abierto (E_{ocp}) e intensidad de corrosión es posible de forma simultánea a los valores de fricción gracias a la integración de un multímetro de impedancia cero en el software del tribómetro.
2. Mediante el registro de los valores de E_{ocp} es posible observar los fenómenos de pasivación y repasivación de la superficie del Ti6Al4V inmerso en una disolución de 3,5% de NaCl en deslizamiento contra una bola de Zafiro.
3. Para la disolución de 3,5% de NaCl y en el rango de velocidades estudiado (60-140 rpm / $0,314-0,733 \text{ ms}^{-1}$), aplicando la ecuación de Hamrock-Dowson, podemos comprobar que nos encontramos en la zona de lubricación mixta con valores de λ entre 1,14 y 1,98. Atendiendo a los valores de fricción obtenidos podemos decir que nos encontramos en la zona cercana a la lubricación límite, debido a los altos valores de fricción para todo el rango de velocidades.
4. Se observa un desgaste severo en las huellas de desgaste para la disolución de 3,5% NaCl. El mecanismo de desgaste es predominantemente abrasivos, con surcos paralelos a la dirección de deslizamiento, así como adhesión de material a la bola de zafiro. A partir de 90 rpm aparece una componente de deformación plástica que se incrementa al aumentar la velocidad, produciéndose una bajada en el volumen de desgaste medido. Los mecanismos de desgaste observados en contacto con la disolución de 3,5% NaCl son predominante abrasivos y adhesivos, apareciendo deformación plástica en las huellas a partir de las 90 rpm.
5. Según los valores de potencial E_{ocp} registrados, en contacto con la disolución de 3,5%NaCl el aumento de la velocidad no influye significativamente en la componente corrosiva del desgaste.
6. El uso del líquido iónico prótico DCi mejora el comportamiento tribológico del contacto Ti6Al4V-Zafiro en la disolución 3,5% NaCl, mejorando los valores de fricción y desgaste en más de un 20%. Esta mejora se produce tanto al usar el LI como aditivo al 1% como al ser aplicado en forma de capa fina sobre la superficie del Titanio.

7. Se debe señalar que el uso del DCi como aditivo produce un mejor efecto en los valores de desgaste, reduciendo la componente adhesiva del mismo, mientras que su aplicación como capa fina tiene un mayor efecto en los valores de fricción. Es decir, que la interacción superficie-LI es ligeramente diferente en función de cómo se añade el LI al sistema.
8. La adición del LI al sistema no influye de forma apreciable en los valores de Eocp registrados, por lo que, a pesar de la presencia del anión Citrato en el LI, éste no parece afectar a los fenómenos de repasivación de la superficie del Ti y por lo tanto manteniéndose la aportación de la corrosión a la componente total del desgaste. Esto se puede comprobar en las observaciones realizadas al microscopio electrónico en el que la composición y morfología de las partículas de desgaste es similar en los ensayos con y sin LI.

VII. 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. Martínez Pérez, "La Tribología: Ciencia y técnica para el mantenimiento." Editorial Limusa, (1996).
4. "Standard Terminology Relating to Wear and Erosion", ASTM G40-05, (2005).
5. Rabinowicz, E. 1995. Friction and Wear of Materials. Second edition. John Wiley & Sons.
6. Sárkar, A.D. 1990. Desgaste de metales, ed. Limusa.
7. ASTM. G 99-05. Standard Test Method for Wear Testing with a Pin on Disk Apparatus. ASTM.
8. ASM Handbook, "Materials Characterization", vol. 10, 1992.
9. Dieter Landolt and Stefano Mischler, "Tribocorrosion of passive metals and coatings". Woodhead Publishing (2011).
10. ASTM Standard G99, 2003 (2010), ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.
11. ASTM Standard G133, 2005 (2010), ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.
12. ASTM Standard G65, 2000 (2004), ASTM International, West Conshohocken, USA 2004.
13. ASTM Standard G76, 1995 (2007), ASTM International, West Conshohocken, USA 2007.
14. ASTM Standard B117, 1997 (2009), ASTM International, West Conshohocken, USA 2009.
15. ASTM Standard G3, 1989 (2010), ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.
16. ASTM Standard G5, 1994 (2004), ASTM International, West Conshohocken, USA 2004.
17. ASTM Standard G59, 1997 (2009), ASTM International, West Conshohocken, USA 2009.
18. ASTM Standard G102, 1989 (2010), ASTM International, West Conshohocken, USA 2010.

19. P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, *Wear* 237 (2000) 63.
20. S. Mischler, E. Rosset, G.W. Stachowiak, D. Landolt, *Wear* 167 (1993) 101.
21. P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis, *Wear* 256 (2004) 459.
22. R.J.K. Wood, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40 (2007) 5502.
23. J.P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Wear* 261 (2006) 939.
24. S. Tao, D.Y. Li, *Wear* 263 (2007) 363.
25. D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril, *Wear* 256 (2004) 517.
26. ASTM Standard G119, 2004 (2009), ASTM International, West Conshohocken, USA 2004.
27. N. Diomidis, J.P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Lubr. Sci.* 21 (2009) 53.
28. N. Diomidis, J.P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger, *Wear* 269 (2010) 93.
29. M. Azzi, M. Paquette, J.A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Wear* 267 (2009) 860.
30. M. Azzi, M. Benkahoul, J.A. Szpunar, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, *Wear* 267 (2009) 882.
31. S. Guruvenket, M. Azzi, D. Li, J.A. Szpunar, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, *Surf. Coat. Technol.* 204 (2010) 3358.
32. N. Espallargas, S. Mischler, *Tribol. Int.* 43 (2010) 1209.
33. A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.P. Celis, *Wear* 261 (2006) 987.
34. S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, *Wear* 256 (2004) 963.
35. S. Barril, S. Mischler, D. Landolt, *Wear* 259 (2005) 282.
36. P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt, *Tribol. Int.* 32 (1999) 295.
37. S. Mischler, *Tribol. Int.* 41 (2008) 573.
38. Torimoto T., Tsuda T., Okazaki K., Kuwabata S., “*New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids*”, *Advanced Materials* 22 (2010) 1196–1221.
39. Angell C.A., Ansari Y., Zhao Z.F., “*Ionic liquids: past, present and future*”, *Faraday Discussions* 154 (2012) 9-27.
40. Patel D.D., Lee J.M., “*Applications of Ionic Liquids*”, *Chemical Record* 12 (2012) 329-355.

41. Wilkes J.S., Zaworotko M.J., “*Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids*”. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications (1992) 965.
42. Cooper E.I., O’Sullivan E.J.M., “*PV92-16*”, en: Proceedings of the 8th International Symposium on Molten Salts (Eds: R. J. Gale, G. Blomgren, H. Kojima), The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1992) 386.
43. Chiappe C., Pomelli C.S., “*Point-Functionalization of Ionic Liquids: An Overview of Synthesis and Applications*”, European Journal of Organic Chemistry (2014) 6120-6139.
44. Galisnki M., Lewandowski A., Stepniak I., “*Ionic Liquid as Electrolytes*”, Electrochimica Acta 51 (2006) 5567-5580.
45. Xin B., Hao J., “*Imidazolium-based ionic liquids grafted on solid surfaces*”, Chemical Society Reviews 43 (2014) 7171-7187.
46. Abbott A.P., McKenzie K.J., “*Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals*”, Physical Chemistry Chemical Physics 8 (2006) 4265-4279.
47. Endres F., MacFarlane D.R., Abbott A. (Eds.), “*Electrodeposition from Ionic Liquids*”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany (2008).
48. Abbott A.P., Frisch G., Ryder K.S., “*Electroplating using ionic liquids*”, Annual Review of Materials Research 43 (2013) 335-358.
49. Ana Eva Jiménez Ballesta, “*Fluidos Iónicos en Lubricación de contactos Aluminio-Acero. Interacciones superficiales y triboquímicas*”, Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cartagena. (2007).
50. S. M. Hsu, "Molecular Basis of Lubrication", Tribology International, 37 (2004)
51. M. D. Bermúdez, A. E. Jiménez, G. Martínez, “*Study of Surface Interactions of Ionic Liquids with Aluminium Alloys in Corrosion and Erosion-Corrosion Processes*”. Applied Surface Science, 253 (2007), 7295-7302.
52. M., Gonzalez-Olmos R., Cota I., Medina F., “*Brønsted ionic liquids: Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations*”, Chemical Engineering Journal 162 (2010) 802–808.
53. Álvarez V. H., Mattedi S., Martín-Pastor M., Aznar M., Iglesias M., “*Synthesis and thermophysical properties of two new protic long-chain ionic liquids with the oleate anion*”, Fluid Phase Equilibria 299 (2010) 42-50.
54. Angell C.A., Ansari Y., Zhao Z.F., “*Ionic liquids: past, present and future*”, Faraday Discussions 154 (2012) 9-27.
55. Greaves T.L., Drummond C.J., “*Protic ionic liquids: properties and applications*”, Chemical Reviews 108 (2008) 206-237.

- 56.** Greaves T.L., Kennedy D.F., Weerawardena A., Tse N.M.K., Kirby N., Drummond C.J., “*Nanostructured protic ionic liquids retain nanoscale features in aqueous solution while precursor Bronsted acids ad bases exhibit different behaviour*”, Journal of Physical Chemistry B 115 (2011) 2055-2066.
- 57.** Peric B., Marti E., Sierra J., Cruañas R., Iglesias M., Garau M.A., “*Terrestrial ecotoxicity of short aliphatic protic ionic liquids*”, Environmental Toxicology and Chemistry 30 (2011) 2802-2809.
- 58.** Mattedi S., Carvalho P.J., Coutinho J.A.P., Alvarez V.H., Iglesias M., “*High pressure CO₂ solubility in N-methyl-2-hydroxyethylammonium protic ionic liquids*”, Journal of Supercritical Fluids 56 (2011) 224-230.
- 59.** Alvarez V.H., Mattedi S., Martin-Pastor M., Aznar M., Iglesias M., “*Thermophysical properties of binary mixtures of {ionic liquid 2-hydroxy ethylammonium cetate plus (water, methanol, or ethanol)}*”, The Journal of Chemical Thermodynamics 43 (2011) 997-1010.
- 60.** Kondo H., “*Protic ionic liquids with ammonium salts as lubricants for magnetic thin film media*”, Tribology Letters 31 (2008) 211-218.
- 61.** Miran M.S., Kinoshita H., Yasuda T., Abu Bin M., Susanz H., Watanabe M., “*Hydrogen bonds in protic ionic liquids and their correlation with physicochemical properties*”, Chemical Communications 47 (2011) 12676-12678.
- 62.** Picas Barrachina, Josep Antón, “*Caracterización y optimización de la aleación Ti-O₂Pd para aplicaciones clínicas*”, UPC (2000).
- 63.** Dr. Hector Reale & Roxana Cocco, “*Introducción a las Aleaciones de Titanio, aplicaciones, características y procesos de fabricación. CONUAR & FAE S.A.*”
- 64.** Quinta Metalica, “*Titanio-Características*”. Arquitectura Quinta METALICA, Madrid.
- 65.** Matthew J. Donachie Jr. “*Titanium, a technical guide*” 2ºEd ASM internacional (2004).