



industriales
etsii

Escuela Técnica
Superior
de Ingeniería
Industrial

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

Estudio tribológico del líquido iónico prótico en atmósfera controlada, MSu

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA EN TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

Autor: Juan Antonio López Fuentes

Director: María Dolores Avilés González

Codirector: Francisco José Carrión Vilches



Universidad
Politécnica
de Cartagena

Cartagena, 9 de Octubre de 2018

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	5
1.1 LUBRICANTES Y ENERGÍA RENOVABLE	5
1.2 TRIBOLOGÍA	6
1.3 FRICCIÓN	7
1.4 DESGASTE	8
1.5 LUBRICACIÓN	12
1.6 LÍQUIDOS IÓNICOS	15
1.6.1. Propiedades de los LIs	16
1.6.2. Clasificación y síntesis de los líquidos iónicos	17
1.6.3. Desventajas de los líquidos iónicos	18
1.6.4 Aplicaciones de los líquidos iónicos	18
1.7 OBJETIVOS	19
2. MATERIALES, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS.	20
2.1 MATERIALES EMPLEADOS EN EL PROCESO EXPERIMENTAL	20
2.1.1 ACERO AISI 316 L	20
2.1.2 ZAFIRO	22
2.1.3 ACERO AISI 52100	22
2.1.4 SUCCINATO DE 2-HIDROXIETANOLAMONIO (2-HEADSu) “MSU”	23
2.2 EQUIPOS EMPLEADOS EN EL PROCESO EXPERIMENTAL	26
2.2.1 TRIBÓMETRO	26
2.2.2 DISPERSADOR	27
2.2.2 ESTUFA DE VACÍO	28
2.2.3 MICROPERFILÓMETRO	28
2.2.4 MICROSCOPIO ÓPTICO	30

2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).....	30
2.2.6 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO	32
2.2.7 ESPECTRÓMETRO INFRARROJO	33
2.2.8 ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO	35
2.3 PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS EN EL PROCESO EXPERIMENTAL.....	36
2.3.1 PREPARACIÓN DE LOS DISCOS	36
2.3.2 PROCEDIMIENTO ENSAYOS CON ATMÓSFERA DE LABORATORIO	36
2.3.3 PROCEDIMIENTO ENSAYOS CON ATMÓSFERA DE CONTROLADA (N ₂)	38
2.3.4 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS.....	40
3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	40
3.1 Ensayos realizados con bola de zafiro.	40
3.1.1 Ensayos en atmósfera de laboratorio.....	41
3.1.2 Ensayos en atmósfera controlada (Nitrógeno).	50
3.1.3 Análisis de la tasa de desgaste en el contacto zafiro-acero.....	56
3.2 Ensayos realizados con bola de acero.....	58
3.2.1 Ensayos en atmósfera de laboratorio.....	58
3.2.2 Ensayos en atmósfera controlada.....	65
3.2.3 Análisis de la tasa de desgaste en el contacto acero-acero.	73
3.2.4 Análisis de la resistencia eléctrica.....	75
4. CONCLUSIONES.	78
5. BIBLIOGRAFÍA.....	79

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría en primer lugar, agradecer a mis padres la educación que me han dado tanto académica como moral y el apoyo incondicional que siempre me han dado.

Agradecer también a María Dolores Avilés por toda la ayuda que me ha prestado durante la realización de este trabajo demostrando ser la mejor profesora que he tenido durante toda mi carrera en la universidad, sus ganas de enseñar son inagotables.

Agradecer a Francisco José Carrión Vilches por su ayuda y guía durante la realización de este trabajo y por sus consejos personales.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 LUBRICANTES Y ENERGÍA RENOVABLE

El agotamiento que existe actualmente de las reservas de gas y petróleo, el incremento de la demanda energética y el cambio climático son problemas a resolver. El desarrollo de las energías renovables está siendo impulsado por muchos países [1, 2]. Para trabajar en esta dirección se han propuesto algunos objetivos como el acuerdo al que llegó la Comunidad Europea por el que se estableció que el 20% de energía consumida por los estados miembros debía ser generada por energías renovables para el año 2020.

Las energías renovables forman una pequeña proporción del mix energético. Su implementación está limitada, entre otros, por la falta de estabilidad en el suministro y elevados costes técnicos. Por lo tanto, gran parte de la investigación se está centrando en obtener mejor fiabilidad y eficiencia de la tecnología renovable, sin dejar de prestar atención a los problemas medioambientales [2].

La lubricación juega un papel fundamental en las tecnologías renovables como la energía hidroeléctrica o la energía eólica. Para las plantas hidroeléctricas, los fallos en los cojinetes se estima que producen un 40% de las pérdidas operativas [3, 4]. Por lo tanto, una lubricación adecuada es uno de los requerimientos más importantes para su correcto funcionamiento [5]. Respecto a la energía eólica, la caja de cambios, compuesta de cojinetes y engranajes, es una pieza clave para la transmisión del par desde el rotor al generador. Este componente de la turbina necesita estar perfectamente lubricado. Por ejemplo, la caja de cambios de la turbina Vestas V90-2MW utiliza entre 300-400 litros de aceite lubricante [6], el cual debe ser reemplazado periódicamente. Para ello la turbina debe parar, dejando consecuentemente de producir energía.

El riesgo de fugas de aceite y consecuentemente el alto impacto medioambiental que ello tendría es algo importante a tener en cuenta. La gran mayoría de los lubricantes que se usan para estas aplicaciones no son biodegradables (aceites minerales y polialfaolefinas). Por otra parte, los lubricantes han sido incluidos en la Eco-etiqueta Europea (sistema de identificación europeo para identificar los productos respetuosos con el medio ambiente) debiendo satisfacer algunos requisitos. Esta etiqueta tiene en cuenta la toxicidad acuática, la biodegradabilidad y el potencial bioacumulativo, excluyendo algunas sustancias específicas, su capacidad de reutilización y la menor pérdida de propiedades [7]. Por lo tanto, el mayor reto en el campo de la lubricación es el desarrollo de nuevos lubricantes que cumplan lo requerido por la eco-etiqueta europea y lo mejoren.

1.2 TRIBOLOGÍA

La definición literal de la palabra tribología, que deriva del griego “tribos”: fricción, sería la ciencia de la fricción. Este término, que apareció por primera vez en el Jost Report [8] en 1966, se definió como “la ciencia y tecnología de superficies que interactúan en movimiento relativo, de sus componentes relacionados y su práctica”. La fricción, el desgaste y la lubricación están incluidos.

Por lo tanto, es una ciencia multidisciplinar donde el conocimiento de diferentes campos como la física, la química, la ciencia de los materiales y la ingeniería mecánica están implicadas [9-11].

A pesar de que la palabra tribología no apareciera hasta 1966, los conceptos de fricción, desgaste y lubricación empezaron a ser estudiados muchos años antes. Un cronograma de las principales teorías desarrolladas en estos campos en los últimos 550 años puede ser encontrada en la reseña escrita por Kato *et al.* [12]. La fricción entre sólidos fue primeramente estudiada por Leonardo da Vinci alrededor del año 1500, quien definió el concepto de coeficiente de fricción. Pero su trabajo permaneció en la oscuridad y fue Guillaume Amontons quien, en 1699, postuló las dos leyes de la fricción. Los fundamentos de la lubricación se desarrollaron en el periodo de 1880 a 1970 [12]. Los trabajos de B.Tower (1884) y O.Reynolds (1886) permitieron conocer el principio de la lubricación hidrodinámica. Desde 1920, la reducción del desgaste se ha tornado de gran interés motivada por la necesidad de una mejora de la fiabilidad y un incremento de la vida de la tecnología avanzada [9, 12].

El desarrollo tecnológico desde la Revolución Industrial ha incrementado los requerimientos de la maquinaria en términos de velocidad y carga. Las grandes condiciones de contacto generadas en los mecanismos incrementan la fricción y los problemas de desgaste, incrementando por tanto los costes en materiales y piezas de recambio, el mantenimiento y la energía consumida. Este importante efecto económico fue reflejado en el Jost Report (1966). De acuerdo con este estudio, una mejora en las condiciones tribológicas se correspondería con ahorros de alrededor de 500 millones de libras por año tan sólo en el Reino Unido [9]. Otros estudios del mismo tema fueron llevados a cabo, como el que realizó la ASME (American Society of Mechanical Engineers) en 1977. En dicho informe, la ASME estimaba que un 11 % del consumo de energía a nivel nacional en Estados Unidos podría llegar a ser ahorrado (alrededor de 16 millones de dólares anuales), llevando a cabo unas buenas prácticas tribológicas. Otras investigaciones, como la llevada a cabo por W.J.Bartz [13] estiman que con unas buenas prácticas tribológicas se podrían conseguir ahorros de entre el 1,3 y 1,6 % de PIB de las principales potencias económicas mundiales. En 2008 se hubieran obtenido los ahorros de la siguiente tabla (Tabla 1).

País	Ahorros hipotéticos (billones de USD)	PIB (billones de USD)	Ahorros hipotéticos (porcentaje sobre el PIB)
Unión Europea	303	16936	1,79%
Estados Unidos	189	14720	1,26%
China	68	9240	0,74%
Japón	63	4920	1,28%
Alemania	50	3747	1,33%
Francia	48	2924	1,64%
Inglaterra	36	2792	1,29%
España	23	1635	1,4%

Tabla 1. Estimaciones de los ahorros potenciales en función del PIB.

Además de los ahorros financieros, la tribología tiene un rol importante en la protección del medio ambiente y la sostenibilidad. Respecto a lo anterior, un nuevo concepto llamado “Tribología verde” ha sido acuñado en los últimos años [14, 15]. Algunas áreas de investigación de este tipo de tribología se centran en ahorrar energía y reducir el desgaste en materiales reduciendo a su vez los efectos nocivos de los lubricantes en el medio, con biolubricantes y materiales biomiméticos.

1.3 FRICCIÓN

La fricción es la resistencia que se produce entre dos cuerpos en contacto cuando se mueven tangencialmente el uno respecto al otro. La fuerza tangencial que se opone al movimiento, llamada fuerza de fricción (F), es proporcional a la carga aplicada (F_N) sobre las superficies en contacto. La constante de proporcionalidad que relaciona ambos parámetros es el coeficiente de fricción, μ .

$$F = \mu \cdot F_N$$

Los valores del coeficiente de fricción presentan un amplio rango, variando desde 0,001 para rodamientos bajo pequeñas cargas, hasta 10 para metales limpios rozando el uno con el otro en el vacío. Sin embargo, para la mayoría de los materiales que se encuentran en atmósfera estándar, el coeficiente de fricción varía de 0,1 hasta 1.

La fricción, no es una propiedad del material, sino una respuesta del sistema tribológico. La no uniformidad de las superficies de contacto limita su interacción a puntos concretos, como se puede apreciar en la Figura 1. La suma de todos esos puntos constituye el área real de contacto, siendo algunas veces una pequeña porción del área aparente de los cuerpos. El concepto de fricción de deslizamiento propuesto por Bowden y Tabor en 1950 tiene en cuenta este efecto. De acuerdo con estos autores, la fuerza de fricción es originada por dos contribuciones, la fuerza de adhesión, que se encuentra en los

puntos de contacto entre las superficies, y la fuerza de deformación , llevada a cabo por el material más duro para limar las asperezas del material más blando [16].

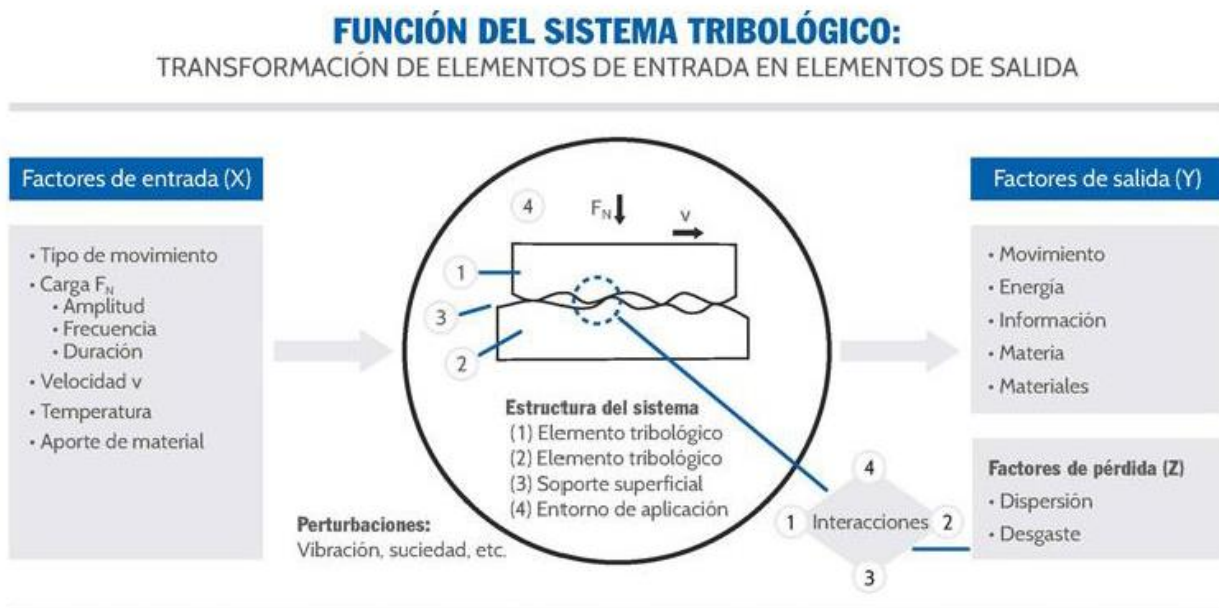


Figura 1. Esquema de un sistema tribológico.

1.4 DESGASTE

El desgaste es el daño o la pérdida de material producida en la superficie de un sólido como consecuencia, en la mayoría de casos, del movimiento relativo de dos superficies deslizándose la una sobre la otra. La relación entre el desgaste y la fricción no es directamente proporcional. De hecho, superficies de contacto con lubricantes sólidos o polímeros muestran fricción baja y alto desgaste. Existen diferentes mecanismos de desgaste, y la combinación de dos o más mecanismos a la vez suele ser la causante de los fallos mecánicos. Algunos de los mecanismos principales de desgaste son: adhesión, abrasión, fatiga, impacto, y reacciones triboquímicas. Estos mecanismos pueden ser apreciados en la Figura 2.

MECANISMOS DE DESGASTE:

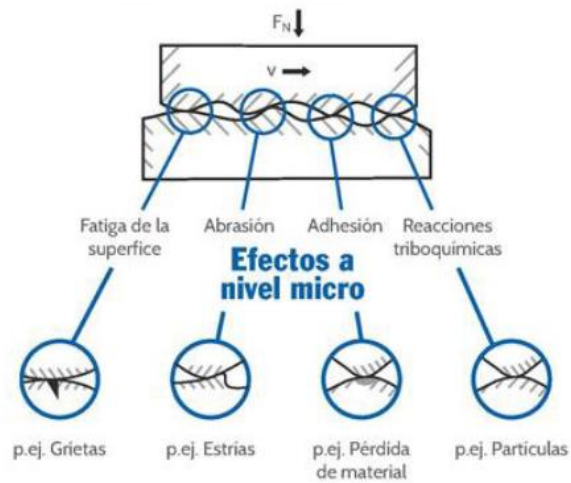


Figura 2. Diferentes mecanismos de desgaste.

A continuación se expondrá una pequeña descripción de los diferentes tipos de desgaste.

- **Desgaste adhesivo:**

Este mecanismo tiene lugar entre dos superficies deslizándose la una sobre la otra en movimiento relativo. Los puntos de contacto (asperezas) entre ambos cuerpos se sueldan (adhesión). Entonces, el corte producido por el deslizamiento lleva a la rotura de fragmentos de una superficie, que permanecía pegada a la otra [9].

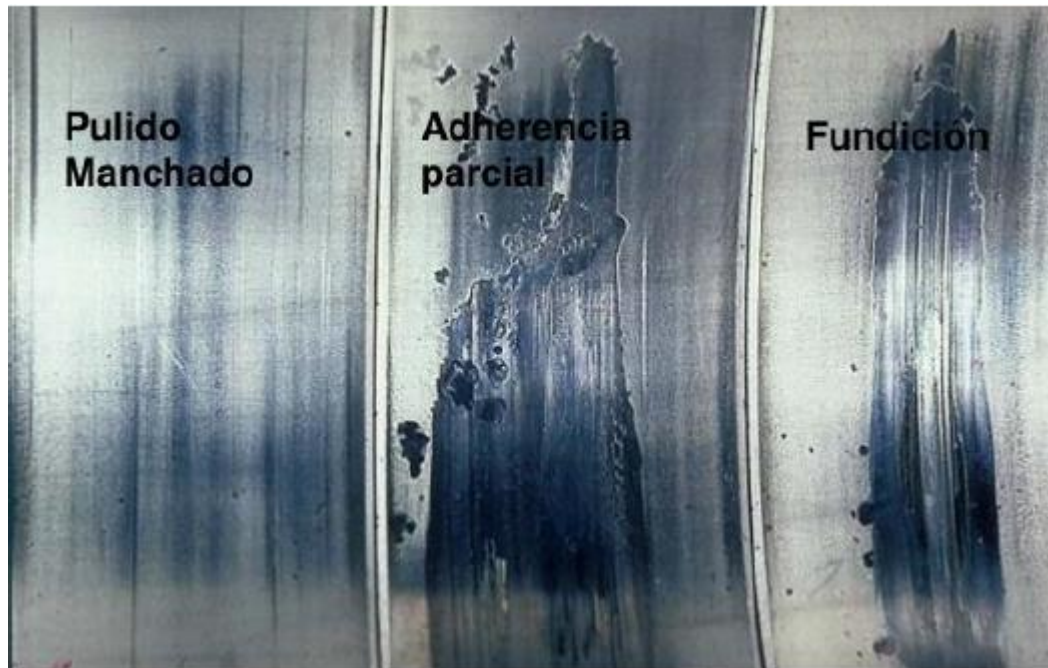


Figura 3. Ejemplos de desgaste adhesivo entre materiales metálicos.

- **Desgaste abrasivo:**

Este mecanismo de desgaste tiene lugar cuando una superficie dura o partículas duras deslizan sobre una superficie más blanda. Como consecuencia de este desgaste, el área de contacto sufre deformación plástica o fractura. Este desgaste es muy frecuente en cojinetes.



Figura 4. Ejemplo de desgaste abrasivo producido en cojinetes.

- **Desgaste por fatiga:**

Materiales expuestos a repetidos ciclos de carga son los que sufren este tipo de desgaste. Bajo esas condiciones, se producen grietas en la superficie de los materiales y bajo la misma. Tras un número de ciclos crítico, la superficie se rompe y se recubre de hoyos o pequeños agujeros. Se diferencia de los desgastes adhesivo y abrasivo en que no es apreciable de manera gradual y puede ocurrir sin previo aviso [9].



Figura 5. Desgaste por fatiga.

- **Desgaste por impacto:**

Este tipo de desgaste puede ser generado por erosión o percusión. La erosión puede aparecer cuando una superficie se encuentra en contacto con chorros de líquido a gran velocidad, en el impacto con partículas sólidas o en la implosión de fluido por haber superado la presión de vapor, efecto conocido como cavitación. La percusión es producida cuando un cuerpo sólido impacta repetidas veces contra otro, produciéndose una pérdida de material [9].

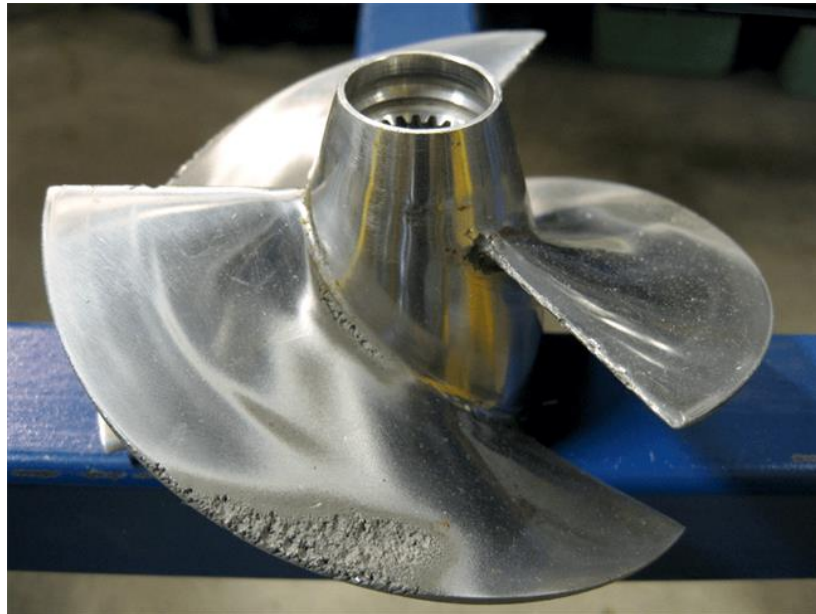


Figura 6. Desgaste por cavitación.

- **Desgaste por reacciones triboquímicas:**

Las reacciones químicas que tienen lugar entre cuerpos que deslizan entre ellos afectan a la fricción. Algunos factores que afectan a la reacción son el calor generado en las asperezas en contacto o la excitación de los enlaces en las superficies de contacto. Como resultado de las reacciones triboquímicas se pueden generar películas protectoras en la superficie. Se incluiría en este tipo de desgaste la corrosión.



Figura 7. Desgaste por corrosión.

1.5 LUBRICACIÓN

La lubricación consiste en la interposición de una capa (sólida, líquida o gaseosa) entre dos superficies que facilita su movimiento y reduciendo la fricción y consecuentemente el desgaste, la generación de calor, y las pérdidas energéticas [10]. Así se reducen los costes de mantenimiento y aumenta la vida útil de los componentes.

El tipo de lubricante a utilizar se determinará en función de su finalidad. Por ejemplo, en la industria alimentaria, se utilizarán lubricantes sólidos que reducen las probabilidades de contaminación frente a los fluidos lubricantes. En el caso de lubricación sólida, un sólido con bajo coeficiente de fricción cubre la superficie a lubricar o forma parte de la superficie desarrollando un sistema autolubricado. El grafito y el disulfuro de molibdeno son los lubricantes sólidos más utilizados. Las grasas son un tipo de lubricante que están compuesto mayormente por aceites y agentes espesantes dando lugar a una consistencia semi-sólida. Esta característica hace que las grasas sean más fáciles de aplicar y retener sobre una superficie ya que no se escurren como lo haría un lubricante líquido. Además, las grasas proporcionan un buen sellado contra la humedad y la suciedad. Por el contrario, tienen peores coeficientes de fricción que los lubricantes líquidos y también son peores disipadores de calor [16].

La base de los fluidos lubricantes viene dada básicamente por dos principios: 1) Las dos superficies pueden separarse debido a la presión ejercida por el fluido lubricante y 2) una capa protectora se forma por los aditivos químicos de los lubricantes; ambos reducen los efectos de los contactos entre las

asperezas de las superficies [9, 10]. Un factor importante a considerar en la aplicación de un lubricante es la viscosidad. Una alta viscosidad formará una capa de lubricante estable que impedirá el contacto entre las superficies. Sin embargo, lubricantes con viscosidades muy altas incrementarán los coeficientes de fricción.

Según el espesor de película formado en el contacto, se puede distinguir entre tres tipos o regímenes de lubricación: lubricación hidrodinámica (HDL), lubricación elastohidrodinámica (EHL) y lubricación límite (BL). El régimen de lubricación existente entre dos cuerpos en contacto deslizante, varía en función de la velocidad, la carga, la viscosidad del lubricante, la geometría del contacto y la rugosidad de las superficies que lo forman.

Como antes se ha comentado un lubricante evita el contacto entre dos superficies, gracias a la presión hidrostática e hidrodinámica que genera y que permite soportar la carga aplicada. Sin embargo, bajo cargas altas o velocidades bajas, la presión ya no es suficiente, el lubricante se encuentra en régimen de lubricación límite, formando una película a nivel molecular sobre la superficie, ya sea por adsorción física o química. En este estado, los aditivos de los lubricantes juegan un papel importante en el contacto entre metales, ya que estos suelen verse atraídos por las cargas positivas de la superficie del metal, quedando las cadenas hidrocarburadas alejadas de la superficie, protegiendo así las superficies del esfuerzo cortante provocado por la fricción y desgaste del contacto [17].

La curva de Stribeck (Figura 8) explica los regímenes de lubricación en función del coeficiente de fricción y del parámetro de Hersey (H_s), parámetro adimensional definido por:

$$H_s = \frac{\eta v}{F_N}$$

donde v es la velocidad de deslizamiento entre los cuerpos, η es la viscosidad dinámica del lubricante y F_N es la fuerza normal aplicada.

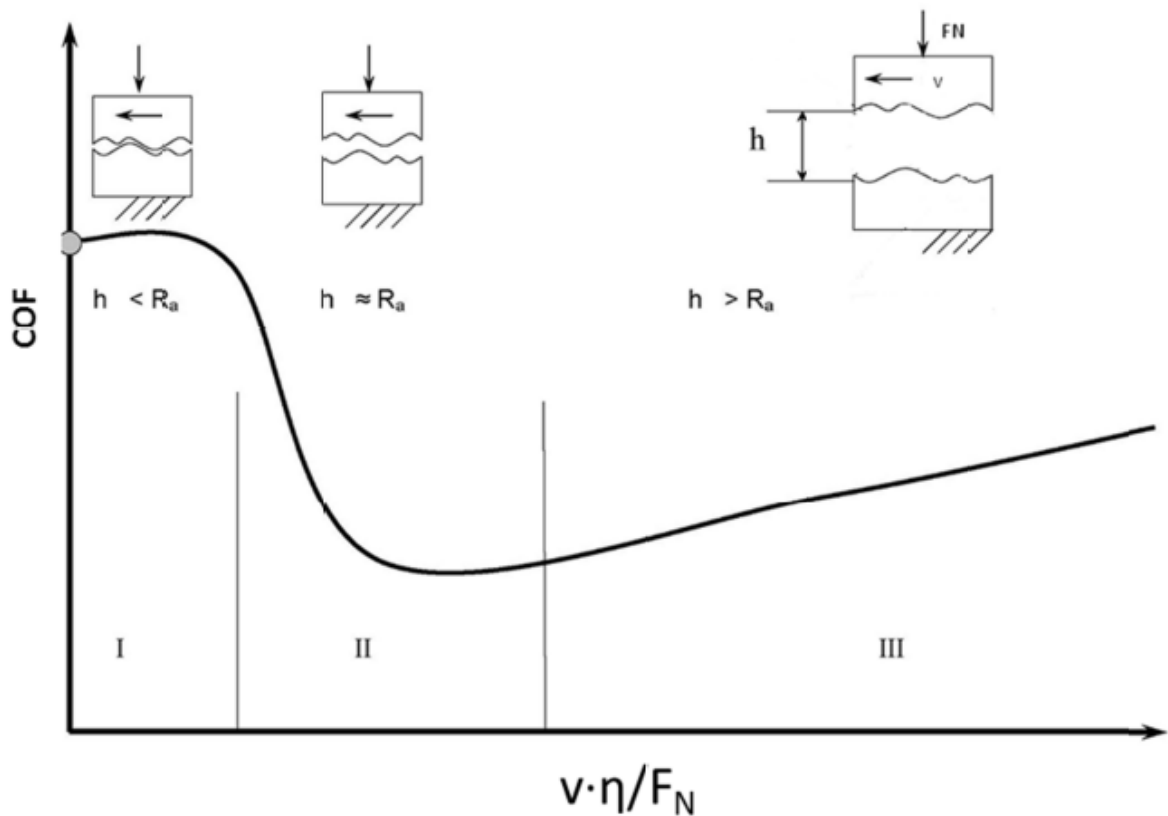


Figura 8. Curva de Stribeck.

En la curva de Stribeck se pueden apreciar diferentes regiones; la región I representa la región de lubricación límite (BL) en la que el espesor de la capa de lubricante (h) es menor que la rugosidad de las superficies en contacto (R_a), la región II representa la lubricación elastohidrodinámica o mixta, en la que no existe desgaste y la fricción se debe al contacto entre las capas intermoleculares del lubricante. Es necesaria una alta viscosidad y alta velocidad en el contacto y una baja carga para que se dé este tipo de lubricación [18].

El modelo propuesto por Stribeck describe incluso el comportamiento de contactos en seco, aunque muestra deficiencias en la estimación del valor de fricción cuando depende de la fuerza y se produce adhesión entre los cuerpos en contacto [19]. Por ello, se ha propuesto un nuevo mapa de lubricación [20], que se muestra en la Figura 9, en el que h , hace referencia al espesor de la película lubricante, y R_g , al radio efectivo de las moléculas del lubricante.

Este modelo tiene en cuenta el llamado régimen de lubricación por película delgada (TFL), que representa la zona de transición entre la región EHL y BL. En esta zona, ni el comportamiento tribológico ni el espesor del contacto está definido por ninguna de las regiones adyacentes. En esta región se

presentan ordenamientos en la orientación de las moléculas de lubricante y aumenta la capacidad de adsorción sobre las superficies del contacto. También difiere de la región BL en que el lubricante es capaz de fluir entre los cuerpos, por lo que la viscosidad es de gran importancia en esta región [21].

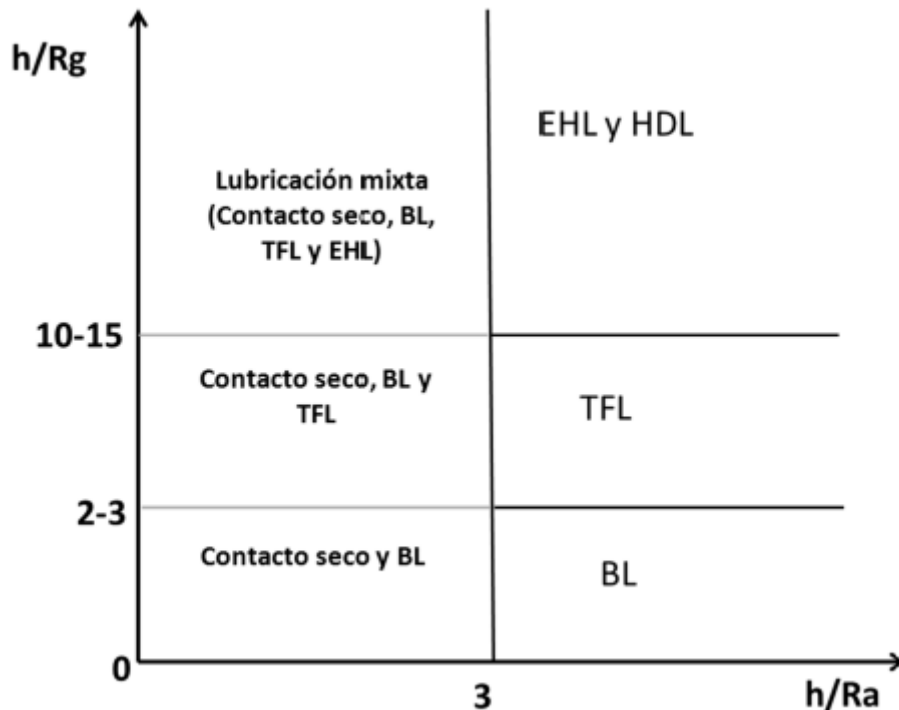


Figura 9. Mapa de lubricación [20]

1.6 LÍQUIDOS IÓNICOS

Se consideran líquidos iónicos (LIs) a sales que tienen punto de fusión por debajo de los 100°C . Pero los líquidos iónicos que son objeto de estudio son aquellos que se presentan en estado líquido a temperatura ambiente [21].

Estas sales están formadas por un catión de origen orgánico y por un anión orgánico o inorgánico. En función de la combinación que se haga del anión y del catión se pueden conseguir líquidos iónicos con diferentes propiedades.

Pese a ser relativamente nuevos, la primera síntesis estable con la humedad fue publicada en 1992 por Wilkes y Zawarotko[22] y Cooper y O'Sullivan[23], ya presentan un largo historial de investigación debido a sus excepcionales propiedades físico-químicas [24] y se han utilizado en diversos campos de la ciencia.

Algunos factores que hacen tan interesantes a los líquidos iónicos son: su elevada conductividad eléctrica, su amplio rango de líquidos y su elevada conductividad térmica, una baja presión de vapor y la relativa facilidad de obtener unas propiedades u otras según la necesidad, mediante la combinación de unos aniones u otros.

Paul T. Anastas [25] definió el concepto de química verde como el diseño de productos y procedimientos químicos que permitan reducir o eliminar la utilización y la síntesis de sustancias peligrosas. Y aquí es donde encontramos una de las mayores características y ventajas de los líquidos iónicos frente a los lubricantes convencionales, ya que destacan como líquidos verdes en ingeniería para una amplia variedad de aplicaciones industriales.

1.6.1. Propiedades de los LIs

Las propiedades más representativas de los líquidos iónicos se presentan a continuación [26].

- Gran resistencia a la oxidación.
- Buena mojabilidad.
- Baja volatilidad.
- Bajo punto de fusión (inferior a 100°C).
- Alta estabilidad química.
- Amplio rango de líquidos (entre 446 y 796°C).
- Alta estabilidad térmica (Temperatura de descomposición superior a 300°C).
- Alta capacidad calorífica.
- Baja temperatura de fluidez.
- No son inflamables.
- Alto potencial electroquímico.
- Alta polaridad.
- Alta conductividad térmica.
- Viscosidad superior a la de los disolventes moleculares convencionales.
- Resisten condiciones de vacío.
- Admiten aditivos
- Posibilidad de diseñarlos a medida.
- Grandes disolventes de compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, además de compuestos organometálicos y algunos gases (H_2 , O_2 , CO_2).
- Densidad superior a la del agua (los valores de densidad varían entre 1,12 g/cm^3 y 2,24 g/cm^3).

1.6.2. Clasificación y síntesis de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos se dividen en dos tipos diferentes en función de su obtención y organización química; tenemos por un lado los líquidos iónicos próticos (PIL, Protic ionic liquid) o sales Brönsted y los líquidos iónicos apróticos (AIL) o convencionales.

Líquidos iónicos próticos

Las ventajas que presentan los líquidos iónicos próticos frente a los líquidos iónicos apróticos radican fundamentalmente en que su síntesis química es más simple, tienen un menor coste de producción, un perfil toxicológico más aceptable y una mejor biodegradabilidad. Es por ello que se han incrementado las investigaciones centradas en este tipo de líquidos iónicos. Los estudios de estos líquidos tenían como objetivo probar sus características, logrando corroborar su baja toxicidad, sus bajos costes de producción y la simpleza de su síntesis.

Algunos ejemplos de líquidos iónicos próticos son: tri-[bis(2-hidroxietilamonio (DCi))] [32], acetato de 2-hidroxidietilamono (2-HDEAA), acetato de 2-hidroxietilamonio (2-HEAA), formiato de 2-hidroxietilamonio(2-HEAF) y el líquido iónico objeto de este trabajo también es un líquido iónico prótico, el succinato de 2-hidroxietanolamonio (2-HEADSu), conocido como MSu.

La síntesis de los líquidos iónicos próticos consiste en la transferencia de un protón desde un ácido de Brönsted hasta una base del mismo tipo, ocasionando la presencia de al menos un protón, el cual es capaz de promover puentes de hidrógeno [27].

Líquidos iónicos apróticos (AIL)

La mayoría de las investigaciones sobre líquidos iónicos se han orientado hacia los líquidos iónicos apróticos, principalmente aquellos basados en el catión 1,3-alquilimidazolio y aniones como el $[PF_6^-]$, $[(CF_3^- SO_2)_2 N]$, $[BF_4^-]$ y $[TF_2^- N]$. En general, existen dos etapas en la síntesis de líquidos iónicos apróticos: la formación del catión y la reacción de intercambio iónico. Esta reacción de intercambio iónico puede ser por un tratamiento directo de las sales del haluro con ácidos de Lewis o reacciones de metátesis aniónica [28].

1.6.3. Desventajas de los líquidos iónicos

Uno de los mayores problemas que presentan los líquidos iónicos es su elevado coste de obtención a pesar de que se está investigando como reducirlo.

A la hora de implementar los LIs en aplicaciones industriales, además del coste, hay que evaluar la disponibilidad, la pureza, la estabilidad, la corrosión y la posibilidad de reciclado, y existe una falta de información sobre estos temas y sobre propiedades fundamentales como la biodegradabilidad y toxicidad, además, algunos líquidos iónicos son sensibles a la humedad y no todos son "verdes" ya que hay algunos que se descomponen dando productos como el HF, que es altamente tóxico [29].

1.6.4 Aplicaciones de los líquidos iónicos

En los últimos años, los líquidos iónicos se han convertido en uno de los materiales "verdes" más estudiados por químicos e ingenieros de todo el mundo por sus excelentes propiedades fisicoquímicas. El término "verdes" es debido a su extremadamente baja volatilidad en comparación con otros compuestos volátiles convencionales [26, 30], lo que hace que provoquen un escaso impacto medioambiental.

A continuación se van a enumerar algunos de los campos de la ingeniería donde se están utilizando los líquidos iónicos [29]:

- Disolventes avanzados.
- Líquidos iónicos como medios de reacción para la síntesis de materiales.
- Cristales líquidos.
- Nanofluidos iónicos y nanocomposites.
- Electrolitos.
- Análisis químico.
- Energía solar.
- Líquidos para la separación de mezclas azeotrópicas.
- Membranas de líquidos iónicos.
- Plastificantes.
- Dispersantes y surfactantes.
- Agentes antimicrobianos.
- Lubricantes.

1.7 OBJETIVOS

Los objetivos de este trabajo se enumeran a continuación:

- 1) El principal objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento tribológico del líquido iónico MSu, en estado puro, en disolución acuosa al 1% y en aplicación en forma de capa fina sobre discos de acero inoxidable AISI 316 L, con punzón que en su punta incorporará para algunos ensayos bola de acero inoxidable AISI 52100, y en otros ensayos bola de zafiro. El comportamiento tribológico se estudiará en una atmósfera estándar, y en una atmósfera controlada, reduciendo al mínimo la humedad relativa, para comprobar la influencia de la misma en las propiedades lubricantes del MSu.
- 2) Comparar los resultados obtenidos en los ensayos con los obtenidos para otros líquidos iónicos y para el agua.
- 3) Conocer mediante el análisis de resultados si hay diferencia entre los ensayos realizados en atmósfera de laboratorio con humedad relativa con los realizados en atmósfera controlada (N_2).
- 4) Obtener conclusiones de la validez del MSu como agente lubricante.

2. MATERIALES, EQUIPOS Y PROCEDIMIENTOS.

2.1 MATERIALES EMPLEADOS EN EL PROCESO EXPERIMENTAL

2.1.1 ACERO AISI 316 L

Para la realización de los ensayos de fricción con MSu tanto en estado puro, como en disolución al 1% en agua, como en capa fina, además del ensayo con agua como lubricante, en ambas atmósferas (de laboratorio y controlada), y con contactos acero-acero y acero-zafiro, se han utilizado discos de acero AISI 316L de 25mm de diámetro y 1mm de espesor.



Figura 10. Disco de acero AISI 316L utilizado en los ensayos.

Las propiedades generales de este acero se muestran en la siguiente tabla.

Discos de acero AISI 316L	
Diámetro	25mm
Espesor	1mm
Densidad	7870-8070 Kg/m ³
Módulo de Young	190-205 GPa
Límite elástico	170-310 MPa
Resistencia a la tracción	480-620 MPa
Resistencia a la compresión	170-310 MPa
Elongación	30-50%
Dureza	170-220 HV
Punto de fusión	1380-1400°C
Temperatura máxima de servicio	750-925 °C
Temperatura mínima de servicio	-273 °C
Conductividad térmica	13-17 W/(m·°C)
Calor específico	490-530 J/(Kg·°C)
Coefficiente de expansión térmica	15-18 °C ⁻¹
Resistividad eléctrica	69-81 Ω·cm

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

La composición química de este acero se muestra en la Tabla 5 y su microestructura en la Figura 11.

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

Tabla 3. Composición química de acero AISI 316L.

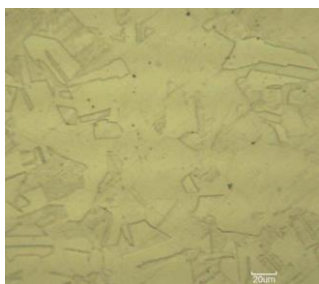


Figura 11. Microestructura del acero AISI 316L.

2.1.2 ZAFIRO

Las esferas pulidas de diámetro 1,5mm colocadas en el punzón del tribómetro en la mitad de los ensayos son de zafiro al 99,9% y fueron suministradas por la empresa GoodFellow.

En la Tabla 6 se muestran las propiedades de estas esferas.

Bolas de Zafiro (99,9%)	
Diámetro	1,5mm
Densidad	3940-4020 Kg/m ³
Módulo de Young	430-460 GPa
Límite elástico	248-273 MPa
Resistencia a la tracción	248-273 MPa
Resistencia a la compresión	2000-2210 MPa
Elongación	0,05-0,06 %
Dureza	2500-3000 HV
Punto de fusión	1970-2070°C
Temperatura máxima de servicio	1800-1959 °C
Temperatura mínima de servicio	-273 °C
Conductividad térmica	40,2-43,5 W/(m·°C)
Calor específico	738-768 J/(Kg·°C)
Coefficiente de expansión térmica	5,3-6,9 °C ⁻¹
Resistividad eléctrica	10 ²² -10 ²⁴ Ω ·cm

Tabla 4. Propiedades de las bolas de zafiro.

2.1.3 ACERO AISI 52100

Las esferas pulidas de diámetro 1,6mm colocadas en el punzón del tribómetro en la mitad de los ensayos son de acero AISI 52100, acero martensítico al cromo de baja aleación.

En la Tabla 7 se muestran las propiedades de estas esferas [31].

Bolas de acero AISI 52100	
Diámetro	1,6mm
Densidad	$7,8 \cdot 10^{-3} \text{ Kg/m}^3$
Módulo de Young	200 GPa
Límite elástico	190-210 GPa
Resistencia a la compresión	2500-2600 MPa
Dureza	60-66 HRC
Punto de fusión	1424 °C
Temperatura máxima de servicio	150 °C
Temperatura mínima de servicio	-60 °C
Conductividad térmica	46,6 W/(m·K)
Calor específico	464 J/(Kg·K)
Coefficiente de expansión térmica	$12,3 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$
Resistividad eléctrica	$215 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$

Tabla 5. Propiedades de las bolas de acero AISI 52100

Elemento	C	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si
% Mín	0,95	1,40	0	0,25	0	0	0	0	0,15
% Máx	1,05	1,65	0,20	0,45	0,08	0,30	0,025	0,025	0,35

Tabla 6. Composición química de acero AISI 52100.

2.1.4 SUCCINATO DE 2-HIDROXIETANOLAMONIO (2-HEADSu) “MSU”

El líquido iónico objeto de estudio en este trabajo es el succinato de 2-hidroxi-etanolamónio (2-HEADSu), el cual es un líquido iónico prótico de cadena carbonada alifática saturada, de cadena corta. Se trata de dos cationes monosustituídos y un anión succinato. En adelante denominaremos MSu a este líquido iónico. Su estructura química se muestra en la Figura 10.

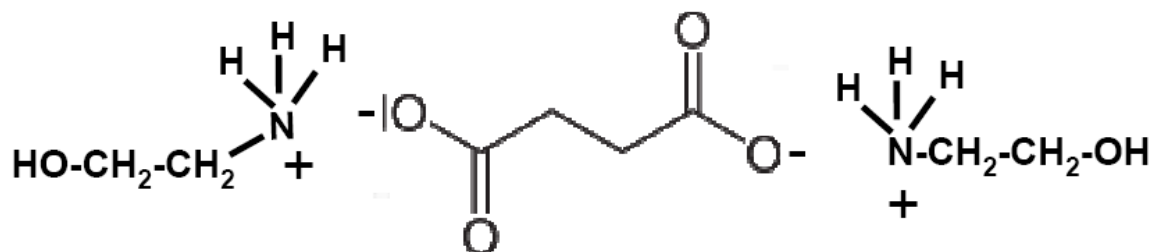
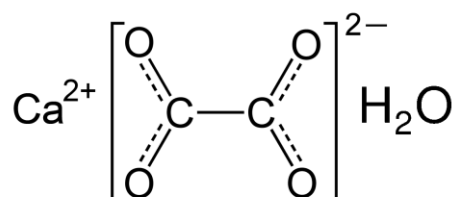


Figura 12. Estructura química del succinato de 2-hidroxi-etanolamónio.

Propiedades físicas del MSu:

- Nombre: Succinato 2-hidroxietanolamonio
- Abreviatura: 2-HEADSu
- pH: 8,66
- Conductividad: $5,761 \cdot 10^{-3}$ S
- Viscosidad: 0,091 Pa·s

Para el realizar el cálculo del porcentaje de agua que contiene el MSu hemos usado como sustancia patrón oxalato de calcio con una molécula de agua de hidratación.



Se ha procedido utilizando la técnica de termogravimetría acoplado un detector de masas y un crisol de aluminio cerrado y microperforado con un agujero de diámetro ($50\mu\text{m}$).

El calentamiento se realiza desde 30°C a 350°C a una velocidad de $5 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ en N_2 $50 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$.

Al realizar la técnica con oxalato de calcio vemos en la Figura 11 como se aprecia un único y marcado pico, tal y como se esperaba, pico que corresponde a la pérdida de masa por evaporación del agua contenida en el oxalato de calcio.

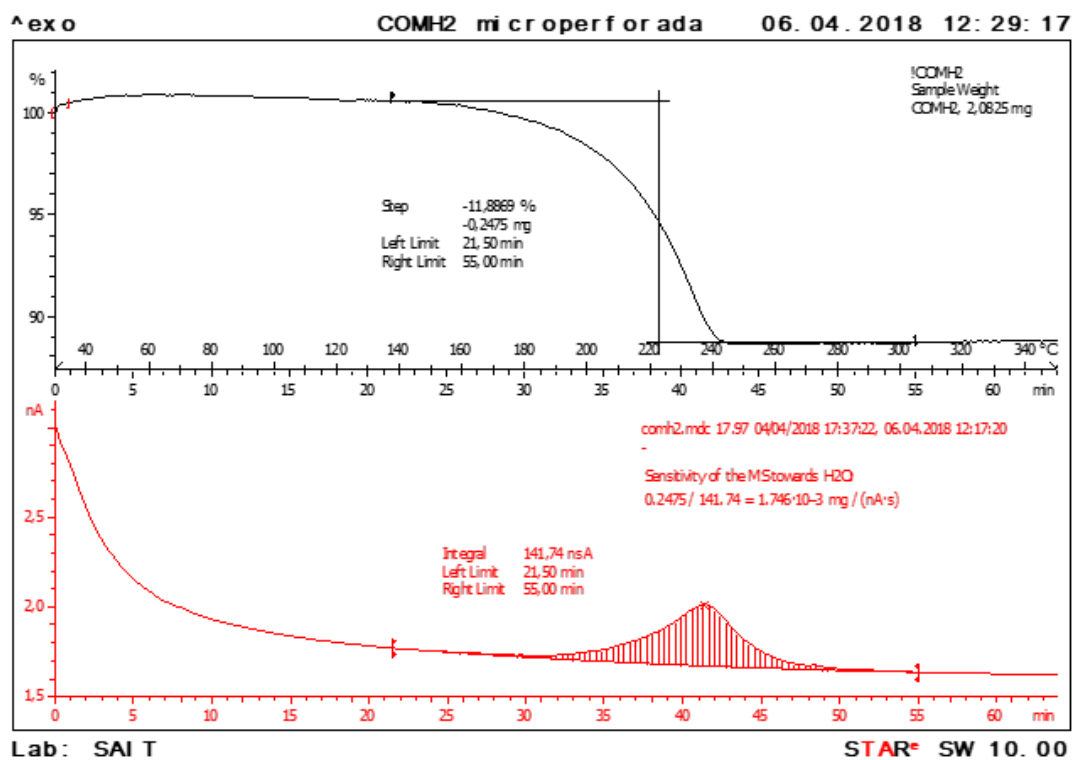


Figura 13. Termogravimetría realizada a oxalato de calcio con una molécula de agua de hidratación.

Se obtiene después de la integración de los picos del oxalato que la relación de la integral es $1,76 \cdot 10^{-3} \frac{mg}{nA \cdot s}$ para la pérdida de agua. Realizamos tres termogravimetrías con MSu obteniendo los resultados que aparecen en la Tabla 2.

	Integral(nA·s)	Pérdida de H ₂ O(mg)	% Pérdida	Pérdida de peso	% H ₂ O
MSU1	1889,7	3,33	46,19	4,55	33,80
MSU2	1701,17	2,99	46,31	4,17	33,21
MSU3	1796,04	3,16	46,19	4,47	32,65
MEDIAS	1795,64	3,16	46,23	4,39	33,22

Tabla 7. Datos obtenidos de la termogravimetría del MSu.

Por lo que podemos afirmar que el porcentaje de agua contenido en MSU es al menos del 32%.

2.2 EQUIPOS EMPLEADOS EN EL PROCESO EXPERIMENTAL

2.2.1 TRIBÓMETRO

El tribómetro utilizado es el tribómetro de la marca Anton Paar. Este tribómetro nos permite comparar el comportamiento en lo que se refiere a la fricción, de diferentes lubricantes probados en diferentes contactos (disco-bola). Este tribómetro está pensado como un primer paso en la caracterización del comportamiento tribológico de los materiales probados. Es importante tener en cuenta que el comportamiento tribológico está influenciado por las muestras (disco y bola), el ambiente y los parámetros elegidos para el ensayo.

El tribómetro tiene las siguientes características técnicas:

- Movimiento de rotación hasta 500rpm.
- Torque máximo: 450 Nmm.
- Movimiento de deslizamiento lineal recíprocante. Frecuencia de 0,01 Hz hasta 10 Hz.
- Fuerza normal de 1 hasta 10N.
- Medida de la fuerza de fricción hasta 20N, mediante sensores LVDT. Utiliza dos sensores para evitar la influencia del gradiente térmico al trabajar a alta T.
- Diámetro ajustable del soporte de muestras (tipo mandrel). Dimensiones máximas de muestra, 60mm de diámetro y espesor de hasta 15mm.
- Soporte para bolas de diámetro 6mm.

Se puede apreciar el equipo en la Figura 14.

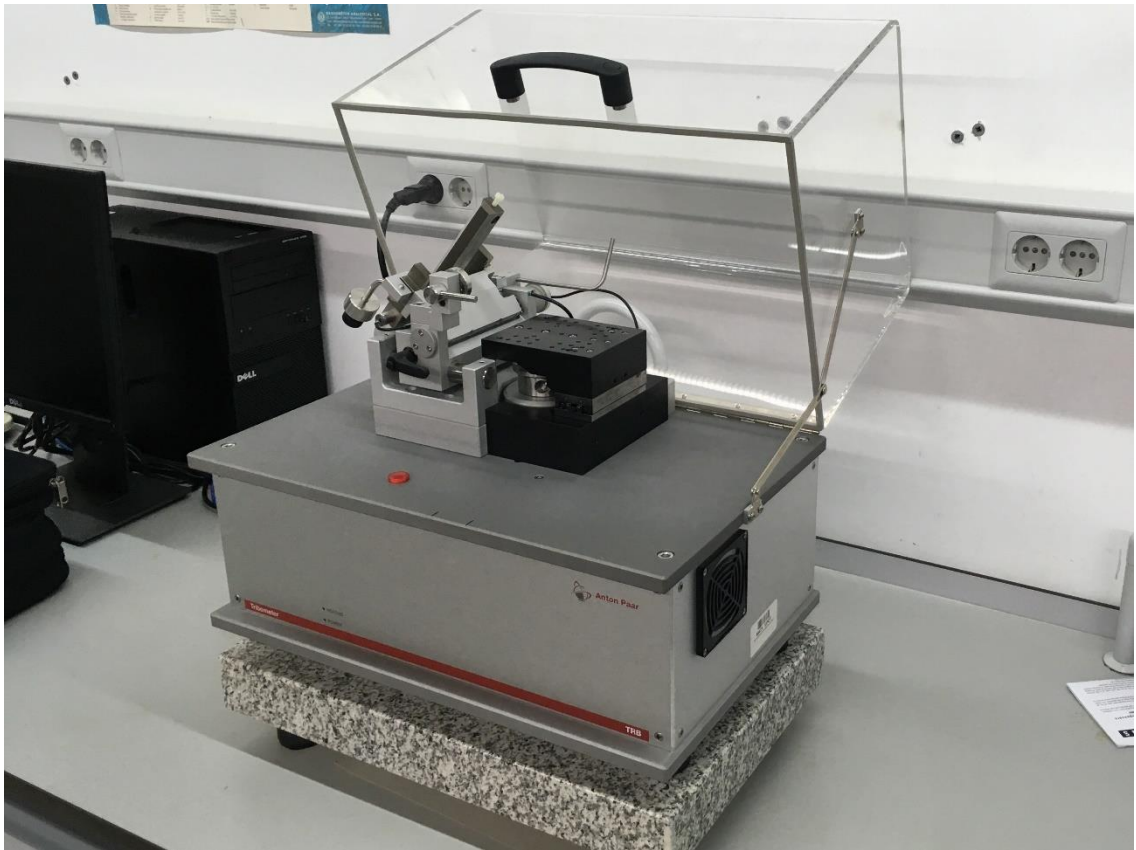


Figura 14. Tribómetro Anton Paar.

2.2.2 DISPERSADOR

Para la preparación de las dispersiones de agua con líquido iónico se ha utilizado un dispersador IKA T25 digital ULTRA que se puede regular desde 3000 hasta 24000 rpm. Se aprecia en la Figura 15.



Figura 15. Dispersador IKA T25 digital ULTRA.

2.2.2 ESTUFA DE VACÍO

Se ha utilizado la estufa de vacío BINDER V23 con calefacción y posibilidad de conexión a vacío. El equipo se muestra en la Figura 16.

Sus características principales son:

- Capacidad: 23 litros
- Rango de temperaturas: Desde temperatura ambiente hasta 200 °C. Desviación: $\pm 1,5$ °C
- Conexión a gas inerte.
- Vacío final admisible: 0,01 bar
- Bomba de vacío con capacidad desde 1m³/h a 30 m³/h
- Potencia nominal de la estufa: 0,8 kW



Figura 16. Estufa de vacío.

2.2.3 MICROPERFILÓMETRO

Para estudiar la morfología de las huellas de desgaste, y el valor del propio desgaste, se ha utilizado un perfilómetro óptico de no contacto con el que obtenemos una reproducción tridimensional de la superficie de la probeta. El equipo se muestra en la Figura 17.

Las características del equipo son las siguientes:

- Marca y modelo: Taylor Hobson Talysurf CLI 500.
- Rango de medida: Eje X=100mm. Eje Y=100mm. Eje Z=100mm.
- Capacidad de carga: 10kg.
- Alcance de foco: 1000 μ m.

- Dimensiones máximas de la muestra: 50/100/200 mm x 50 mm x 50 mm.
- Distancia de trabajo: 10 mm.
- Nivel de ruido: 18 nm.
- Diámetro del punto: 14 μm .
- Límite de la pendiente en superficies reflectantes: $\pm 30^\circ$.
- Parámetros:
 - Medición de micro-alturas.
 - Tamaño y consistencia del granulado.
 - Áreas y volúmenes.
 - Zonas de contacto.
 - Topografía superficial.
 - Rugosidad 2D estándar.

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

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

A través del software asociado "Talymap", se pueden realizar operaciones sobre la imagen generada por Talysurf (el perfilómetro), así como realizar un corte transversal y estudiar una superficie equidistante, medir el área de hueco y de pico en una sección de la huella, seleccionar una zona de la huella y determinar su volumen de hueco y pico.



Figura 17. Microperfilómetro.

2.2.4 MICROSCOPIO ÓPTICO

Para el estudio morfológico y metalográfico tanto de los discos como de las esferas colocadas en el punzón, se ha utilizado un microscopio óptico Leica DMR. Se puede apreciar en la Figura 18.



Figura 18. Microscopio óptico.

2.2.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N que se puede apreciar en la Figura 19.

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

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

Consta de los siguientes elementos:

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

El equipo lleva acoplados un microanalizador por dispersión de energía de rayos X (EDX), como el detector de rayos X Xflash. Este analizador permite la realización de mapas elementales, perfiles de

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



Figura 19. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.2.6 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que mide el flujo de calor de una sustancia en presencia de un material de referencia, mientras dicha sustancia se calienta, enfría o se mantiene a temperatura constante. Permite detectar efectos endotérmicos y exotérmicos, medir entalpías de reacción, determinar temperaturas que caracterizan las diversas transiciones térmicas, así como determinar la capacidad calorífica.

El equipo de calorimetría diferencial de barrido utilizado es el modelo DSC 822E de METTLER TOLEDO que se puede apreciar en la Figura 20 y sus principales características y especificaciones se recogen a continuación:

- Intervalo de temperatura: -150 a 700 °C.
- Exactitud térmica: $\pm 0,2$ °C.
- Reproducibilidad térmica: 0,1 °C.

- Velocidad de calentamiento: 0 a 200 °C/min en incrementos de 0,01 °C.
- Tiempo de respuesta: < 2,3 s.
- Resolución: 0,04 μ W.
- Temperatura modulada.
- Robot automuestreador de 34 posiciones.
- Controlador de gases de purga.

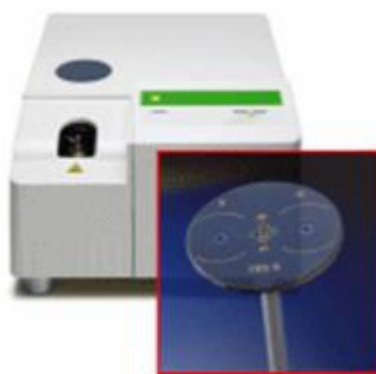


Figura 20. Calorímetro diferencial de barrido.

2.2.7 ESPECTRÓMETRO INFRARROJO

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica de utilidad en la identificación de todo tipo de compuestos orgánicos e inorgánicos, en la determinación de grupos funcionales en matrices orgánicas, así como en el estudio de la composición molecular de superficies. Debido a la extensa gama de accesorios de muestreo es posible analizar casi cualquier sólido, líquido o gas, de forma cualitativa o cuantitativa.

Se ha utilizado un equipo Thermo Nicolet 5700 como el que se aprecia en la Figura 21. El sistema óptico utiliza el principio del interferómetro de Michelson de barrido continuo con conducción de espejo móvil mediante colchón neumático y dispone de una bancada óptica monobloque, construida de una aleación de aluminio obtenida mediante fundición inyectada a alta presión, lo que le confiere una estabilidad excepcional, característica imprescindible en un sistema FTIR de altas prestaciones.

Las principales características y especificaciones del equipo se recogen a continuación:

- Interferómetro tipo Michelson de geometría en 45°, de colchón de aire generado por el propio mecanismo interferométrico, de modo que no necesita fuente externa de gas para trabajar.
- Alineamiento automático y autoalineamiento dinámico continuo asistido por láser.
- Resolución: 0,5 cm⁻¹.
- Velocidad de barrido del espejo móvil comprendida entre 0,158 y 5,06 cm/s.
- Precisión en longitud de onda mayor de 0,01 cm⁻¹ para cada punto de dato, medida a 2000 cm⁻¹ y controlada por láser.
- Precisión en ordenadas mayor del 0,07 % de desviación, medida a 4 cm⁻¹ con lámina de poliestireno de 8 μm.
- Divisor de haz de Ge/KBr, con un intervalo espectral de 7400 a 350 cm⁻¹.
- Detector DTGS/KBr, con un intervalo espectral de 12500 a 350 cm⁻¹.
- Fuente infrarroja cerámica, operando a 1252°C, con un intervalo espectral de 9600 a 15 cm⁻¹.
- Láser de referencia de helio-neón, operando a 15798 cm⁻¹, prealineado y de alta capacidad.
- Generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental.
- Programa «Omic», para la evaluación y manipulación de espectros.
- Accesorio «Smart Orbit», para el análisis por reflexión total atenuada de sólidos y líquidos.
- Accesorio de acoplamiento al analizador termogravimétrico para el análisis de los gases desprendidos por la muestra en el horno del mismo.



Figura 21. Espectrómetro infrarrojo.

2.2.8 ANALIZADOR TERMOGRAVIMÉTRICO

Se han realizado análisis termogravimétricos (TGA) del MSu. La termogravimetría es una técnica de análisis térmico que mide la masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo. Permite realizar estudios de evaporación de constituyentes volátiles, descomposiciones en atmósfera inerte u oxidante, así como estudios de oxidación y ferromagnetismo.

El equipo utilizado es un analizador termogravimétrico TGA/DSC 1HT de METTLER-TOLEDO, como el que se puede apreciar en la Figura 22.

Las principales características y especificaciones del analizador TGA/DSC 1HT se detallan a continuación:

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



Figura 22. Analizador termogravimétrico.

2.3 PROCEDIMIENTOS EMPLEADOS EN EL PROCESO EXPERIMENTAL

ENSAYOS REALIZADOS			
ATMÓSFERA DE LABORATORIO		ATMÓSFERA CONTROLADA (N ₂)	
MSu	MSu	MSu	MSu
DISOLUCIÓN 1%MSu	DISOLUCIÓN 1%MSu	DISOLUCIÓN 1%MSu	DISOLUCIÓN 1%MSu
AGUA	AGUA	AGUA	AGUA
CAPAFINA	CAPAFINA	CAPAFINA	CAPAFINA

2.3.1 PREPARACIÓN DE LOS DISCOS

Los discos de acero AISI 316L ya vienen pulidos por lo que no será necesario realizar dicho proceso. Seguidamente lavamos los discos con agua y detergente para lavavajillas para eliminar los restos de pegamento que puedan quedar. Después se hace un lavado con acetona para eliminar el detergente que pueda quedar del lavado y se introducen en un recipiente lleno de hexano con cierre hermético para impedir su fuga.

2.3.2 PROCEDIMIENTO ENSAYOS CON ATMÓSFERA DE LABORATORIO

2.3.2.1 PROCEDIMIENTO ENSAYOS CON ATMÓSFERA DE LABORATORIO Y CONTACTO ZAFIRO-ACERO

2.3.2.1.1 ENSAYO CON MSu

Lo primero que haremos será limpiar los discos con acetona y secarlos con aire caliente. Este procedimiento se realiza en todos y cada uno de los ensayos independientemente de la atmósfera en la que se ensaye y del tipo de contacto por lo que se obviará su explicación en adelante.

Se procede entonces a desmontar el punzón del tribómetro para introducir la bola, de zafiro en este caso. Dicha bola antes ha sido sumergida en acetona e introducida también 3 minutos en ultrasonidos para ser secada posteriormente. Se procede entonces al equilibrado de las pesas del tribómetro con la palanca del tribómetro horizontal, que dejarán el contacto entre la bola y el disco en el límite de estabilidad.

Las condiciones de todos los ensayos tribológicos fueron las siguientes:

CARGA	1N
FRECUENCIA	2HZ
VELOCIDAD	0,0314 m/s
CARRERA	5mm
DISTANCIA RECORRIDA	176m (corresponde a los mismos ciclos que se realizan en un ensayo pin-on-disk a 0,1 m/s y radio de giro 9mm)
DURACIÓN DEL ENSAYO	2h26min

Se añade el lubricante y se da comienzo al ensayo en el tribómetro. Una vez finalizado el ensayo, se extrae la bola, y la limpiamos en ultrasonidos, para después realizar unas fotos en el microscopio óptico apreciando el desgaste sobre la misma. Dicha bola se guarda en un recipiente correctamente etiquetado.

Se analizan entonces los datos obtenidos del ensayo, no cambiando de lubricante hasta que se consigan 3 ensayos que tengan medidas de fricción, cuya desviación típica sea menor del 10% del promedio del coeficiente de fricción de dichos ensayos.

2.3.2.1.2 ENSAYO CON DISOLUCIÓN AL 1%MSu

Se realiza igual que el ensayo anterior con la diferencia de que el lubricante ahora no es MSu sino una disolución de MSu al 1% en agua tipo II que se prepara en el laboratorio.

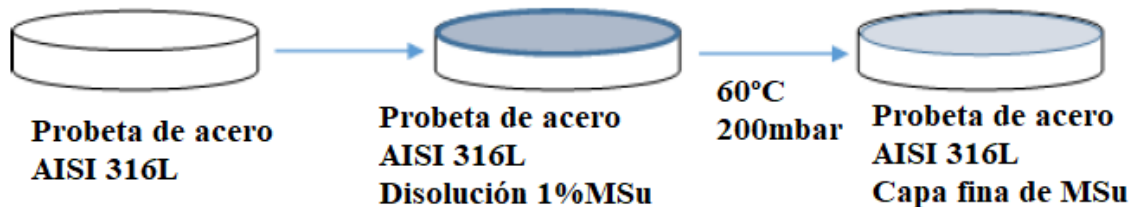
2.3.2.1.3 ENSAYO CON AGUA

Se realiza igual que el ensayo anterior con la diferencia de que el lubricante ahora es agua tipo II.

2.3.2.1.4 ENSAYO CON CAPAFINA

Se realiza igual que el ensayo anterior con la diferencia de que el lubricante ahora es una capa fina de una disolución al 1% de MSu.

Para la preparación de las capas finas se depositaba la disolución de MSu en agua sobre varios discos de acero AISI 316L. Luego se introducían en el horno de vacío 3 horas a 60 °C y 200 mbar hasta que se evaporaba toda el agua. Tras sacar las probetas del horno se dejaban durante 24 h en un desecador.



2.3.2.2 PROCEDIMIENTO ENSAYOS CON ATMÓSFERA DE LABORATORIO Y CONTACTO ACERO-ACERO

Se procede igual que en el contacto zafiro-acero con la diferencia de que se añade al tribómetro un medidor de la resistencia eléctrica en el contacto, ya que en este contacto acero-acero se produce conducción eléctrica debida a la fricción y tras examinar las bolas al microscopio se guardan en un recipiente al que se añade hexano para evitar su oxidación, ya que el acero 52100 es poco resistente a la corrosión, y se etiqueta debidamente.

2.3.3 PROCEDIMIENTO ENSAYOS CON ATMÓSFERA DE CONTROLADA (N₂)

El objetivo en estos ensayos con atmósfera controlada es controlar la humedad relativa durante el ensayo. Fijamos el límite de la misma durante cada ensayo en 10% de humedad relativa. Para conseguir lo anterior llenábamos la urna con una gran cantidad de nitrógeno de alta calidad (3X) bajando bruscamente la humedad relativa y luego manteníamos un pequeño caudal de entrada de N₂ que mantenía la humedad relativa.

También se realizaba una preparación diferente para los lubricantes como se especifica en los siguientes puntos.

2.3.3.1 PROCEDIMIENTO ENSAYOS CON ATMÓSFERA CONTROLADA (N₂) Y CONTACTO ZAFIRO-ACERO

2.3.3.1.1 ENSAYO CON MSu

Lo primero que hacemos es, 24 horas antes de los ensayos, se introduce el MSu en el horno secador para evaporar una parte del agua presente en el líquido iónico. Cuando lleva 24 horas dentro del horno secador lo sacamos y lo ponemos a borbotear 10 minutos con N₂. Después de esto, ahora que el MSu contiene un porcentaje inferior en agua al que contenía al inicio, nos apresuramos para que el tiempo de retirada del borboteador y la adición del líquido iónico sea inferior a dos minutos.

Se llena el recipiente que contiene el tribómetro con N₂, proceso que nos lleva un tiempo nunca superior a 4 minutos y estabilizamos el flujo de N₂ una vez se encuentra la humedad relativa por debajo del 10%. Por lo demás se procede como en el resto ensayos.

2.3.3.1.2 ENSAYO CON DISOLUCIÓN AL 1%MSU

Se realiza igual que el ensayo anterior con la diferencia de que el lubricante ahora no es MSu sino una disolución de MSu al 1% en agua. El MSu ha pasado las 24 horas anteriores al ensayo en el horno secador y el agua Tipo II se coloca en una probeta que se deja borbotear con N₂ durante 10 minutos.

Tras disponer el líquido iónico libre de agua, se prepara la disolución de un 1% de líquido iónico en agua tipo II y se procede como se ha descrito anteriormente.

2.3.3.1.3 ENSAYO CON AGUA

Se realiza igual que el ensayo anterior con la diferencia de que el lubricante ahora es agua tipo II. Ponemos una probeta llena de agua en el borboteador y borboteamos con N₂ durante 10 minutos. Aplicamos el agua y procedemos como se ha descrito anteriormente.

2.3.3.1.4 ENSAYO CON CAPA FINA

Se realiza igual que el ensayo anterior con la diferencia de que el lubricante ahora es una capa fina de una disolución de MSu al 1% borboteado.

Para la preparación de las capas finas se depositaban líquido iónico, que había sido borboteada anteriormente como se explica dos apartados atrás, sobre varios discos de acero AISI 316L. Luego se introducían en el horno de vacío 3 horas a 60 °C y 200 mbar hasta que se evaporaba toda el agua. Tras sacar las probetas del horno se dejaban durante 24 h en un desecador.

2.3.3.2 PROCEDIMIENTO ENSAYOS CON ATMÓSFERA CONTROLADA (N₂) Y CONTACTO ACERO-ACERO

Se procede igual que en el contacto zafiro-acero con la diferencia de que se añade al tribómetro un medidor de la resistencia eléctrica en el contacto, ya que en este contacto acero-acero se produce conducción eléctrica debida a la fricción y tras examinar las bolas al microscopio se guardan en un recipiente al que se añade hexano para evitar su oxidación, ya que el acero 52100 es poco resistente a la corrosión, y se etiqueta debidamente.

2.3.4 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

A la vez que se seguían realizando ensayos, se analizaban ensayos anteriores en el microperfilómetro para obtener una imagen en 3D de la huella generada en el disco además de poder realizar el cálculo del desgaste.

También se han obtenido micrografías ópticas de las bolas y las huellas de desgaste. Después se ha realizado el estudio superficial de las huellas de desgaste mediante microscopia electrónica de barrido.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

Se realizaron los suficientes ensayos como para asegurar una baja desviación de resultados entre ensayos de iguales características, quedándonos después con los mejores ensayos.

La forma en que vamos a analizar los resultados que nos proporcionaron los ensayos es mediante la comparación de fricciones y de tasas de desgaste de los mismos.

3.1 Ensayos realizados con bola de zafiro.

Para los ensayos de fricción de tipo lineal oscilatorio con bola de zafiro y sobre disco de acero AISI 316L se obtuvieron los resultados que se exponen a continuación:

3.1.1 Ensayos en atmósfera de laboratorio.

Se midió la temperatura durante los ensayos y la humedad relativa, resultando una media de 26,81°C y un 34,57% HR.

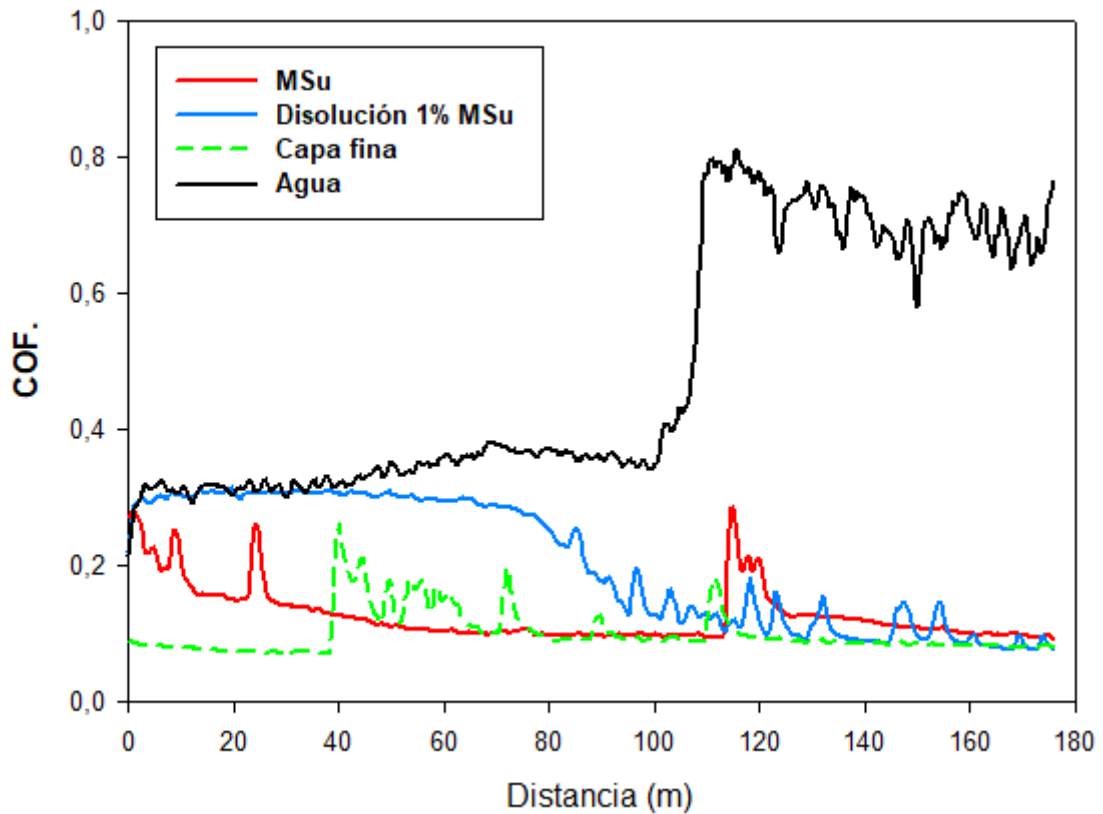
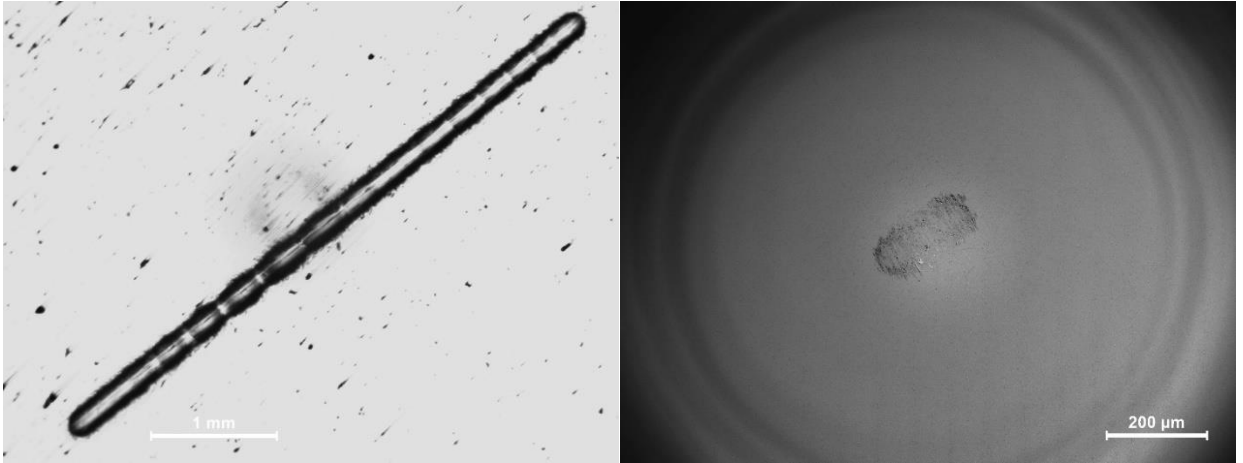


Figura 23. Variación del Coeficiente de fricción con la distancia de ensayo para zafiro y atmósfera de laboratorio.

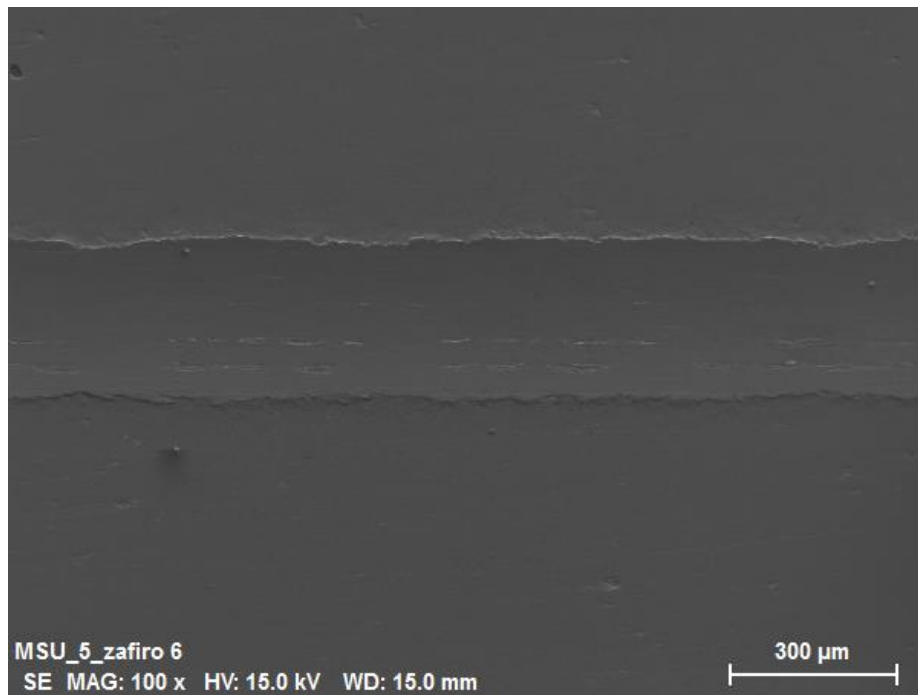
3.1.1.1 MSu.

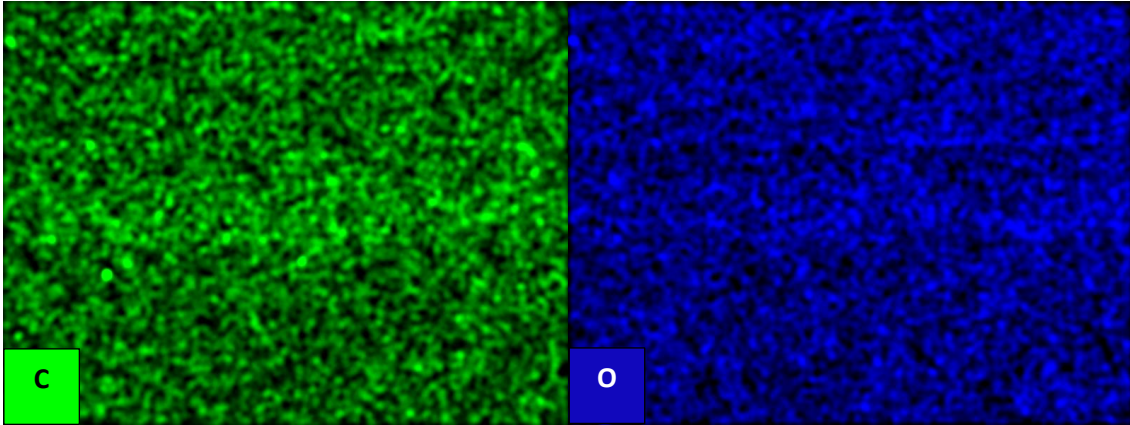
Empezamos a describir el comportamiento del líquido iónico (MSu) en estado puro, como se puede apreciar en la gráfica, el coeficiente de fricción se mantiene constante durante el ensayo menos en subidas puntuales del mismo, produciéndose el último salto en el coeficiente de fricción a los 115 metros de ensayo. El valor medio que tiene este ensayo en cuanto al coeficiente de fricción es de 0,128. La temperatura y humedad del ensayo fueron las del laboratorio, 27,94°C y 31,9% HR. A continuación se expone la imagen obtenida con el microscopio óptico de la huella y de la bola de zafiro, que no muestra una gran cantidad de material adherido.



En la anterior imagen de la huella producida en el disco se puede apreciar stick-slip durante el ensayo.

A continuación tenemos las huellas analizadas en el SEM con su correspondiente mapping del oxígeno y del carbono presente en la huella.





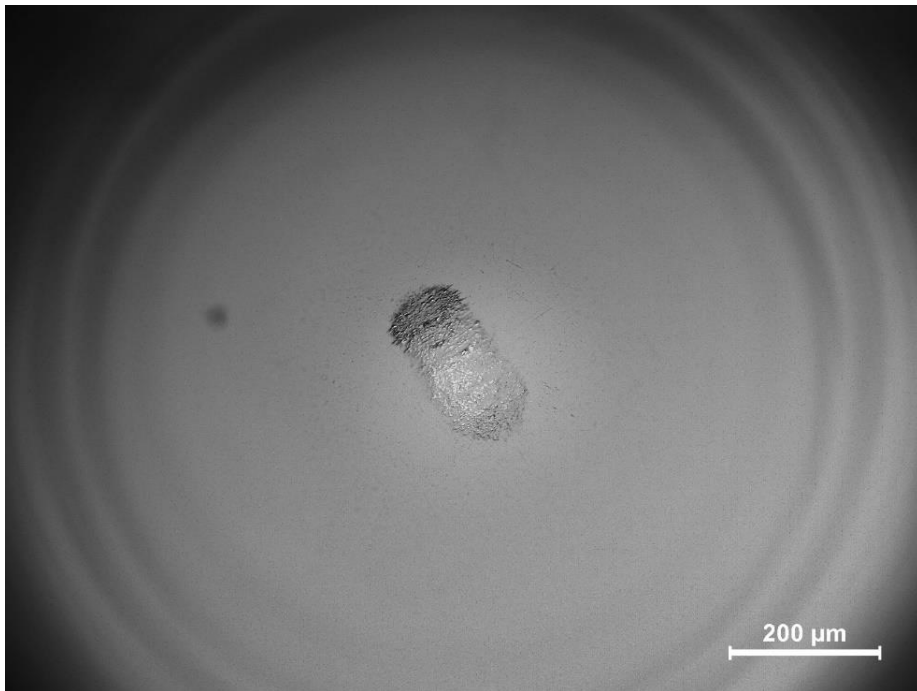
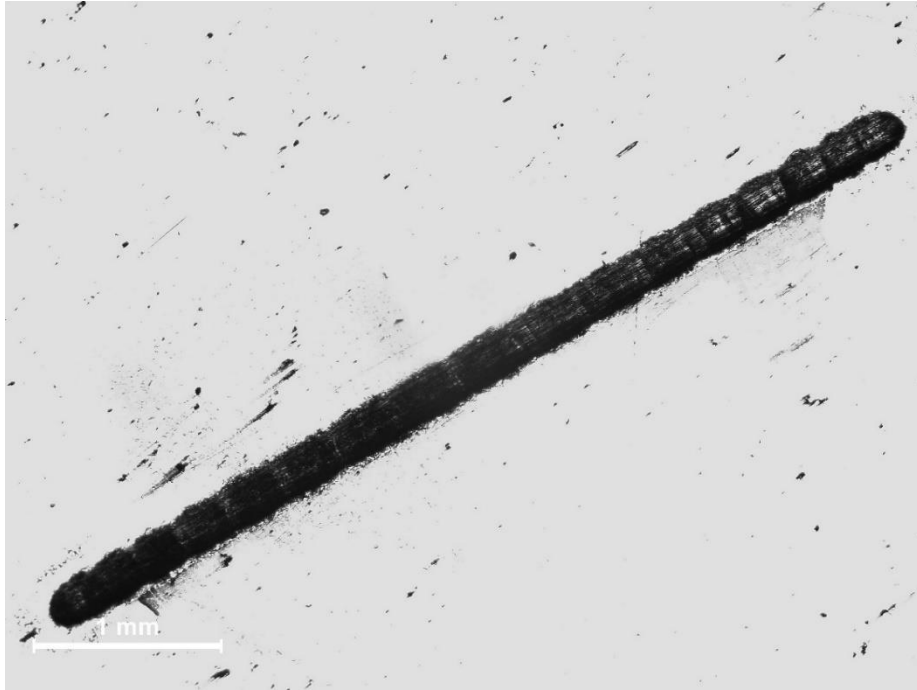
Como podemos apreciar en el mapping del carbono hay una pequeña cantidad de este elemento presente en la huella, debido a los restos del líquido iónico. No hay oxígeno, lo que nos indica que no hay oxidación.

3.1.1.1 Disolución 1%MSu.

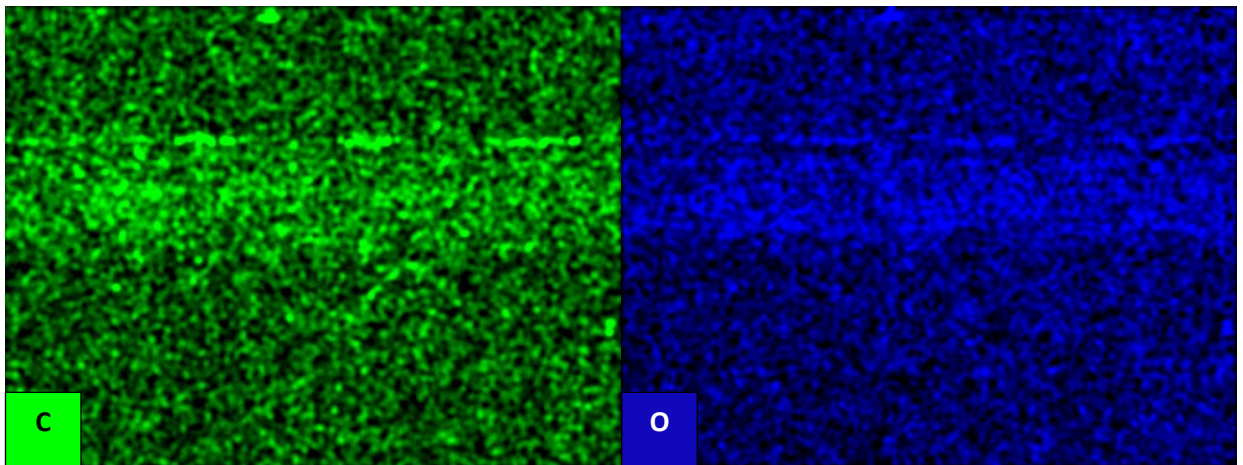
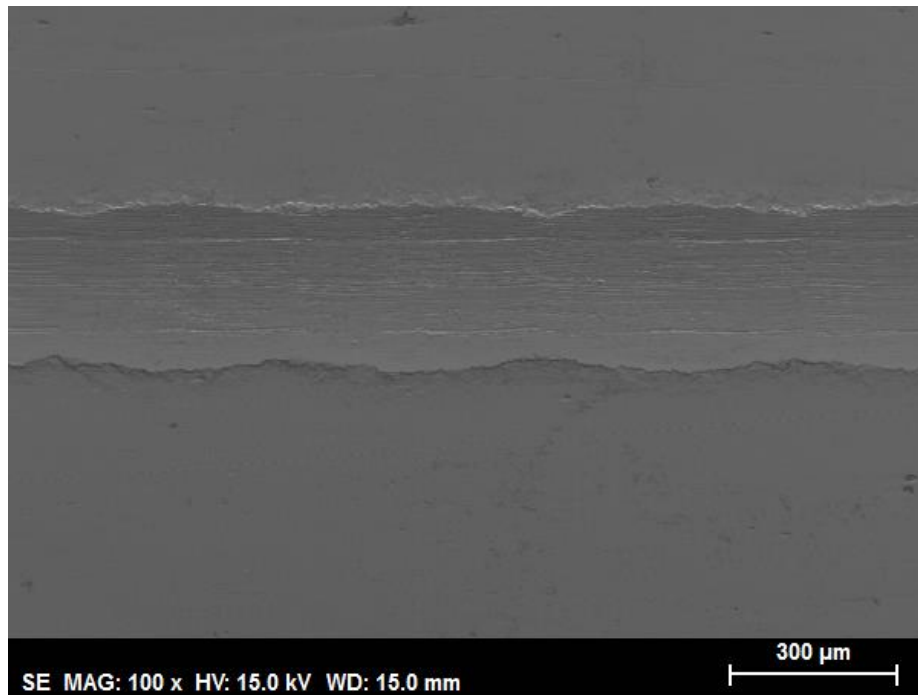
En el caso de la disolución al 1% de MSu se aprecian dos tramos claramente diferenciados, uno de mayor fricción y a mitad del ensayo, se produce un descenso de fricción tal y como ocurría en los ensayos en configuración punzón sobre disco realizados anteriormente con este lubricante, por la evaporación del agua en el contacto [29].

El punto donde consideramos que la fricción se ha reducido es a los 100 metros, siendo el coeficiente de fricción antes de 0,3 y después de 0,109. A pesar de la reducción del valor de la fricción se producen en el segundo tramo, el más favorable, valores de fricción muy cercanos a los obtenidos con el líquido iónico puro.

A continuación observamos una imagen de la huella obtenida en el SEM y la imagen del microscopio óptico que muestra el material adherido a la bola de zafiro, en este caso una cantidad superior a la del MSu.



En el mapa elemental que realizo con la técnica EDX se puede observar cómo han quedado restos de líquido iónico en la huella por la aparición de carbono en el mismo, y oxidación, que se aprecia en el mapping de oxígeno.



Se puede apreciar adhesión y abrasión en la imagen obtenida del SEM.

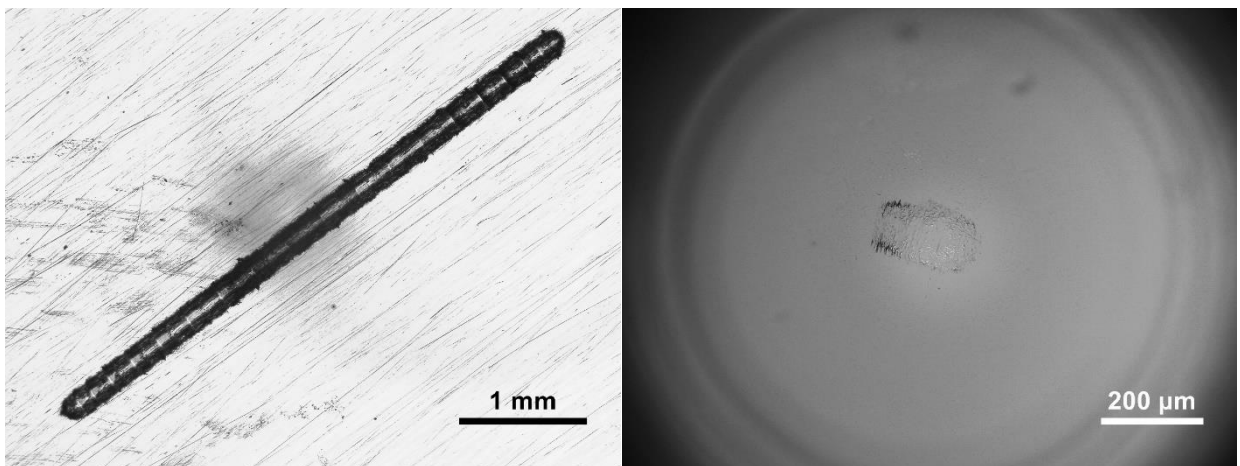
El porcentaje de elementos obtenido en el SEM tanto dentro como fuera de la huella se expone a continuación.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	65.48	58.90
C	6.26	9.21
O	0.54	7.61
Cr	16.28	13.55
Ni	8.70	9.04
Mo	0.85	0.74
Mn	0.92	0.82
Si	0.48	0.14

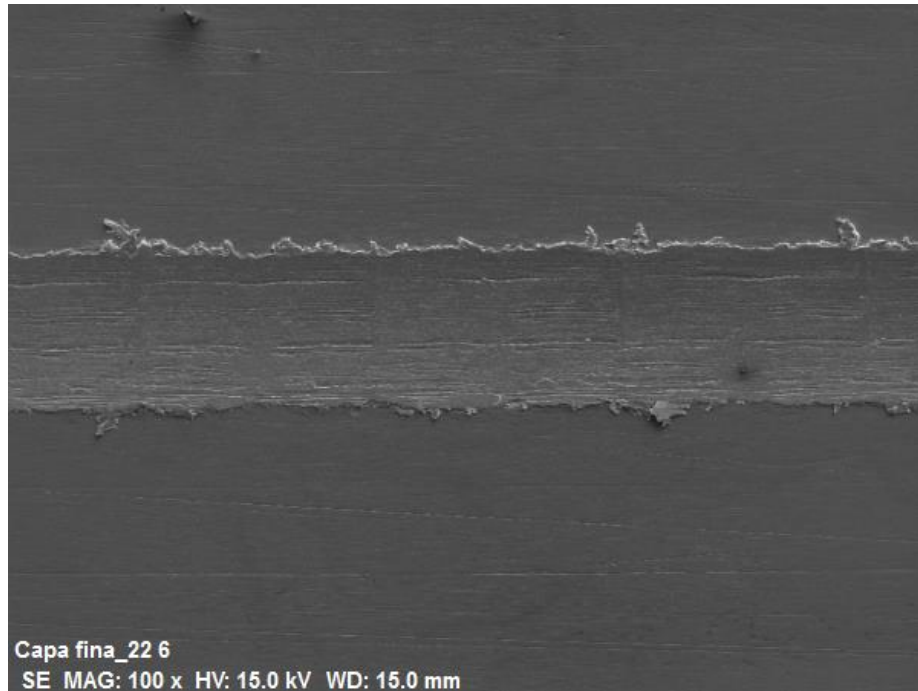
3.1.1.3 Capa fina.

Al inicio del ensayo se observa un coeficiente de fricción de 0,077. A partir de los 40 metros de distancia de deslizamiento se produce un aumento en el coeficiente de fricción estabilizándose en un valor de 0,095.

A continuación, se presenta una imagen del microscopio óptico en la que se aprecian las marcas típicas de stick-slip y una imagen de la bola de zafiro, que en este caso ha sufrido poco desgaste.



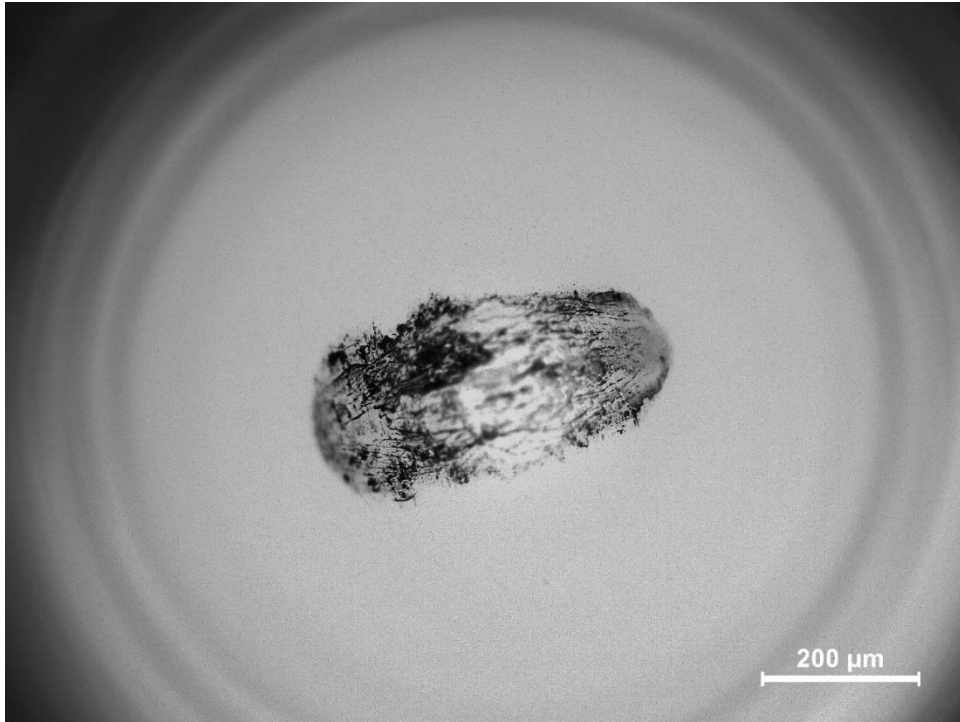
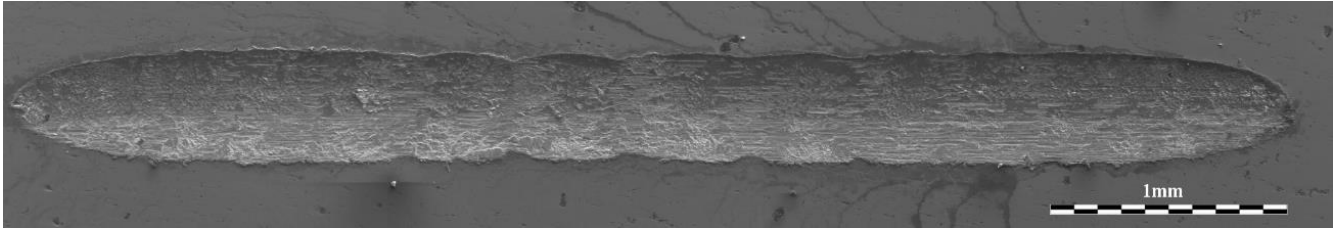
Se observa la micrografía SEM a 100 X de la huella, que muestra adhesión y marcas de abrasión.



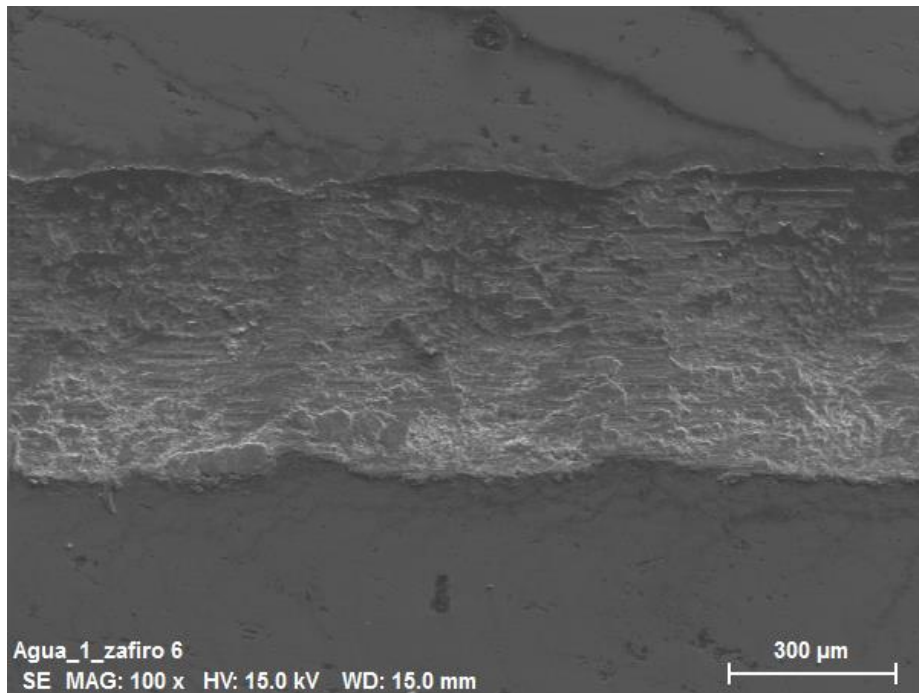
3.1.1.4 Agua.

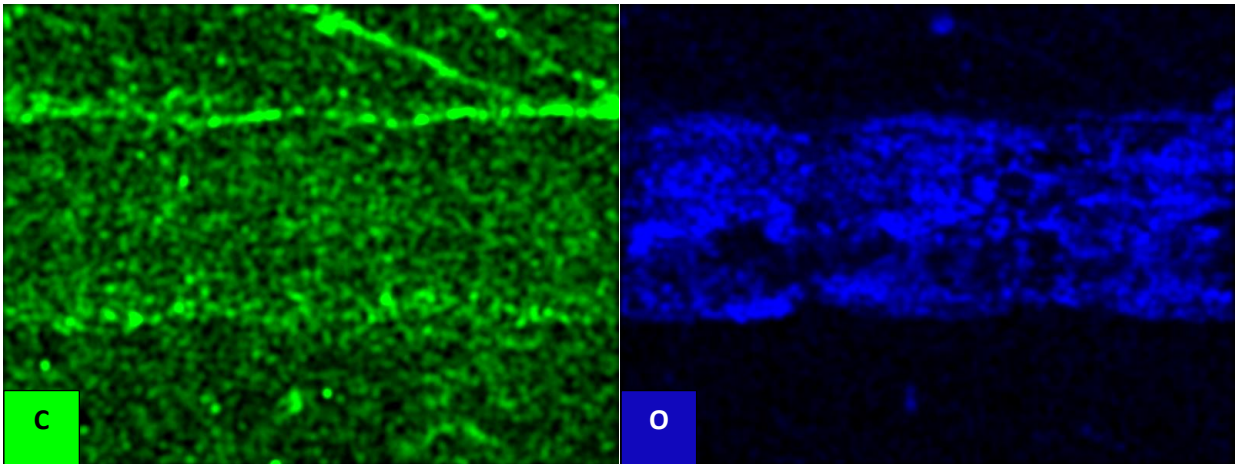
En el ensayo con agua como lubricante, como era de esperar, se obtienen coeficientes de fricción muy altos en términos de lubricación, diferenciándose también dos etapas, una primera mientras hay agua actuando como lubricante, y otra segunda en la que el agua se ha evaporado y aumenta más la fricción. En la primera etapa hay un coeficiente de fricción medio de 0,344 y a los 108 metros se produce la evaporación del agua, aumentando el coeficiente de fricción hasta 0,715.

A continuación, se puede apreciar una imagen de la huella obtenida en el SEM, claramente desgastada por la fuerte fricción que fue de $5,43 \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. También se puede ver una imagen de los restos de material en la bola de zafiro, una gran cantidad en esta ocasión.



En el mapping en este caso se aprecian restos de carbono y gran cantidad de oxígeno, debido a la alta oxidación producida.





A continuación, tenemos una tabla en la que se aprecia el porcentaje atómico de los diferentes elementos tanto fuera como dentro de la huella, siendo el porcentaje de oxígeno dentro y fuera totalmente diferente.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	67,39	56,09
C	6,12	6,39
O	0	15,14
Cr	16,60	13,75
Ni	8,81	7,71
Mo	1,08	0,92

3.1.2 Ensayos en atmósfera controlada (Nitrógeno).

Durante la realización de estos ensayos, la temperatura media fue de 26,62°C y la humedad relativa media fue del 4,8%.

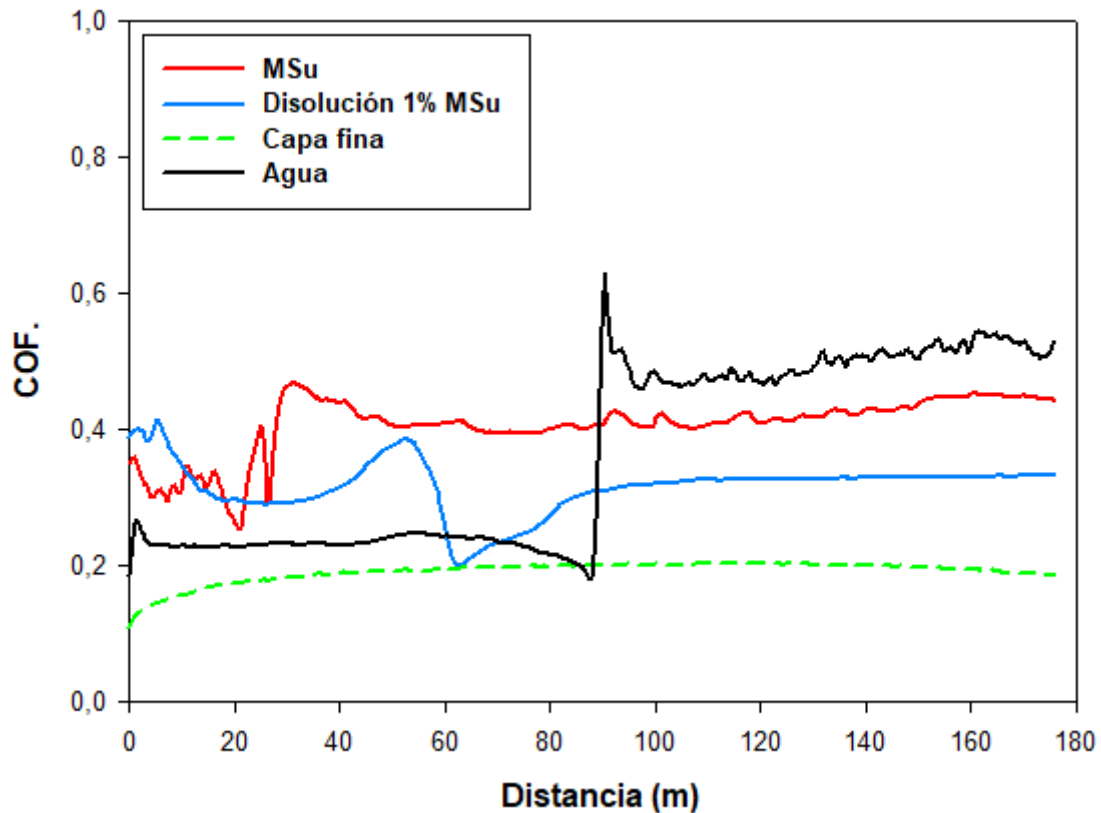


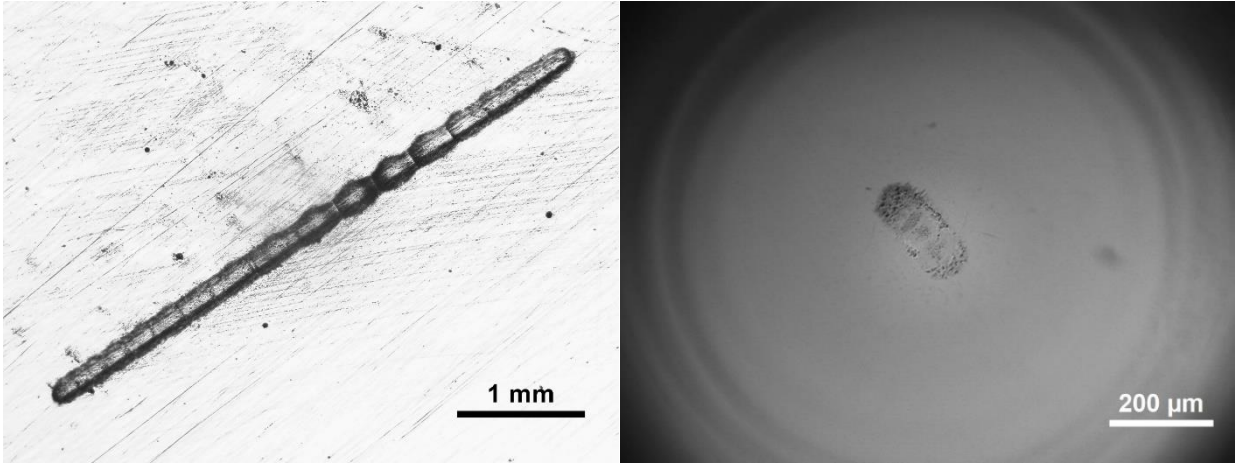
Figura 24. Variación del Coeficiente de fricción con la distancia de ensayo para zafiro y atmósfera controlada.

3.1.2.1 MSu.

En el comportamiento del MSu podemos ver ahora que han sido valores más altos, estando en una ausencia relativa de oxígeno y humedad durante el ensayo. Se produce una primera etapa de inestabilidad con un coeficiente de fricción medio de 0,322, para a los 29 metros, estabilizarse la fricción en un coeficiente de fricción medio de 0,421.

Cabe remarcar que durante los ensayos con MSu en atmósfera controlada, el líquido iónico solidificaba al poco tiempo de ponerlo a ensayar quizás debido al bajo porcentaje de agua que contenía en ese momento y a la atmósfera.

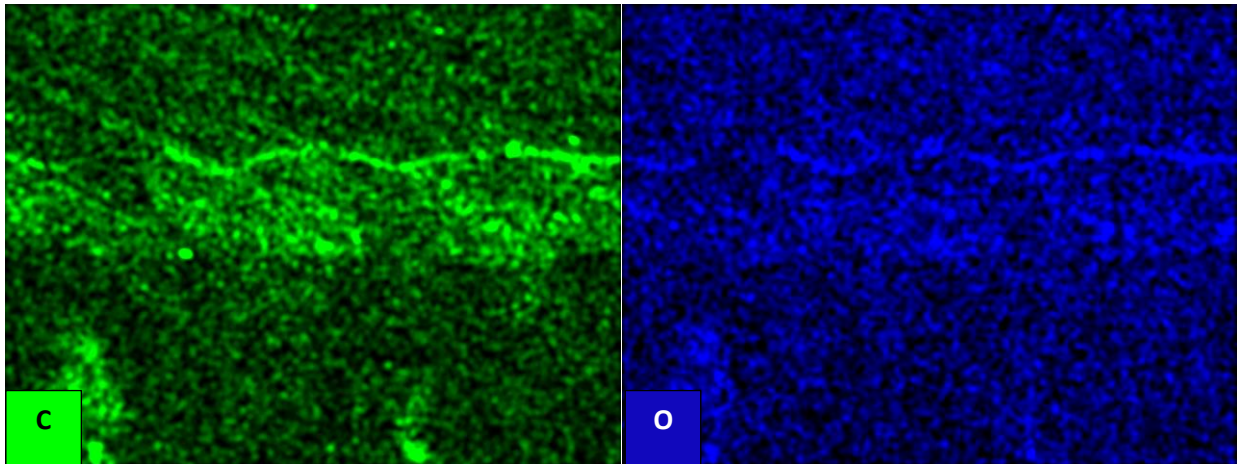
A continuación, se puede apreciar una imagen obtenida con el microscopio óptico de la huella en el disco y una imagen de la acumulación de material que se produce en la bola de zafiro tras el ensayo, realizada también con el microscopio óptico.



En la imagen de la huella producida en el disco se puede apreciar el fuerte stick-slip que tuvo lugar en este ensayo.

En el mapa elemental se pueden apreciar restos de carbono procedentes del líquido iónico y oxígeno debido a la oxidación producida.





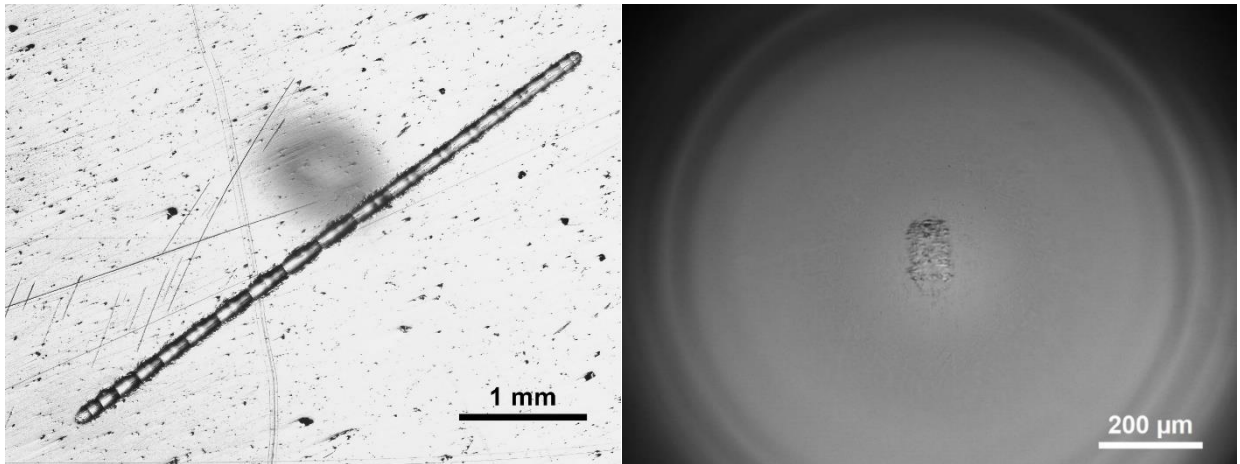
A continuación tenemos una tabla en la que se aprecia el porcentaje atómico de los diferentes elementos tanto fuera como dentro de la huella, podemos apreciar el aumento del carbono dentro de la huella.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	63,90	56,96
C	7,88	19,57
Cr	16,03	13,91
Ni	9,04	8,26
S	1,42	1,31

3.1.2.2 Disolución 1% MSu.

En este caso la disolución al 1%MSu no se comporta de igual manera que el ensayo de atmósfera de laboratorio, tiene valores más altos de coeficiente de fricción. Se distinguen dos tramos en el ensayo, el primero con un coeficiente de fricción medio de 0,298 y a los 52 metros se produce un descenso del coeficiente de fricción para luego volver a incrementarse a los 62 metros, estabilizándose en un valor medio de fricción de 0,326.

A continuación, se aprecia la imagen obtenida en el microscopio óptico de la huella producida en el disco y una imagen de la acumulación de material producida en la bola de zafiro.

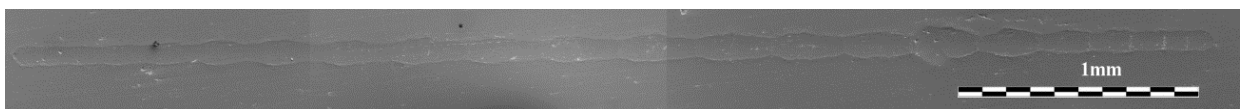


Tal y como se puede apreciar en la huella producida en el disco, se produjo un fuerte stick-slip en este ensayo.

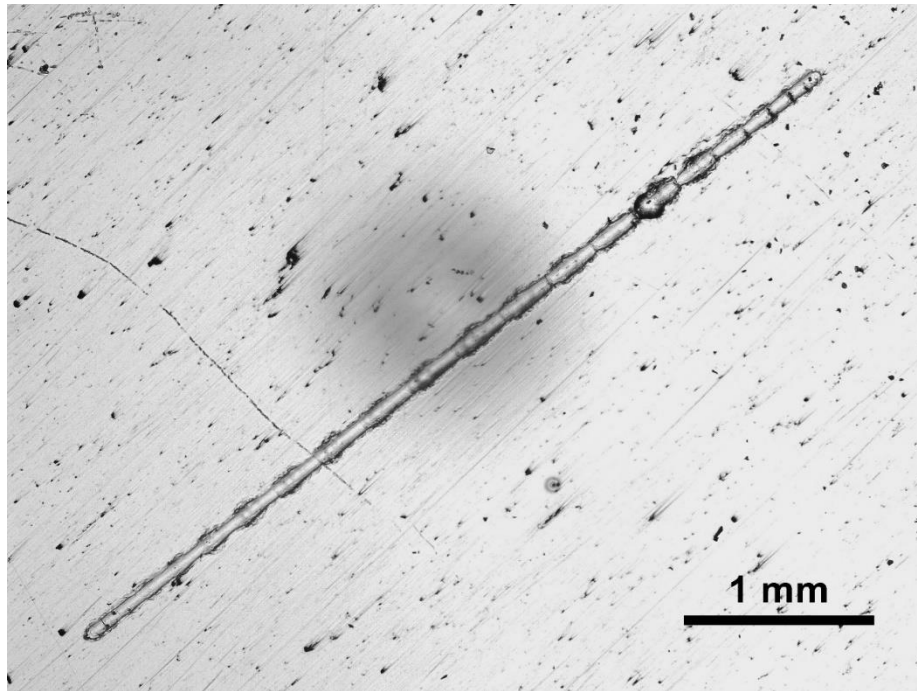
3.1.2.3 Capa fina.

Este ensayo de capa fina tiene el comportamiento esperado en este tipo de ensayos, manteniendo un valor relativamente estable durante todo el ensayo gracias a la formación de una película atómica de lubricante sobre la superficie del disco. En este caso el coeficiente de fricción tiene un valor de 0,191 es decir, superior que el obtenido en el ensayo con atmósfera de laboratorio.

A continuación, se puede apreciar una imagen de la huella que se produjo en el disco, obtenida en el SEM.



En este caso no se adjunta imagen de la bola ya que apenas se produjo acumulación de material en la misma, pero se adjunta imagen de la huella del disco obtenida en el microscopio óptico para ayudar a su visualización ya que se produce una huella larga y delgada como se puede apreciar.



A continuación se puede ver una tabla que contiene los porcentajes atómicos de los elementos presentes tanto dentro como fuera de la huella.

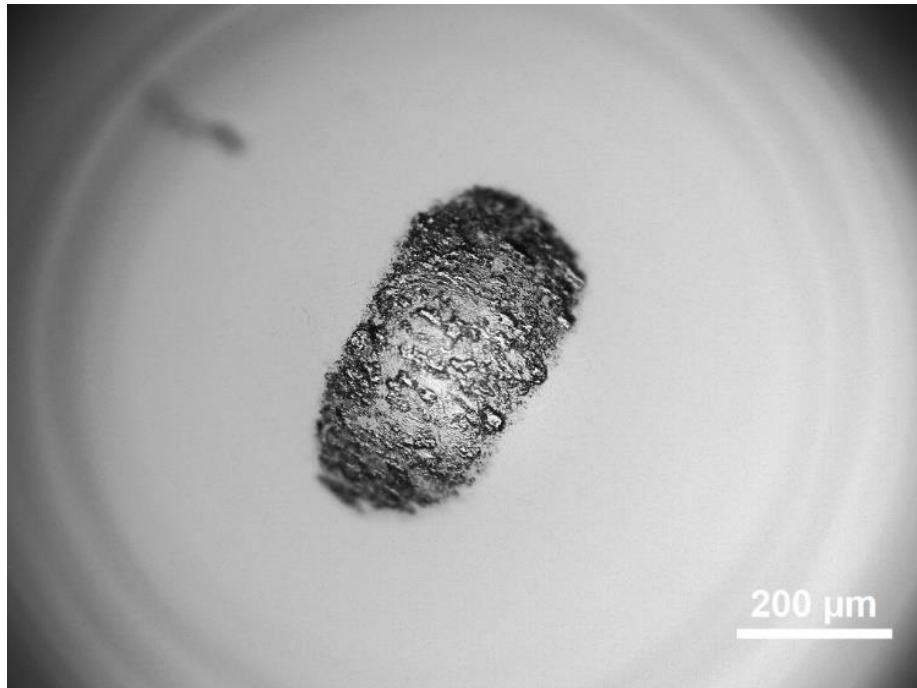
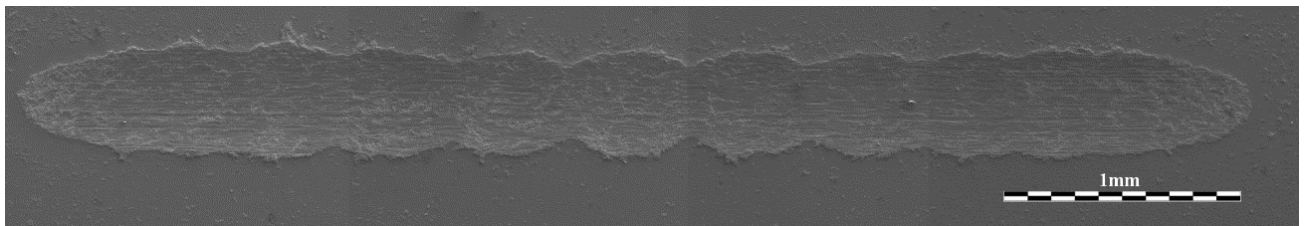
Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	72,43	68,00
C	0	5,50
Cr	16,30	16,64
Ni	10,13	8,47
Mo	1,14	0
S	0	1,39

Como se puede apreciar el porcentaje de carbono varía por los restos de líquido iónico.

3.1.2.4 Agua.

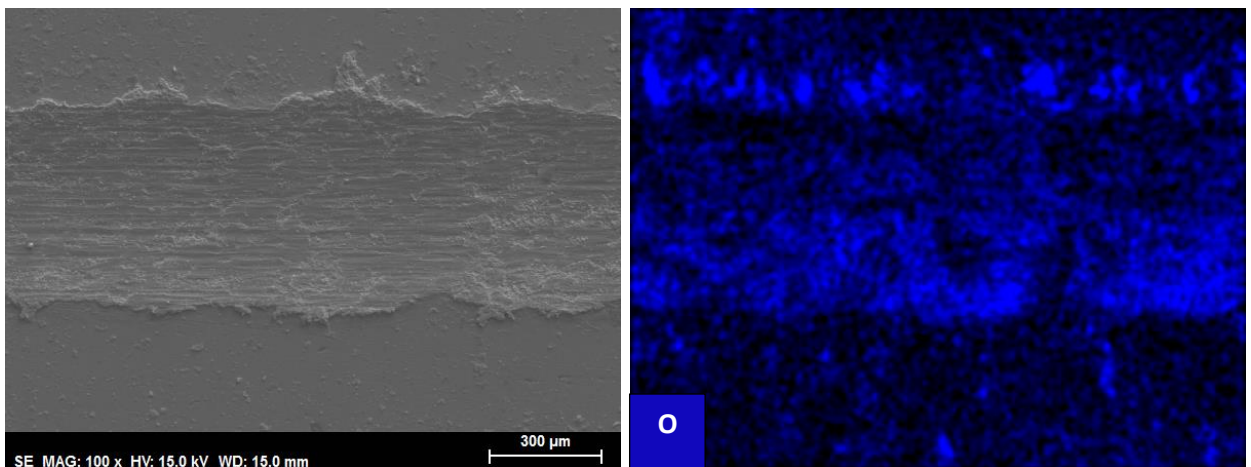
En el caso del agua como lubricante tenemos que el coeficiente de fricción sigue el mismo patrón que en el caso de atmósfera de laboratorio, subiendo bruscamente en el momento en que el agua se evapora, y diferenciándose dos tramos diferentes. En este caso ambos valores son más bajos que en el caso de atmósfera estándar, rompiendo con el patrón que sí seguían líquido iónico, disolución y capa fina de subir los valores de coeficiente de fricción cuando el ensayo se producía en atmósfera controlada. El valor medio del coeficiente de fricción antes del salto es de 0,282, produciéndose el salto a los 83 metros y subiendo el valor de coeficiente de fricción hasta 0,561.

A continuación, se adjunta imagen de la huella obtenida en el SEM y una imagen de la huella producida en la bola que se obtuvo con el microscopio óptico, en esta última se puede apreciar un gran desgaste debido a la alta fricción.



En la imagen de la huella del disco se puede apreciar el stick slip que tuvo lugar en este ensayo.

En el mapa elemental se observan altas cantidades de oxígeno debido a la oxidación producida.



A continuación, se adjunta una gráfica en la que se puede apreciar el porcentaje atómico de los elementos presentes tanto dentro como fuera de la huella del disco. Se observa como todos los elementos varían dentro y fuera de la huella.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	55,90	56,65
C	7,87	4,06
N	0,32	0,84
O	12,14	15,05
Cr	14,59	14,03
Ni	7,38	7,63
Mo	0,79	0,68
Mn	0,69	0,79
Si	0,31	0,28

3.1.3 Análisis de la tasa de desgaste en el contacto zafiro-acero.

Los resultados para el desgaste fueron los que aparecen en la siguiente tabla, medidos en $K(mm^3/N\cdot m)$.

Lubricante	Atmósfera de laboratorio		Atmósfera controlada	
MSu	$9,76 \times 10^{-6}$	$2,06 \times 10^{-7}$	$5,81 \times 10^{-6}$	$5,63 \times 10^{-6}$
1% MSu	$1,25 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-6}$	$7,8 \times 10^{-7}$	$3,86 \times 10^{-8}$
Capa fina	$6,67 \times 10^{-6}$	$2,35 \times 10^{-6}$	$4,41 \times 10^{-8}$	$4,92 \times 10^{-8}$
Agua	$1,57 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-5}$	$1,22 \times 10^{-4}$	$1,51 \times 10^{-5}$
	Media	Desviación	Media	Desviación

Tabla 8. Valores para la tasa de desgaste en el contacto zafiro-acero..

A continuación, podemos verlos representados gráficamente:

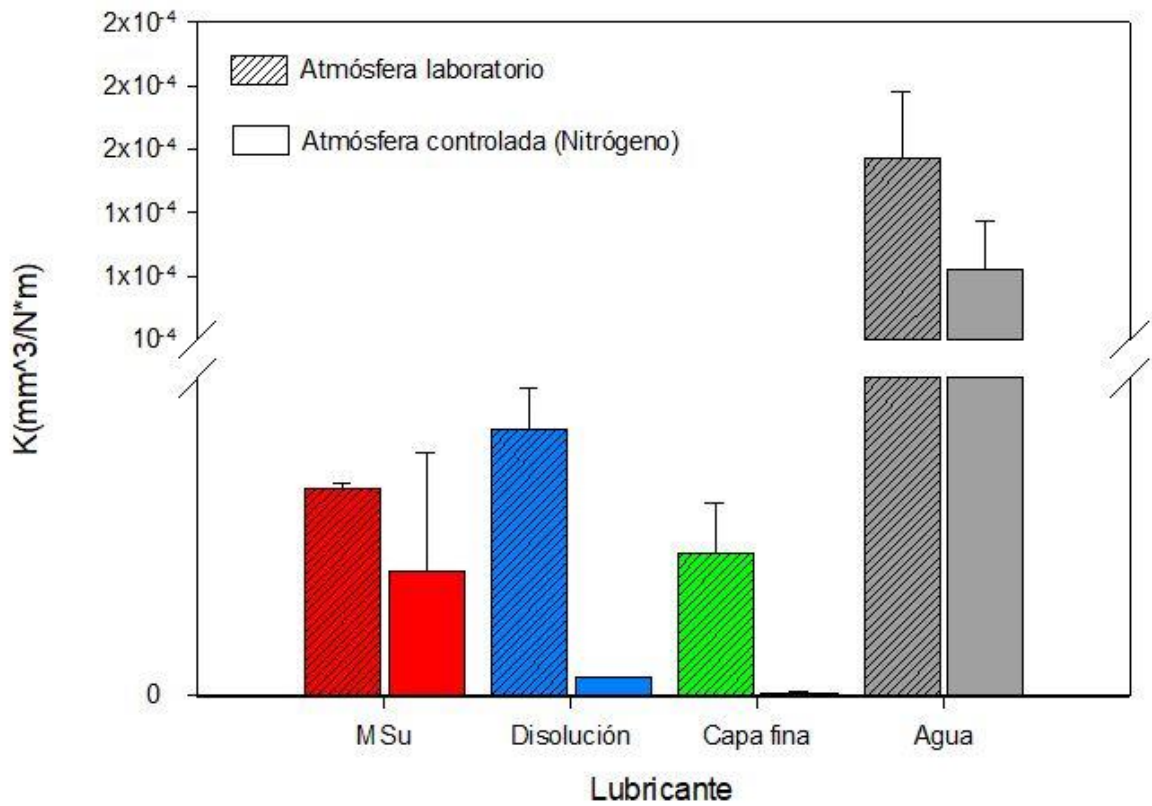


Figura 25. Comparación tasa de desgaste en el contacto zafiro-acero.

Como se puede apreciar en el gráfica las tasas de desgaste en condiciones de atmósfera de laboratorio son superiores en todos los casos a las tasas de desgaste en condiciones de atmósfera controlada. Posiblemente la bajada de la tasa de desgaste en el caso de la atmósfera controlada sea por la eliminación de la humedad de la atmósfera, por lo que el líquido iónico no absorbe agua de la misma, y por el proceso de secado del líquido iónico, descrito en el apartado de procedimientos, en el que intentábamos reducir al mínimo la cantidad de agua presente en el líquido iónico.

Vemos que existe relación entre el desgaste y la fricción en el caso del agua, siendo mayor el desgaste, cuando mayor es la fricción, es decir en la atmósfera de laboratorio.

Dicha relación no existe en los casos de MSu y disolución al 1% de MSu como lubricantes, en estos casos, la fricción aumenta en el caso de la atmósfera controlada, descendiendo sin embargo la tasa de desgaste en ambos casos de manera destacable.

En el caso de la capa fina, en la atmósfera de laboratorio se pudo producir un arrastre de material de manera que aumentara la fricción, dando lugar a esos picos de subida de la fricción que se apreciaban en la gráfica, y en el caso de atmósfera controlada, la gráfica del coeficiente de fricción muestra que se mantenía un coeficiente de fricción prácticamente constante durante todo el ensayo, quizás por la creación de una capa de lubricante en la huella, lo que explica la reducción tan drástica del desgaste en este caso.

3.2 Ensayos realizados con bola de acero.

Para los ensayos de fricción de tipo lineal recíproco, con bola de acero AISI 52100 y sobre disco de acero AISI 316L se obtuvieron los resultados que se exponen a continuación:

3.2.1 Ensayos en atmósfera de laboratorio.

Durante la realización de estos ensayos, se midió la temperatura y la media fue de 26,82°C. Se procedió de igual modo con la humedad relativa resultado una media de 38,84% HR.

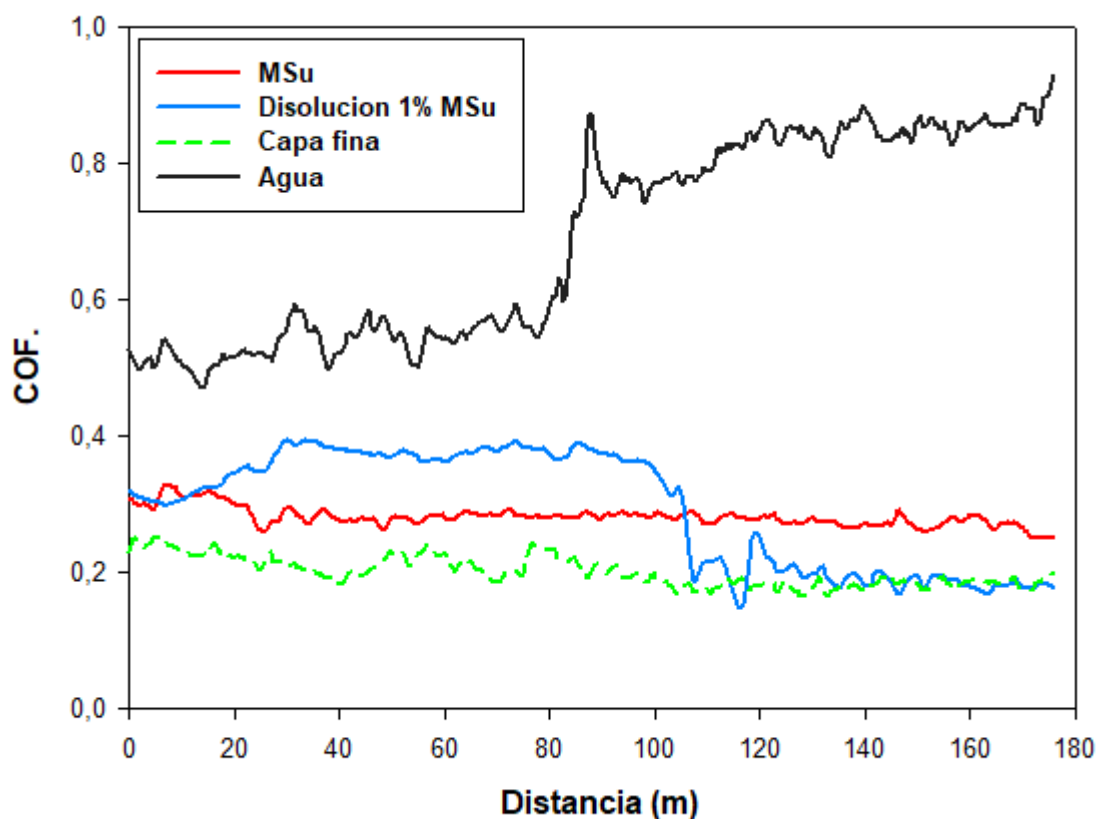
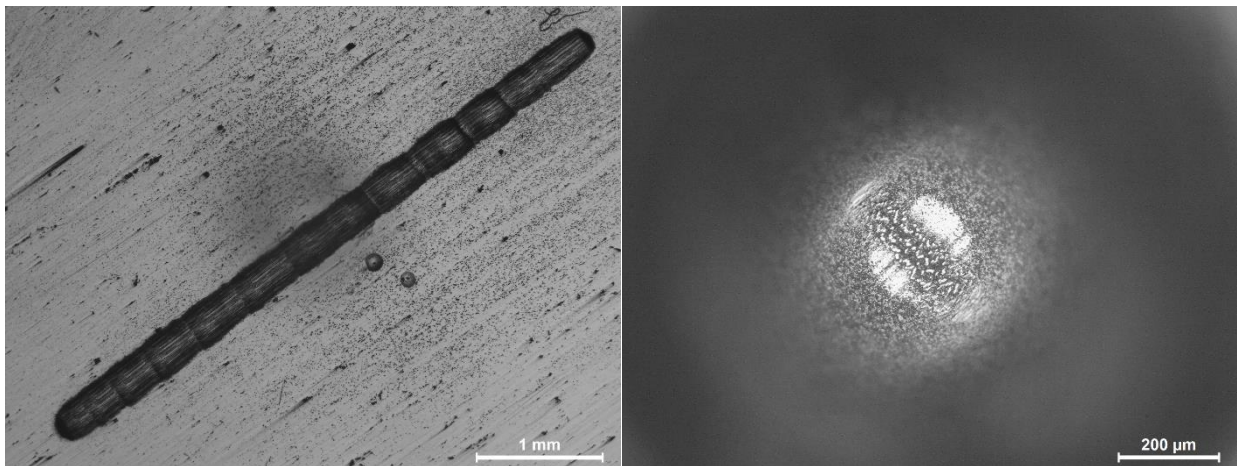


Figura 26. Variación del Coeficiente de fricción con la distancia de ensayo para acero y atmósfera de laboratorio.

3.2.1.1 MSu

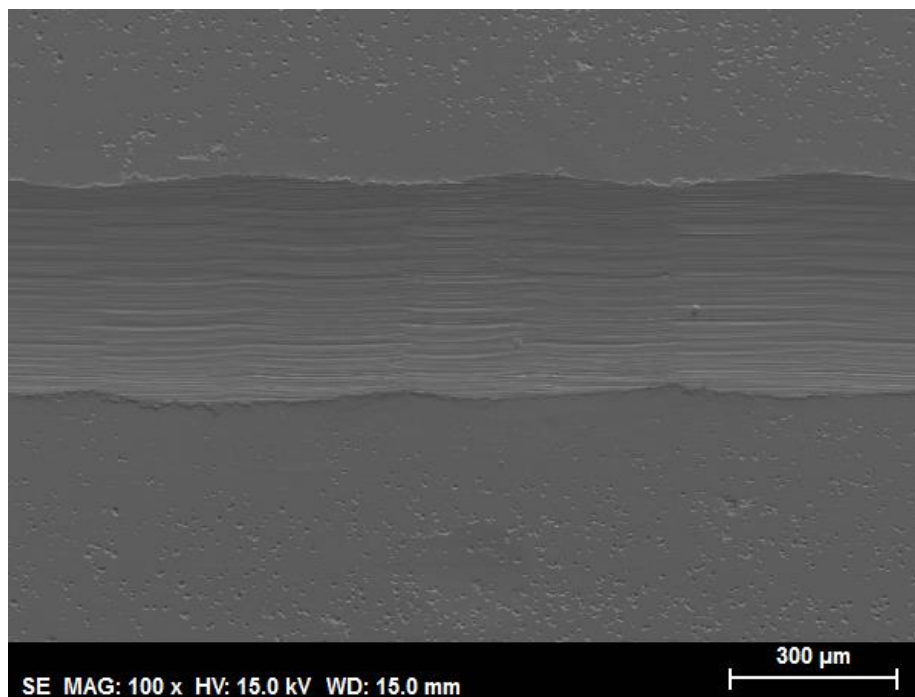
En el caso del líquido iónico (MSu) actuando como lubricante en un contacto acero-acero, se presenta un coeficiente de fricción prácticamente sin aumentos de valor de 0,282, más alto que para el contacto cerámico-acero.

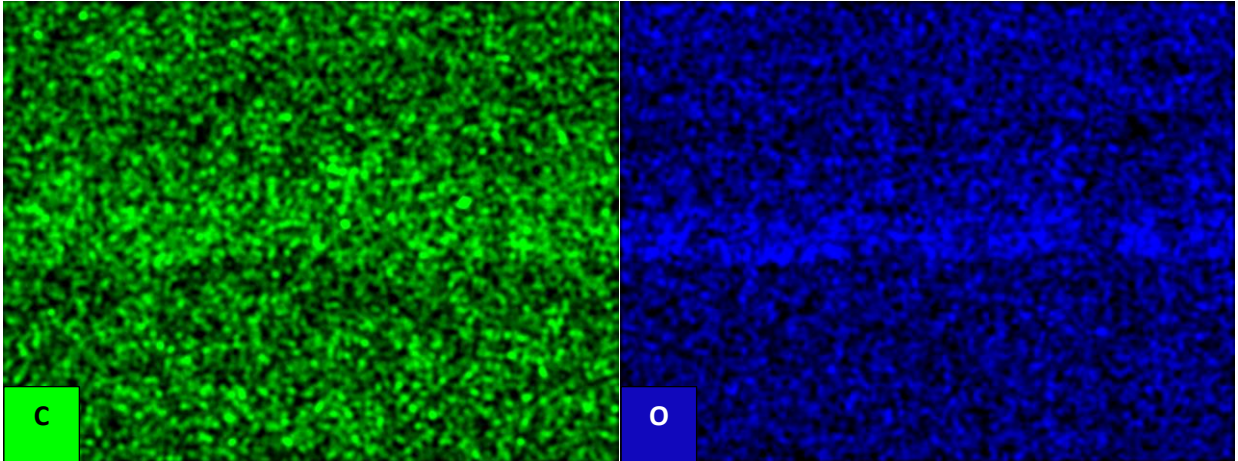
A continuación, se puede apreciar una imagen de la huella producida sobre el disco, huella obtenida en el microscopio óptico, y la huella producida en la bola de acero, en la que se aprecia un desgaste medio.



Como se aprecia en la huella producida sobre el disco, el stick-slip en el ensayo fue elevado.

En el mapping apenas se observaba nada remarcable, una pequeña cantidad de carbono procedente del líquido iónico depositado y algo de oxígeno debido a la oxidación.



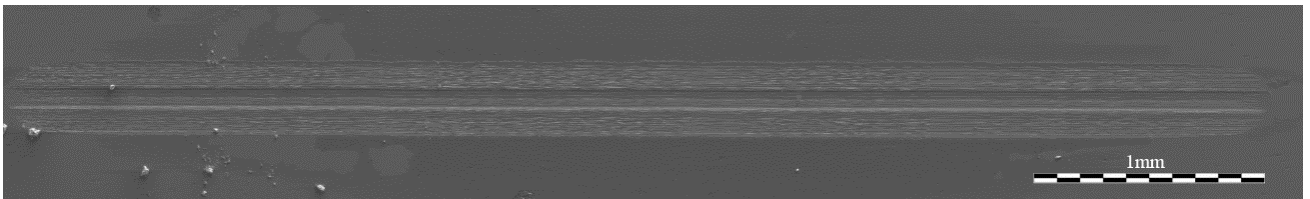


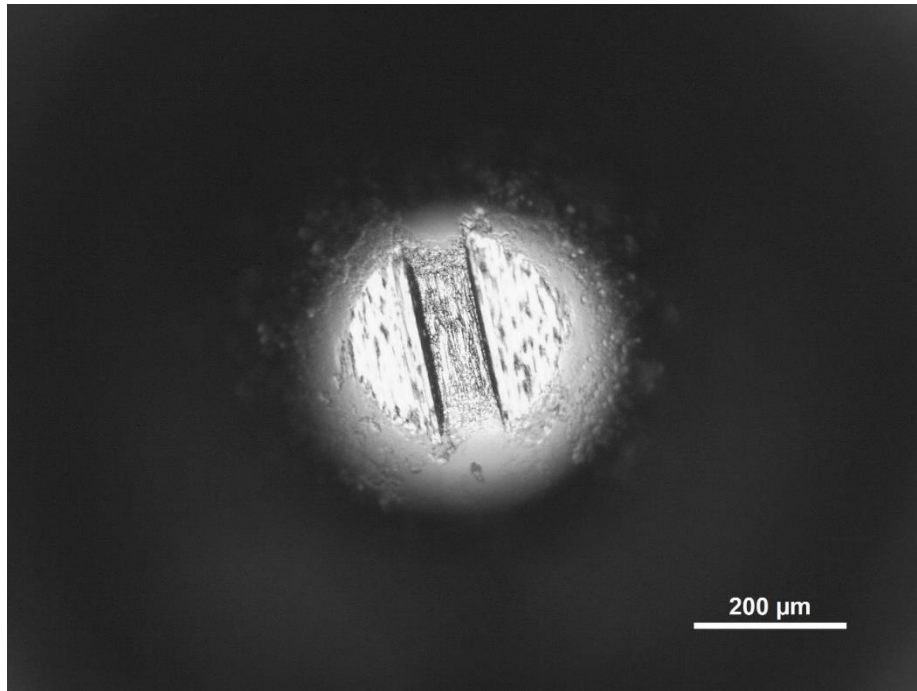
3.2.1.2 Disolución 1%MSu

El ensayo de fricción realizado con la disolución de líquido iónico al 1% muestra dos tramos de fricción claramente diferenciables, un primero con una fricción media de 0,361 y a los 105 metros empieza un descenso del coeficiente de fricción, ligado a la evaporación del agua, hasta empezar a estabilizarse a los 120 metros en un coeficiente de fricción media de 0,191.

El coeficiente de fricción empieza siendo superior en este caso que en la aplicación del líquido iónico puro como lubricante, pero acaba descendiendo hasta colocarse en valores inferiores.

A continuación podemos apreciar una imagen de la huella del disco, obtenida en el SEM, y la huella obtenida por el microscopio óptico de la huella producida en la bola, huella en la que se aprecia el fuerte desgaste sufrido por la bola.





El análisis elemental obtenido en el SEM es de especial interés en este caso, ya que muestra un alto porcentaje de carbono y de oxígeno fuera de la huella, probablemente debido a los restos de la disolución de líquido iónico en las cercanías de la huella, desplazados por el movimiento lineal recíproco de la bola.

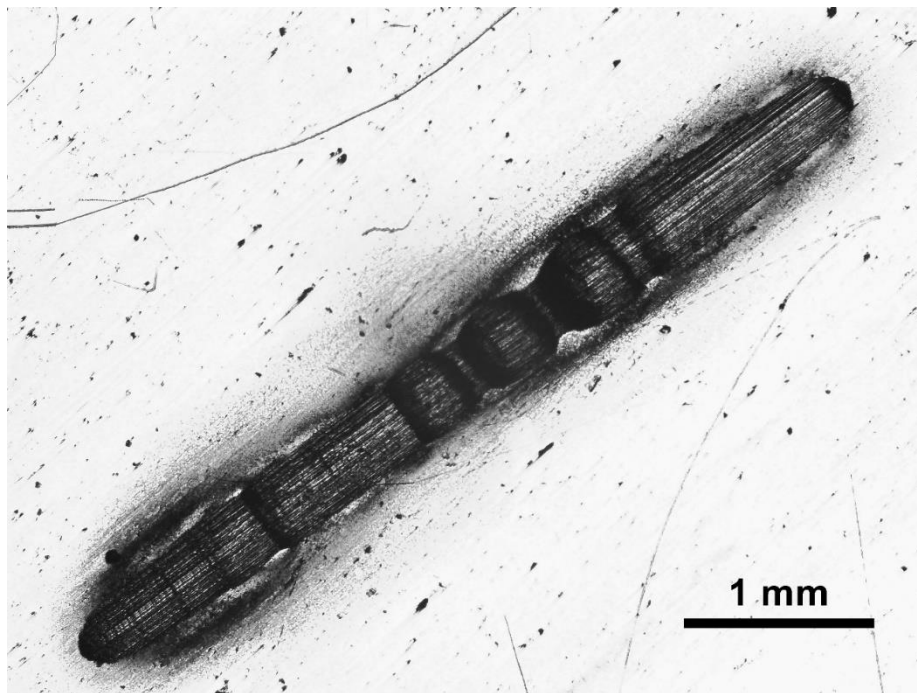
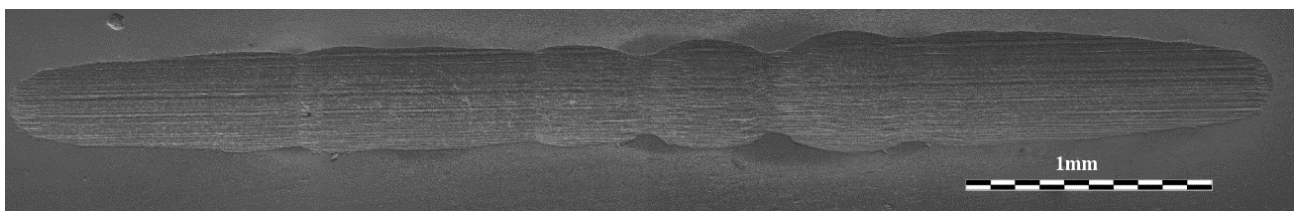


En la imagen anterior se puede apreciar la abrasión producida en este caso.

3.2.1.3 Capa fina

El caso de la capa fina de MSu muestra el menor coeficiente de fricción del ensayo de bola de acero AISI 52100 sobre disco de acero AISI 316L en atmósfera de laboratorio, solo siendo igualado en bajo coeficiente de fricción por la disolución de MSu en agua cuando en esta ocurre la segunda etapa descrita en el apartado anterior. El coeficiente de fricción se mantiene constante durante el ensayo en un valor medio de 0,201.

Se pueden apreciar a continuación una imagen de la huella producida en el disco, obtenida en el microscopio óptico, en la que se aprecia un fuerte desgaste por abrasión. Lo mismo se aprecia en la siguiente imagen pero esta fue obtenida por el microscopio óptico.



El stick-slip es fuerte como se puede apreciar en las imágenes anteriores.

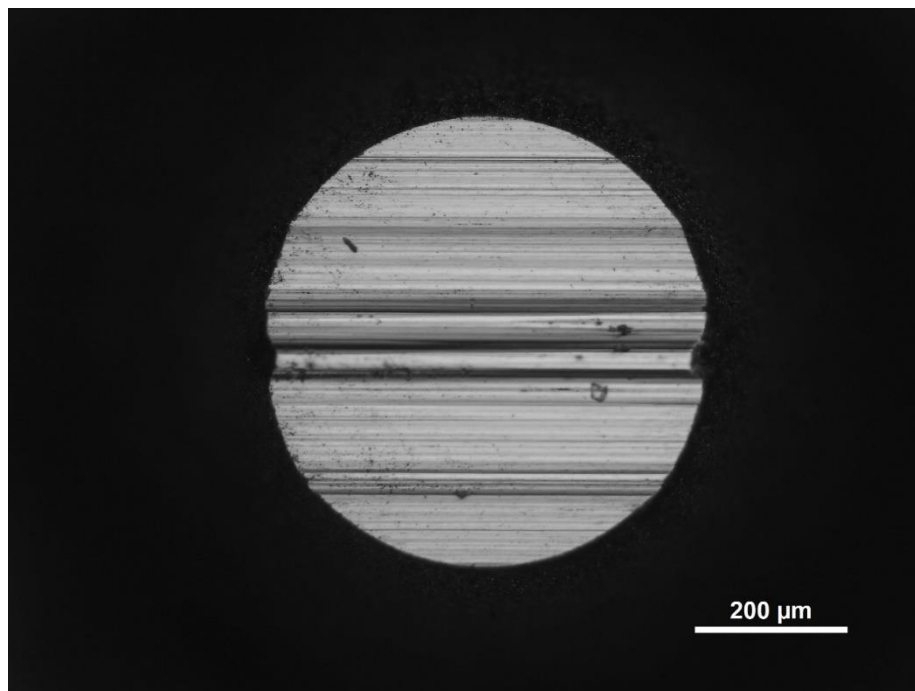
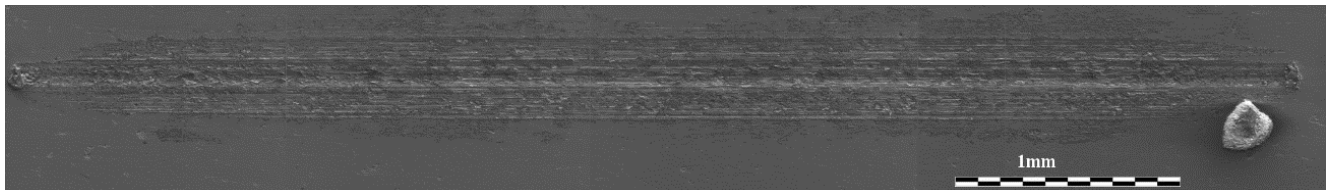
En la tabla que contiene los porcentajes atómicos de los elementos presentes tanto dentro como fuera de la huella, se puede apreciar una diferencia sustancial en la cantidad de oxígeno presente dentro y fuera de la huella, debido a los restos en las cercanías de la huella. Algo similar ocurre con el carbono aunque de manera menos marcada en este caso.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	43,97	56,00
C	15,04	11,61
O	16,32	4,03
Cr	10,67	13,34
Ni	5,85	9,49
Al	7,09	0
S	1,07	1,52

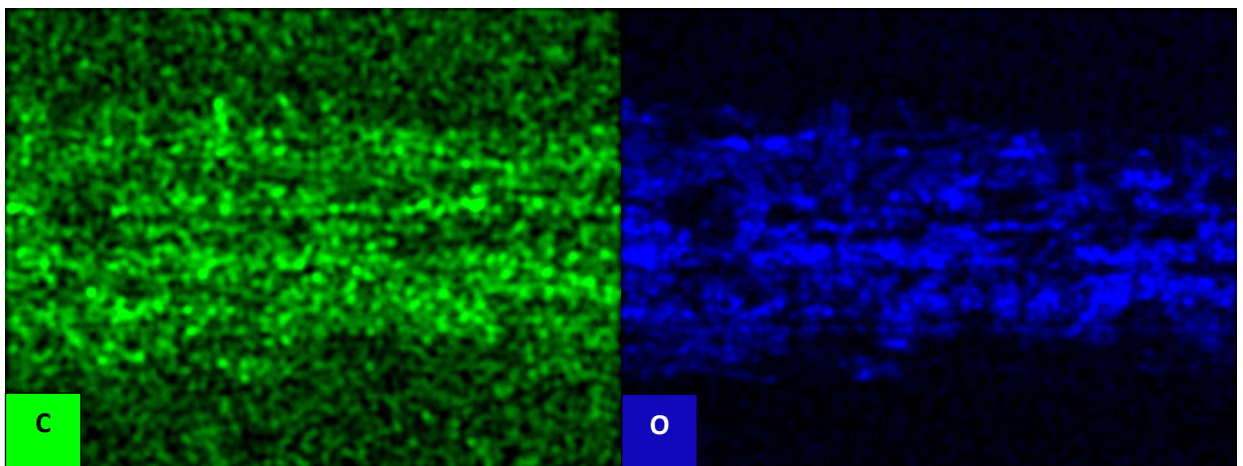
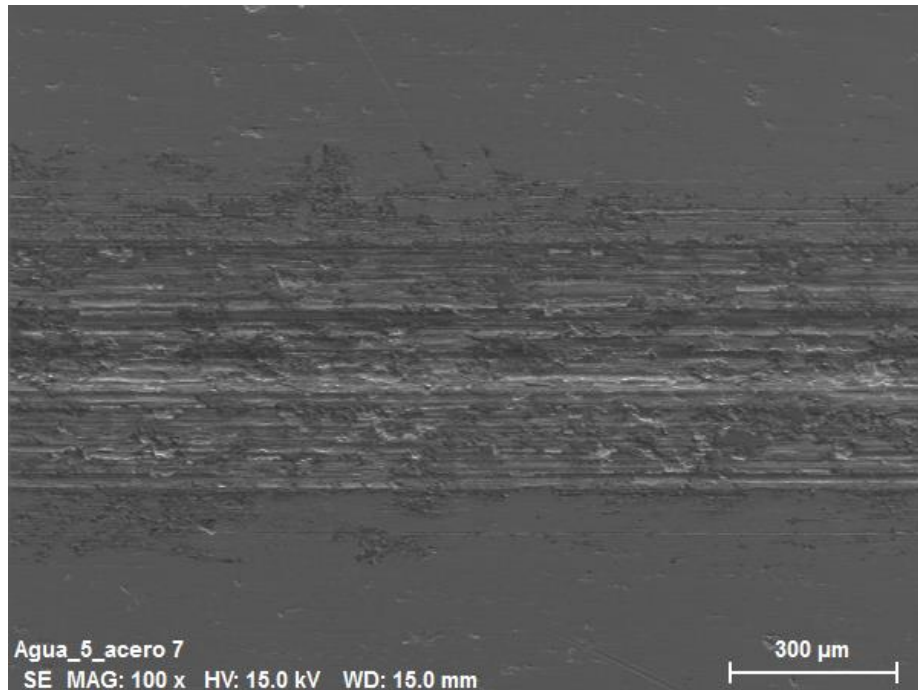
3.2.1.4 Agua

El caso del agua, que ya es mal lubricante de por sí, junto con el contacto acero-acero hace que el coeficiente de fricción suba hasta valores altos, presentándose de nuevo dos etapas diferenciadas, una primera en la que había agua como agente lubricante, que resultó un coeficiente de fricción medio de 0,542, y a los 83 metros, se evaporó el agua, subiendo entonces el coeficiente de fricción hasta 0,827.

A continuación, se puede ver la imagen de la huella obtenida en el SEM y la imagen de la bola de acero, fuertemente desgastada, apreciándose un perfil plano.



En el mapping se presenta gran cantidad de oxígeno debido a la oxidación, más acentuada que en otros casos si cabe debido al agua, y una cantidad considerable de carbono.



Las imágenes anteriores son respaldadas por los porcentajes atómicos de los elementos tanto dentro como fuera de la huella, que se presentan en la siguiente tabla.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	69,07	56,32
C	4,17	3,55
O	0	19,94
Cr	16,37	12,32
Ni	9,26	6,99
Mo	1,13	0,88

3.2.2 Ensayos en atmósfera controlada.

La temperatura media durante estos ensayos fue de 27,5°C. La humedad relativa media fue del 4,19%.

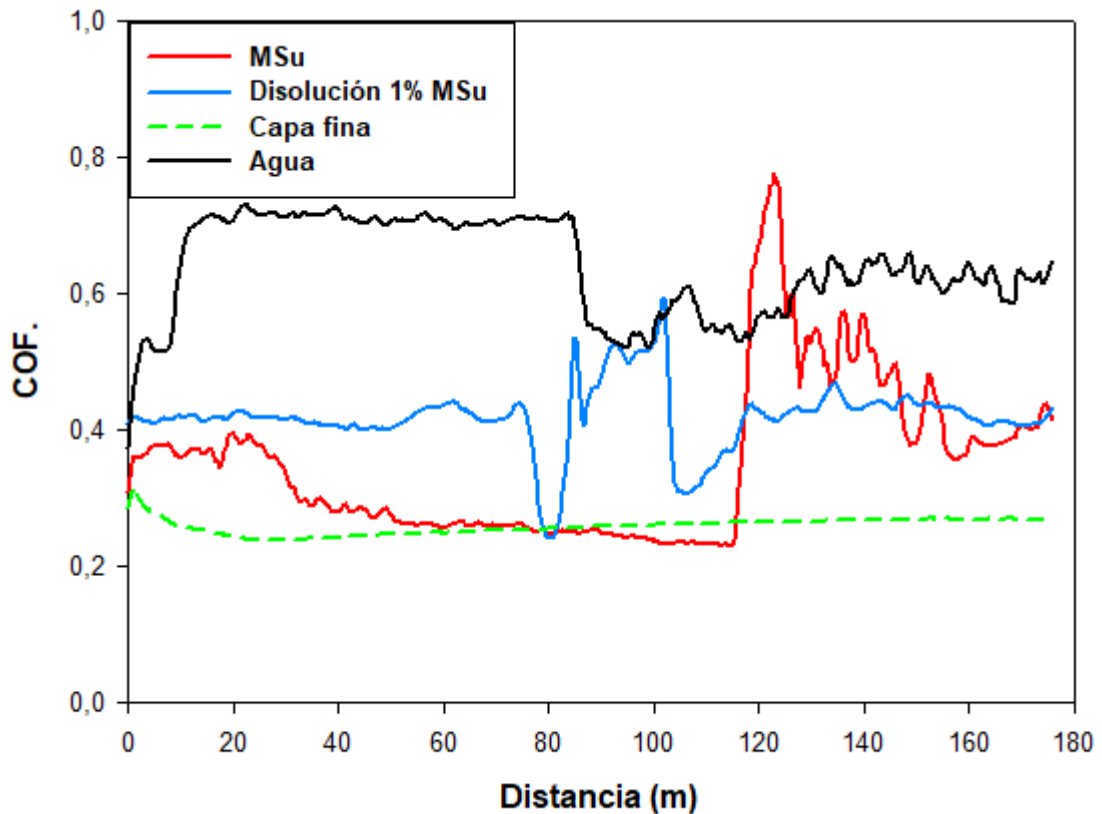
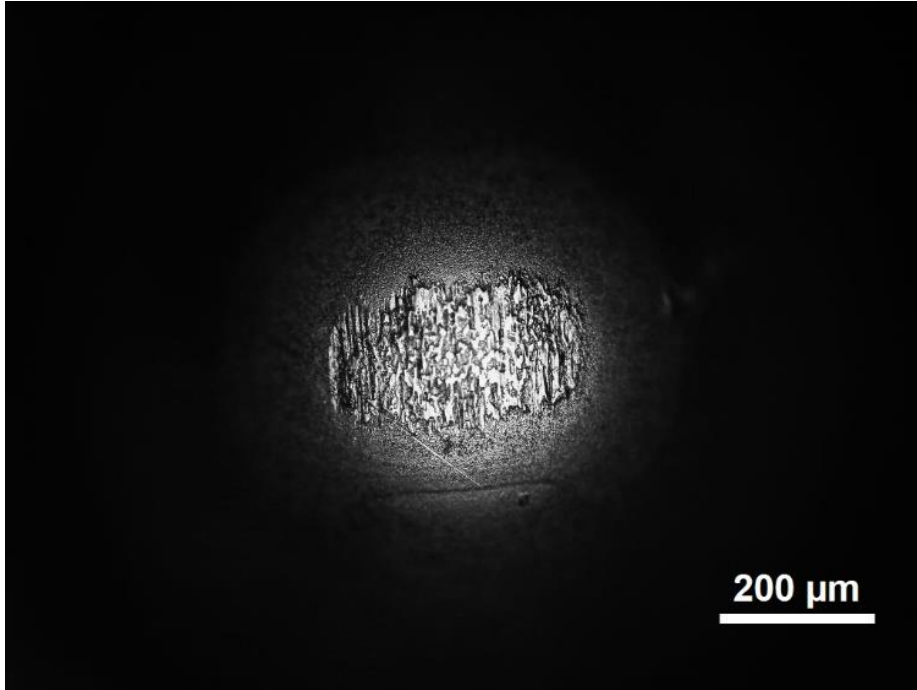
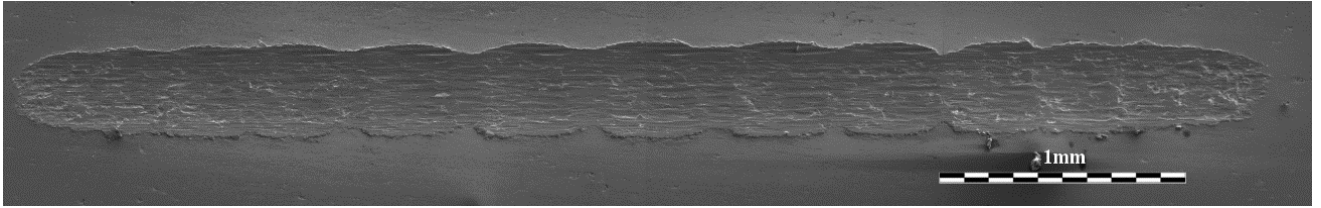


Figura 27. Variación del Coeficiente de fricción con la distancia de ensayo para acero y atmósfera controlada.

3.2.2.1 MSu.

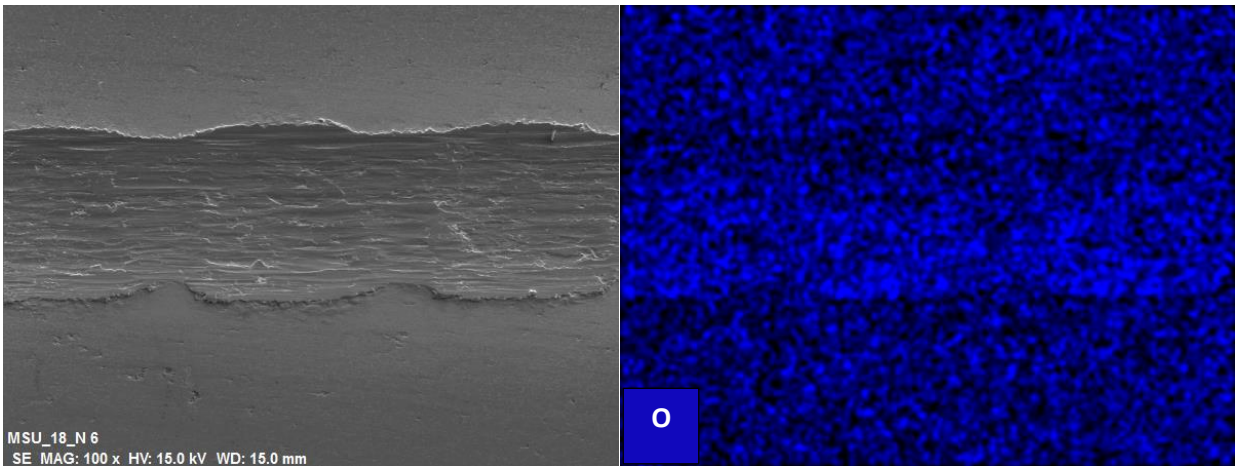
El ensayo en atmósfera controlada con el MSu como lubricante en el contacto acero-acero tuvo resultados con un coeficiente de fricción esperado y prácticamente constante en la primera parte del ensayo, con un valor medio de 0,288, para subir hasta un coeficiente de fricción de 0,395 a los 116 metros de ensayo.

A continuación se puede apreciar una imagen de la huella producida en el disco, realizada en el SEM y una imagen realizada con el microscopio óptico de la huella producida en la bola de acero.



El stick-slip en este caso fue bastante marcado como muestra la imagen de la huella del disco.

El mapping realizado se puede apreciar el oxígeno debido a la oxidación que aparece en el interior de la huella y también se puede ver reflejado en la tabla siguiente que muestra el porcentaje atómico de los elementos presentes tanto dentro como fuera de la huella del disco.

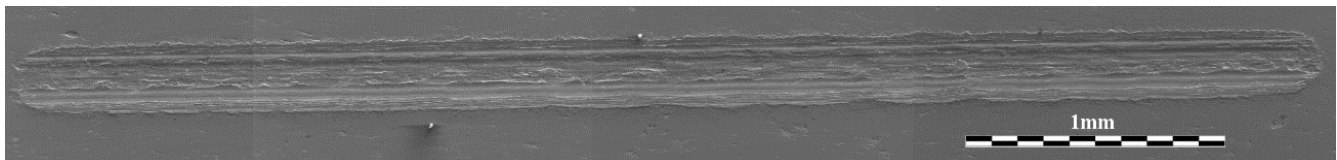


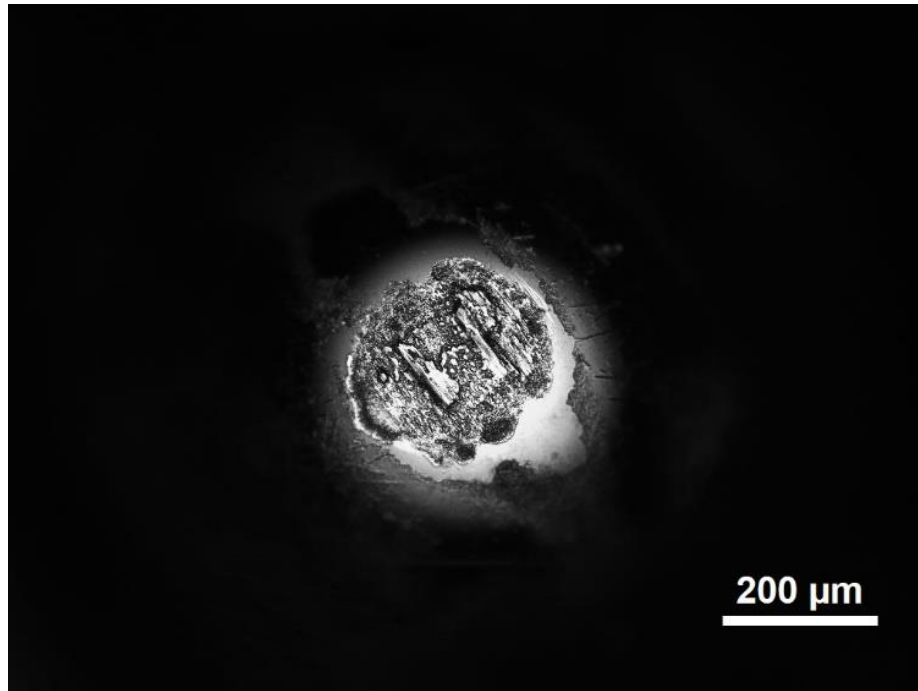
Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	65,40	63,96
C	8,02	7,14
O	0	2,83
Cr	16,77	15,59
Ni	8,31	8,95
S	1,49	1,52

3.2.2.2 Disolución 1%MSu.

Este ensayo, presenta un coeficiente de fricción con una forma muy similar a la que presentaba el mismo ensayo en atmósfera de laboratorio, con una fase de inestabilidad a mitad del ensayo, con la diferencia de que en este ensayo los valores de fricción son más altos. El coeficiente de fricción presenta un valor de 0,415 hasta los 80 metros, ahí empieza la antes nombrada fase de inestabilidad que acaba a los 106 metros, para que el coeficiente de fricción vuelva a estabilizarse en un valor de 0,416, prácticamente el mismo que el inicial.

A continuación se aprecian dos imágenes, una obtenida en el SEM de la huella producida en el disco y otra de la huella producida sobre la bola de acero, esta última obtenida con el microscopio óptico.





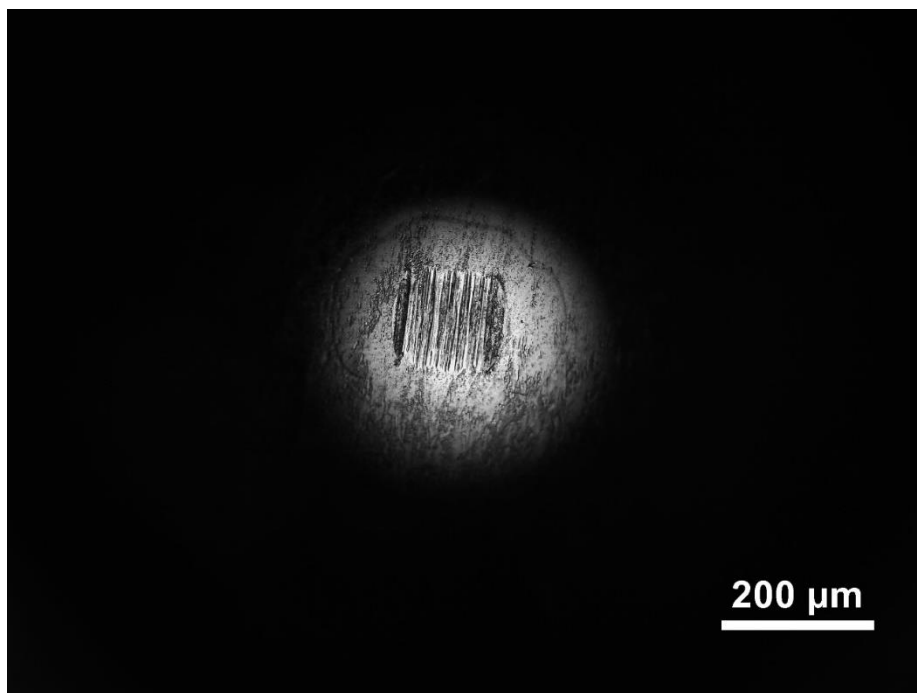
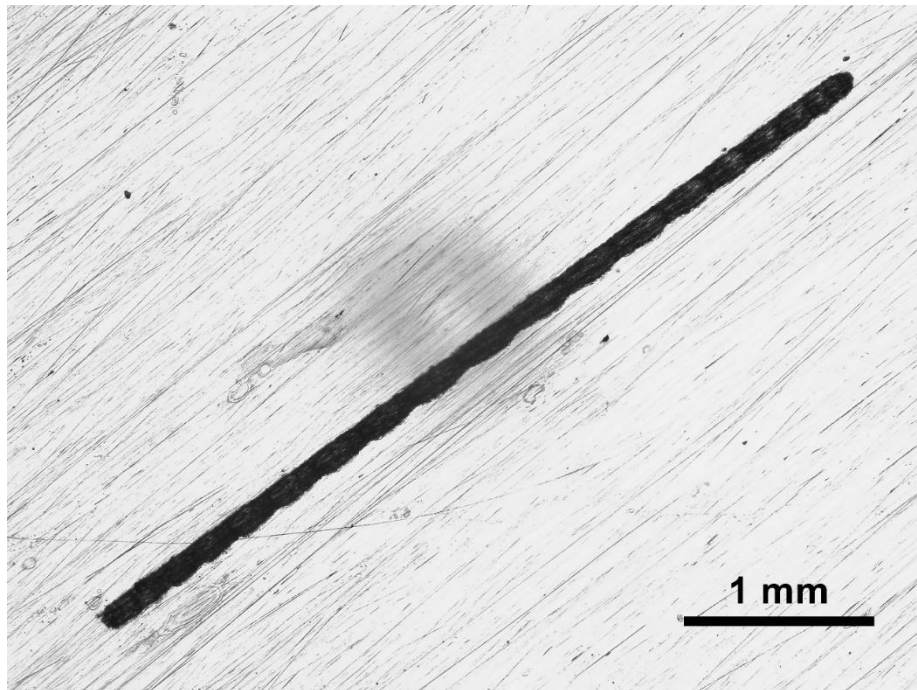
En el mapping se puede apreciar un pequeño aumento del carbono dentro de la huella, y lo mismo ocurre con el oxígeno presente en la misma, no se añaden las imágenes por ser muy pequeño. Se puede ver a continuación una tabla con los porcentajes atómicos de los elementos presentes en la huella y fuera de la misma que corrobora lo anteriormente dicho.

Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	67,34	62,56
C	5,73	8,68
O	0	3,55
Cr	16,06	14,91
Ni	9,43	8,88
S	1,45	1,42

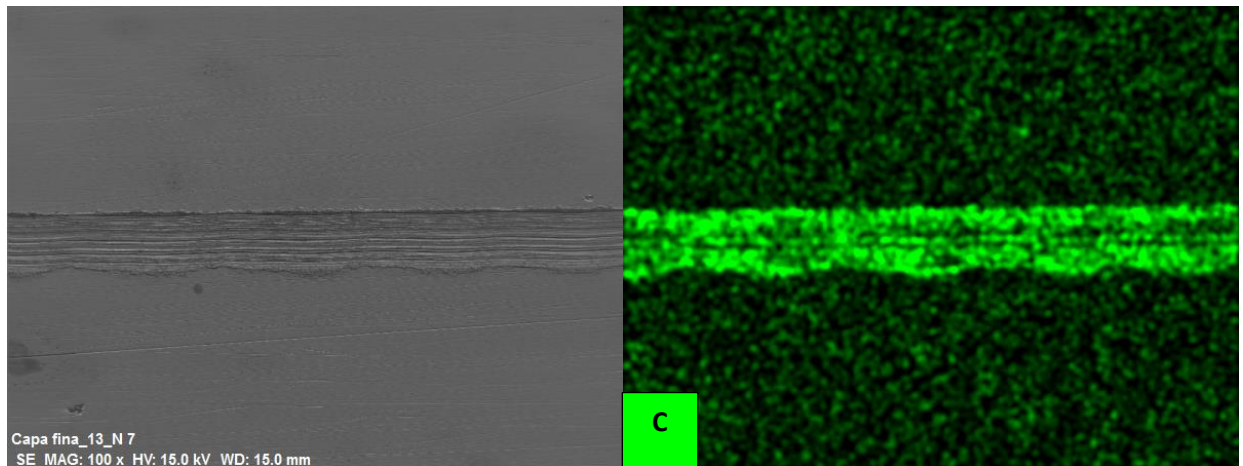
3.2.2.3 Capa fina.

El ensayo de con la capa fina es muy similar al realizado con la capa fina en atmósfera de laboratorio con la salvedad de que en este aumenta el coeficiente de fricción medio. El valor de coeficiente de fricción fue de 0,259. Como podemos apreciar la fricción aumenta hasta ahora cuando realizamos los ensayos en atmósfera controlada, es decir con humedad y oxígeno controlados, mediante la inyección de nitrógeno.

Las imágenes que se aprecian ahora fueron obtenidas por microscopía óptica tanto para la huella del disco como para la huella de la bola.



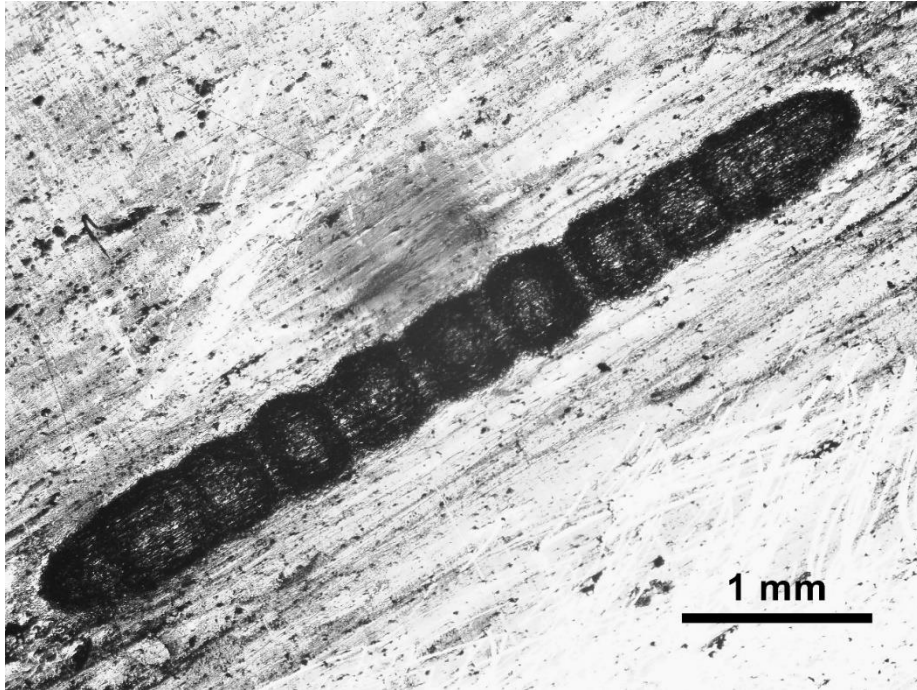
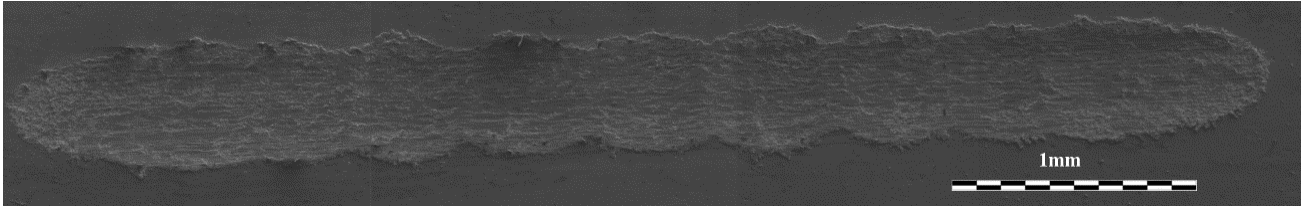
La formación de una película fina de MSu sobre el disco produce la acumulación de lubricante en la huella del disco tal y como se aprecia en las siguientes imágenes del mapping y luego corrobora la tabla con los porcentajes atómicos de los elementos presentes dentro y fuera de la huella.



3.2.2.4 Agua.

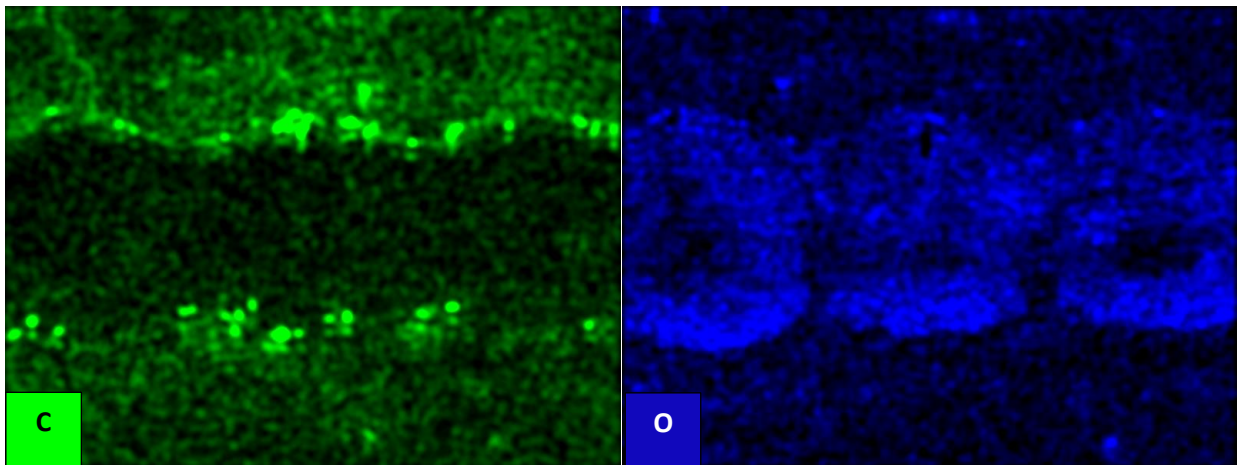
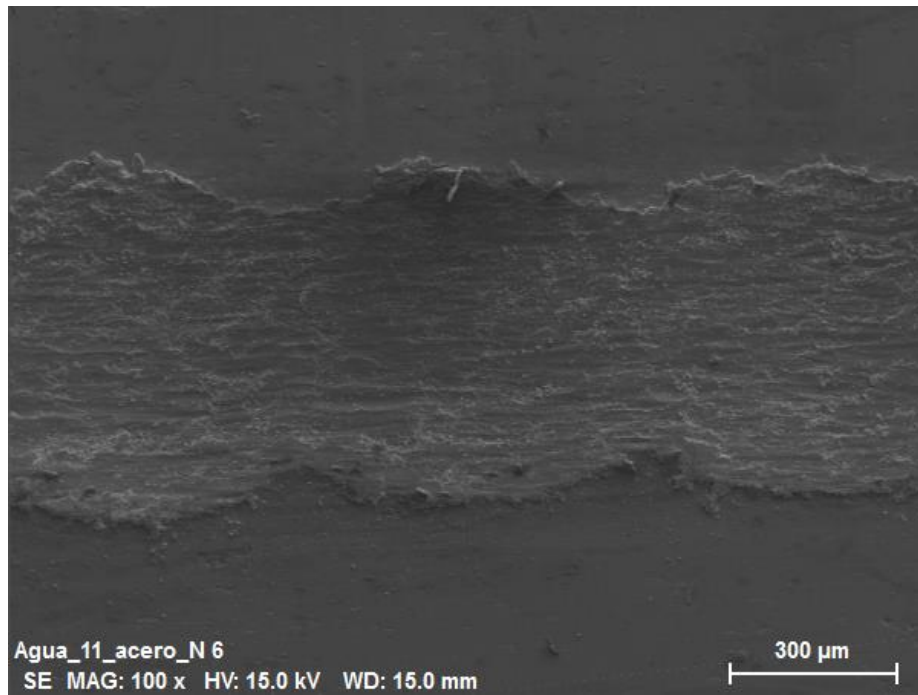
En este caso, se producía un fenómeno distinto al que estábamos apreciando siempre que ensayábamos con agua, se aprecia una primera parte en la que el coeficiente de fricción es de 0,688 y a los 85 metros, se produce un descenso del coeficiente de fricción hasta 0,596.

A continuación, se pueden apreciar imágenes de la huella producida en el disco, imagen tomada por el SEM, y una imagen tomada con el microscopio óptico de la misma huella, ambas imágenes muestran la alta fricción que ha tenido lugar en este ensayo, ya que el desgaste es evidente.



Como se puede apreciar el stick-slip producido durante el ensayo fue muy fuerte.

En el mapa elemental se observa una alta concentración de oxígeno en el interior de la huella, y una concentración considerable de carbono en los alrededores de la misma. Esto lo corrobora la tabla que se puede apreciar a continuación con el porcentaje atómico de los elementos presentes dentro y fuera de la huella.



Elemento	% at fuera huella	% at dentro huella
Fe	63,60	58,17
C	8,88	3,32
O	2,74	14,81
Cr	15,10	14,86
Ni	8,66	7,55
Mo	1,02	0
S	0	1,30

3.2.3 Análisis de la tasa de desgaste en el contacto acero-acero.

Los resultados para el desgaste fueron los que aparecen en la siguiente tabla, medidos en $K(\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m})$.

Lubricante	Atmósfera de laboratorio		Atmósfera controlada	
	Media	Desviación	Media	Desviación
MSu	$5,74 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-6}$	$5,28 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-6}$
1% MSu	$3,35 \times 10^{-5}$	$4,31 \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^{-5}$	$3,28 \times 10^{-6}$
Capa fina	$1,62 \times 10^{-4}$	$2,89 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-6}$	$7,72 \times 10^{-7}$
Agua	$2,20 \times 10^{-5}$	$7,20 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-4}$	$2,09 \times 10^{-6}$
	Media	Desviación	Media	Desviación

Tabla 9. Valores de la tasa de desgaste en el contacto acero-acero.

A continuación podemos verlos representados gráficamente:

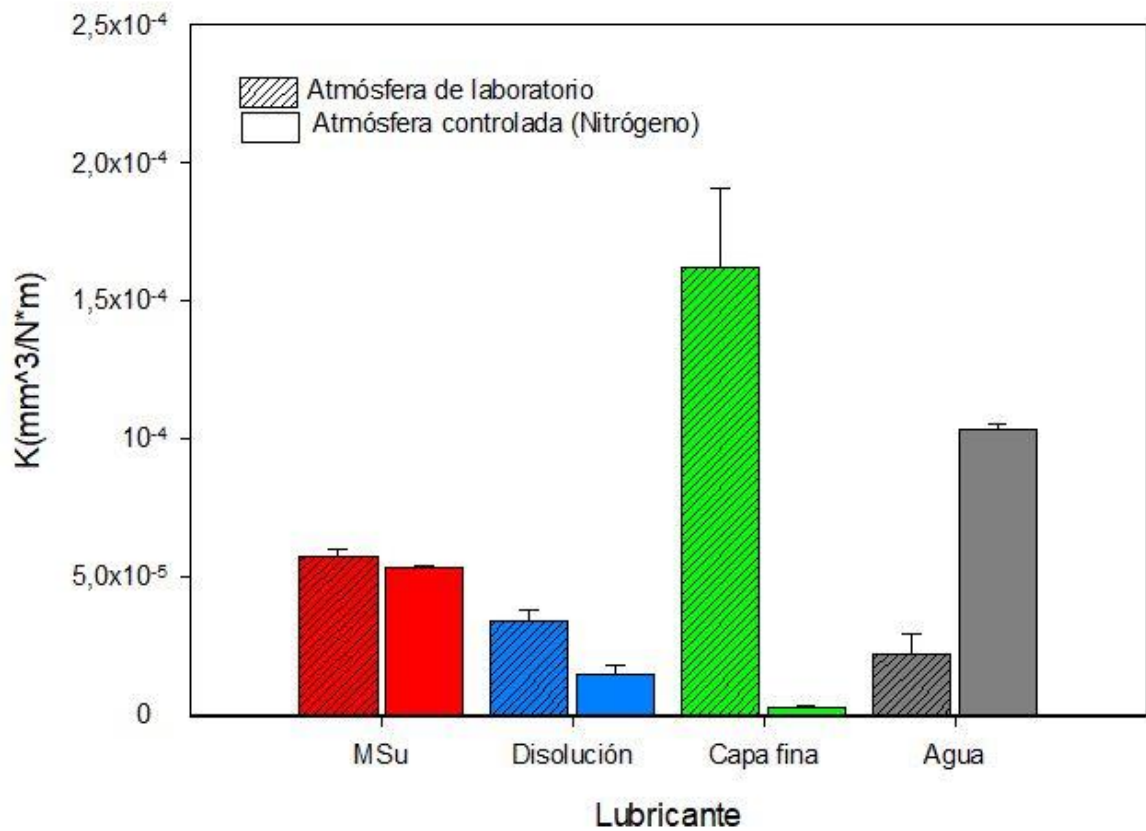


Figura 28. Comparación tasa de desgaste en el contacto acero-acero.

En este caso, de manera similar a los ensayos con bola de zafiro, la tasa de desgaste desciende en los ensayos realizados en atmósfera de laboratorio, excepto en el caso del agua, en el que la tasa de desgaste aumenta para la atmósfera controlada. Esto se explicaría igual que en el caso de la bola de zafiro, ya que los casos en los que hay presente líquido iónico como lubricante, ya sea en estado puro, en disolución o en capa fina, la presencia de agua, que aumenta la fricción, es menor.

En el caso del agua, las tasas de desgaste son altas, al igual que los coeficientes de fricción.

Al igual que ocurría para la bola de zafiro, en el caso del MSu en estado puro y en disolución al 1%, a pesar de que la fricción aumentaba para los ensayos en atmósfera controlada, la tasa de desgaste disminuía en ambos casos.

En el caso de la capa fina, ocurre igual que con la bola de zafiro, en el caso de la atmósfera de laboratorio, en la gráfica que muestra en coeficiente de fricción durante el ensayo, vemos una serie de

picos, que pudieron ser provocados por un arrastre de material hasta soltarlo, y volver a arrastrar de nuevo, lo que provocaría un mayor desgaste. Sin embargo en el caso de los ensayos en atmósfera controlada, vemos que la fricción se mantiene constante durante el ensayo de manera que se crea una capa de lubricante sobre la huella, reduciendo de manera drástica el desgaste en este caso.

3.2.4 Análisis de la resistencia eléctrica.

Durante los ensayos en el contacto acero-acero, se midió la resistencia eléctrica (ECR) en ohmios. A continuación, se pueden apreciar los casos más representativos. Todos estos resultados fueron analizados tal y como se hace en el artículo *Evaluating the Potential Applications of Lubricants with the UMT TriboLab and Stribeck Curves* [33].

3.2.4.1 Atmósfera de laboratorio.

En los ensayos con contacto acero-acero, realizados en atmósfera de laboratorio, la resistencia eléctrica seguía el mismo patrón tanto para MSu, como para la disolución, la capa fina y el agua, así que hemos seleccionado solo uno de ellos para que se pueda apreciar la tendencia que sigue la resistencia con la fricción.

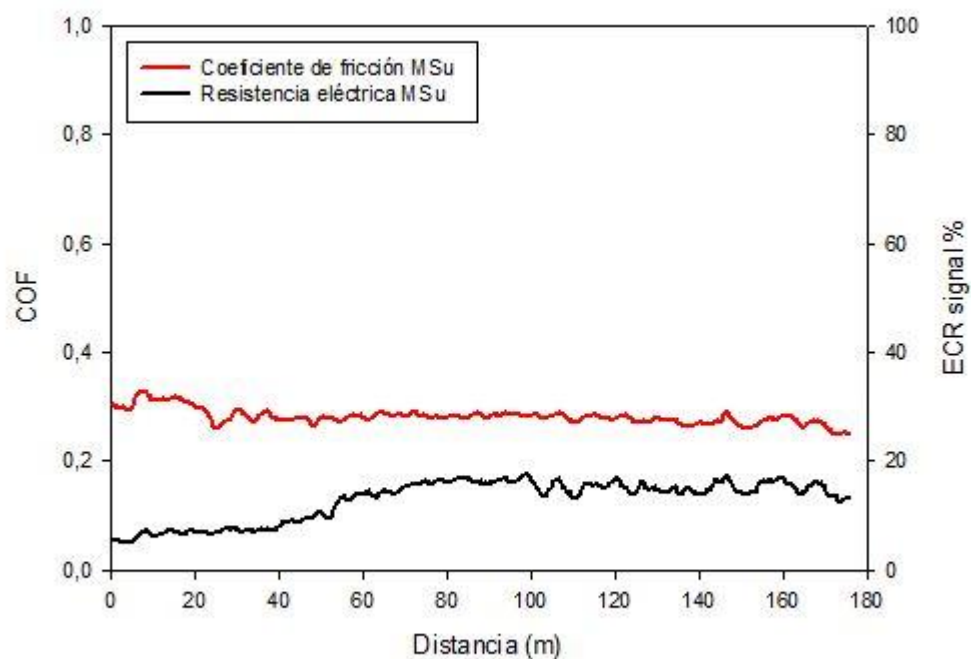


Figura 29. Análisis de la señal de resistencia eléctrica durante el ensayo con MSu y atmósfera de laboratorio.

Como se puede apreciar en la imagen anterior, la resistencia eléctrica se mantiene constante con la distancia, así como el coeficiente de fricción.

3.2.4.2 *Atmósfera controlada (Nitrógeno).*

En este caso, también en el contacto acero-acero, pero esta vez con atmósfera controlada con nitrógeno, tenemos dos casos representativos en los que se ven grandes cambios en la resistencia eléctrica a medida que el ensayo transcurre.

3.2.4.2.1 MSu

En el caso en el que utilizamos como lubricante el MSu, se puede ver como cuando el coeficiente de fricción aumenta, también lo hace la resistencia eléctrica, quizás debido a la adhesión de restos de material en la bola que fue arrastrando hasta que los consigue soltar en un punto que vuelve a bajar la fricción y así podría ocurrir en el tramo final de manera que explicara esas subidas que se aprecian en la gráfica.

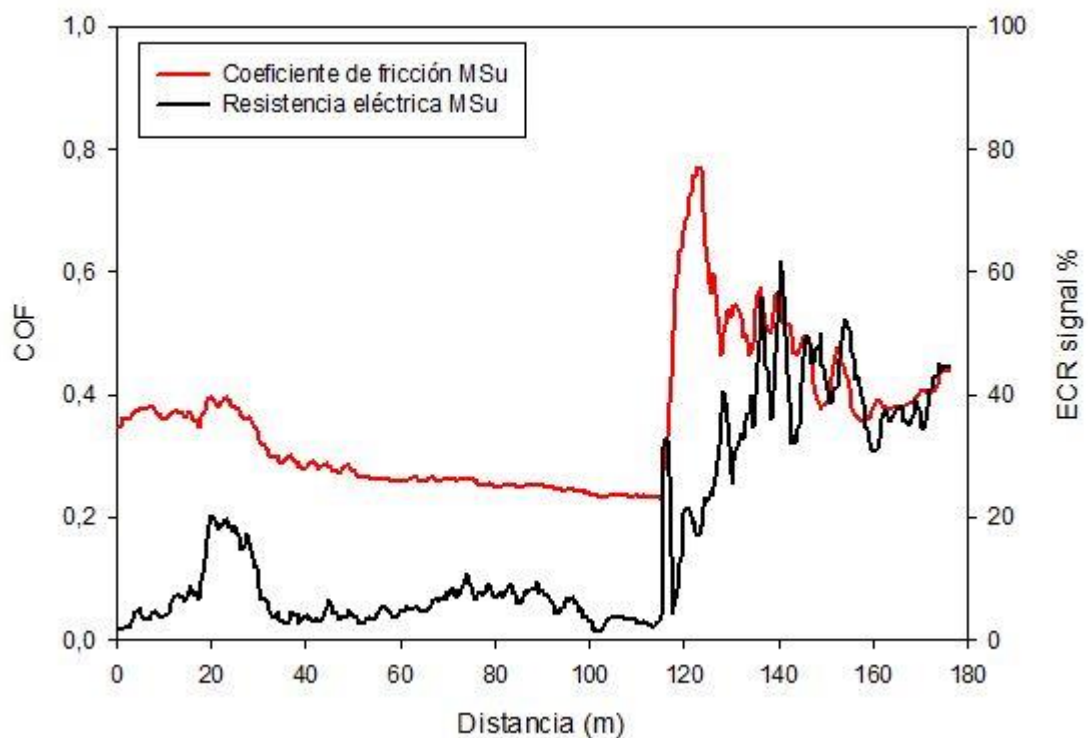


Figura 30. Análisis de la señal de resistencia eléctrica durante el ensayo con MSu y atmósfera controlada.

3.2.4.2.2 Capa fina

En el caso de una lubricación con capa fina de MSu podemos ver que, cuando se forma una capa lubricante sobre la huella, manteniendo el coeficiente de fricción constante durante el ensayo, el valor de la resistencia crece de manera abrupta posiblemente también gracias a la creación de esta fina capa de lubricante sobre la huella que protege del contacto eléctrico.

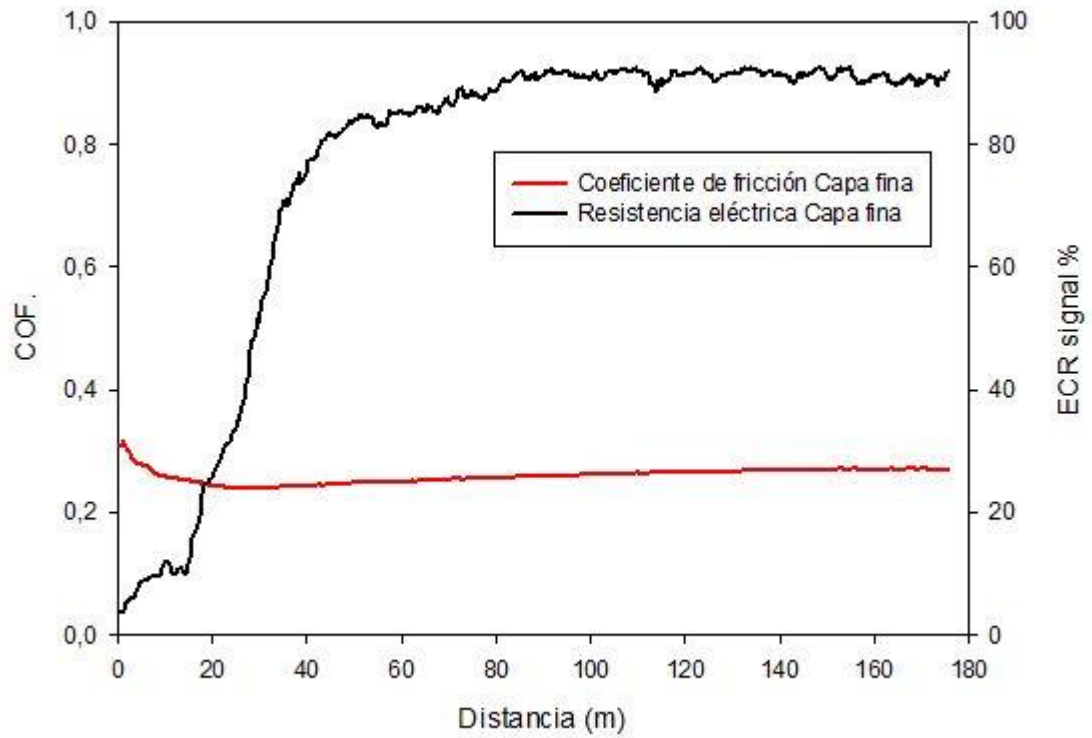


Figura 31. Análisis de la señal de resistencia eléctrica durante el ensayo con capa fina y atmósfera controlada.

4. CONCLUSIONES.

- En el caso de la utilización de una disolución acuosa de MSu como lubricante, se aprecian siempre dos etapas, una primera en la que el líquido presenta una fricción más elevada, mientras posee agua, y cuando esta se evapora, mejora la fricción.
- El MSu en estado puro utilizado como lubricante presenta valores del coeficiente de fricción menores de 0,5, siendo más bajos en los casos de atmósfera de laboratorio.
- El desgaste disminuye de manera importante en una atmósfera controlada, es decir con menor presencia de humedad, en los casos en los que el MSu es utilizado como lubricante, tanto en estado puro como en disolución acuosa al 1%.
- Queda patente la relación entre el desgaste y la presencia de agua en el líquido iónico y atmósfera, resultando valores más bajos de desgaste en los casos en los que se reduce al mínimo la presencia de agua.

5. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Wood RJK, Bahaj AS, Turnock SR, Wang L, Evans M, (2010). Tribological design constraints of marine renewable energy systems. *Phil Trans R Soc A*; 368:4807-27.
- [2] Cai M, Guo R, Zhou F, Liu W, (2013). Lubricating a bright future: Lubrication contribution to energy saving and low carbon emission. *Sci China Technol Sci*; 56:2888-913.
- [3] (2009). *Technology for underwriters 38: Hydroelectric power plants*. Munich Re.
- [4] Simmons GF, Cerda Varela A, Santos IF, Glavatskih S, (2014). Dynamic Characteristics of polymer faced tilting pad journal bearings. *Tribol Int*; 74:20-7.
- [5] Duarte B, (2013). Condition monitoring can extend life of bearings, turbines and plants. *HRW-Hydro Review Worldwide*; 21:15-8.
- [6] Fischer K, Besnard F, Bertling L, (2012). Reliability centered maintenance for wind turbines base on statistical analysis and practical experience. *IEEE Trans Energy Convers*; 27:184-95.
- [7] (2011). Commission decision of 24 June 2011 on establishing the ecological criteria for the award of the ecolabel to lubricants. *Official Journal of the European Union*; L169, 128-38.
- [8] (1966). Great Britain Department of Education Science Lubrication (tribology), education and research; a report on the present position and industry's needs. London: H.M. Stationery Off.
- [9] Bhushan B, (1999). *Principles and applications of tribology* New York: John Wiley & sons.
- [10] Stachowiak GW, Batchelor AW, (2005). *Engineering tribology*. Amsterdam: Butterworth-Heinemann.
- [11] Wang QJ, Chung Y-W, (2013). Tribology. In: Wang QJ, Chung Y-W, editors. *Encyclopedia of tribology*: Springer US; p. 3816-8.
- [12] Kato K, (2011). Industrial tribology in the past and future. *Tribology Online*; 6: 1-9.

- [13] Bartz WJ, (1988). Energieeinsparung durch tribologische Massnahmen.
- [14] Zhang S-W, (2013). Green tribology: Fundamentals and future development. *Friction*; 1: 186-94.
- [15] Nosonovsky M, Bhushan B, (2010). Green tribology: Principles, research areas and challenges. *Phil Trans R Soc A*; 368: 4677-94.
- [16] Hutchings IM, (1992). *Tribology: Friction and wear of engineering materials* Oxford Butterworth-Heinemann.
- [17] Hsu SM, (2004). Molecular basis of lubrication. *Tribology International*, 37, 553-559.
- [18] Zhou F, Liang Y, Liu W, (2008). Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications. *Chemical Society Reviews*; 38, 2590-2599.
- [19] Andersson S, Söderberg A, Björklund S, (2007). Friction models for sliding dry, boundary and mixed lubricated contacts. *Tribology International*; 40, 580-587.
- [20] Zhang C, (2005). Research on thin film lubrication: state of the art. *Tribology International*, 38, 443-448.
- [21] Saurín N, (2016). Estudio tribológico de nuevos nanofluidos iónicos y nanomateriales (tesis doctoral), Universidad politécnica de Cartagena, Cartagena, España.
- [22] Wilkes JS, Zaworotko MJ, (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*; 965-967.
- [23] Cooper EI, O'Sullivan EJ, (1992). M. In *PV92-16*, 8th International Symposium on Molten Salts, 1992; Gale RJ, Kojima, H.
- [24] Torimoto T, Tsuda T, Okazaki K, Kuwabata S, (2010). New frontiers in materials science opened by ionic liquids. *Advanced Materials*; 22, 1196-1221.
- [25] Anastas PT, Zimmerman JB, (2003). Peer reviewed: Design through the 12 principles of

green engineering. *Environmental Science & Technology*, 37, 94A-101A.

[26] Zhao H, (2006). Innovative applications of ionic liquids as "green" engineering liquids. *Chemical Engineering Communications*; 193, 1660-1677.

[27] Iglesias I, Gonzalez-Olmos M, Cota R, Medina F, (2010). «Study of physico-chemical properties and catalytic activity in aldol condensations», *Chem. Eng. J*, vol. 162, pp. 802-808.

[28] Wasserscheid T, Welton P, (2008). «Ionic liquids in synthesis», Wiley.

[29] Espinosa T., (2011), Estudio del comportamiento tribológico y de las interacciones de superficie de nuevos nanofluidos iónicos (Tesis doctoral), Universidad politécnica de Cartagena, Cartagena, España.

[30] Torimoto T, Tsuda T, Okazaki K, Kuwabata S, (2010). "New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids", *Adv. Mater.* 22; 1196–1221.

[31] RGP BALLS: Bolas de Acero al cromo AISI 52100 100CR6. Recuperado de <http://www.rgpballs.com>

[32] Saurín N, Avilés MD, Espinosa T, Sanes J, Carrión FJ, Bermúdez MD, (2017). Carbon nanophases in ordered nanofluid lubricants, *Wear*, 376-377; 747–755.

[33] Bruker nano surfaces, (2015). Evaluating the Potential Applications of Lubricants with the UMT TriboLab and Stribeck Curves.