



industriales  
etsii

Escuela Técnica  
Superior  
de Ingeniería  
Industrial

# UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería  
Industrial

## “Caracterización de nuevos lubricantes con nanomateriales”

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN INGENIERÍA MECÁNICA

**Autor:** José Miguel Hernández Meseguer  
**Director:** Ramón Francisco Pamies Porras  
**Codirectora:** María Dolores Avilés González

Cartagena, julio 2019



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena

## **Agradecimientos**

Son muchas las personas que han contribuido a que este trabajo fin de grado, y que sin su ayuda y pasión por lo que hacen, no hubiera sido posible.

En primer lugar, me gustaría dedicarle unas palabras de agradecimiento a Ramón Francisco Pamies Porras, mi director del TFG, que desde el primer momento se involucró de lleno en este proyecto e hizo que todo fuera más fácil. Se puede decir que he tenido la suerte de topar con un profesor que tiene un trato muy cercano con el alumno, que no le importa quedar fuera del horario de tutorías para explicar cualquier duda, e incluso, aconsejar y dar clases exprés para que todo quedara bien claro. Sin duda, los buenos resultados de este TFG son reflejo de su ánimo constante.

También me gustaría agradecer la dedicación por parte de mi codirectora María Dolores Avilés González, que sin su ayuda y sus conocimientos no podría haber realizado ni entendido la mitad de los ensayos requeridos en este proyecto. Igualmente agradecer a Joaquín su tiempo y explicaciones en aquellos largos ensayos de conductividad.

También tengo palabras de agradecimiento para el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT), de la Universidad Politécnica de Cartagena, en concreto para Ana Vanesa que, sin duda, su simpatía y colaboración hacían más amenas aquellas largas mañanas de ensayos de reología.

Por último, pero no menos importante, me gustaría dar las gracias a mi familia, en especial a mis padres y mis abuelos, que desde que entré a la carrera en 2014, mis preocupaciones también han formado parte de las suyas. Su constante trabajo y su incondicional ayuda personal y económica han hecho posible que empezara y pudiera terminar mis estudios.

# Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Lubricación en base agua.....	2
1.2 Tribología .....	4
1.2.1 Fricción .....	5
1.2.2 Regímenes de lubricación .....	6
1.2.3 Aplicaciones .....	7
1.3 Líquidos iónicos .....	8
1.3.1 Propiedades .....	10
1.3.3 Líquidos iónicos próticos .....	13
1.4 Nanodiamantes .....	14
1.4.1 Síntesis del nanodiamante .....	16
1.5 Reología.....	18
1.5.1 Fluidos newtonianos y no newtonianos .....	18
1.5.2 Tensiones de cizalla.....	20
1.5.3 Aplicaciones .....	22
2. Objetivos.....	23
3. Materiales y métodos. ....	24
3.1 Materiales .....	24
3.1.1 Palmitato de bis(2-hidroxietil)amonio (DPa) .....	24
3.1.2 Acero inoxidable AISI 316L .....	25
3.1.3 Dispersión de nanodiamantes .....	25
3.1.4 Zafiro .....	26

3.2	Preparación de la muestra .....	27
3.3	Métodos .....	29
3.3.1	Equipos empleados para la preparación de la muestra .....	29
3.3.2	Equipos empleados en las técnicas de caracterización .....	31
4.	Discusión de los resultados .....	40
4.1	Caracterización del lubricante .....	40
4.1.1	Ensayos de viscosidad .....	40
4.1.2	Ensayos de conductividad .....	49
4.1.3	Ensayo ángulo de contacto y tensión superficial. ....	51
4.2	Ensayo tribológico .....	53
4.2.1	Coeficientes de fricción. ....	53
4.2.2	Tasas de desgaste .....	57
5.	Estudio superficial .....	59
6.	Conclusiones y futuras líneas de trabajo .....	63
6.1	Conclusiones.....	63
6.2	Futuras líneas de investigación .....	65
ANEXO I	.....	66
ANEXO II	.....	68

## Índice de figuras

Figura 1. Evolución de los coeficientes de fricción en función del tiempo y la distancia de deslizamiento: a) MoS <sub>2</sub> , b) SiO y Grafeno .....	3
Figura 2. Típica estructura moléculas de cationes en ILs .....	9
Figura 3. Típica estructura moléculas de aniones en ILs. ....	9
Figura 4. Ejemplo de PIL: Estructura del acetato de 2-hidroxietilamonio. ....	13
Figura 5. Microscopía de barrido de un nanodiamante. ....	15
Figura 6. a) Comparación del par de fricción entre aceite puro y diferentes porcentajes de nanodiamantes, b) Volúmenes de desgaste .....	16
Figura 7. Comportamiento reológico: esfuerzo en función de la velocidad de deformación .....	20
Figura 8. Flujo de Couette en una disposición de cilindros concéntricos .....	20
Figura 9. Estructura química del líquido iónico DPa: a) Anión palmitato, b) Cation bis(2-hidroxietil) amonio. ....	24
Figura 10. Probetas de acero inoxidable AISI 316L .....	25
Figura 11. Nanodiamantes suministrados por Plasmachem .....	25
Figura 12. Contacto acero inoxidable AISI 316L/zafiro .....	26
Figura 13. Balanza de precisión .....	29
Figura 14. Placa magnética .....	30
Figura 15. Generador de ultrasonidos de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius .....	31
Figura 16. Reómetro AR-G2 TA Instruments .....	31
Figura 17. a) Conductímetro, b) Electrodo .....	33
Figura 18. Tribómetro ISC-200 .....	34
Figura 19. Rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7 .....	35
Figura 20. Microscopio óptico Leica DMR .....	35
Figura 21. Medidor de ángulo de contacto DSA30B, Krüss .....	36

Figura 22. a) Perfilómetro óptico Talysurf CLI 500, Taylor Hobson, b) Perfil de huella.....	38
Figura 23. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N.....	39
Figura 24. Reología 1 %DPa + 0,025 % ND.....	41
Figura 25. Ensayo de viscosidad 0,5 % DPa .....	42
Figura 26. Ensayo de viscosidad 1 % DPa .....	42
Figura 27. Viscosidad en función del % de la concentración de nanodiamante .	45
Figura 28. Ensayo de viscosidad 2 % DPa .....	46
Figura 29. Viscosidad en función de las concentraciones de DPa .....	47
Figura 30. Barrido de temperaturas al 2% DPa.....	48
Figura 31. Ensayos de conductividad al 2 % DPa .....	49
Figura 32. a) Inicio de ensayo, b) Probeta final ensayo.....	54
Figura 33. Ensayo tribológico agua con 2 %DPa .....	55
Figura 34. Ensayo tribológico agua con 2%DPa y 0,1%ND .....	56
Figura 35. Micrografía (SEM): muestra DPa 2%.....	60
Figura 36. Micrografía (SEM): muestra 0,1% ND al 2% DPa .....	61
Figura 37. Imágenes topográficas de las huellas: A) Dispersión DPa al 2%, B) Dispersión DPa al 2% con 0,1% ND.....	62

## Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades del acero inoxidable AISI 316L.....	25
Tabla 2. Características nanodiamantes.....	26
Tabla 3. Propiedades del zafiro.....	26
Tabla 4. Dispersiones con ND.....	28
Tabla 5. Viscosidades (mPa·s).....	43
Tabla 6. Medidas de conductividad.....	50
Tabla 7. Ángulos de contacto de los distintos lubricantes sobre acero inoxidable 316L, y fotografías inicial y final.....	52
Tabla 8. Coeficientes de fricción ensayo 2 % DPa.....	53
Tabla 9. Coeficientes de fricción ensayo 2% DPa con 0,1% ND.....	54
Tabla 10. Tasas de desgaste con 2%DPa.....	57
Tabla 11. Tasas de desgaste con DPa y ND.....	57

## Abreviaturas

**IL:** Líquido iónico

**AIL:** Líquido iónico aprótico

**PIL:** Líquido iónico prótico

**ND:** Nanodiamantes

**DPa:** Palmitato de bis(2-hidroxietil)amonio

**COF:** Coeficiente de fricción







## **1. Introducción**

En toda actividad industrial existe maquinaria formada por motores, ejes, cojinetes, rodamientos y una infinidad de elementos metálicos que se mueven y entran en contacto con otras superficies, por lo que se hace indispensable el uso de lubricantes que disminuyan la fricción y el desgaste, y que a la vez sirvan como refrigerantes, para aminorar el calentamiento de las piezas mecánicas, impidiendo de esta forma la deformación y disminución de su vida útil.

Por el contrario, además de todas estas aptitudes, su utilización también conlleva algunos efectos perjudiciales de ámbito medioambiental. Un inapropiado uso de los lubricantes puede acabar contaminando el aire, el suelo y el agua, además de ser potencialmente inflamables y tóxicos. Esto puede tener como consecuencias la inutilización de los suelos, o incluso afectar a la salud del ser humano debido a filtraciones que hayan podido transcurrir desde la superficie hasta llegar a ríos y aguas subterráneas.

Como consecuencia de estos problemas, el objeto principal de este trabajo fin de grado es el de llevar a cabo el estudio de posibles opciones que sustituyan parcialmente el uso de lubricantes industriales en base aceite, por el uso de lubricantes en base agua, a los que se les ha añadido diferentes porcentajes de nanomateriales y líquido iónico para realizar este trabajo de investigación.

Como es lógico, el uso de agua en elementos mecánicos significa un importante problema de corrosión sobre las piezas metálicas que entran en contacto con este medio. Por ello, este estudio no pretende sustituir de forma totalitaria el uso de lubricantes convencionales, sino servir como una opción en determinados casos en los que el empleo del agua no suponga un obstáculo para la vida útil del componente.

## 1.1 Lubricación en base agua

Existen lubricantes en base agua con características sobresalientes, que incluyen bajo coste y buena compatibilidad medioambiental, y que han sido usados en numerosos campos de trabajo, como en procesos de corte, operaciones de conformado de metales, y así sucesivamente. Sin embargo, es un lubricante pobre y de muy baja viscosidad, con altos coeficientes de fricción, que van aumentando conforme pasa el tiempo de utilización del equipo, lo que limita mucho su aplicación en un amplio rango de áreas. Como consecuencia, los investigadores se encuentran con una oportunidad única en cuanto al desarrollo y búsqueda de aditivos que consigan obtener un alto rendimiento en la mejora de las propiedades tribológicas de los lubricantes en base agua, ya que sin estos aditivos sería impensable tal capacidad lubricante.

Algunas de las ventajas e inconvenientes que nos encontramos en la utilización de agua como lubricante se exponen a continuación:

- Ventajas
  - Reducción del coste.
  - Se minimiza la dependencia de lubricantes derivados del petróleo, tales como siliconas o hidrocarburos sintéticos.
  - Cambio de mentalidad. Se empieza a pensar desde un punto de vista medioambiental.
- Inconvenientes
  - Baja viscosidad.
  - Altos coeficientes de fricción.
  - Baja capacidad lubricante.
  - Alto poder corrosivo.

Con el fin de desarrollar nuevos aditivos que puedan mejorar las características del agua que se han expuesto anteriormente, se han llevado a cabo diversos estudios e investigaciones, como, por ejemplo: el  $\text{SiO}_2$  combinado con grafeno, reduce mucho los coeficientes de fricción y desgaste, y posee una gran capacidad de soportar carga debido todo ello a al efecto sinérgico de los dos componentes y su habilidad para formar películas de transferencia sobre las superficies en contacto (Figura 1b) [1]; otros trabajos han realizado estudios empleando el  $\text{MoS}_2$  como aditivo, con el que se ha conseguido tener una buena dispersión en agua, reducir el COF a la mitad con respecto al que se tenía con agua pura, y proteger las superficies que se encuentran en contacto (Figura 1a) [2].

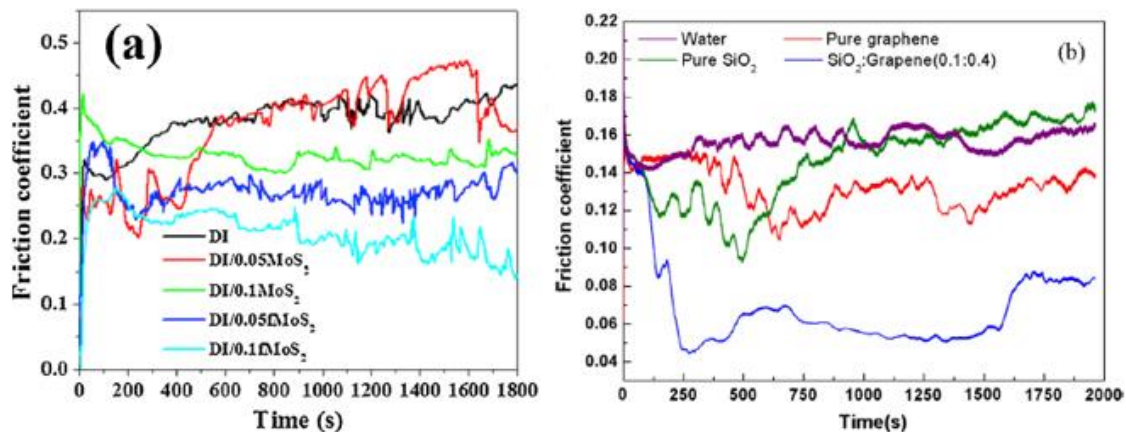


Figura 1. Evolución de los coeficientes de fricción en función del tiempo y la distancia de deslizamiento: a)  $\text{MoS}_2$ , b)  $\text{SiO}$  y Grafeno

## 1.2 Tribología

La palabra tribología proviene de la expresión griega *tribos*, la cual debe ser entendida como “frotamiento o rozamiento”, de ahí que este término llegue a ser interpretado como “la ciencia del rozamiento”.

En sí, la tribología no es algo nuevo, solamente el término. Ya en el año 3500 a.C, algunas sociedades ya usaban la rueda como medio para disminuir la fricción en cualquier movimiento de traslación. Incluso Leonardo Da Vinci tuvo sus primeros acercamientos con la fricción, deduciendo las leyes que describen el movimiento sobre una superficie plana de un bloque rectangular. Siglos más tarde, y gracias en gran parte a la Revolución Industrial, esta ciencia ha ido evolucionando rápidamente hasta adquirir gran relevancia en el desarrollo tecnológico.

Sin más preámbulos, la tribología se define como la ciencia y tecnología que estudia los fenómenos que tienen lugar en la interfase de contacto entre superficies en movimiento. Esta disciplina se centra en el estudio de la fricción, el desgaste y la lubricación [3].

Por lo tanto, el término lubricación emana de esta ciencia, y como consecuencia, la viscosidad. Este parámetro se define como la relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad, factor muy importante a la hora de caracterizar y seleccionar un determinado tipo de lubricante. Altas viscosidades a bajas temperaturas producirían demasiada oposición al movimiento de los elementos mecánicos en contacto, mientras que bajas viscosidades, a altas temperaturas ocasionaría la pérdida de la película lubricante, y como resultado, problemas de fricción y desgaste.



### 1.2.1 Fricción

La fricción se define como la resistencia que ofrece un cuerpo cuando se mueve tangencialmente sobre otro con el que está en contacto.

En la mayoría de los dispositivos, la energía invertida en fricción no suele contribuir de manera eficiente en el mecanismo en el que se produce, y generalmente se transforma en calor perdido, por lo que habitualmente, se intenta reducir. En otras aplicaciones, por el contrario, se busca una alta fricción, por ejemplo, en frenos. Esta resistencia al movimiento depende de las características de las superficies. Normalmente la fricción se expresa mediante el coeficiente ( $\mu$ ) que se obtiene de la fórmula:

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

donde:

$\mu$  = coeficiente de fricción

$F_f$  = Fuerza de fricción

$F_N$  = Fuerza normal

El coeficiente de fricción expresa la pérdida gradual de energía cinética que se disipa en forma de calor y en los procesos de deformación y desgaste de las superficies en contacto. Es un coeficiente adimensional y depende de muchos factores como la temperatura, la geometría y propiedades de las superficies en contacto, la velocidad relativa entre las superficies o el lubricante utilizado. [4]

### 1.2.2 Regímenes de lubricación

Según el espesor de la película lubricante se pueden distinguir varios tipos de lubricación [5,6]:

- **Lubricación en régimen hidrodinámico o por película gruesa (HDL):** no hay desgaste y el coeficiente de fricción se debe al contacto entre las capas intermoleculares del lubricante. Esto ocurre cuando la viscosidad del fluido y la velocidad de deslizamiento son lo suficientemente altas, o la carga es baja.
- **Lubricación no hidrodinámica o lubricación límite (BL):** sabemos que una superficie tendrá asperezas diminutas (picos) que estarán en contacto si dos placas se colocan juntas. Si una de las placas se desliza sobre la otra, entonces aumenta la fricción y las asperezas se rompen. La lubricación límite sucede cuando la viscosidad y la velocidad son bajas, o la carga es alta, y el espesor de lubricante es tan pequeño que forma una capa a nivel molecular sobre el metal, ya sea por adsorción física o química.
- **Lubricación elastohidrodinámica (EHL):** se genera como consecuencia de cargas elevadas en los contactos que producen un aumento de viscosidad en el lubricante y deformaciones elásticas en los cuerpos.



### 1.2.3 Aplicaciones

El estudio tribológico de los materiales nos permite conocer los fenómenos de desgaste que aparecen en la superficie de los componentes industriales, ya sean aceros inoxidable, aceros al carbono, aleaciones ligeras, etc. Por ejemplo, podemos observar algunas aplicaciones en el ámbito de la ingeniería mecánica como pueden ser:

- **Motores**
- **Rodamientos y engranajes:** para la fabricación de estos componentes, el uso de aceros inoxidable es de gran importancia. En el caso de la producción de rodamientos se utiliza el acero inoxidable AISI 440C para el desarrollo de bolas, pero también su uso se extiende a los aros internos y externos, debido a su alta resistencia al desgaste, y el AISI 302 para la fabricación de la jaula. En el caso de los engranajes se suele emplear el acero inoxidable 303, con una resistencia a la corrosión y unas propiedades mecánicas similares al AISI 304 y AISI 316. Sus aplicaciones incluyen, además: ejes, roscas, bujes o accesorios de aeronaves.
- **Levas**
- **Procesos de corte:** en estos procesos se utilizan multitud de herramientas constituidas por aceros inoxidable, para llevar a cabo procesos de corte de perfiles y creación de aberturas, como pueden ser: discos de corte, cardas cónicas con rosca inoxidable o cardas redondas para amoladoras angulares (inoxidables).
- **Procesos de fundición:** capaces de moldear en arena piezas de acero inoxidable que puedan servir para fabricar rotores, difusores, así como gran variedad de elementos mecánicos.
- **Procesos de forja y extrusión**
- **Prótesis articulares**

Los objetivos principales de esta ciencia son, por lo tanto, el ahorro de materias primas; aumento de la vida útil de las herramientas; ahorro en energía y recursos naturales; y echando la vista hacia el futuro, también tiene como consecuencia una mayor protección del medio ambiente. [3]

### **1.3 Líquidos iónicos**

Debido a la gran demanda global de lubricantes (12.928 millones de toneladas de aceite equivalente en 2014) derivados del petróleo [7] y a las grandes pérdidas de lubricante en el medio ambiente (13-50%) [8], los investigadores han tratado de buscar alternativas más sostenibles, tales como lubricantes de base sintética y vegetal.

Además, la urgencia por el desarrollo de energías renovables y tecnología limpia impuesta por la norma ISO 14000 también ha sido un estimulante continuo en la implementación de fuentes renovables sustitutivas.

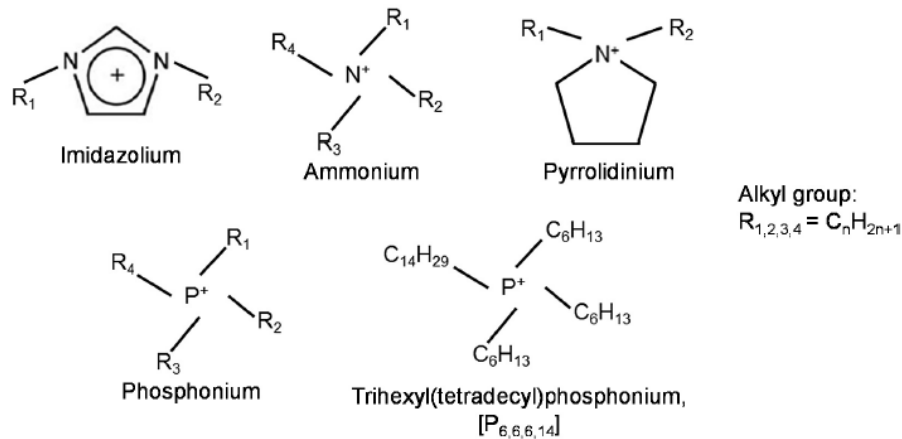
Por todo ello, cada vez son más las industrias que buscan alternativas que cumplan con las demandas tecnológicas de hoy en día. Una de estas opciones puede ser la utilización de líquidos iónicos, debido a su excelente potencial como lubricante en procesos de producción, al tiempo que es también una química limpia que puede reemplazar el uso de combustibles fósiles.

Los líquidos iónicos (ILs) son sales orgánicas con baja temperatura de fusión que poseen algunas características únicas. Son sustancias líquidas a temperaturas inferiores a 100°C, y están compuestas únicamente por iones, donde uno de ellos o ambos, son especies orgánicas. Estos iones tienen cargas negativas y positivas, y al menos uno de ellos tiene una carga deslocalizada [9].

Los cationes son iones de naturaleza orgánica que proporcionan la carga positiva a la estructura de los ILs. Algunos de los cationes más comunes que se pueden encontrar en la estructura de los líquidos iónicos se representan en la Figura 2.



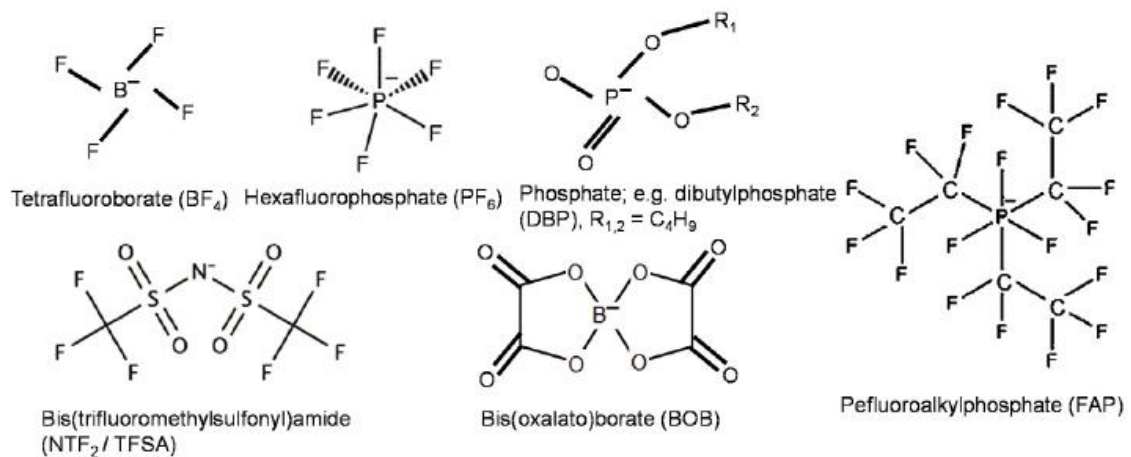
**Cations:**



**Figura 2.** Típica estructura moléculas de cationes en ILs

Por otro lado, los aniones son los iones que están cargados negativamente, y se encuentran formados por compuestos orgánicos, como el tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y otros, recientemente se han realizado estudios sobre derivados de ácidos grasos. Estos aniones pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los aniones más comunes que forman la estructura de los ILs están representados en la Figura 3 [10].

**Anions:**



**Figura 3.** Típica estructura moléculas de aniones en ILs.

### 1.3.1 Propiedades

A continuación, se describen las principales propiedades de los líquidos iónicos:

- **Calores específicos:** más altos que los del agua, por lo general, debido al peso de la larga cadena molecular que los forma. Esto quiere decir que es necesario un aumento considerable de la temperatura para calentar el líquido, debido a su capacidad absorción.
- **Conductividad térmica y calor específico de vaporización:** la conductividad térmica de los ILs depende muy poco de la temperatura y de la presión, en comparación con otros solventes orgánicos.  
Además, los ILs requieren gran cantidad de energía para ser evaporados comparados con el agua y el aceite mineral.
- **Densidad y viscosidad.** La densidad de los líquidos iónicos, de nuevo, es mayor que la del agua y que la del aceite mineral, debido al gran tamaño y a la simetría de su estructura molecular.  
Por otro lado, la viscosidad es alta, pero depende enormemente de la combinación que puede haber entre cationes y aniones en la estructura.  
La forma, el tamaño y la masa molar de los aniones contribuyen al aspecto físico, viscosidad, densidad y estabilidad térmica [11].
- **Lubricidad:** Se dice que tienen muchas ventajas en este campo, no sólo como lubricante puro, sino también como aditivo capaz de mejorar propiedades fisicoquímicas (tales como la viscosidad, índice de viscosidad, punto de fluidez y la resistencia a la oxidación), además de sus buenas propiedades tribológicas (fricción y desgaste) [12].



Además, una habilidad que resaltar, es su capacidad para crear una delgada película de lubricante lo suficientemente rápido para que sea eficaz, durante el poco tiempo que dura el contacto entre las caras de las superficies [13].

- **No-volatilidad:** esta característica de los ILs ha conseguido que sean presentados como una química avanzada que no emite compuestos volátiles al medioambiente, lo que supone un menor riesgo para la salud de las personas, en cuanto a problemas respiratorios o enfermedades de la piel [10].

- **Estabilidad térmica:** la estabilidad térmica de un lubricante está definida por su habilidad a la hora de resistir la descomposición dentro del rango de temperaturas de las condiciones de operación.

Con una estabilidad térmica muy alta, los líquidos iónicos pueden evitar pérdidas de material significativas durante las condiciones de operación.

Los incrementos en la temperatura alteran la viscosidad de los ILs, sin embargo, estos lubricantes altamente viscosos, son capaces de retener su capacidad de transporte de carga trabajando con temperaturas extremas, en comparación con los lubricantes convencionales [14].

- **Biodegradabilidad:** los líquidos iónicos con frecuencia son reciclados y reutilizados, mientras mantienen su volumen (no volátiles), por lo que reducen los tiempos de proceso, así como el coste del mantenimiento [10].

### **1.3.2 Aplicaciones**

Debido a las singulares y variadas propiedades que tienen los líquidos iónicos, existe una amplia gama de diferentes campos de aplicación tecnológica. En biotecnología son utilizadas como biocatalizadores y en la purificación de proteínas; como recubrimientos se pueden usar como surfactantes y lubricantes; en la industria farmacéutica los podemos encontrar como ingredientes y como agentes de liberación controlada y transporte de fármacos; como agentes de extracción y separación en ingeniería química; con aplicaciones electroquímicas en la fabricación de baterías, paneles solares o celdas de combustible y como catalizadores en síntesis química [15].



### 1.3.3 Líquidos iónicos próticos

Existen dos tipos de líquidos iónicos: los líquidos iónicos apróticos (AILs) y los próticos (PILs), siendo estos últimos los que se han utilizado para llevar a cabo este trabajo de investigación. La principal diferencia entre ambos es su forma de obtención y su estructura química.

Los líquidos iónicos próticos son un subconjunto de ILs que se preparan a través de la reacción de la neutralización estequiométrica de ciertos ácidos y bases Brønsted. Una característica clave de los PILs es que poseen un protón disponible en el catión, capaz de promover enlaces de hidrógeno. Sin embargo, dependiendo del ácido específico y la base utilizada, esta transferencia de protones puede ser solo parcial. En consecuencia, se ha realizado un gran esfuerzo para cuantificar y comprender las características fundamentales de los PILs, tales como, su grado de transferencia de protones, polaridad, ionicidad y propiedades relacionadas como la conductividad [16].

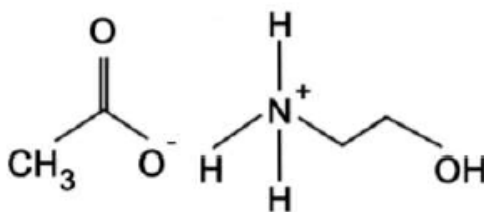


Figura 4. Ejemplo de PIL: Estructura del acetato de 2-hidroxietilamonio.

Los nuevos PILs contienen diferentes cationes: amonio primario o secundario, con grupos etanol y diferente composición y longitud de cadena alquílica en el anión, y pueden estar formados por pares catión-anión o por dos cationes y un solo anión derivado de un ácido dicarboxílico. Esta versatilidad permite controlar sus propiedades para utilizarlos como aditivos lubricantes tanto en agua como en lubricantes sintéticos en distintos contactos metal-metal y cerámico-metal [17].

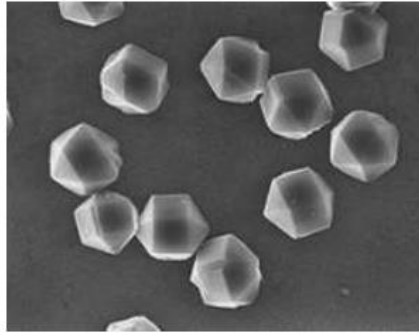
En relación a nuestro estudio, el líquido iónico empleado es un prótico derivado del ácido palmítico, un ácido graso, que, debido a su estructura molecular, le permite poseer mejores propiedades en el campo de la lubricación.

El uso de aceites naturales se debe a la composición química de las moléculas triacilglicerol, compuestas por esteres derivados del glicerol, y largas cadenas polares de ácidos grasos. Los ácidos grasos son utilizados en lubricación límite por su habilidad de adherirse a superficies metálicas, como consecuencia del grupo polar carboxilo que lo forma, así como su capacidad de crear una película monocapa que es efectiva minimizando tanto la fricción como el desgaste de un contacto metal-metal [18].

#### **1.4 Nanodiamantes**

Los nanodiamantes son diamantes de tamaño nanométrico. Su descubrimiento se remonta hasta 1891, cuando el mineralogista Koenig anunció su descubrimiento en el meteorito del Cañón del Diablo (Arizona). El 8 de febrero de 1969 cayó en Chihuahua el Meteorito Allende, y en el que se han encontrado también nanodiamantes de origen anterior al sistema solar [19].

Estos nanomateriales se forman partiendo de la suma y repetición de átomos de carbono, todos ellos de hibridación  $sp^3$ , formando una red cristalina que cubre las tres dimensiones del espacio, unidos con enlaces covalentes, formando un ángulo de  $109^\circ$ . Debido a ello, el diamante es incoloro, aislante, y el más denso y duro de los materiales conocidos. Se transforma en grafito a altas temperaturas o cuando se somete a una radiación de energía elevada.



**Figura 5. Microscopía de barrido de un nanodiamante.**

Por otro lado, la elección de este tipo de nanomaterial como aditivo lubricante para llevar a cabo los ensayos de este trabajo fin de grado, tiene varias razones: Estas nanopartículas han sido utilizadas de forma efectiva en lubricación límite favoreciendo propiedades tribológicas y actuando de diferente manera.

Pueden actuar como rodamiento, ya que, si se tiene el nanodiamante bien dispersado y una capa lubricante lo suficientemente estable (tribocapa), la nanopartícula, que tiene forma redondeada, puede actuar como un elemento rodante sobre la superficie y así soportar la carga mecánica. También es capaz de tener un efecto de pulido sobre la superficie, evitando posibles rugosidades de esta, e incluso podría llegar a incrustarse en las irregularidades superficiales proporcionando un efecto protector [20].

Algunas investigaciones que han llevado a cabo ensayos con diferentes porcentajes de nanodiamantes han concluido que el aporte de este nanomaterial disminuye la fuerza de fricción desde 0,12 N·m en base aceite hasta 0,08 N·m añadiendo un 0,2 % de ND (Figura 6a). Además, en la misma línea del descenso en los valores de fricción, también disminuye significativamente el volumen de desgaste en torno a un 45-70 % (Figura 6b). La causa de estas mejoras se debe principalmente a los efectos colectivos que proporcionan la microestructura que se forma, incluyendo una robusta tribocapa con nanodiamantes, y una buena vinculación mecánica entre esta tribocapa y el sustrato [21].

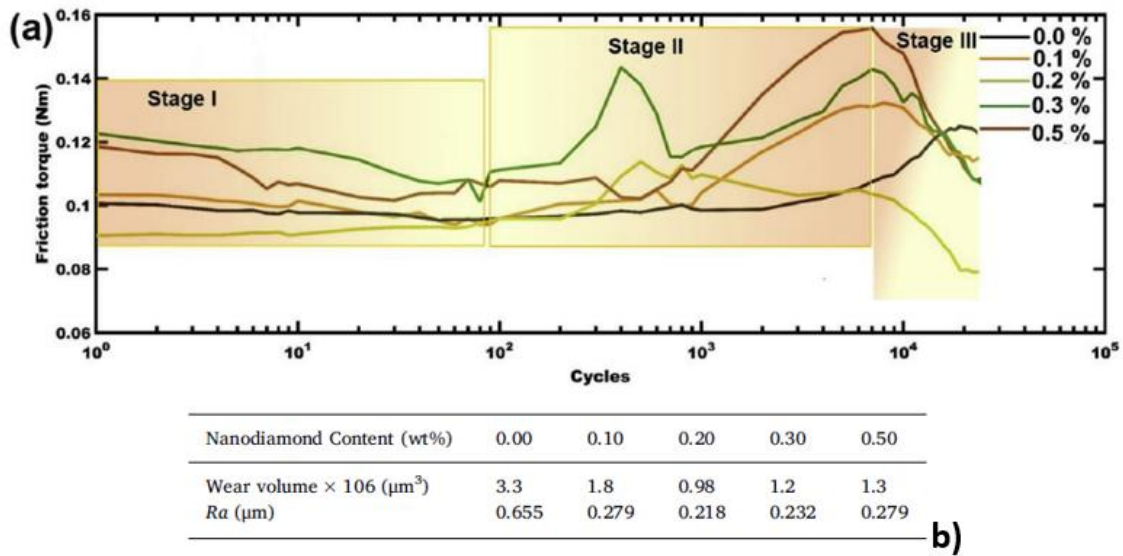


Figura 6. a) Comparación del par de fricción entre aceite puro y diferentes porcentajes de nanodiamantes, b) Volúmenes de desgaste

### 1.4.1 Síntesis del nanodiamante

El procedimiento habitual de síntesis de estos nanomateriales es por detonación, mejor conocido como DND (detonation nanodiamonds), un método sencillo y de bajo coste.

Este tipo de síntesis está basado en la detonación del carbono mediante explosivos, tales como el TNT (trinitrotolueno) y ciclononita o T4 (ciclotrimetilenotrinitroamina). La explosión tiene lugar en un medio en atmósfera de gas no oxidante ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , Ar, u otro medio que pueda regular la presión) [22,23].

En años recientes, la detonación de los nanodiamantes ha recibido un aumento en la atención e interés recibido, debido a sus excelentes propiedades de dureza, estabilidad química, biocompatibilidad, alta conductividad térmica, gran capacidad de absorción y alta transparencia óptica [24].

Estas propiedades facilitarían su uso en diversas aplicaciones, incluyendo pastas abrasivas y suspensiones para pulido de alta precisión [25].





Sin embargo, con la detonación común se obtienen partículas de un tamaño extremadamente pequeño, entre 4-5 nm, y que con frecuencia forman aglomerados microscópicos.

Además, una significativa cantidad de impurezas de carbono existe alrededor de las partículas de nanodiamante, por lo que estas aplicaciones que se comentaban al principio se verían obstaculizadas en el caso de que estos aglomerados no se rompieran, y las impurezas del carbono no se llegaran a eliminar.

Para llevar a cabo esta eliminación de impurezas, se realizan técnicas de purificación, tales como oxidaciones químicas en seco (uso de anhídrido bórico y catalizadores tóxicos) y húmedas (empleo de ácidos minerales), que han sido ampliamente utilizadas y propuestas, aunque no son muy adecuados desde el punto de vista medioambiental.

Recientemente Osseald y otros científicos, propusieron un proceso efectivo de oxidación del polvo de nanodiamante bajo condiciones térmicas, un método barato, escalonado, medioambientalmente óptimo y selectivo, para eliminar impurezas. A pesar de ello, el nanodiamante disponible en el mercado se produce principalmente por detonación [26].

## **1.5 Reología**

Es necesario definir este término, puesto que una parte importante de este trabajo radica en las medidas de viscosidad de diferentes fluidos, para los cuales, se han llevado a cabo ensayos de reometría.

La palabra reología tiene apenas 80 años, y fue introducida por dos científicos a principios de los años veinte, quienes tuvieron la necesidad de describir esta ciencia, y que hoy en día se vincula y se emplea con el estudio y movimiento de los fluidos [27].

La reología es la parte de la física dedicada al estudio de las relaciones existentes entre esfuerzo y deformación de materiales capaces de fluir, como soluciones diluidas de polímeros y surfactantes hasta fórmulas concentradas de proteínas, y desde semi sólidos como pastas y cremas, hasta polímeros derretidos o sólidos, así como el asfalto [28].

Para ello, son necesarios equipos como el reómetro, capaces de medir y cuantificar las propiedades reológicas del fluido, tanto si es newtoniano como si es no newtoniano, sometiéndolo a esfuerzos y deformaciones controladas mediante tensiones de cizalla, bajo unas determinadas condiciones de presión y temperatura.

### **1.5.1 Fluidos newtonianos y no newtonianos**

La viscosidad es una medida cuantitativa de la resistencia de un fluido al movimiento, y determina la velocidad de deformación del fluido que se produce cuando se le aplica un esfuerzo cortante dado.

Algunos fluidos comunes como el agua, el aceite y el aire presentan una relación lineal entre el esfuerzo cortante aplicado y la velocidad de deformación resultante.



La Ecuación (2) indica que el esfuerzo aplicado es proporcional al gradiente de la velocidad para los fluidos comunes. La constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad  $\mu$ :

$$\tau = \mu \frac{d\theta}{dt} = \mu \frac{du}{dy} \quad (2)$$

Los fluidos que obedecen esta ecuación se denominan fluidos newtonianos, en honor a Isaac Newton que postuló por primera vez esta ley en 1687.

Por otro lado, los fluidos que no siguen la Ley de Newton se denominan no newtonianos. Dentro de los fluidos no newtonianos, se pueden diferenciar tres tipos [29]:

- **Dilatante:** aquel fluido en que la resistencia a la deformación aumenta al aumentar el esfuerzo cortante. Un ejemplo típico serían las arenas movedizas, que se espesan a medida que uno se mueve en ellas.
- **Pseudoplástico:** es el fluido en el que disminuye su resistencia al aumentar el esfuerzo. Si este efecto es muy importante, el fluido se denomina plástico. Algunos ejemplos son suspensiones coloidales, resinas o melazas.
- **Plástico de Bingham:** el caso límite de sustancia plástica es aquel que requiere un esfuerzo finito (límite de fluencia) antes de comenzar a fluir. Algunos ejemplos pueden ser suspensiones de arcilla, lodos para sondeo o la pasta de dientes.

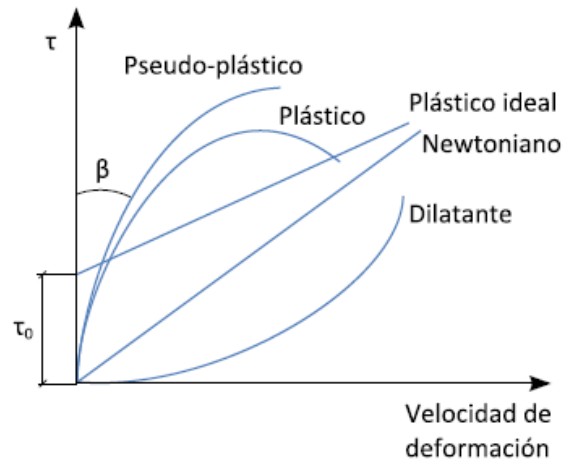


Figura 7. Comportamiento reológico: esfuerzo en función de la velocidad de deformación

### 1.5.2 Tensiones de cizalla

El principio de funcionamiento mediante el cual se han obtenido los valores de viscosidad ha sido la aplicación de un par en la placa superior del reómetro, que ejerce una tensión de cizallamiento rotativo en la muestra. Los reómetros rotacionales y los viscosímetros comparten el mismo principio de funcionamiento, pero los primeros poseen una mejor funcionalidad.

La disposición utilizada ha sido la de cilindros concéntricos, formados por uno hueco y otro macizo. Por el movimiento del cilindro macizo se genera una cizalla en el líquido situado en el espacio anular.

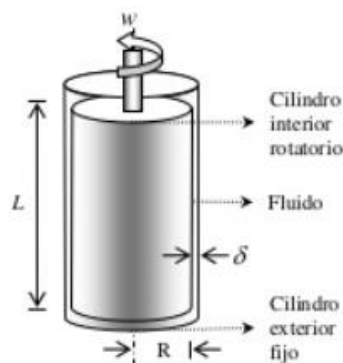


Figura 8. Flujo de Couette en una disposición de cilindros concéntricos

Estos fundamentos fueron introducidos por Couette en 1888, y exponen que un viscosímetro de este tipo cumple la siguiente ecuación, por la cual se obtiene el esfuerzo de cizalla [30]:



$$\tau = \frac{M}{2\pi LR_b^2} \quad (2)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{2\omega R_b^2 R_c^2}{x^2 (R_c^2 - R_b^2)} \quad (3)$$

donde:

$\tau$  = Esfuerzo de deformación o esfuerzo de cizalla.

$\frac{dy}{dt}$  = Velocidad de deformación o velocidad de cizalla.

$M$  = Par de fuerzas aplicado por unidad de longitud de cilindro sumergido en el fluido.

$\omega = 2\pi/60N$ , donde N es la velocidad angular en rpm.

$R_c$  = Radio del contenedor de la muestra

$R_b$  = Radio del cuerpo de giro

En gran parte de los casos, el equipo se diseña para que la distancia que separa a las paredes de ambos cilindros sea nula, para que la velocidad de deformación sea aproximadamente constante a lo largo del espacio anular, entonces la ecuación 3 quedaría así:

$$\tau = \frac{M}{2\pi R_a^2} \quad (4)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{R_{ai}^2}{R_2 - R_1} \quad (5)$$

### **1.5.3 Aplicaciones**

Algunos ejemplos de las múltiples aplicaciones que ofrecen las medidas reológicas son los siguientes [31]:

- Llevar a cabo perfiles de viscosidad para comportamientos dependientes de cizalla no newtonianos, para simular ciertas condiciones de uso.
- Agrupación de materiales mediante la identificación de sus características específicas de viscoelasticidad, para determinar el grado de comportamiento de dichos materiales como sólidos o líquidos.
- Optimización y evaluación de la estabilidad de la dispersión.
- Determinación de la tixotropía de pinturas y recubrimientos para la aplicación de productos y la calidad del acabado final.



## **2. Objetivos**

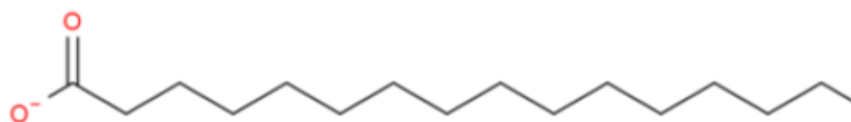
- 1.** Obtención de una dispersión basada en nanomateriales.
- 2.** Estudiar la estabilidad de las distintas dispersiones.
- 3.** Evaluar la capacidad lubricante de la dispersión, mediante diferentes técnicas de caracterización.

### 3. Materiales y métodos.

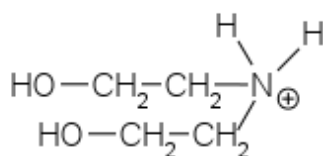
#### 3.1 Materiales

##### 3.1.1 Palmitato de bis(2-hidroxietil)amonio (DPa)

El líquido iónico que se ha utilizado para realizar el estudio ha sido un cristal líquido iónico derivado del ácido palmítico, formado por el anión palmitato y el catión bis(2-hidroxietil)amonio (Figura 9), cuya fórmula química es [H2EA][C16OO], al que denominaremos a partir de ahora como DPa. Se trata de un líquido iónico prótico, procedente del ácido palmítico, de origen natural.



a)



b)

Figura 9. Estructura química del líquido iónico DPa: a) Anión palmitato, b) Catión bis(2-hidroxietil) amonio



### 3.1.2 Acero inoxidable AISI 316L

Los discos de acero inoxidable AISI 316L utilizados para los ensayos tribológicos en el contacto acero/zafiro (Figura 10) tienen 25 mm de diámetro y 5 mm de espesor. Estas probetas han sido pulidas para que la rugosidad superficial (Ra) sea menor de 0,1  $\mu\text{m}$ . Se ha seleccionado este tipo de acero principalmente porque es un acero inoxidable con un bajo contenido en carbono, lo que le proporciona una elevada resistencia a la corrosión.

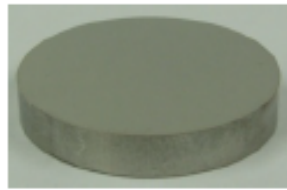


Figura 10. Probetas de acero inoxidable AISI 316L

Tabla 1. Propiedades del acero inoxidable AISI 316L.

<b>Composición</b>	0,95-1,05%C, 1,30-1,65%Cr, 0,25-0,45%Mn, 0,15-0,35%Si, <0,027%P, <0,025%S, Resto Fe
<b>Densidad</b>	$7,7 \times 10^3 - 8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$
<b>Módulo de Young</b>	190-210 GPa
<b>Coefficiente de Poisson</b>	0,27-0,30
<b>Dureza</b>	732 HV

### 3.1.3 Dispersión de nanodiamantes

Los nanodiamantes que hemos utilizado (suministrados por PlasmaChem) para llevar a cabo la preparación de las muestras están en base acuosa al 4 %, y poseen las siguientes características:

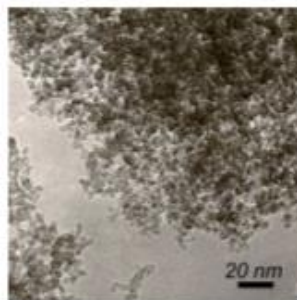


Figura 11. Nanodiamantes suministrados por Plasmachem

Tabla 2. Características nanodiamantes

<b>Densidad aparente</b>	0,69 gr/cm <sup>3</sup>
<b>Tamaño promedio</b>	4 nm
<b>Superficie específica</b>	Min. 350 m <sup>2</sup> /g
<b>Contenido en carbono sin diamante</b>	%Fe<0,3;Cu<0,01;Zn<0,01;Mn<0,01;Si+Cr+Ca+Ti<0,01
<b>Pérdidas al templar</b>	Máx. 2,4%
<b>Potencial Zeta</b>	-50 ± 5mV

### 3.1.4 Zafiro

En el penetrador utilizado en los ensayos punzón-sobre-disco (Figura 12) se colocaron bolas de zafiro, suministradas por la empresa GoodFellow, con un diámetro de 1,5 mm.



Figura 12. Contacto acero inoxidable AISI 316L/zafiro

Tabla 3. Propiedades del zafiro

<b>Composición</b>	99,9 % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Densidad</b>	4x10 <sup>3</sup> kg/m <sup>3</sup>
<b>Módulo de Young</b>	445 GPa
<b>Coefficiente de Poisson</b>	0,24
<b>Dureza</b>	2750 HV
<b>Temperatura máxima de servicio</b>	1800-1950 °C



### **3.2 Preparación de la muestra**

Para este trabajo fin de grado, se ha realizado el estudio y preparación de diferentes muestras acuosas, tanto dispersando únicamente en agua distintas proporciones de líquido iónico puro (DPa), como adicionando a esas dispersiones diferentes porcentajes de nanodiamantes. Por lo tanto, tendremos dos tipos de muestras: dispersiones de IL en agua y dispersiones de ND en IL y agua.

#### **1) Agua + Líquido iónico (DPa)**

Primeramente, se calculaba la proporción que se requería en cada caso, tanto de agua como de líquido iónico, para luego verter la cantidad exacta de ambas en un vaso de precipitados, utilizando la balanza de precisión. Las dispersiones preparadas fueron las siguientes:

<b>Agua + 1 % DPa</b>
<b>Agua + 0,5 % DPa</b>
<b>Agua + 2 % DPa</b>

Una vez que se ha calculado la masa tanto de agua como de líquido iónico en el interior del vaso, se procede a la agitación manual a partir de una varilla de agitación, durante unos 5-10 minutos aproximadamente, intentando eliminar los grumos de DPa. Posteriormente, se utilizaba el sonicador durante 15 minutos, que ayudaba a dispersar la muestra e ir poco a poco eliminando estos pequeños grumos. Esta acción se repetía 3 veces, para conseguir una correcta dispersión molecular de la muestra.

Una vez hecho esto, se procedía al etiquetado de la muestra para poder diferenciarla del resto, y de esta manera, llevar a cabo el ensayo de reología posterior en el Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica (SAIT).

**2) Agua + Líquido iónico (DPa) + Nanodiamantes**

Para comprobar el efecto que tienen los nanodiamantes sobre posteriores ensayos, y así poder comparar resultados, se llevó a cabo la preparación de las siguientes muestras:

**Tabla 4. Dispersiones con ND**

<b>1 % DPa</b>	<b>0,5 % DPa</b>	<b>2 % DPA</b>
Agua + DPa + 0,1 % ND	Agua + DPa + 0,1 % ND	Agua + DPa + 0,1 % ND
Agua + DPa + 0,05 % ND	Agua + DPa + 0,05 % ND	Agua + DPa + 0,05 % ND
Agua + DPa + 0,025 % ND	Agua + DPa + 0,025 % ND	Agua + DPa + 0,025 % ND
Agua + DPa + 0,01 % ND	Agua + DPa + 0,01 % ND	Agua + DPa + 0,01 % ND

Como los nanodiamantes están al 4 % en agua y se quieren obtener porcentajes finales del orden de 0,1, 0,05, 0,025 y 0,01, se realizaron cálculos previos para obtener los gramos de nanodiamantes necesarios que se debían añadir a cada una de las muestras de agua y DPa. Para ello se utilizó la siguiente igualdad:

$$\begin{aligned}
 \textit{Concentración final} * \textit{gr (final)} &= \textit{Concentración inicial} * X \\
 \textit{donde X} &= \textit{gr de nanodiamante}
 \end{aligned}
 \tag{5}$$

Una vez obtenida la dispersión, se llevaban a cabo los mismos pasos anteriormente relatados. Primeramente, se agitaba la muestra manualmente con una varilla agitadora, para después ir dispersándola en el sonicador. Este procedimiento se repetía hasta que la muestra conseguía dispersarse correctamente, aproximadamente 45 minutos.

Estas muestras con nanodiamantes, antes de someterlas a los ensayos en el reómetro se sonicaban previamente durante 10 minutos (al igual que las muestras con DPa) para evitar la presencia de posibles agregados que se pudieran haber formado durante el tiempo que permanecieron en reposo, desde que se



terminaron de sonicar, hasta que se llevaron al SAIT donde se realizaron los ensayos de reología.

### **3.3 Métodos**

#### **3.3.1 Equipos empleados para la preparación de la muestra**

##### **3.3.1.1 Balanza de precisión**

Balanza Sartorius utilizada para pesar las diferentes muestras de nanodiamantes, agua, y DPa, y con ello conseguir las proporciones exactas de la dispersión requerida en cada caso.

Primeramente, se pesa el vaso donde se va a dispersar la muestra y se tara. A continuación, se echa la cantidad de agua tipo II calculada previamente, para después verter la cantidad de DPa hasta llegar al volumen de dispersión deseado. En el caso de la dispersión con nanodiamantes, se tara la muestra de agua + DPa, para luego introducir la cantidad requerida en nanodiamantes.



**Figura 13. Balanza de precisión**

##### **3.3.1.2 Agitador magnético.**

Un agitador magnético consiste de una pequeña barra magnética, que normalmente está cubierta por una capa de plástico y una placa magnética, debajo de la que se encuentra un imán rotatorio o una serie de electroimanes dispuestos en forma circular a fin de crear un campo magnético rotatorio.

Durante la operación de una placa magnética, la barra magnética de agitación es deslizada dentro de un contenedor, conteniendo algún líquido para agitarlo. El contenedor es colocado encima de la placa en donde los campos magnéticos o el imán rotatorio ejercen su influencia sobre el recubierto y propician su rotación mecánica.

Con este agitador, se consigue dispersar mejor la muestra, ya que antes de esto, se intenta disolver, agitando manualmente con una varilla de metacrilato, hasta que el DPa se dispersa en pequeños gránulos.



Figura 14. Placa magnética

### 3.3.1.3 Ultrasonidos

Este equipo es un generador de ultrasonidos de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius, también llamado sonicador. Se utiliza una vez tenemos la dispersión parcialmente disuelta, con el objetivo de mejorar la agitación de las nanofases, obteniendo una mezcla homogénea para llevar a cabo una adecuada interpretación de los datos obtenidos en los diferentes ensayos posteriores.

El fundamento de la sonicación consiste en convertir una corriente eléctrica en energía mecánica en forma de vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido. Estas ondas provocan vibraciones en la muestra mejorando la agitación de la dispersión.



Figura 15. Generador de ultrasonidos de alta eficiencia Labsonic M de Sartorius

### 3.3.2 Equipos empleados en las técnicas de caracterización

#### 3.3.2.1 Reómetro

Los ensayos de reología sobre las distintas muestras se llevaron a cabo en un reómetro AR-G2 TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) de tipo rotacional, como el que se puede observar en la Figura 16. Se compone de un sistema de cojinete axial magnético, que permite un control muy preciso de torque eliminando cualquier perturbación de ruido o señal de vibración causada por turbulencias de aire en los reómetros habituales de cojinetes de aire [32].



Figura 16. Reómetro AR-G2 TA Instruments

Este reómetro posee varias configuraciones dependiendo del tipo de ensayo que se quiera realizar. En nuestros ensayos únicamente se ha utilizado la disposición de cilindros concéntricos, compuesto por un cilindro fijo y otro móvil. Este método consiste básicamente en verter una cantidad suficiente de muestra (aproximadamente 15 ml), dentro del cilindro estacionario, como para crear una pequeña película del líquido ensayado en la base superior del cilindro que rota concéntricamente en el interior del cilindro fijo. La elección de este cilindro se debe a que al realizar medidas de muestras acuosas con bajos porcentajes de DPa y ND, los valores de viscosidad son muy similares a los del agua. En estos casos es necesario utilizar una configuración de cilindros concéntricos ya que es la mayor cantidad de muestra que nos permite introducir y obtener así unas medidas de mayor fiabilidad.

El tiempo que necesita el equipo para llevar a cabo el ensayo va a depender de la naturaleza de la muestra, pero, sobre todo, de lo que tarde en alcanzar puntos de equilibrio, ya que para que la gráfica genere un punto, el reómetro necesita tres puntos de equilibrio en un determinado valor de gradiente de cizalla.

Algunas de sus características más importantes son:

- Capacidad de realizar experimentos a velocidad controlada y a esfuerzo controlado.
- Rango de par de fuerzas en cizalla:  $10^{-5}$  - 200 mN·m
- Rango de velocidad angular en esfuerzo controlado: 0 - 300 rad/s
- Inercia del motor: 18  $\mu\text{N}\cdot\text{m}\cdot\text{s}$
- Rango de velocidad angular en deformación controlada:  $1,4\cdot 10^{-9}$  - 300 rad/s
- Rango de frecuencias:  $7,5\cdot 10^{-7}$ - 628 rad/s.
- Rango de temperatura con plato Peltier: -20 a 200 °C.
- Rango de temperatura con platos calientes: 30-400 °C.





### 3.3.2.2 Conductímetro

El conductímetro usado es el CYBERSCAN COND 600 de Eutech (Figura 17). Este equipo mide la resistencia eléctrica de un volumen de dispersión que se encuentra encerrado entre dos electrodos (menor que en el caso del reómetro). Además, se compone de una sonda que se introduce en el baño, y es la que transmite los datos de temperatura y conductividad a la pantalla del equipo. Debido al largo tiempo de ensayo, una cámara instalada en el equipo captura los datos reflejados en la pantalla cada cierto tiempo para poder realizar una interpretación y valoración posterior.



Figura 17. a) Conductímetro, b) Electrodo

### 3.3.2.3 Tribómetro

El tribómetro es un equipo que mide la fuerza de fricción y la transforma en el coeficiente de fricción, que es el valor que nos proporciona. El equipo que se ha utilizado para llevar a cabo los ensayos es el modelo ISC-200 de Implant Science (Figura 18), con una configuración punzón-sobre-disco, cuyas especificaciones son las siguientes:

- Radio de punzón: 1,6 - 6,3 mm.
- Presión máxima: 2 GPa.
- Tamaño máximo del disco: 76,2 mm.
- Velocidad máxima: 150 rpm.
- Fuerza normal: 0,05 - 5 N.

- Software PC-Stripchart para registro del coeficiente de fricción con respecto a la distancia.

Consta de un brazo estático, nivelado por una pesa, y por su extremo, el cual consta de una pieza metálica donde va alojada la bola de zafiro, encargada de realizar el ensayo de desgaste sobre la superficie de la probeta. La probeta se encuentra sujeta a un plato que realiza un movimiento giratorio.



Figura 18. Tribómetro ISC-200

Para ello se han utilizado probetas de acero inoxidable AISI 316L, que previamente han sido pulidas, y se han sometido a ensayos de 1500 metros de distancia recorrida, anotando los datos de temperatura y humedad al inicio de cada uno de los ensayos.

Una vez terminado el ensayo tribológico, se limpiaba la bola de zafiro y se miraba en el microscopio, para ver si se había producido desgaste en la bola o si había partículas de desgaste en ella. Por otro lado, la probeta también se limpiaba y se analizaba el perfil de la huella, obtenida como consecuencia de la fricción entre la bola de zafiro y la superficie de la probeta.

#### **3.3.2.4 Rugosímetro**

A la hora de medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro del laboratorio Profiltest SM-7. Este equipo permite evaluar y medir la rugosidad según tres normas: DIN, ISO y CNOMO. En el presente trabajo se ha utilizado la norma DIN4768.



**Figura 19. Rugosímetro de laboratorio Profiltest SM-7**

#### **3.3.2.5 Microscopio óptico**

Para comprobar si había habido desgaste en la superficie de la bola de zafiro utilizada para el ensayo de tribología, se ha utilizado el microscopio óptico Leica DMR (Figura 20). Cuenta, además, con el software LAS (Leica Application Suite v4.9.) para la adquisición y adecuación de las imágenes tomadas, con posibilidad de escalar la imagen, medir en la misma y ajustar parámetros, entre otras funciones.



**Figura 20. Microscopio óptico Leica DMR**

### 3.3.2.6 Ángulo de contacto

Para llevar a cabo los ensayos de ángulo de contacto y medidas de tensión superficial de los nuevos lubricantes, se ha utilizado el equipo DSA (Drop Shape Analyzer), de la marca Krüss, modelo DSA30B (Figura 21).

El equipo DSA (Drop Shape Analyzer) consta de una videocámara CCD con zoom óptico 6,5x, que permite obtener hasta 311 imágenes por segundo. Con este instrumento es posible, además, medir la tensión superficial de los diferentes lubricantes mediante el método de la gota pendiente.

El modo de empleo es el siguiente:

1. Se vierte una cantidad de muestra en una jeringuilla de 0,5 mm de diámetro que se acopla al equipo.
2. Se ajusta el extremo de la jeringuilla para que la cámara pueda proyectar la imagen en la pantalla del ordenador, y se pueda ver con nitidez la caída de la gota.
3. Se va haciendo girar una ruleta (de forma manual) que presiona la muestra alojada en la jeringuilla. De esta forma se obtiene una imagen de la gota, con la que se puede conseguir los diferentes parámetros de estudio.
4. El ángulo final se corresponde con el obtenido una vez transcurridos 5 minutos.

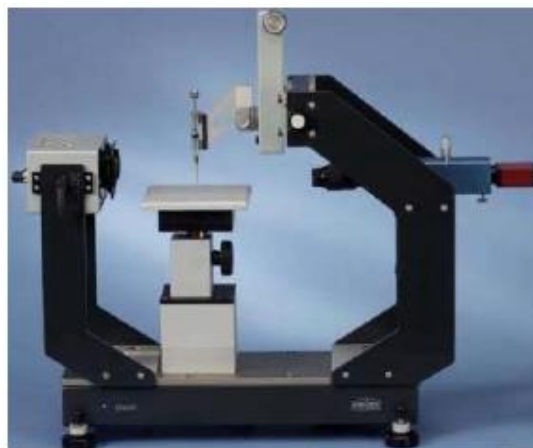


Figura 21. Medidor de ángulo de contacto DSA30B, Krüss



### **3.3.2.7 Microperfilómetro**

Una vez obtenidas las probetas de los ensayos de fricción, se evaluó el desgaste producido con ayuda de la microperfilometría óptica del equipo Taylor Hobson Talysurf CLI 500 (Figura 22) mediante imágenes topográficas de la superficie en 3D. Para ello se hicieron 4 medidas (separadas 90°) en cada una de las 6 probetas analizadas para así poder obtener los valores de volumen de desgaste de la huella. Las características del equipo se describen a continuación:

- Dimensiones máximas de la muestra: 50 x 50 x 50 mm.
- Peso máximo de la muestra: 10 kg.
- Alcance del foco: 1000  $\mu\text{m}$ .
- Distancia de trabajo: 10 mm.
- Resolución espacial: 0,5  $\mu\text{m}$ .
- Velocidades de medida: 30, 15, 10, 5, 1 y 0,5 mm/s.
- Velocidad de posicionamiento máxima: 30 mm/s.

Parámetros que permiten obtener:

- Medición de micro-alturas.
- Tamaño y consistencia del granulado.
- Áreas y volúmenes.
- Topografía superficial.
- Rugosidad.

Además, el equipo está provisto de un software Talymap a través del cual es posible analizar los resultados.

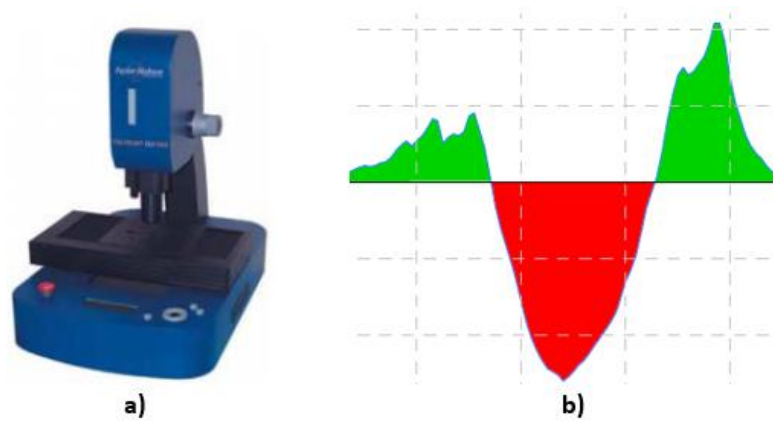


Figura 22. a) Perfilómetro óptico Talysurf CLI 500, Taylor Hobson, b) Perfil de huella

Como se puede observar en la Figura 22, se llama volumen de pico al volumen de material que se ha depositado por encima del nivel medio de la superficie y que está pintado de color verde ( $V_2+V_3$ ), mientras que se conoce como volumen de hueco ( $V_1$ ), al volumen de material arrancado por debajo de la línea media, de color rojo. A la diferencia entre ambos se le conoce como volumen de desgaste.

### 3.3.2.8 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El estudio superficial y análisis elemental de la huella producida por el punzón de zafiro en los ensayos de fricción se ha realizado con un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N (Figura 23). El equipo está configurado para obtener imágenes tanto en alto vacío como en presión variable. Sus principales elementos son:

- 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.
- Movimientos motorizados en los ejes X e Y.

- Resolución de imagen de electrones secundarios de al menos 3 nm, en modo de alto vacío.
- Resolución de imagen de electrones retrodispersados de al menos 5 nm, en modo de presión variable. Este detector trabaja en modo composicional o topográfico.



**Figura 23. Microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500N**

## **4. Discusión de los resultados**

En este apartado de “Discusión de resultados”, se presentan los datos obtenidos de cada uno de los diferentes ensayos a los que se han ido sometiendo las diferentes muestras preparadas, tanto con líquidos próticos como con aditivos.

En primer lugar, se describen los resultados correspondientes a los ensayos de reología y conductividad. Seguidamente, se presentan los datos de ángulo de contacto y tensión superficial de las muestras analizadas.

Finalmente, se aborda la discusión de los datos obtenidos en tribología, junto con la comparación entre muestras de agua con DPa puro, y agua con DPa y nanodiamantes, así como la problemática que ha rodeado la realización de dichos ensayos.

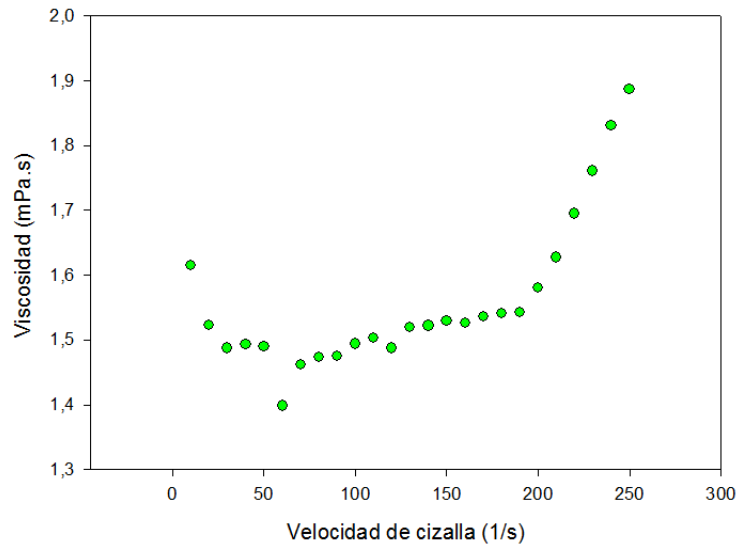
### **4.1 Caracterización del lubricante**

#### **4.1.1 Ensayos de viscosidad**

Para los ensayos de viscosidad se ha utilizado el reómetro, con valores de cizalla que iban variando desde 1 a 250 s<sup>-1</sup> a la ida, y de 250 a 1 s<sup>-1</sup> a la vuelta, a una temperatura constante de 25 °C. En las gráficas representadas, solamente se han mostrado los valores a la vuelta, que coincidían con los de la ida, por lo que era indiferente escoger unos u otros.

También es relevante decir que solamente se han utilizado aquellos puntos que seguían un comportamiento más o menos lineal para la realización de los cálculos necesarios. El reómetro es capaz de generar 25 puntos tanto en la ida como en la vuelta en los ensayos de flujo, pero tanto al inicio del ensayo como al final de este, se producía un comportamiento anormal en la viscosidad y dejaba de ser lineal (Figura 24 y ANEXO I).





**Figura 24. Reología 1 %DPa + 0,025 % ND**

Este comportamiento no lineal tiene su origen en dos causas fundamentalmente:

1. Al inicio, aunque el cilindro rotatorio se mueve dentro de un campo magnético que minimiza el rozamiento, el equipo tiene que vencer el rozamiento estático que se opone al movimiento.
2. Debido a la baja viscosidad y las altas velocidades de cizalla que se alcanzan, las muestra sufren turbulencias, lo que proporciona valores atípicos, por ello vemos que al final del ensayo, la viscosidad, incrementa de forma abrupta.

- Muestras que presentan un comportamiento newtoniano.

En la Figura 25 y Figura 26 se muestra el esfuerzo frente a la velocidad de cizalla de cada uno de los ensayos al 0,5 % y 1 % de DPA.

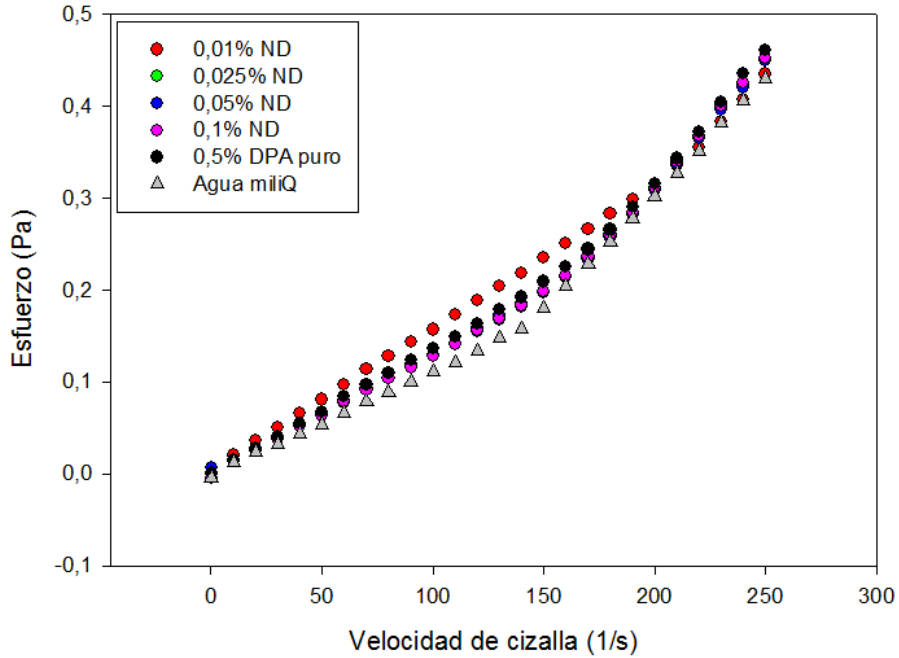


Figura 25. Ensayo de viscosidad 0,5 % DPA

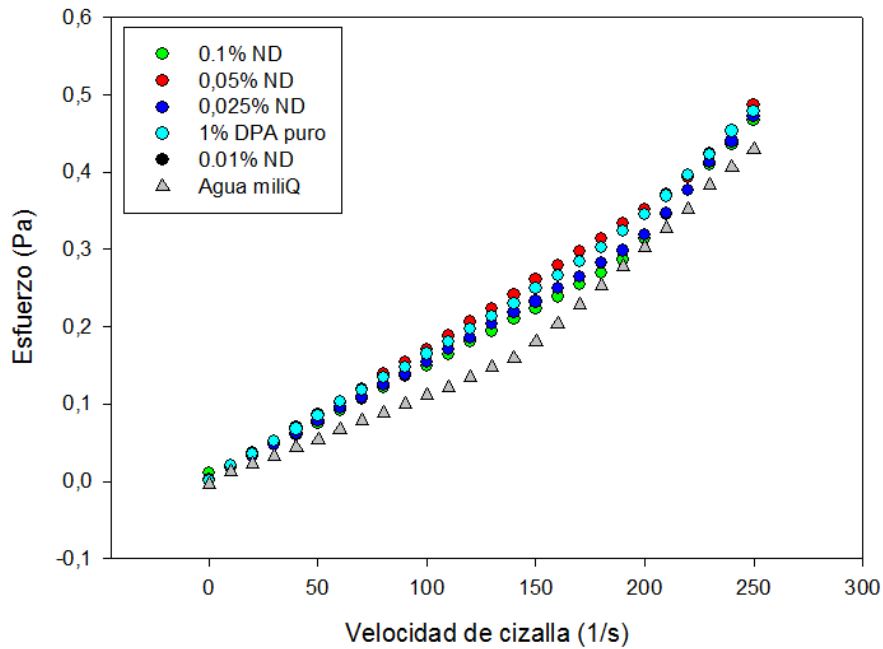


Figura 26. Ensayo de viscosidad 1 % DPA



Estas muestras representan fluidos newtonianos ya que poseen una relación aproximadamente lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación, por lo que se ha podido obtener el valor de la viscosidad de cada una de las muestras a partir de la pendiente de las rectas. Para ello, se ha cogido solamente la parte lineal de cada uno de los ensayos, como se ha dicho anteriormente, y quedan reflejados en la Tabla 5:

$$\sigma = \mu * \dot{\gamma} \tag{6}$$

Donde:

$\sigma$  = Esfuerzo

$\mu$  = Viscosidad

$\dot{\gamma}$  = Velocidad de cizalla

**Tabla 5. Viscosidades (mPa·s)**

<b>Concentraciones Dpa/ND</b>	<b>0,01 %</b>	<b>0,025 %</b>	<b>0,05 %</b>	<b>0,1 %</b>	<b>Dpa puro</b>	<b>Agua miliQ</b>
<b>0,5 %</b>	1,537 (±0,008)	1,32 (±0,02)	1,33 (±0,02)	1,33 (±0,02)	1,40 (±0,03)	1,12 (±0,02)
<b>1 %</b>	-	1,56 (±0,01)	1,77 (±0,02)	1,48 (±0,01)	1,67 (±0,02)	

En la Tabla 5 se representan diferentes porcentajes de nanodiamantes frente a distintas concentraciones de líquido iónico, junto con los valores de viscosidad de Dpa puro y el agua miliQ. De esta forma se obtiene una información clara de la importancia que tiene la adición de cada una de las fases, así como de sus respectivos porcentajes.

Primeramente, hay que decir que el agua miliQ es un tipo de agua purificada con bajos valores de viscosidad. Al añadir concentraciones de líquido iónico se produce un leve incremento de la viscosidad, en torno a 0,28 mPa·s en el caso de 0,5 % DPa, y 0,544 mPa·s en el caso de la muestra 1 % DPa. No es un incremento que resalte a simple vista porque estamos trabajando con concentraciones de líquido iónico muy bajas, pero es significativo que al añadir un 1 % de DPa al agua tipo II, la viscosidad incrementa en un 48 % su valor inicial.

Este incremento es debido a que el DPa se encuentra dispersado en el agua, no disuelto, por lo que tenemos pequeños agregados de DPa que impiden la deformación del agua cuando es sometida al gradiente de cizalla, por lo que la viscosidad es mayor.

Además, como se puede observar en el caso de 0,5 % de DPa, la adición de las diferentes concentraciones de nanodiamantes no tiene como efecto un incremento de la viscosidad, sino que la mayoría de ellos se mueven en torno a 1,3 mPa·s. Lo mismo ocurre al añadir 1 % de líquido iónico, ya que los valores de las distintas concentraciones de nanomateriales proporcionan valores de viscosidad similares, en torno a 1,5 mPa·s.

En resumen, podríamos decir que los nanodiamantes utilizados no tienen un efecto de incrementar la viscosidad de la muestra, sino que hacen que disminuya ligeramente. Sin embargo, son los diferentes porcentajes de DPa los que tienen una consecuencia directa en la variación de estos valores.

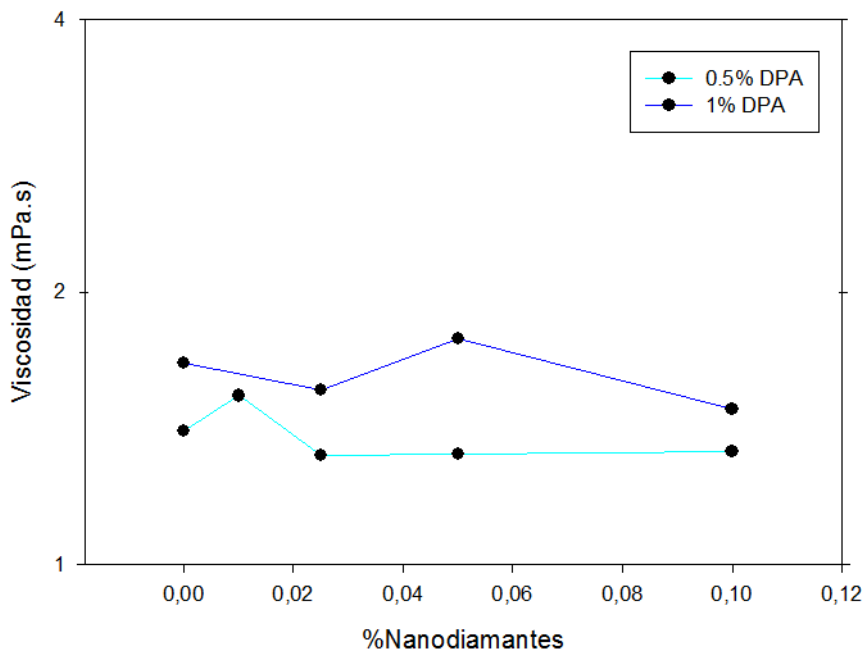


Figura 27. Viscosidad en función del % de la concentración de nanodiamante

La Figura 27 muestra gráficamente los datos tabulados de viscosidades de los diferentes lubricantes representados en la Tabla 5. Con esta gráfica se observa, de una forma más visual, que la adición de estos nanomateriales no tiene como consecuencia el aumento del carácter viscoso de las muestras ensayadas.

- Muestras que presentan un comportamiento no newtoniano.

A la hora de realizar los ensayos reológicos con un 2 % de DPa, obtuvimos que en las muestras ensayadas variaban los valores de viscosidad en función de la velocidad de cizalla, por lo que nos encontramos con un fluido no newtoniano, como se puede apreciar claramente en la Figura 28.

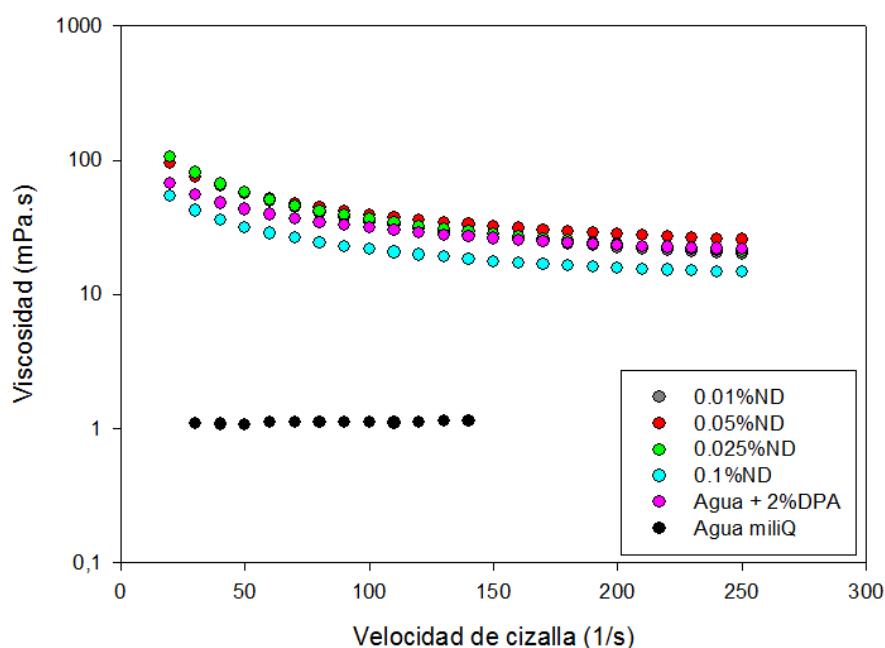


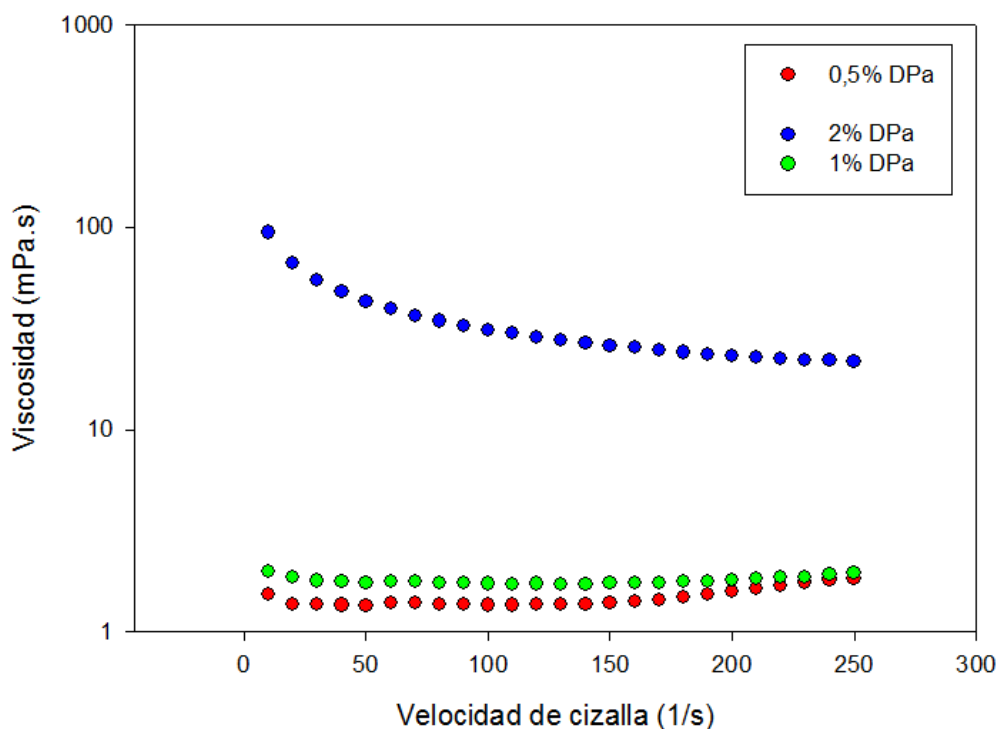
Figura 28. Ensayo de viscosidad 2 % DPa

Debido a este interesante comportamiento, nos hemos centrado en estas dispersiones al 2 % de DPa para realizar los ensayos y técnicas de caracterización posteriores. En este caso, lo que se observa es que, al aumentar la velocidad de cizalla en el ensayo, hay un efecto de aclaramiento por cizalla en el que la viscosidad de la dispersión disminuye. Este efecto se puede atribuir en el caso de dispersiones a la presencia de aglomerados, ya que el DPa no está totalmente disuelto en el agua, sino dispersado, como se ha discutido anteriormente. Estos aglomerados ejercen un efecto viscosificante (la viscosidad aumenta con la concentración) debido a que son micropartículas en el agua que provocan un impedimento para que el fluido pueda ser deformado. Al aumentar la velocidad de cizalla se puede conseguir que estos aglomerados se rompan y la resistencia



del fluido a la deformación es menor por lo que se observa un valor más bajo de viscosidad [33].

Por otro lado, con ambas representaciones gráficas (Figura 28 y Figura 29) podemos reafirmar que el incremento de viscosidad se debe principalmente a la adición de DPa, ya que para estos casos se habla de valores que varían desde 106 mPa·s a 20,7 mPa·s, un valor 18 veces mayor que la viscosidad del agua pura.



**Figura 29. Viscosidad en función de las concentraciones de DPa**

Para analizar este comportamiento no newtoniano con un poco más de profundidad, se realizó un ensayo diferente con respecto a los ensayos de flujo que se habían ido llevando a cabo anteriormente. Para ello, se realizó un barrido de temperaturas de 20 a 65 °C, con una velocidad de cizalla igual a 50 s<sup>-1</sup>, con incrementos de 2 °C/min. Con este ensayo se descubrió que la muestra disminuía su viscosidad hasta que se alcanzaba un cierto valor de temperatura, a partir de la cual, se producía una subida repentina de la viscosidad, para luego bajar y rozar valores de viscosidad cercanos a cero.

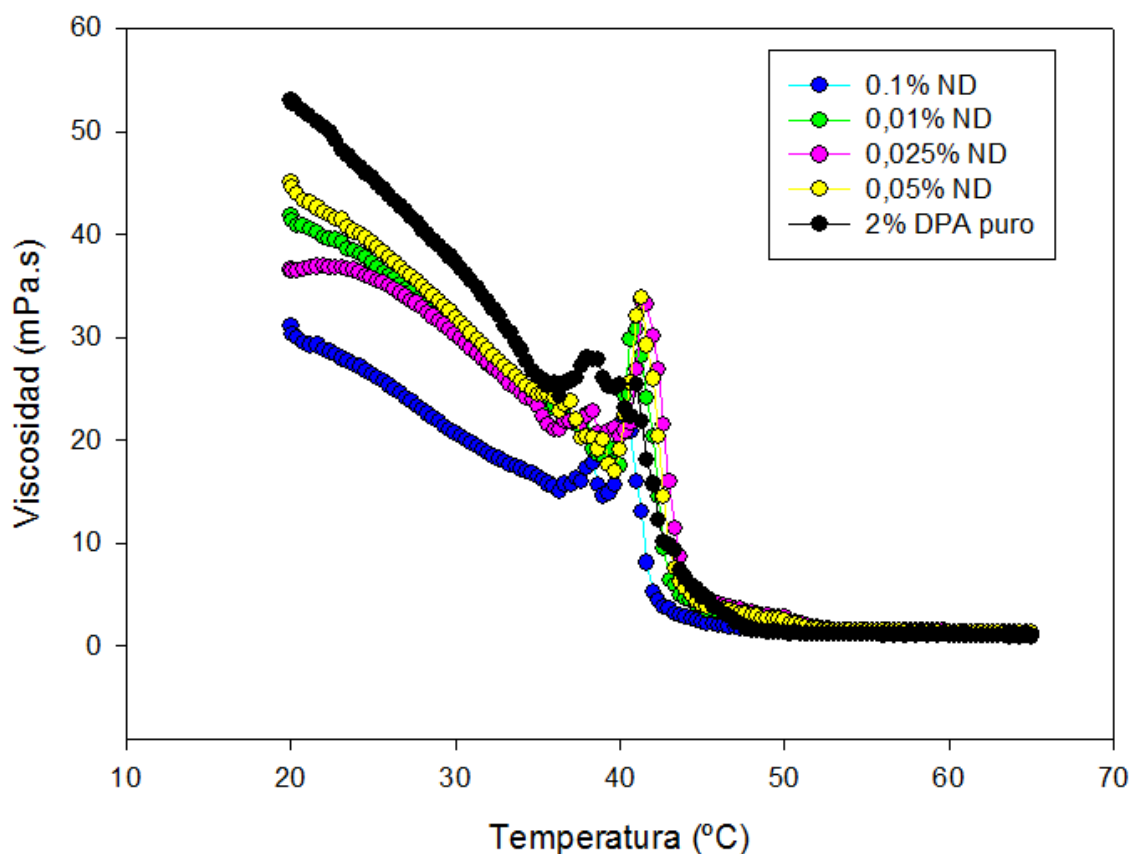


Figura 30. Barrido de temperaturas al 2% DPa

Este interesante comportamiento se puede explicar gracias al termograma obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido (Figura Anexo 4), donde se muestra que es un cristal líquido iónico que presenta una temperatura de transición a 39,6 °C (obtenida a partir de la variación abrupta de la viscosidad).

Por otro lado, la microscopía de luz polarizada (Figura Anexo 5) nos da a entender que lo que ocurre es un cambio en la textura de la mesofase del DPa, ya que es posible observar, en el caso de este líquido iónico, una textura oleosa a baja temperatura que se transforma en cruces de malta que desaparecen en torno a 90 °C.

En resumen, el DPa tiene un comportamiento de cristal líquido, de manera que, a temperaturas por debajo de 39,6 °C la muestra tiene una determinada estructura, sin embargo, con el aumento de la temperatura, su estructura cambia, ya que se ha producido la fusión de la mesofase. Por tanto, el cambio de estructura, de una más o menos oleosa a cruces de malta, hace que varíe la



viscosidad. La subida de viscosidad que se origina se debe a que, al producirse un cambio en la estructura, los átomos se están reorganizando, pero posteriormente disminuye debido a que un aumento en la temperatura normalmente hace que el material fluya más fácilmente.

#### 4.1.2 Ensayos de conductividad

A la hora de realizar los ensayos de conductividad, se observó un comportamiento similar al que habían mostrado las gráficas de las muestras al 2 % DPa en los ensayos de barrido de temperaturas en reología, puesto que, al analizar los datos, se obtuvo como resultado un incremento de la conductividad de las muestras al 2 % DPa, cuando alcanzaban una temperatura cercana a 33°C (Figura 31).

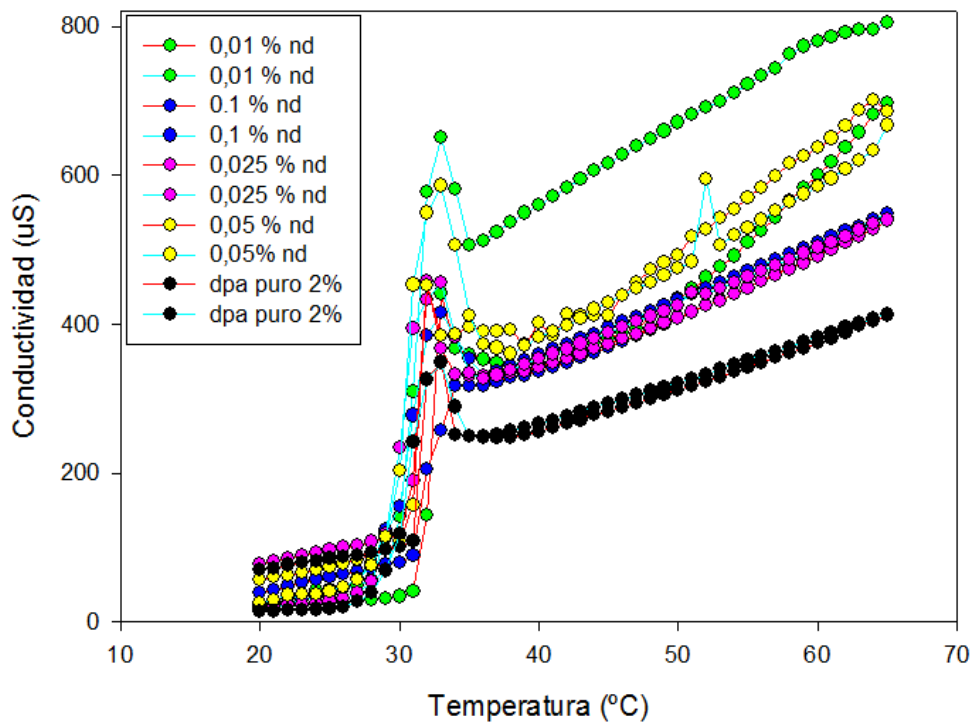


Figura 31. Ensayos de conductividad al 2 % DPa

Este comportamiento está igualmente relacionado con el cambio de mesofase que sufre el DPa en torno a 39,6 °C, del que se hablaba en el apartado anterior. En este caso la temperatura a la que se produce el pico de conductividad es

menor, porque también son distintas las condiciones en las que han sido realizados los ensayos, como, por ejemplo, que en el reómetro los estudios se hayan hecho con un gradiente de cizalla de  $50 \text{ s}^{-1}$ , provocando que el movimiento dificulte la transición de las especies.

La causa fundamental de esta repentina subida de conductividad es que, al cambiar a una estructura como la de las cruces de malta, los aglomerados que tenemos en la dispersión varían su disposición, de tal manera que tenemos una estructura más lábil, o simplemente puede que se hayan dispersado mejor. De esta forma, la movilidad de los iones que componen el líquido iónico aumenta y así se incrementa la conductividad. Este efecto es compatible con el hecho de que disminuya la viscosidad, ya que si los iones se mueven más fácilmente la estructura formada será más débil y la viscosidad será menor.

Por otro lado, el efecto que tiene el nanodiamante sobre la conductividad es el de producir un incremento de esta. Así, como refleja esta Tabla 6, los valores de conductividad más bajos los proporciona la muestra de DPa puro, mientras que las muestras a las que se les ha añadido nanodiamante tienen valores más altos.

**Tabla 6. Medidas de conductividad**

<b>Muestra (%Nanodiamantes)</b>	<b>Conductividad (<math>\mu\text{S}</math>) Calentamiento (20-65) °C</b>	<b>Conductividad (<math>\mu\text{S}</math>) Enfriamiento (65-20) °C</b>
DPa puro	349,7	347,6
0,01	441,5	650
0,025	457,8	456,2
0,05	451,6	586,1
0,1	256,1	414,6

Sin embargo, la conductividad no es proporcional a la cantidad de nanodiamantes que presentan las muestras, ya que los valores más altos se observan en la muestra de 0,01 % ND. Además, es apreciable la diferencia de valores entre el



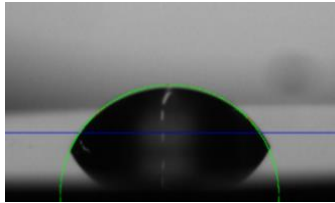
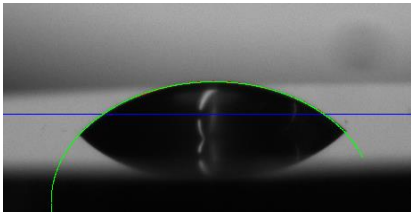
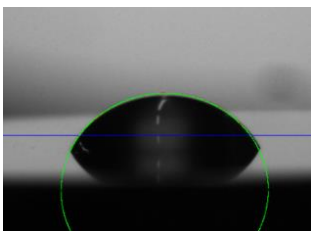
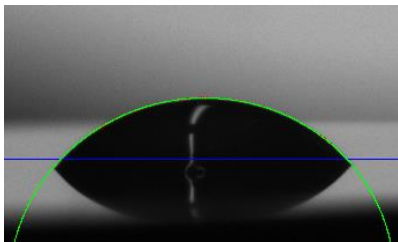
calentamiento y el enfriamiento, ya que en el enfriamiento son considerablemente más altos en la mayoría de los casos. Esto se debe a que, a una misma temperatura, en los datos del calentamiento, el DPa tiene una cierta estructura que se va rompiendo por efecto de la temperatura, y a esa misma temperatura en el enfriamiento posterior, a los átomos no les ha dado tiempo a reorganizarse y tienen una distribución diferente con respecto a la que tenían a la ida en el ensayo. Es decir, en el enfriamiento hay una estructura más dispersada que favorece la movilidad de los iones y que, por lo tanto, hace que posea unos valores de conductividad mayores.

#### **4.1.3 Ensayo ángulo de contacto y tensión superficial.**

Los ensayos de ángulo de contacto nos proporcionan una medida de la mojabilidad de las nuevas dispersiones con el acero inoxidable AISI 316L. De esta manera, se comprobará la interacción superficial sobre este tipo de acero que se utilizará en los posteriores ensayos de fricción, es decir, comprobar que las muestras contengan una buena mojabilidad. Por otro lado, en bibliografía se ha visto que cuanto menor es el ángulo de contacto de las muestras, aumenta la posibilidad de formar películas lubricantes capaces de soportar carga. Además, se ha determinado la tensión superficial de las dispersiones, cuyos valores son muy parecidos.

La Tabla 7, muestra una comparación entre las medidas de tensión superficial y ángulo de contacto de muestras con líquido iónico puro frente a la adición de 0,1 % de nanodiamantes:

Tabla 7. Ángulos de contacto de los distintos lubricantes sobre acero inoxidable 316L, y fotografías inicial y final

Muestra	Ángulo de contacto	Tensión superficial (mN/m)	Inicio	Final (Después de 5 minutos)
DPA_2%	<p><b>Inicial:</b> 61,1 (±0,7)</p> <p><b>Final</b> 36,5 (±2,2)</p>	40,17 (±2)		
ND_2%DPA	<p><b>Inicial</b> 72,7 (±3,3)</p> <p><b>Final</b> 49,4 (±2,7)</p>	44,70 (±3)		

A partir de estos resultados se puede concluir lo siguiente:

- En ambos casos los líquidos mojan el sólido, al ser  $\theta < 90^\circ$ .
- La muestra DPA\_2% es la que menor ángulo de contacto y tensión superficial posee, y por lo tanto la que más moja la superficie.
- Lo que nos muestran los datos de ángulo de contacto junto con sus correspondientes fotografías, es que al principio del ensayo poseen unos valores altos de ángulo de contacto, que después de 5 minutos disminuyen.

Como conclusión, a fin de comparar ambas muestras, los datos obtenidos para las dispersiones de DPa en agua son las que han mostrado un menor ángulo de contacto, por lo que esto puede ser un indicativo de que va a tener un buen comportamiento como lubricante, y, por lo tanto, un buen comportamiento tribológico en posteriores ensayos.



## 4.2 Ensayo tribológico

### 4.2.1 Coeficientes de fricción.

Para estos ensayos se estudiaron dos tipos diferentes de lubricantes. La primera que se ensayó fue una dispersión de agua a la que se le añadió un 2 % de DPa, mientras que la segunda muestra, para observar el posible efecto que podía tener el nanodiamante en contacto con la superficie de la probeta, contenía además un 0,1 % ND. Para llevar a cabo la realización de estos ensayos de tribología, se emplearon las siguientes condiciones:

- Punzón sobre disco empleando bola de zafiro frente acero AISI 316L (Ra<0,1  $\mu$ m)
- Carga: 0,98N
- Distancia de deslizamiento: 1500m
- Radio de giro: 9 mm
- Atmósfera de laboratorio

Analizando la evolución del coeficiente de fricción, se observan dos regiones claramente diferenciadas: una donde los coeficientes de fricción son muy bajos, y luego otra región, donde aumentan de forma abrupta, como se puede observar a continuación, tanto en la Tabla 8 como en la Tabla 9:

**Tabla 8. Coeficientes de fricción ensayo 2 % DPa**

Ensayo	COF (0-1500m)	COF (0-800m)	Temperatura (°C)	Humedad (%)
2%DPA_1	0,117	0,085	23	52,6
2%DPA_2	0,103	0,088	22,3	48,6
2%DPA_3	0,104	0,087	22,8	45,2
<b>MEDIA</b>	0,108 ( $\pm$ 0,008)	0,087 ( $\pm$ 0,001)	-	-

Tabla 9. Coeficientes de fricción ensayo 2% DPa con 0,1% ND

Ensayo	COF (0-1500m)	COF (0-600m)	Temperatura (°C)	Humedad (%)
ND_2%DPA_1	0,107	0,069	28,5	34,1
ND_2%DPA_2	0,136	0,095	21,4	42,1
ND_2%DPA_3	0,145	0,093	28,9	33
<b>MEDIA</b>	0,130 (±0,020)	0085 (±0,014)	-	-

Estos coeficientes de fricción relativamente bajos en presencia de agua que aparecen en la primera parte de los ensayos, ya habían sido observados [34] para emulsiones de este líquido iónico y otros líquidos iónicos próticos derivados de ácidos grasos al 1 % en agua. Estos resultados contrastan con los presentados por líquidos iónicos próticos de cadena corta, donde la presencia de agua hace que el coeficiente de fricción al inicio del ensayo alcance valores en torno a 0,25 [34]. Por otro lado, la justificación principal de este repentino aumento de la fricción que mide el tribómetro se debe a la evaporación que sufre el agua de dispersión durante el ensayo, como se puede apreciar en la Figura 32.

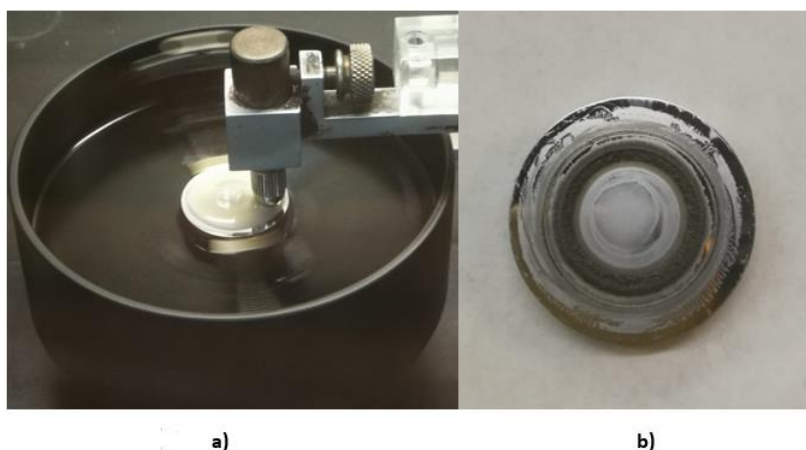
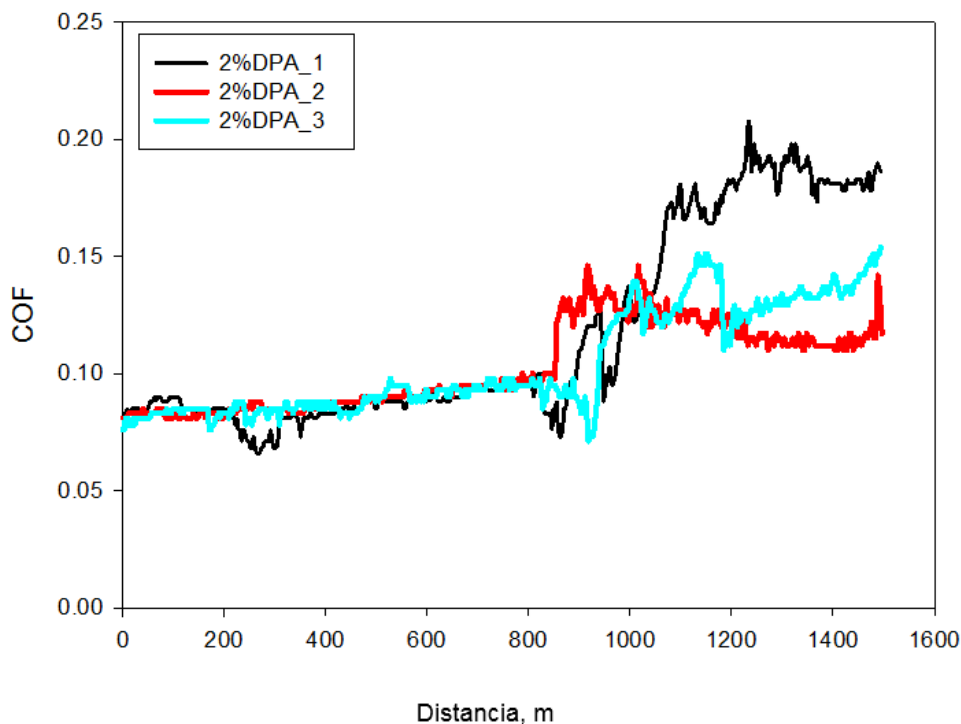


Figura 32. a) Inicio de ensayo, b) Probeta final ensayo

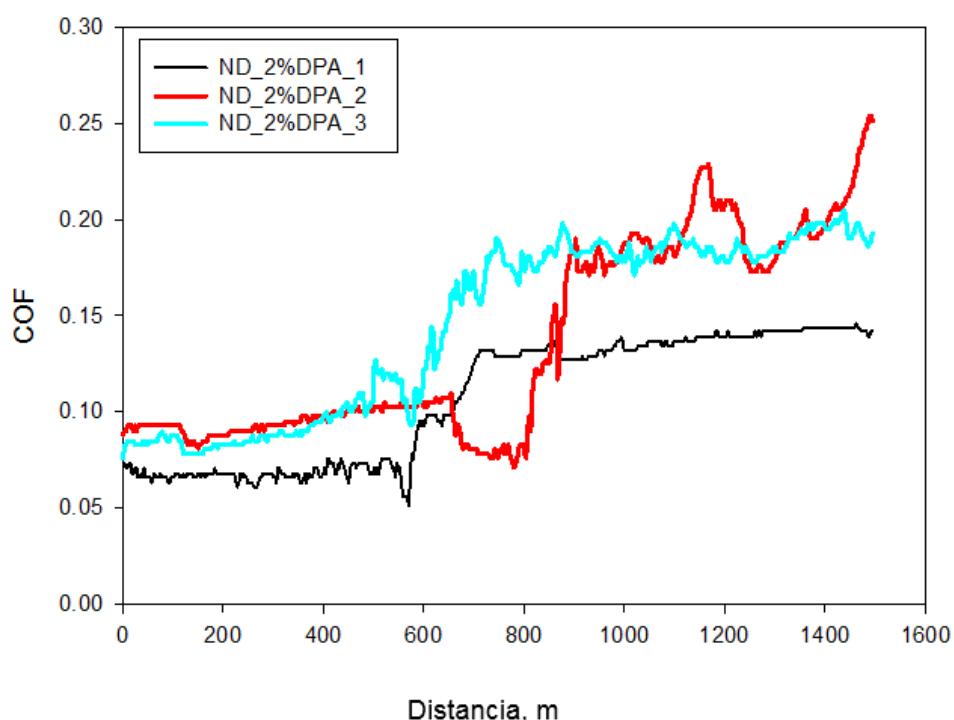


Debido a la evaporación del agua de la dispersión durante el ensayo causada por las severas condiciones impuestas, se crea una película de líquido iónico sobre la superficie del disco. Como consecuencia, esta película de DPA que se forma sigue protegiendo al acero inoxidable AISI 316L, evitando que el coeficiente de fricción sea más elevado. Sin embargo, como esta capa sólida que se forma es una especie de estructura grasa, el coeficiente de fricción aumenta con respecto a la dispersión. Positivo es, que en ningún momento, a pesar de realizar un ensayo de 1500 metros, el coeficiente de fricción máximo que se alcanza no supera el valor de 0,2.

También es interesante la reproducibilidad de los datos de fricción, puesto que el incremento de los diferentes coeficientes de fricción ocurre más o menos de forma simultánea en cada uno de los casos ensayados, como se puede observar en la Figura 33 y Figura 34. De esta manera, en los ensayos de las muestras de DPA en agua, los datos muestran que el aumento del COF no se produce hasta alcanzar los 800 metros, mientras que el aumento del COF en las muestras que contienen la nanofase se produce con anterioridad.



**Figura 33. Ensayo tribológico agua con 2 %DPA**



**Figura 34. Ensayo tribológico agua con 2%DPA y 0,1%ND**

Una de las principales causas por la que se produce esta diferencia de distancia (entre las muestras con ND y las muestras que no contienen dicha nanofase) en la que los COFs se incrementan de forma repentina, se puede atribuir a que las dispersiones con nanodiamantes soportan peor la carga, al ser la viscosidad algo más baja y el ángulo de contacto ligeramente mayor, como pudo observarse en la Figura 28 y en apartados anteriores.

En conclusión, después de analizar los resultados obtenidos de la Tabla 8 y Tabla 9, la presencia de nanodiamantes en la dispersión no va a favorecer la disminución de los coeficientes de fricción. Primeramente, el salto ocurre a una distancia menor y los COFs que se obtienen son mayores en la segunda parte del ensayo, mientras que en la primera parte, antes de llegar al salto de fricción, los valores de ambos ensayos son similares, por lo que no muestra ninguna mejora con respecto de la dispersión de líquido iónico en agua.





#### 4.2.2 Tasas de desgaste

En la Tabla 10 y Tabla 11 se observan los datos de desgaste obtenidos tras los ensayos:

Tabla 10. Tasas de desgaste con 2%DPA

Ensayo	Factor de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ )
2%DPA_1	$2,61 \cdot 10^{-6}$
2%DPA_2	$2,3 \cdot 10^{-6}$
2%DPA_3	$2,29 \cdot 10^{-6}$
Media	$2,46 \cdot 10^{-6}$ ( $\pm 1,8 \cdot 10^{-7}$ )

Tabla 11. Tasas de desgaste con DPA y ND

Ensayo	Factor de desgaste ( $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ )
ND_2%DPA_1	$1,07 \cdot 10^{-6}$
ND_2%DPA_2	$3,19 \cdot 10^{-6}$
ND_2%DPA_3	$4,44 \cdot 10^{-6}$
Media	$2,9 \cdot 10^{-6}$ ( $\pm 1,7 \cdot 10^{-6}$ )

Al comparar los resultados de ambas tablas se llega a la conclusión de que el desgaste producido sobre la probeta en los ensayos con DPA puro al 2 % es menor que los obtenidos a partir de las muestras con nanodiamante, que llega incluso a duplicar el factor de desgaste al ensayar la muestra ND\_2%DPA\_3 con respecto a los valores obtenidos en el ensayo de 2%DPA\_3. Una de las consecuencias más directas que han afectado al incremento de las tasas de desgaste entre unos y otros ensayos, ha sido el tiempo que ha conseguido lubricar la película de lubricante en los ensayos de tribología, sin empezar a evaporarse.

En los ensayos de fricción con DPA puro, la dispersión muestra valores muy parecidos al comienzo de cada uno de los tres ensayos, hasta que llega a 800 metros, punto en el que la muestra empieza a evaporarse y comienzan a aparecer valores que se quedan por encima del COF inicial.

En el caso de los ensayos con 0,1 % en nanodiamantes, esta evaporación surge con anterioridad, cuando el tribómetro ha recorrido un valor cercano a los 600

metros de longitud. Por lo tanto, al empezar a evaporarse 200 metros antes que los ensayos de DPa al 2 %, es lógico que el punzón de zafiro haya producido un mayor desgaste en las probetas de acero inoxidable AISI 316L ensayadas con nanodiamantes, porque la capa lubricadora ha sido sencillamente menor.

Por otro lado, las desviaciones en estos ensayos superan el 10 % permitido, pero está ocasionado principalmente por la fricción que se produce como consecuencia de que la evaporación de la muestra ocurra en mayor o en menor medida. Como se puede observar en la Tabla 11, el valor de desgaste de la muestra ND\_2%DPA\_1 es menor que el de las demás muestras que contienen nanodiamante, pero se debe principalmente a que la fricción no supera el valor de 0,15 en ningún momento del ensayo tribológico, mientras que en las otras dos muestras los coeficientes se disparan hasta alcanzar valores de 0,2 e incluso 0,25. En resumen, sería interesante evaluar la tasa de desgaste en la primera y en la segunda región, con lo que se propondría realizar ensayos más cortos en donde se aprecie la tasa de desgaste en ese régimen donde no hay evaporación y comparar los resultados con lo que ocurre cuando el ensayo finaliza a 1500 m.



## 5. Estudio superficial

Con la microscopía electrónica de barrido se pone fin a un largo ciclo de ensayos, para poder determinar la capacidad lubricante de las dispersiones de líquido iónico y líquido iónico y nanodiamantes en agua y así, poder extraer las conclusiones de nuestro lubricante. El microscopio electrónico de barrido dispone de un detector de Rayos X, proporcionando valores semicuantitativos de la composición de los distintos elementos presentes en la superficie de la muestra, más en concreto, de la huella dejada por el punzón de zafiro en los ensayos de fricción, que es la zona donde nos interesa realizar un análisis más exhaustivo.

### **Dispersión 2% de DPA en agua**

La Figura 35 muestra los mapas elementales de Fe, C y O en disco de acero inoxidable AISI 316L tras la lubricación con la dispersión del 2 % de DPA:

En primer lugar, se puede apreciar el hierro en tono rojizo, que es el metal base por el que está formado el disco de acero. También se puede observar que justo en la zona de la huella hay una acumulación de carbono y oxígeno. La concentración de oxígeno en la huella se debe principalmente a que, como el desgaste es relativamente grande, el oxígeno que se aprecia dentro de la huella se debe a que la capa de óxido que recubre el acero AISI 316L, y que lo hace inoxidable, ha sido penetrada por el punzón de zafiro, dejando el hierro al descubierto y en contacto con la atmósfera, produciéndose así su oxidación. Además, la presencia de agua en la dispersión con el líquido iónico ayuda a que se produzca esta oxidación.

El carbono, principalmente depositado en los bordes de la huella como se ha podido observar mediante un análisis en línea, se debe a la presencia de líquido iónico, como consecuencia de la tribocapa que se forma, la cual evita que la fricción y el desgaste sean mayores.

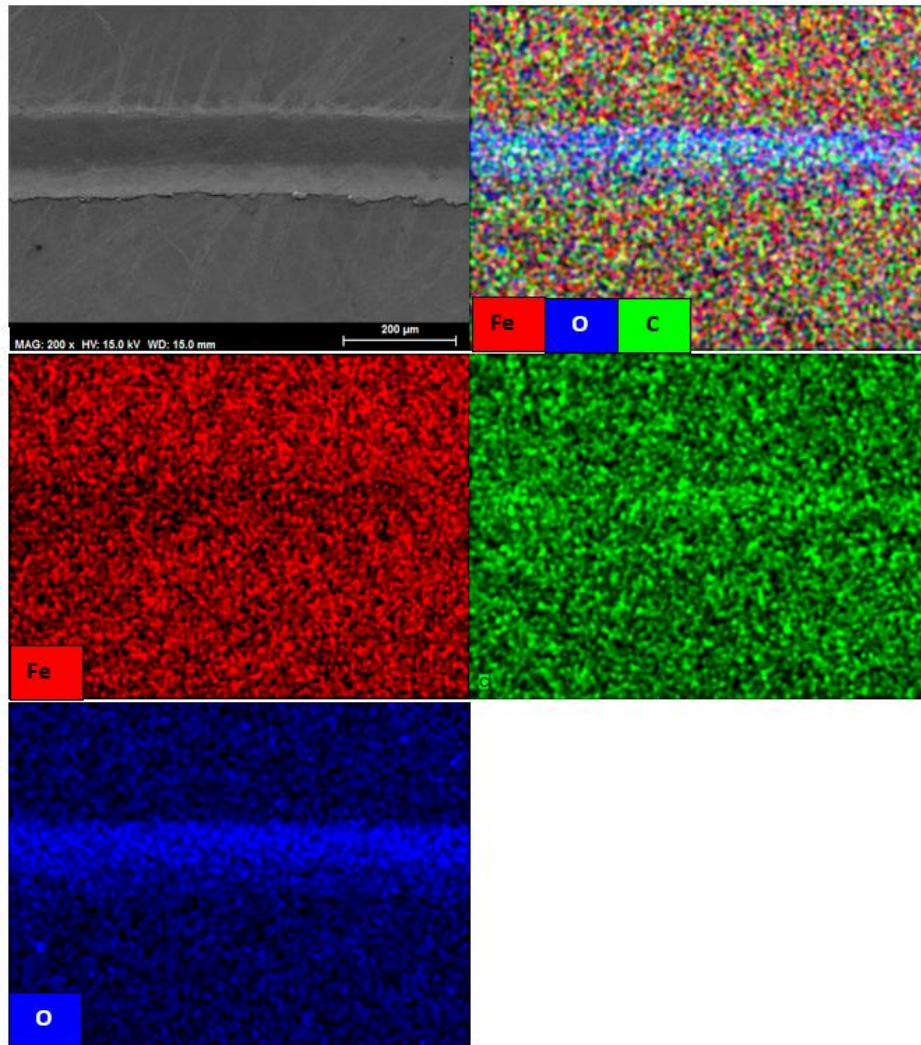
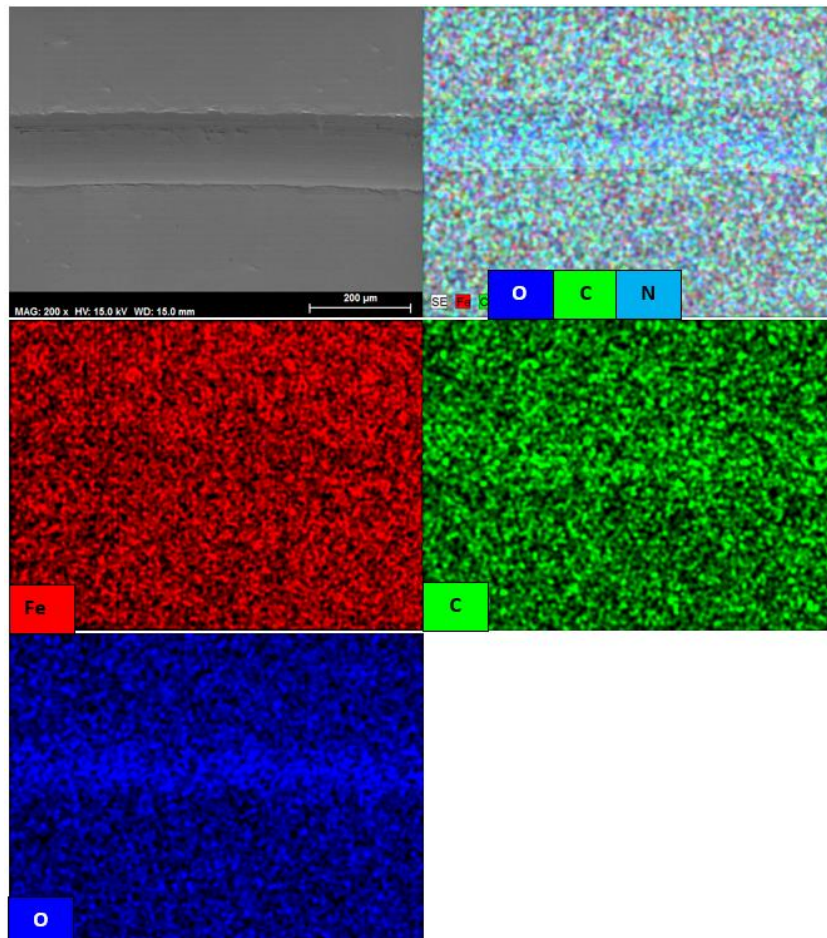


Figura 35. Micrografía (SEM): muestra DPa 2%

**Dispersión 0,1 % de nanodiamantes en 2 % de DPA en agua**

En este caso, la adición de los nanodiamantes supone que la concentración de oxígeno dentro de la huella no se vea afectada, ya que, presenta valores similares que los obtenidos para los ensayos de 2 % DPa en agua. No ocurre lo mismo en el caso del carbono, cuya concentración se ve reducida ligeramente.



**Figura 36. Micrografía (SEM): muestra 0,1% ND al 2% DPa**

Por otro lado, las huellas de la Figura 37 (obtenidas mediante electrones secundarios) nos permiten conocer los diferentes mecanismos de desgaste. Se puede observar que el carácter abrasivo en el caso de la dispersión con nanodiamantes es significativamente mayor que en el caso anterior, donde solamente teníamos una dispersión de líquido iónico y agua. El deslizamiento de los nanodiamantes entre la superficie de acero inoxidable AISI 316L de la probeta y el punzón de zafiro en los ensayos de fricción, muestran signos de una mayor abrasión, debido principalmente a la dureza de este nanomaterial.

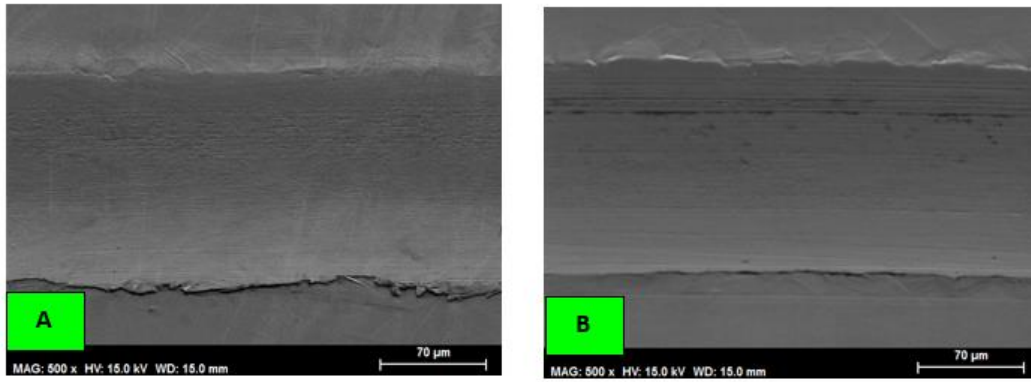


Figura 37. Imágenes topográficas de las huellas: A) Dispersión DPa al 2%, B) Dispersión DPa al 2% con 0,1% ND



## 6. Conclusiones y futuras líneas de trabajo

### 6.1 Conclusiones

- La variación directa en las medidas de viscosidad se debe principalmente a los porcentajes de DPa utilizados. A mayor cantidad de DPa utilizado, mayores eran los valores de viscosidad debida a la presencia de agregados que incrementan la resistencia del fluido a la tensión de cizalla aplicada.
- Con valores de concentración de líquido iónico de 0,5 y 1 % en peso, se obtenía un comportamiento newtoniano, sin embargo, la dispersión al 2 % de DPa presentaba un comportamiento no newtoniano de aclaramiento de cizalla, probablemente debido a la rotura de los agregados al incrementar la tensión durante el ensayo.
- La adición de nanodiamantes no tiene como consecuencia el aumento en la viscosidad de las dispersiones ensayadas. Es más, con la presencia de estos nanomateriales, la viscosidad baja ligeramente. Esto, es compatible con el hecho de que las dispersiones con nanodiamantes presentaran unos mayores valores de conductividad, ya que, al tener menos viscosidad, facilita el movimiento de los iones a través de las estructuras disueltas.
- Se ha relacionado el cambio de mesofase en el DPa a la temperatura de 39,6 °C, formándose una estructura más lábil (cruces de alta), con la disminución de la viscosidad y aumento de la conductividad de la muestra dispersada en agua al 2 % en peso.
- El ángulo de contacto en las dispersiones con líquido iónico es menor que el de las muestras que además contienen nanodiamantes al igual que la tensión superficial, por lo que aumenta su capacidad de formar películas lubricantes sobre la superficie del acero inoxidable AISI 316L.
- De esta forma, las dispersiones con DPa consiguen una mayor capacidad de soportar carga que las muestras con nanodiamantes.

- Se ha observado que hay una buena compatibilidad entre el lubricante y la superficie, es decir, hay una buena mojabilidad del lubricante sobre la superficie del acero inoxidable AISI 316L.
- En los ensayos de fricción hay dos regiones claramente diferenciadas, como consecuencia de la evaporación de la muestra que se produce, aunque la estructura de carácter graso que se forma evita que los coeficientes de fricción aumenten en una mayor proporción. El resultado de comparar ambas muestras es que, en las muestras con nanodiamantes, al soportar peor la carga que las dispersiones con DPa puro, la fricción sobre la superficie de acero inoxidable AISI 316L aumenta con anterioridad.
- El desgaste, como es lógico, después de observar los datos de viscosidad, ángulo de contacto y fricción, nos encontramos con que las muestras de 0,1 % ND ocasionan un mayor desgaste sobre la superficie del acero inoxidable AISI 316L, aunque en ambas aparecen elementos oxidantes, como consecuencia del agua que contiene la dispersión.
- Después de todos estos ensayos, análisis e interpretaciones, se ha visto que la muestra con 2 % de DPa puro en agua (sin nanodiamantes), ofrece un mejor comportamiento como lubricante frente a la dispersión de 0,1 % ND con 2 % de DPa en agua, debido a sus características de viscosidad, desgaste y fricción, así como su capacidad de soportar mejor la carga.





## **6.2 Futuras líneas de investigación**

- Variar las concentraciones de las especies utilizadas en los ensayos de este trabajo fin de grado. Estudiar y analizar dispersiones con mayores porcentajes de líquido iónico.
- Utilizar nanofases distintas, que sustituyan los nanodiamantes utilizados, o desarrollar nuevos lubricantes modificados por adición de líquidos iónicos diferentes, pero con características similares.
- Utilizar otros sustratos y estudiar el comportamiento que presentan frente al desgaste y a la corrosión. En lugar del acero inoxidable AISI 316L, se podría trabajar con el acero inoxidable 304 (ampliamente usado en la industria), o con el AISI 347; aceros austeno-ferríticos con mayor resistencia a la corrosión, como el acero inoxidable AISI 329 (empleado en pistones y piezas de bombas) o el AISI 2304 (utilizado para la fabricación de alambre corrugado), así como otras aleaciones biocompatibles o ligeras como el titanio.
- Realizar medidas de inmersión para impedir que la muestra se evapore durante los ensayos de tribología, ya que, con estos ensayos se simula un aporte continuo de lubricante.
- Realizar ensayos tribológicos con una configuración distinta. Ensayos más cortos, con distancias por debajo de 1500 metros, que nos aseguren que la película de lubricante no se evapore.

# ANEXO I

Como muestra la Figura Anexo 1 y Figura Anexo 2, la viscosidad mantiene unos valores constantes en todo el ensayo hasta que llega a velocidades de cizalla cercanas a 200 s<sup>-1</sup>, en donde la viscosidad aumenta repentinamente debido a turbulencias que se producen en las muestras.

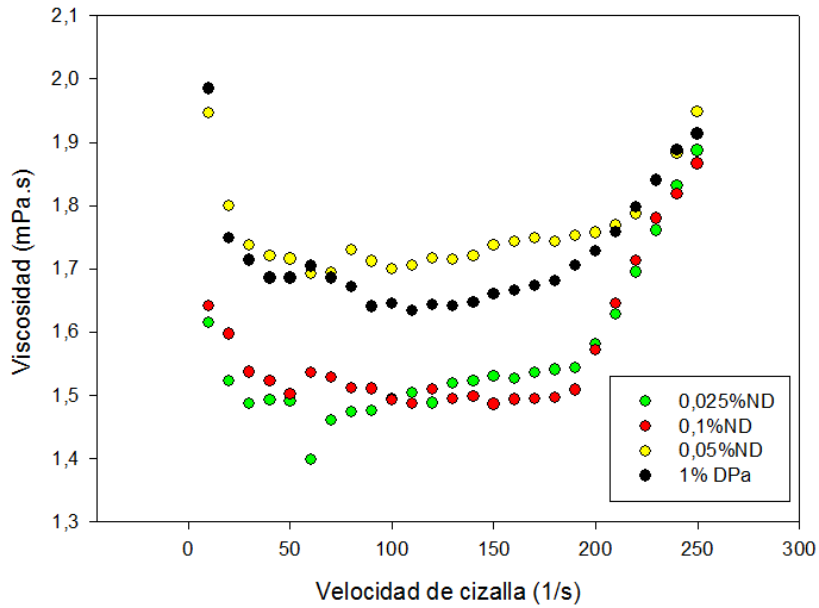


Figura Anexo 1. 1 % DPa frente a %ND

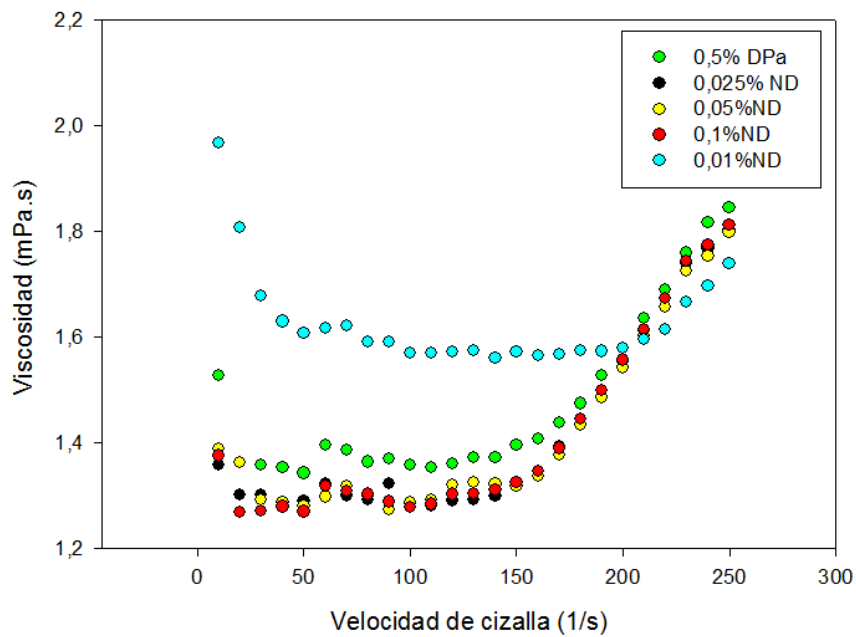


Figura Anexo 2. 0,5 % DPa frente a %ND

Por el contrario, cuando analizamos los ensayos al 2 % DPa, observamos que esas turbulencias que aparecían en las muestras anteriores a esas velocidades de cizalla, no se perciben en estas muestras, debido al aumento en la viscosidad.

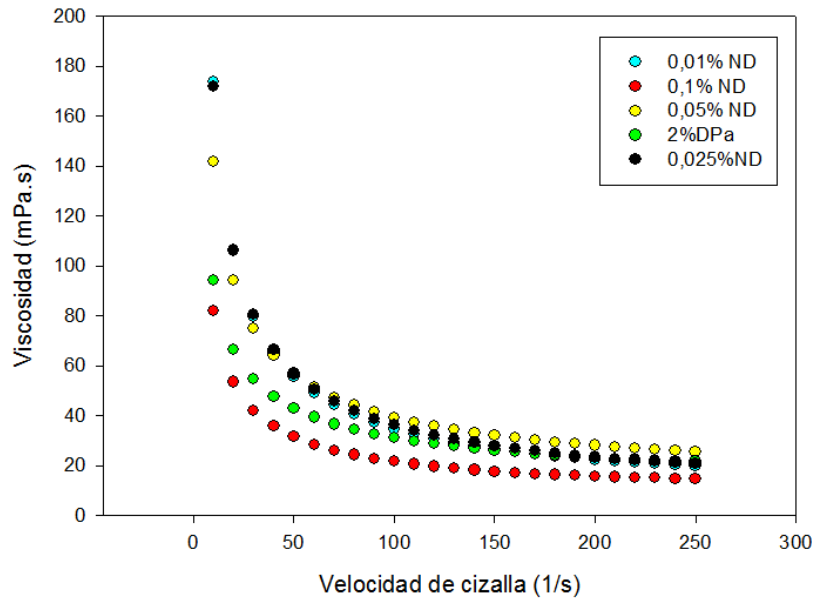


Figura Anexo 3. 2 %DPa frente a %ND

## ANEXO II

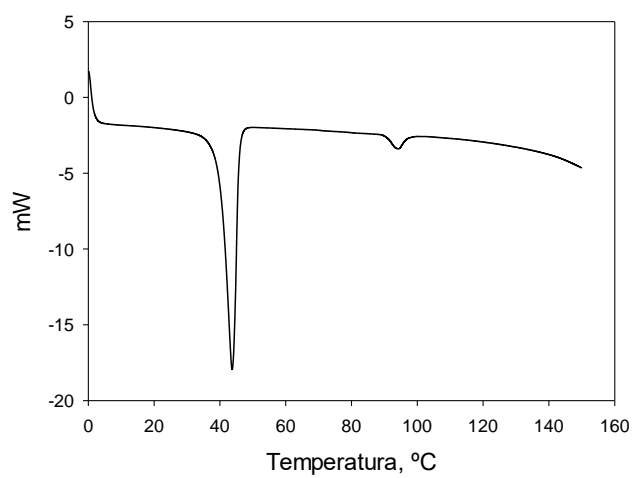


Figura Anexo 4. DSC del líquido iónico DPa

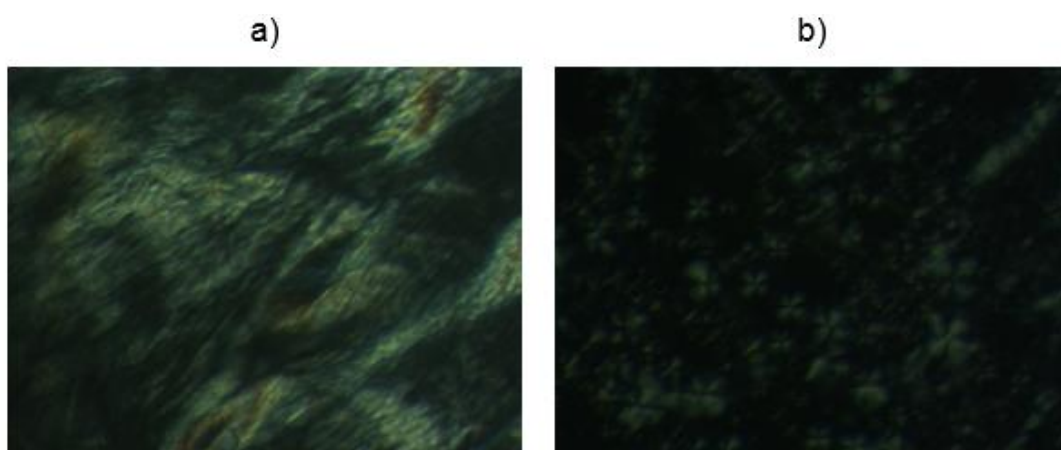


Figura Anexo 5. Micrografías obtenidas para DPa (20x) mediante microscopía de luz polarizada: a) 35 °C; b) 60 °C



## Bibliografía

- [1] Hongmei X., Suihu D., Bin J., Lin X., Shan Z., Haoran S., Thianao Y., Fusheng P., *“Tribological performances of SiO<sub>2</sub>/graphene combinatios as water-based lubricant additives for magnesium alloy Rolling”*, Applied Surface Science, 475 (2019) 847–856.
- [2] Yongxia W., Yanyan D., Jinan D., Zhaopeng W., *“Friction reduction of water-based lubricant with highly dispersed functional MoS<sub>2</sub> nanosheets”*, Colloids and Surfaces A, 562 (2019) 321–328.
- [3] Hutchings I. M., *“Tribology. Friction and Wear of Engineering Materials”*, 1a Ed. Londres, Reino Unido: Taylor & Francis, 1992.
- [4] Williams J.A, *“Engineering Tribology”*, Oxford Science Publications, 1994.
- [5] Zhou F., Liang Y., Liu W., *“Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications”*, Chemical Society Reviews 28 (2009) 2590-2599.
- [6] Valverde Martínez A., *“Fundamentos y técnicas de la lubricación”*, Ed. Alcion Madrid, 1985.
- [7] *“British petroleum”*, BP Statistical Review of World Energy, 2015.
- [8] Bart W.J, *“Lubricants at the environment”*, Tribol.Int. 31, 35-47, 1998
- [9] Li X., Zhao D., Fei Z., Wang L., *“Applications of functionalized ionic liquids”*, Science in China Series B: Chemistry, 49 No.5 (2006) 385—401.
- [10] Handy S.T., *“Applications of Ionic Liquids in Science and Technology”*, InTech, Rijeka, Croatia, (2011) 367.
- [11] Zhang L., Liu J., He G., Ye Z., Fang X., Zhang Z., *“Radiative properties of ionic liquid-based nanofluids for medium-to-high-temperature direct absorption solar collectors”* Sol. Energy Mater. Sol. Cells 130, 521e528. 2014.
- [12] Ichiro M., *“Ionic Liquids in Tribology”*, Molecules 14 (2009) 2286–2305.
- [13] Bermúdez M.D., Jiménez A.E., Martínez-Nicolás G., *“Study of surface interactions of ionic liquids with aluminium alloys in corrosion and erosion-corrosion Processes”*, Applied Surface Science 253(17) (2007) 7295-7302.
- [14] García A., González R., Hernández Battez A., Viesca J.L., Monge R., Fernández-González A., Hadfield M., *“Ionic liquids as a neat lubricant applied to steel-steel contacts”*, Tribology International 72 (2014) 42-50.

- [15] Cvjetko Bubalo M., Radošević K., Radojčić Redovniković I., Halambek J., Gaurina Srček V., *"A brief overview of the potential environmental hazards of ionic liquids"*, Ecotoxicology and Environmental Safety 99, 2014.
- [16] Tamar L. Greaves and Calum J. Drummond, *"Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications"*, Chem. Rev. 2015, 115, 20, 11379–11448.
- [17] Bermúdez Olivares M. D., Jiménez Ballesta A. E., Sanes Molina J., *"Líquidos iónicos próticos"*, 2012.
- [18] Fox N.J., Tyrer B., Stachowiak G.W., *"Boundary Lubrication Performance of Free Fatty Acids in Sunflower Oil"*, Tribology Letters, 16 (2004) 275–281.
- [19] De Diego J.A. *"Nanodiamantes en cuásares"*, 2008.
- [20] Elomaa O, Hakala TJ, Myllymäki V, Oksanen J, Ronkainen H, Singh VK, *"Diamond nanoparticles in ethylene glycol lubrication on steel-steel high load contact"*, Diamond and Related Materials 34 (2013) 89-94.
- [21] Wenzheng Z., Wenlong L., Xiaojun L., Liping Z., *"Nanodiamond as an effective additive in oil to dramatically reduce friction and wear for fretting Steel/copper interfaces"*, Tribology International, 129 (2019) 75-81.
- [22] Vereschagin A. L., *"Properties of detonation nanodiamonds"*, Altai State Technical University, Russian Federation, (2005) pp: 286.
- [23] Danilenko V.V., *"Shock-wave sintering of nanodiamonds"*, Phys. Solid State, 46, (2004) 711-715.
- [24] Badziag P., Verwoerd W.S., Ellis W.P., Greiner N.R., *"Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite"*, Nature 343, 1990.
- [25] Dolmatov V.Y., *"Detonation synthesis ultradispersed diamonds: properties and Applications"*, Russian Chemical Reviews 70(7) (2001) 607-626.
- [26] Xu K., Xue Q., *"Deaggregation of ultradispersed diamond from explosive detonation by a graphitization–oxidation method and by hydroiodic acid treatment"*, Diam. Relat. Mater. 16 (2007) 277.
- [27] Monsalve A. *"Reología, la ciencia que estudia el movimiento de fluidos"*, Remetallica No 18, 2010.
- [28] Rojas O., Briceño M.I. y Avendaño J., *"Fundamentos de la Reología"*, Laboratorio de formulación, interfaces, reología y procesos, 2012.

- [29] White F. M., "Mecánica de fluidos", McGraw-Hill, sexta edición, (2008) 882.
- [30] García Quesada J.C., "Técnicas reométricas", (2008) 35.
- [31] Malvern Panalytical, "Reología":  
<https://www.malvernpanalytical.com/es/products/measurement-type/rheology-viscoelasticity>
- [32] Servicio de apoyo a la Investigación Tecnológica de la UPCT, "Reología":  
<https://www.upct.es/sait/es/reologia-granulometria-y-tribologia/reologia////>
- [33] Pamies R., Avilés M.D., Arias-Pardilla J., Carrión-Vilches F.J., Sanes J., Bermúdez M.D., "Rheological study of new dispersions of carbon nanotubes in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide", *Journal of Molecular Liquids* 278 (2019) 368–375.
- [34] Avilés M.D., Carrión F.J., Sanes J., Bermúdez M.D., "Effects of protic ionic liquid crystal additives on the water-lubricated sliding wear and friction of sapphire against stainless steel", *Elsevier Ltd* 408-409 (2018) 56-64.



