



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación**

**“Fluidos Iónicos en Lubricación de  
Contactos Aluminio-Acero. Interacciones  
Superficiales y Triboquímicas”**

Ana Eva Jiménez Ballesta

2007



**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA**

**Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación**

PROGRAMA DE DOCTORADO:  
TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

**“Fluidos Iónicos en Lubricación de  
Contactos Aluminio-Acero. Interacciones  
Superficiales y Triboquímicas”**

**TESIS DOCTORAL**

Presentada por: Dña. Ana Eva Jiménez Ballesta  
Dirigida por: Dra. María Dolores Bermúdez Olivares  
Dr. Ginés Martínez Nicolás

Cartagena, 2007



**AUTORIZACIÓN DE LA PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL  
POR LOS DIRECTORES**

D<sup>ª</sup>. María Dolores Bermúdez Olivares D. Ginés Martínez Nicolás, Profesores Doctores del Área de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica en el Departamento de Ingeniería de los Materiales y Fabricación

**A U T O R I Z A N:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero. Interacciones Superficiales y Triboquímicas”, realizada por D<sup>ª</sup>. Ana Eva Jiménez Ballesta, bajo nuestra dirección y supervisión, en el Departamento de Ingeniería de los Materiales y Fabricación, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Cartagena.

En Cartagena, a 14 de Diciembre de 2006

LOS DIRECTORES DE TESIS

Fdo.: María Dolores Bermúdez Olivares

Fdo.: Ginés Martínez Nicolás



**AUTORIZACIÓN DE LA PRESENTACIÓN DE LA TESIS DOCTORAL  
POR EL DEPARTAMENTO RESPONSABLE**

D./D<sup>a</sup>. Ginés Martínez Nicolás, Director del Departamento de Ingeniería de los Materiales y Fabricación

**INFORMA:**

Que la Tesis Doctoral titulada "Fluidos Iónicos en Lubricación de Contactos Aluminio-Acero. Interacciones Superficiales y Triboquímicas", ha sido realizada por D<sup>a</sup>. Ana Eva Jiménez Ballesta, bajo la dirección y supervisión de D<sup>a</sup>. María Dolores Bermúdez Olivares y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

En Cartagena, a 14 de Diciembre de 2006

EL DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO

Fdo.: Ginés Martínez Nicolás

# Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han hecho posible la elaboración de esta tesis doctoral:

A la Dra. María Dolores Bermúdez Olivares, por su incansable dedicación, consejo y estímulo. Sin su ayuda y sin sus conocimientos esta tesis no hubiera sido posible.

A los Dres. Ginés Martínez Nicolás y Francisco José Carrión Vilches, su colaboración y consejo han sido imprescindibles en este trabajo.

A todos y cada uno de los miembros del Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, incluyendo a los becarios y alumnos de proyecto que han pasado por aquí estos años, y en especial a D. José Sanes Molina, por todo el ánimo y la ayuda prestada.

Al Servicio de Apoyo a la Investigación Tecnológica, en particular a Isidro Ibarra y Alberto Alcolea, por la ayuda y el interés que han mostrado en todo momento.

A la Fundación Séneca, por la financiación de este trabajo a través de los proyectos de investigación PI-11/00678/FS/01 y 00447/PI/04, así como por la concesión de una beca para la formación de personal investigador.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología por la financiación de los proyectos de investigación MAT2002-03947 y MAT2005-00067, así como por la concesión de una beca de investigación.

Sin duda, esta tesis no es solamente fruto de las horas de trabajo, sino también de los momentos de preocupación, prisas, agobios y por supuesto risas y celebraciones que han tenido lugar a lo largo de estos años. Por este motivo quisiera también mostrar mi agradecimiento:

A mis padres, mi hermano y mi hermana por apoyarme en todo momento, alegrándose y preocupándose conmigo aunque a veces no entendieran muy bien de qué les hablaba, sin importarles los días que me hubiera gustado estar con ellos y no he podido.

A mis siempre compañeras de piso Conchi, Ana Esquivá, Rosa, Patricia, Ana Belén e Ismarys, por todo el tiempo que han tenido que soportar que les hablara de mi “monotema”, dándome siempre su amistad y su cariño.

A mi amigo Isidoro, por todas los cafés, viajes en coche y horas de conversación que hemos tenido y tendremos.

A Isa, “... a las aladas almas de las rosas del almendro de nata te requiero, que tenemos que hablar de muchas cosas, compañero del alma, compañero” (Miguel Hernández).

A Nuria I., que siempre está ahí, que me resuelve cualquier problema, que me cuida, sin la que ya no podría vivir. Y a toda su familia, que es también la mía.

*A mis padres,  
Ramón y Anita.*

# Resumen

Los líquidos iónicos (LI) son fluidos de altas prestaciones con un amplio rango de estabilidad térmica. Actualmente están siendo objeto de estudio en una gran variedad de contactos, siendo una de sus aplicaciones tribológicas más interesante la lubricación del contacto aluminio-acero. En este trabajo se estudia la influencia de la longitud de la cadena lateral del catión y de la naturaleza del anión sobre la capacidad lubricante de 6 LI derivados del catión imidazolio, un derivado de piridinio y un derivado de fosfonio. Estos materiales se han estudiado por primera vez como lubricantes puros y como aditivos al 1% en condiciones variables de velocidad, carga y temperatura en ensayos de punzón sobre disco en contactos de acero AISI 52100 – aluminio ASTM 2011.

En este trabajo presentamos el primer estudio de los LI como lubricantes bajo condiciones extremas de temperatura. El comportamiento de los LI ha sido comparado con un aceite mineral y con el éster sintético propilenglicol dioleato. En estas condiciones, los LI muestran valores de fricción y desgaste menores que los lubricantes convencionales a todas las temperaturas.

Como aditivos al 1% de un aceite mineral, se han determinado las condiciones de lubricación óptima, así como las transiciones entre distintos regímenes y mecanismos de desgaste.

También se ha estudiado el comportamiento de los LI como aditivos al 1% en el aceite sintético. Debido a la baja miscibilidad de los LI con el aceite base a temperatura ambiente, solo se ha conseguido reducir la fricción y el desgaste para los ensayos a 100 °C. Se ha establecido una relación entre la polaridad del aditivo y el índice de desgaste. La utilización de un aditivo LI más soluble en el aceite sintético, como es el derivado de fosfonio, no consigue una reducción de los valores de fricción y desgaste, debido a que se produce una competición entre los procesos de solvatación y adsorción.

Para el estudio de los mecanismos de desgaste y de los procesos triboquímicos que tienen lugar en el contacto se han utilizado las técnicas de microscopía electrónica (SEM), espectroscopía de energías dispersivas (EDS) y de fotoelectrones (XPS).

Finalmente, se ha estudiado el comportamiento de tres aleaciones de aluminio en ensayos de corrosión y de erosión-corrosión. En ensayos de inmersión en LI puros, la aleación 2011 muestra una buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, la dilución en agua del tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio produce la hidrólisis de su anión y la corrosión del aluminio.

En los ensayos de erosión-corrosión en disolución de tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio, aunque las tres aleaciones muestran una buena resistencia (con un grado de corrosión  $\leq 0,2$  mm/año), su comportamiento está relacionado con el contenido en cobre, aumentando la corrosión al aumentar el porcentaje en cobre. Las superficies se han caracterizado mediante SEM, EDS, XPS y difracción de rayos X.

# Abstract

Room-temperature ionic liquids (ILs) are high performance fluids with a wide thermal stability range. They are being studied as new lubricants in a variety of sliding contacts. One of their more interesting tribological applications is that of steel-aluminium lubrication. In this work we study the influence of the lateral alkyl chain length and of the anion on the lubricating ability of six imidazolium ILs, a pyridinium and a phosphonium derivative. For first time, these ILs have been studied as neat lubricants and as 1wt.% base oil additives in variable conditions of velocity, load and temperature in pin-on-disk tests for AISI 52100 steel-ASTM 2011 aluminium contacts.

In this work we present the first study of ILs as lubricants under extreme temperature conditions. The tribological performance of ILs has been compared with that of a mineral oil and of the synthetic ester propylene glycol dioleate. Under these conditions, ILs show lower friction and wear values than conventional oils at all temperatures.

As 1wt.% additives, the conditions of optimum lubrication and the transitions between regimes and lubrication mechanisms have been determined.

We have also studied the performance of ILs as 1wt.% additives of the synthetic oil. Due to the low miscibility of the ILs with the base oil at room temperature, only at 100 °C a reduction of the friction and wear values is achieved for the additives. A relationship between additive polarity and wear index has been established. If the more soluble phosphonium IL additive is used, no friction or wear reduction takes place due to competition between solvation and adsorption processes.

Electronic microscopy (SEM), energy dispersive (EDS) and X-ray photoelectron (XPS) spectroscopies have been used to study the wear mechanisms and tribochemical processes that take place in the contact.

Finally, we have studied the performance of three aluminium alloys in corrosion and erosion-corrosion tests. In immersion tests with free-water ILs, the aluminium alloy 2011 shows a good resistance to corrosion, but dilution of 1-ethyl, 3-methylimidazolium tetrafluoroborate in water produces the hydrolysis of the anion and the corrosion of the aluminium alloy.

In the erosion-corrosion tests, although the three alloys show a good corrosion resistance (corrosion rate  $\leq 0.2$  mm/year) their performance is related to the copper content, with higher rates at higher copper percentages. The surfaces have been characterized by SEM, EDS, XPS and X-ray diffraction (XRD).



# Índice

Abreviaturas y Símbolos .....	i
<b>I. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1. Fricción.....	1
1.2. Desgaste.....	1
1.2.1. Erosión-corrosión.....	2
1.3. Lubricación.....	3
1.3.1. Principios de lubricación.....	3
1.4. Aceites lubricantes.....	5
1.4.1. Aceites base.....	6
1.4.1.1. Aceites minerales.....	6
1.4.1.2. Aceites sintéticos.....	7
1.4.2. Aditivos .....	8
1.5. Lubricación de contactos aluminio-acero .....	9
1.6. Líquidos Iónicos (LI).....	10
1.6.1. Introducción .....	10
1.6.2. Propiedades fisicoquímicas.....	10
1.6.2.1. Punto de fusión.....	11
1.6.2.2. Temperatura de descomposición.....	12
1.6.2.3. Viscosidad.....	12
1.6.2.4. Densidad .....	13
1.6.2.5. Miscibilidad.....	13
1.6.2.6. Polaridad .....	13
1.6.2.7. Estructura y organización de los LI .....	14
1.6.2.7.1. Estructura de los LI puros.....	14
1.6.2.7.1.1. Organización estructural en estado sólido.....	14
1.6.2.7.1.2. Organización estructural en estado líquido .....	15
1.6.2.7.2. Organización estructural en disolución .....	16
1.6.2.7.2.1. Influencia de la presencia de agua.....	16
1.6.3. Aplicaciones de los LI como materiales “verdes” en Ingeniería.....	17
1.6.4. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos .....	19
1.6.4.1. Introducción .....	19
1.6.4.2. Líquidos iónicos como lubricantes.....	19
1.6.5. Líquidos iónicos como lubricantes en contactos aluminio-acero .....	22
1.6.5.1. Antecedentes .....	22
1.6.5.2. Estado actual de la investigación de los LI como lubricantes del contacto aluminio-acero.....	22

1.6.6. Corrosión por líquidos iónicos.....	23
1.6.6.1. Antecedentes.....	23
1.6.6.2. Estado actual de los estudios de corrosión por LI.....	23
1.7. Objetivos.....	25
<b>II. Materiales y Métodos Experimentales</b> .....	<b>27</b>
2.1. Materiales utilizados en la experimentación.....	27
2.1.1. Aleaciones de aluminio.....	27
2.1.1.1. Aluminio 2011 T3.....	27
2.1.1.2. Aluminio 6061 T6.....	29
2.1.1.3. Aluminio 7075 T6.....	31
2.1.2. Punzón de acero.....	33
2.1.3. Lubricantes base.....	33
2.1.3.1. Lubricante mineral.....	34
2.1.3.2. Lubricante sintético.....	36
2.1.4. Líquidos Iónicos.....	38
2.1.4.1. L102.....	38
2.1.4.2. L106.....	40
2.1.4.3. L108.....	41
2.1.4.4. L-T102.....	43
2.1.4.5. L-To102.....	45
2.1.4.6. L-P106.....	46
2.1.4.7. L-Py104.....	48
2.1.4.8. L6-P14.....	50
2.2. Equipos utilizados en la experimentación.....	51
2.2.1. Tribómetro.....	51
2.2.2. Cortadora de precisión.....	53
2.2.3. Pulidora metalográfica.....	54
2.2.4. Rugosímetro.....	54
2.2.5. Perfilómetro.....	55
2.2.6. Viscosímetro.....	55
2.2.7. Espectrofotómetro infrarrojo.....	56
2.2.8. Calorímetro diferencial de barrido.....	57
2.2.9. Microscopía óptica.....	58
2.2.10. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	58
2.2.11. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.....	60
2.2.12. Espectrometría de emisión de chispa.....	61
2.2.13. Difracción de rayos X.....	62
2.3. Procedimiento experimental.....	63
2.3.1. Ensayos de fricción y desgaste.....	63
2.3.1.1. Preparación de las probetas de aluminio.....	64

2.3.1.2. Medida de la rugosidad .....	64
2.3.1.3. Medida de la viscosidad .....	64
2.3.1.4. Presión de contacto .....	65
2.3.1.5. Medida de los coeficientes de fricción.....	65
2.3.1.6. Medida del volumen de desgaste .....	66
2.3.1.7. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación por líquidos iónicos.....	66
2.3.1.8. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación por líquidos iónicos como aditivos en el lubricante mineral .....	68
2.3.1.9. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación por líquidos iónicos como aditivos en el lubricante sintético.....	71
2.3.2. Ensayos de corrosión .....	72
2.3.2.1. Ensayos de inmersión de larga duración en líquidos iónicos puros.....	72
2.3.2.2. Ensayos de inmersión con agitación en líquidos iónicos puros y en disoluciones acuosas de líquidos iónicos.....	73
2.3.2.3. Ensayos de erosión-corrosión en disoluciones de líquidos iónicos.....	74
<b>III. Discusión de Resultados</b> .....	<b>77</b>
3.1. Introducción.....	77
3.2. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante líquidos iónicos puros.....	78
3.2.1. Resultados a temperatura ambiente. Influencia de la velocidad.....	79
3.2.1.1. Resultados de fricción .....	79
3.2.1.2. Resultados de desgaste .....	84
3.2.2. Resultados a 100 °C. Influencia de la velocidad .....	86
3.2.2.1. Resultados de fricción .....	86
3.2.2.2. Resultados de desgaste .....	88
3.2.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales con LI puros.....	88
3.2.3.1. Superficie de las bolas de acero .....	89
3.2.3.1.1. Interacciones a temperatura ambiente.....	89
3.2.3.1.2. Interacción a 100 °C .....	93
3.2.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste .....	96
3.2.3.2.1. Mecanismos y procesos a temperatura ambiente.....	96
3.2.3.2.2. Mecanismos y procesos a 100 °C.....	102
3.2.4. Ensayos a temperaturas extremas.....	106
3.2.4.1. Resultados de fricción y desgaste a -30 °C .....	107
3.2.4.2. Efecto de la cristalización de agua.....	109
3.2.4.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales a -30 °C.....	110
3.2.4.3.1. Superficie de las bolas de acero.....	110
3.2.4.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste .....	111
3.2.4.4. Estabilidad térmica de los lubricantes.....	113
3.2.4.5. Resultados de fricción y desgaste a altas temperaturas.....	114
3.2.4.6. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales a altas temperaturas.....	117

3.2.4.6.1. Superficie de las bolas de acero.....	117
3.2.4.6.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste .....	119
3.3. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante líquidos iónicos como aditivos en un aceite mineral.....	123
3.3.1. Ensayos con velocidad de deslizamiento variable.....	123
3.3.1.1. Resultados de fricción.....	123
3.3.1.2. Resultados de desgaste.....	127
3.3.1.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales.....	129
3.3.1.3.1. Superficie de las bolas de acero.....	129
3.3.1.3.2. Huellas de desgaste sobre el aluminio.....	131
3.3.2. Ensayos con carga normal variable.....	134
3.3.2.1. Resultados de fricción.....	134
3.3.2.2. Resultados de desgaste.....	137
3.3.2.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales.....	138
3.3.2.3.1. Superficie de las bolas de acero.....	138
3.3.2.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste .....	139
3.3.3. Ensayos a temperatura variable.....	144
3.3.3.1. Resultados de fricción.....	144
3.3.3.2. Resultados de desgaste.....	145
3.3.3.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales.....	146
3.3.3.3.1. Superficie de las bolas de acero.....	146
3.3.3.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste .....	147
3.4. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante los líquidos iónicos como aditivos en un aceite sintético.....	151
3.4.1. Ensayos a temperatura ambiente.....	152
3.4.1.1. Resultados de fricción.....	152
3.4.1.2. Resultados de desgaste.....	153
3.4.1.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales.....	155
3.4.1.3.1. Superficie de las bolas de acero.....	156
3.4.1.3.2. Huellas de desgaste sobre el aluminio.....	157
3.4.2. Ensayos a 100 °C.....	158
3.4.2.1. Resultados de fricción.....	158
3.4.2.2. Resultados de desgaste.....	159
3.4.2.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales.....	160
3.4.2.3.1. Superficie de las bolas de acero.....	160
3.4.2.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste .....	161
3.5. Estudios de corrosión con líquidos iónicos.....	165
3.5.1. Ensayos de inmersión de larga duración en LI puros.....	165
3.5.2. Ensayos de inmersión en L102 puro con agitación.....	169
3.5.3. Ensayos de inmersión en disoluciones diluidas de L102 en agua con agitación.....	170

3.5.4. Ensayos de erosión-corrosión en disolución concentrada de L102 en agua.....	175
<b>IV. Conclusiones</b> .....	185
<b>V. Bibliografía</b> .....	187

## Abreviaturas y Símbolos

AM	Aceite mineral parafínico-nafténico
BL	Lubricación Límite
CAE	Erosión afectada por corrosión
d	Anchura de la huella de desgaste
EDS	Espectrometría de rayos X por energías dispersivas
EEC	Corrosión incrementada por erosión
EHL	Lubricación Elastohidrodinámica
$F_f$	Fuerza de fricción
$F_N$	Fuerza o carga normal
h	Espesor de película
HDL	Lubricación Hidrodinámica
HPLC	Cromatografía líquida de alta resolución
ID	Índice de desgaste
IV	Índice de viscosidad
K	Factor de desgaste
L102	Tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio
L106	Tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio
L108	Tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio
L6-P14	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de trihexiltetradecilfosfonio
LI	Líquido Iónico
L-P106	Hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio
L-Py104	Bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil, 3-metilpiridinio
L-T102	Trifluorometanosulfonato de 1-etil, 3-metilimidazolio
L-To102	Tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio
Lub.	Lubricante
PAG	Polialquilenglicol
PAO	Polialfaolefinas
PFPE	Perfluoropoliéter
PGDO	Propilenglicol dioleato
PIB	Producto Interior Bruto
PMMA	Polimetilmetacrilato
r	Radio esférico del punzón
R	Radio de giro del punzón
$R_q$	Rugosidad media
$R_z$	Rugosidad combinada de las dos superficies en contacto
$R_z$	Radio efectivo de las moléculas del lubricante
$R_{max}$	Rugosidad máxima

Ref.	Referencia
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SLM	Membranas líquidas soportadas
TFL	Lubricación de película fina
TGA	Análisis Termogravimétrico
$v$	Velocidad de deslizamiento
$W$	Volumen de desgaste
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	Difracción de rayos X
ZDDP	Dialquilditiofosfato de zinc
$\epsilon$	Constante dieléctrica
$\eta$	Viscosidad dinámica
$\mu$	Coefficiente de fricción
$\mu_f$	Coefficiente de fricción medio final
$\mu_i$	Coefficiente de fricción medio inicial
$\mu_m$	Coefficiente de fricción medio máximo
$\nu$	Viscosidad cinemática
$\rho$	Densidad
$\tau$	Esfuerzo de cizalladura

## **I. Introducción**

---



# I. Introducción

La palabra tribología proviene del griego “τριβος” (tribos), que significa “frotamiento”, pero hasta 1966, con la publicación del informe Jost [1,2], no se estableció el concepto actual de esta palabra. Este informe se centraba en los enormes beneficios que para el PIB de las naciones supondría la aplicación de los actuales conocimientos en tribología.

La tribología es la ciencia y tecnología de los fenómenos que tienen lugar en la interfase de contacto entre dos sistemas, teniendo por objeto el estudio de materias tales como la lubricación, la fricción y el desgaste de materiales.

## 1.1. Fricción

Se define fricción como “la resistencia que un cuerpo encuentra cuando se mueve sobre otro cuerpo en función de la transmisión del movimiento”. Normalmente se expresa mediante el coeficiente de fricción ( $\mu$ ) que se obtiene de la ecuación:

$$\mu = \frac{F_f}{F_N} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde:

$F_f$  = Fuerza de fricción

$F_N$  = Fuerza o carga normal

Este coeficiente expresa la pérdida gradual de energía cinética, donde parte de esta energía se disipa en forma de calor y otra parte interviene en los procesos de deformación, dando lugar al desgaste de las superficies en contacto. La fricción de un contacto está influida por gran cantidad de parámetros, incluyendo la geometría de las superficies en contacto, sus propiedades, las condiciones y el lubricante utilizado.

## 1.2. Desgaste

La norma ASTM G40-05 [3] define el desgaste como: “daño que se produce en una superficie sólida, generalmente con pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre la superficie y otra sustancia o sustancias en contacto con ella”.

El desgaste tiene un tremendo efecto en la industria, habiéndose estimado el coste de los problemas producidos por el desgaste en EE.UU. en 8 millones de dólares anuales [4]. Esto es debido a que el desgaste determina la vida útil de numerosos equipos [5] como motores de automóvil, articulaciones artificiales y frenos de aeronaves.

Los mecanismos de desgaste se clasifican en dos categorías principales [6]:

- \* **Desgaste mecánico.** Dentro de este grupo podemos encontrar diferentes procesos que producen desgaste:
  - a. **Abrasión.** Es uno de los principales problemas de desgaste en la industria. Se suele diferenciar entre “abrasión de dos cuerpos”, la que se produce cuando el material es eliminado de la superficie más blanda a causa de las asperezas de la superficie más dura, y “abrasión de tres cuerpos”, que tiene lugar cuando el daño es producido por alguna partícula abrasiva ajena al contacto, a menudo contaminantes.
  - b. **Erosión.** Suele ser producida por un fluido con partículas con movimiento relativo a la superficie del sólido.
  - c. **Adhesión.** Este tipo de desgaste puede producirse de forma muy rápida, dando lugar incluso al gripado de piezas móviles en sistemas mecánicos. Cuando dos superficies metálicas son puestas en contacto bajo carga se pueden formar fuertes uniones adhesivas en los puntos en los que las asperezas entran en contacto. Si forzamos a estas superficies a moverse tangencialmente, parte de las uniones se deformarán de manera que se producirá el arranque de fragmentos de la superficie más blanda.
  - d. **Fatiga superficial.** Si las superficies soportan cargas cíclicas, el material próximo a la superficie generará grietas, que con los sucesivos ciclos de carga se irán propagando y ramificando. Este entramado de grietas dará lugar a partículas libres que se desprenderán fácilmente de la superficie.
- \* **Desgaste con un elemento químico activo adicional,** usualmente oxidación y/o corrosión. Cuando los efectos del desgaste mecánico se combinan con un desgaste químico se suelen producir efectos sinérgicos, dando lugar a pérdidas de material y a una degradación superficial mucho mayor que si simplemente sumamos los dos mecanismos observados independientemente.

Todos estos mecanismos de desgaste pueden actuar, y a menudo lo hacen, en presencia de un lubricante. Además, no son procesos excluyentes, sino que pueden aparecer de forma simultánea.

### 1.2.1. Erosión-corrosión

El estudio de la erosión y desgaste de los materiales en medios corrosivos ha sido objeto de gran atención en los últimos años, debido al conocido efecto sinérgico entre ambos mecanismos. Las pérdidas de material debidas al efecto combinado de la erosión y la corrosión es un problema común en muchas aplicaciones industriales, tales como turbinas hidráulicas, bombas, válvulas, tuberías, etc. [7].

Podemos definir la erosión-corrosión como la interacción simultánea entre la erosión y la corrosión, incluyendo la cavitación y la erosión líquida [8]. Los regímenes de erosión-corrosión, pueden separarse en dos categorías principales [8]:

- \* Corrosión incrementada por erosión (EEC) en la cual la región que sufre el daño se limita a las capas de óxido superficial, y
- \* Erosión incrementada por la corrosión (CAE) en la que las zonas dañadas incluyen tanto las capas de óxido como el metal base.

## 1.3. Lubricación [9]

Los lubricantes se han convertido en un elemento esencial de la vida. Los motores de nuestros coches y sus cajas de cambio trabajan silenciosamente gracias a los sofisticados aceites y grasas que utilizan, mientras que los discos duros de nuestros ordenadores confían en delgadas películas orgánicas para hacer que los cabezales de lectura-escritura se muevan con seguridad a elevadas velocidades.

La lubricación es un arte que se ha practicado durante miles de años, desde los primeros días de la civilización humana. Sin embargo, su estudio como ciencia comienza en el siglo XVII, con el desarrollo de los cojinetes y rodamientos. A principios del siglo XX, con la llegada de los automóviles y los motores de vapor, comenzó el desarrollo de los complejos lubricantes modernos consistentes en un aceite base y aditivos químicos.

Se inició entonces la búsqueda de aditivos que solucionaran, o ayudaran a solucionar, una serie de problemas como la corrosión, la no dispersión de partículas, la combustión ácida y el desgaste. Sin embargo, este desarrollo ha sido eminentemente empírico, no llegándose a entender detalladamente los mecanismos químicos existentes en la lubricación.

El rápido desarrollo de las técnicas analíticas en las últimas décadas ofrece una oportunidad sin precedentes para analizar la compleja química que rige el fenómeno de la lubricación.

Actualmente, una de las mayores fuerzas conductoras detrás del desarrollo de los lubricantes es el medioambiente, es decir, la disminución del consumo de combustible. Un hecho que no es muy conocido es que el consumo de combustible puede reducirse significativamente cambiando únicamente el lubricante utilizado [10]. Por ejemplo, es posible disminuir hasta en un 5% el combustible que consumen los automóviles actuales sustituyendo el típico aceite multigrado por uno de “fricción modificada” de menor viscosidad.

### 1.3.1. Principios de lubricación

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

La lubricación actual se basa en dos principios [9]:

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

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

El modelo más aceptado [11] para los contactos deslizantes con lubricación es el formulado por Stribeck en 1902, quién describió la variación de la fricción con respecto al parámetro de Hersey ( $\eta v/F_N$ ), donde “v” es la velocidad de deslizamiento, “ $\eta$ ” la viscosidad dinámica y  $F_N$  la fuerza normal aplicada (Figura 1.1).

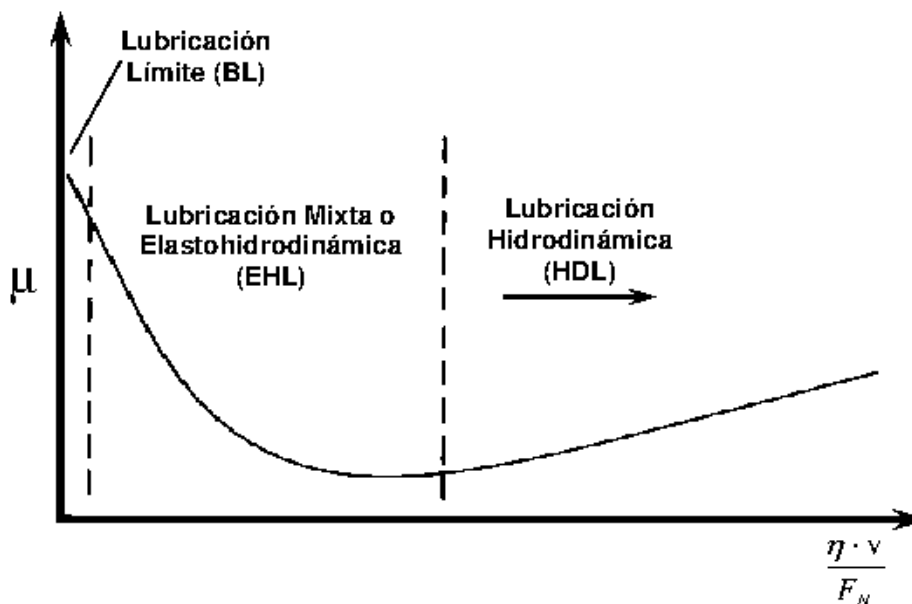


Figura 1.1. Curva de Stribeck.

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

En los contactos deslizantes lubricados, la fricción disminuye al aumentar la velocidad de deslizamiento hasta una situación de película mixta o completa, después de la cual, la fricción del contacto puede mantenerse constante, aumentar o disminuir con la velocidad de deslizamiento, dependiendo de la viscosidad y de los efectos térmicos. Sin embargo, este modelo no es capaz de explicar el valor de fricción obtenido cuando éste depende de la fuerza aplicada y las superficies en contacto se adhieren una a otra [11].

Más recientemente [12], se ha propuesto un nuevo mapa de lubricación que se puede ver en la Figura 1.2. En esta figura se define:

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

Cuando las superficies entran en contacto, muchas asperezas sufren una deformación elástica, dando lugar a un régimen de EHL. Los parámetros críticos de este régimen son la viscosidad y los coeficientes de viscosidad–presión del lubricante. Si seguimos aumentando la presión de contacto más allá de la EHL se produce la deformación plástica de las asperezas y el espesor de película (h) decrece. Cuando h cae por debajo del rango de la rugosidad de las superficies, el contacto entre las asperezas se convierte en el mecanismo dominante para soportar la carga, encontrándonos dentro de la BL.

Existe una región de transición entre la EHL y la BL, tanto por el valor de “h” como por el comportamiento tribológico [12]. Esta zona de transición se denomina régimen de lubricación de película fina o TFL, donde el valor de “h” puede llegar a ser del orden de

nanómetros. A pesar de estos valores, para superficies muy pulidas, incluso con un espesor de película menor que la rugosidad combinada de las superficies en contacto, se puede llegar a obtener una buena lubricación [12].



Figura 1.2. Mapa de los regímenes de lubricación.

El recientemente definido régimen TFL tiene mecanismos de trabajo claramente diferenciados del resto [12], ya que la adsorción superficial del lubricante da lugar a modificaciones en la alineación de las moléculas del líquido en varias de las capas cercanas a la superficie sólida, produciéndose una ordenación molecular en el lubricante hasta cierto grado.

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

Por otro lado, la BL está caracterizada por la formación de películas adsorbidas, tanto de forma física como química. Bajo las condiciones de este régimen, la temperatura alcanzada en el contacto de las asperezas puede ser suficiente como para causar la reacción química entre el lubricante y las superficies sólidas, generándose una capa adsorbida que protege las superficies. Sin embargo, la naturaleza exacta de estas capas y la cinética química del proceso no son totalmente conocidas [9].

## 1.4. Aceites lubricantes

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

Los lubricantes del futuro tienen que ser más respetuosos con el medio ambiente, tener un mayor nivel de operación y un menor coste total de su ciclo de vida que los usados hoy día. Para la mayoría de las aplicaciones, la elección convencional es un lubricante basado en aceites minerales, cuyas propiedades son bien conocidas y queda caracterizado normalmente por la viscosidad y el índice de viscosidad (IV).

La viscosidad determinada de forma experimental suele darse como viscosidad absoluta o dinámica ( $\eta$ ) o bien como viscosidad cinemática ( $\nu$ ). La viscosidad cinemática se obtiene normalizando la viscosidad absoluta con la densidad del fluido. La relación entre la viscosidad absoluta, la densidad ( $\rho$ ), y la viscosidad cinemática viene dada por:

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

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

Sin embargo, si se decide la elección de un lubricante sintético, como son los basados en ésteres sintéticos, para una determinada aplicación además de la viscosidad se tienen que evaluar otras propiedades adicionales, como la conductividad térmica y la polaridad [13].

### 1.4.1. Aceites base

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

#### 1.4.1.1. Aceites minerales

Los aceites minerales se obtienen por destilación y posterior tratamiento del petróleo. Están compuestos principalmente por hidrocarburos, pudiendo contener también compuestos de azufre y otras impurezas menores. Si los clasificamos por el tipo de enlace químico, los aceites minerales pueden ser: parafínicos, nafténicos o aromáticos (ver Figura 1.3). Los parafínicos son los más comunes por sus buenas propiedades generales. Los nafténicos se usan cuando son necesarias buenas propiedades a baja temperatura.

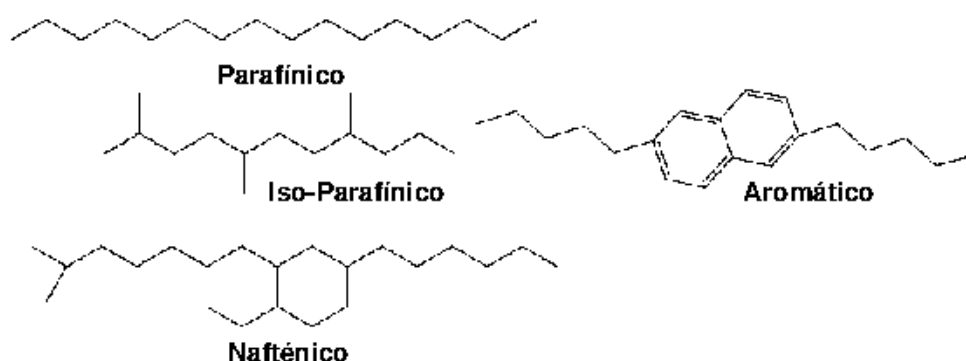


Figura 1.3. Representaciones esquemáticas de los diferentes tipos de aceites base minerales.

Los tradicionales aceites lubricantes minerales cumplen su función adecuadamente, pero, como hemos comentado, las reglas están cambiando. La legislación acerca de la contaminación medioambiental es cada vez más exigente, con mayores restricciones en las emisiones a la atmósfera y unos mayores requerimientos en el ahorro del combustible. La legislación europea demanda productos con un alto grado de biodegradabilidad, reciclaje y no-toxicidad.

Sin embargo, todos los tipos de lubricantes minerales siguen conteniendo cierta cantidad de sulfuros y compuestos volátiles. Además, estos fluidos no se consideran renovables o biodegradables. Estas circunstancias convierten a los aceites sintéticos en futuros candidatos para ser lubricantes base.

### 1.4.1.2. Aceites sintéticos

La introducción a escala industrial en 1931 de los lubricantes sintéticos y sus aditivos, particularizados para miles de aplicaciones y ambientes, ha facilitado el problema de encontrar el lubricante adecuado a cada uso. Aproximadamente, el 10% de la producción global de aceites lubricantes son productos totalmente sintéticos [14].

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

La clasificación de los principales aceites sintéticos se puede ver en la [Figura 1.4](#). Los más usados son las polialfaolefinas (PAO) y los distintos tipos de ésteres sintéticos. Sin embargo, el mayor inconveniente de este tipo de lubricantes es su coste, pudiendo ser de 3 a 500 veces mayor que el de un lubricante mineral [13].

Las PAO se usan actualmente como fluidos base en multitud de aplicaciones de altas prestaciones, pero presentan inconvenientes como la oxidación y la posibilidad de producir la degradación de los sistemas de sellado. Además, no se consideran biodegradables.

Los ésteres sintéticos consisten, en su forma más simple, en un alcohol y un ácido graso, por lo que abarcan un amplio rango de fluidos base con propiedades que varían enormemente dependiendo de su estructura. Por este motivo pueden formularse “a medida” para una determinada aplicación, siendo la opción más atractiva para sustituir a los aceites base tradicionales, además de por su no toxicidad y excelente biodegradabilidad. La [Figura 1.5](#) nos muestra la estructura molecular de cuatro ésteres distintos usados como fluidos base.

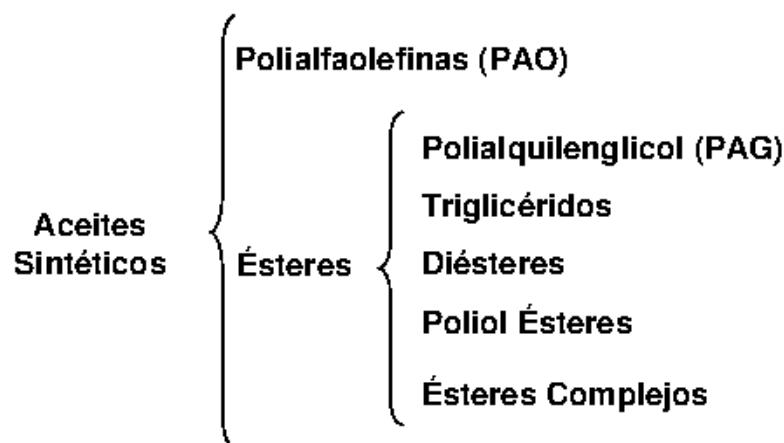


Figura 1.4. Esquema de los aceites sintéticos más usados en lubricación.

Durante décadas, los ésteres han sido utilizados en la industria como el principal aditivo de los lubricantes de hidrocarburo procedentes del petróleo [14]. En comparación con los hidrocarburos, los ésteres tienen momentos dipolares muy altos, lo que mejora su capacidad lubricante gracias a la fuerte interacción que se produce con las superficies metálicas.

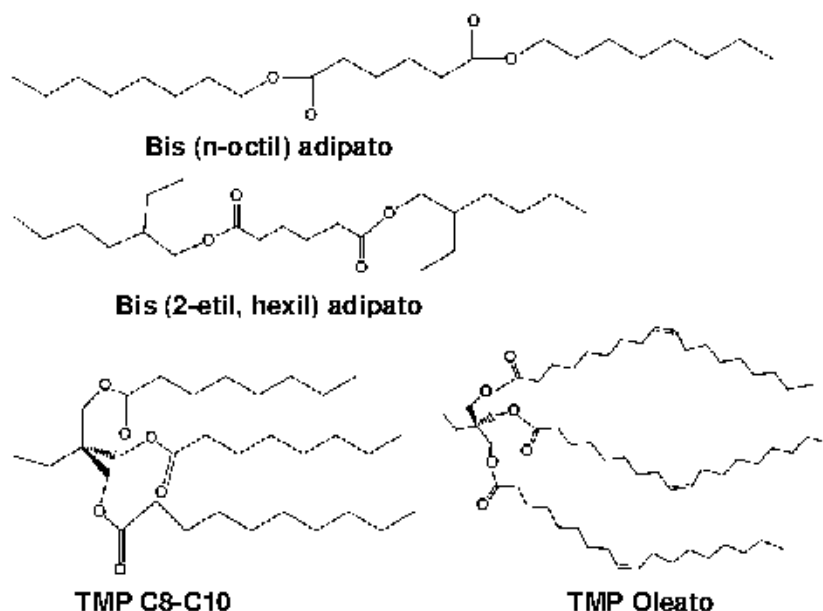


Figura 1.5. Representaciones esquemáticas de cuatro tipos distintos de ésteres sintéticos.

## 1.4.2. Aditivos

La ciencia y el uso de los aditivos nacieron de la demanda de mejoras y del aumento del uso de maquinaria, resultado de la revolución industrial. La adición de sustancias químicas inorgánicas al agua y el uso de grasas animales, aceites vegetales y aceites animales son estrategias muy comunes en la industria.

La mayor parte de las mejoras en el comportamiento de los lubricantes industriales desde finales de la década de 1930 ha sido fruto de los aditivos.

Mayores velocidades de operación en los motores, más potencia por unidad de peso, aumento de las temperaturas de operación, sistemas hidráulicos más complejos, y mayores presiones, requerían una mejor estabilidad ante la temperatura y la oxidación, mejores características ante la fricción y el desgaste, y mejores propiedades reológicas.

En general, los aditivos están formados por un grupo funcional unido a una cadena hidrocarbonada que le proporciona solubilidad en el aceite base [9]. Pueden ser desde inhibidores de corrosión hasta modificadores de fricción o aditivos antidesgaste [15].

Además de la ya mencionada necesidad de la adecuación medioambiental de los lubricantes, existen tres grandes factores que determinan los desarrollos futuros en el campo de los aditivos para lubricación [15]:

- \* La necesidad de que el aditivo sea efectivo en un amplio rango de temperaturas. En aplicaciones como la aeronáutica se necesitan lubricantes fiables desde  $-40\text{ °C}$  hasta



más de 300 °C durante más de 4000 horas de funcionamiento, siendo los lubricantes líquidos actuales efectivos únicamente hasta 150 °C.

- \* El desarrollo de aditivos que se adapten a las formulaciones y características de los nuevos aceites base sintéticos.
- \* El cambio en la química de las superficies puede producir interacciones indeseables entre el lubricante y la superficie sólida, que deben ser evitadas por los aditivos.

## 1.5. Lubricación de contactos aluminio-acero

Las aleaciones de aluminio tienen una excelente resistencia a la corrosión, una buena conductividad térmica, un coste moderado y una elevada relación resistencia/densidad, por lo que se han usado ampliamente en la industria de la automoción y la aeronáutica [16,17]. Algunos ejemplos de sus aplicaciones tribológicas los encontramos en los motores de combustión interna, cojinetes, compresores, refrigeradores, etc.

Para conseguir alcanzar las cada vez más exigentes normas medioambientales exigidas a los motores de automóvil, hemos visto cómo los fluidos lubricantes tienen que evolucionar. Por supuesto, para adaptarse a esta normativa, los fabricantes de motores también han tenido que realizar severos cambios en los diseños de sus productos, consiguiendo mejorar el consumo de combustible gracias al uso de materiales cada vez más ligeros.

La sustitución de los bloques de fundición de los motores por otros más ligeros fabricados en aluminio, ha conseguido reducir su peso hasta en un 40-50% [4]. Sin embargo, la baja resistencia al desgaste de las aleaciones de aluminio sigue siendo uno de sus mayores problemas.

El contacto aluminio-acero resulta un sistema extremadamente difícil de lubricar incluso a cargas moderadas, debido a la transferencia del aluminio a la superficie del acero [17].

Desafortunadamente, ninguno de los lubricantes de motor o aceites sintéticos usados para el contacto aluminio-acero ha sido tan efectivo como los usados en los contactos acero-acero [18], ya que las aleaciones de aluminio suelen mostrar una alta reactividad con los aditivos convencionales de los lubricantes.

Como hemos comentado, la formulación de los lubricantes suele contener aditivos con largas cadenas de hidrocarburos que nos ayudan a controlar la fricción y el desgaste, los llamados aditivos de lubricación límite. Suelen ser moléculas con una especie iónica en un extremo que reacciona con la superficie metálica, dejando libre la cadena de hidrocarburos que sobresale de la superficie. Por esta razón, la reacción química del lubricante con las superficies en deslizamiento es especialmente importante en el régimen de lubricación límite [16].

Sin embargo, los aditivos antidesgaste convencionales no han resultado efectivos a la hora de evitar el fallo de las aleaciones de aluminio [18]. La interacción entre el aluminio y los alcoholes [16], ésteres y éteres [19], y los aditivos de lubricantes con cloro [17], fósforo y azufre ha sido ampliamente investigada para el sistema de lubricación aluminio-acero.

Se han realizado diversos estudios para encontrar aditivos adecuados para el contacto aluminio-acero. Se ha demostrado [16] que el aumento del número de grupos hidroxilo y de la longitud de la cadena alquilo de los alcoholes mejora las propiedades antidesgaste y de capacidad de soportar carga en los contactos aluminio-acero. El análisis por XPS de estas superficies sugiere la formación de productos complejos entre el aluminio y los alcoholes.

También se ha investigado la lubricación del aluminio con aminas [18], donde los resultados de los análisis de las partículas de desgaste obtenidas ha hecho pensar en una

posible interacción a través del grupo  $\text{NH}_2$  para formar complejos orgánicos o polímeros de fricción que mejoran los valores de fricción y desgaste obtenidos. Los electrones que quedan libres en el átomo de nitrógeno de la amina podrían interaccionar fácilmente con las superficies metálicas, y formar estos compuestos antidesgaste.

Sin embargo, no existen aditivos de extrema presión completamente efectivos para los componentes de aluminio de los motores [4], y no existe un criterio de diseño claro para conseguir grupos funcionales de aditivos que cumplan las condiciones requeridas. De especial importancia es la necesidad de aditivos que formen capas protectoras sobre la superficie del aluminio una vez eliminada la capa de óxido en el proceso de desgaste.

## 1.6. Líquidos iónicos (LI)

### 1.6.1. Introducción

Los líquidos iónicos pueden ser vistos como un nuevo y destacado tipo de disolventes, o como un tipo de material que tiene una historia larga y útil. Si introducimos el término “*ionic liquid*” en la base de datos ISI, obtenemos una media de 30 referencias anuales hasta el año 1995, creciendo hasta más de 1000 en la primera mitad de 2006.

Este interés creciente se debe claramente a que se ha llegado a la conclusión de que estos materiales, usados formalmente para aplicaciones especializadas en electroquímica, pueden tener aplicación en otros muchos campos. El número de patentes de aplicaciones ha crecido desde unas pocas en 1980 a más de 800 en 2004.

Podríamos definir a los LI, en contraste con las sales fundidas convencionales, como sales con una temperatura de fusión por debajo del punto de ebullición del agua y que a menudo son estables en agua [20].

La composición química general de estos materiales es sorprendentemente consistente, incluso aunque la composición específica y las propiedades físicas y químicas varían enormemente. La mayoría tiene una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión inorgánico poliatómico. Debido a que existen muchas combinaciones posibles de cationes y aniones, el número potencial de LI es enorme, del orden de  $10^{18}$ . Descubrir un nuevo tipo es relativamente fácil, pero determinar su utilidad requiere una inversión mucho más sustancial en la determinación de sus propiedades físicas y químicas.

Inicialmente, estos materiales fueron desarrollados para su uso como electrolitos, aunque como un nuevo tipo no convencional de disolvente, estos materiales han ido ganando importancia y un particular interés. Esto es debido a las importantes características que poseen: una volatilidad prácticamente nula, con una presión de vapor casi cero ya que están compuestos completamente de iones [21]; inflamabilidad despreciable; un amplio rango de liquidus, es decir, una alta estabilidad térmica y un bajo punto de fusión; y una miscibilidad controlada con los compuestos orgánicos y con agua [22,23].

### 1.6.2. Propiedades fisicoquímicas [24]

Las propiedades físicas y químicas de los LI, tales como el punto de fusión, la hidrofobicidad, la polaridad y la miscibilidad, pueden ajustarse variando las estructuras de los cationes y aniones y sus combinaciones [25], siendo esta versatilidad una de las principales características de estos materiales.

### 1.6.2.1. Punto de fusión

Parece que no existe una correlación total, basada en cambios del tipo de catión y anión, entre la composición de un LI y su punto de fusión. Sin embargo, se han encontrado ciertas tendencias como la disminución del punto de fusión con la incorporación de cationes mayores y más asimétricos [26]. En los últimos años se está realizando un esfuerzo para poder comprender por qué ciertas combinaciones catión-anión dan lugar a puntos de fusión muy bajos [27], llegando a desarrollarse recientemente un modelo predictivo para calcular el punto de fusión de un LI dado a partir de su constante dieléctrica y viceversa.

Los líquidos iónicos con aniones altamente fluorados ( $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ , etc.) son generalmente líquidos a bajas temperaturas, formando estructuras cristalinas al solidificar, produciéndose una cristalización lenta. Empíricamente se ha observado que el punto de fusión decrece según el siguiente orden:  $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$ .

En las Figuras 1.6 y 1.7 podemos ver los diagramas de fase para dos de las familias más importantes de LI [28]. Se ha comprobado [29] que los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3-metilimidazolio con cadenas con un número de átomos de carbono  $n=2-10$  cristalizan al enfriar por debajo de  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que con cadenas de  $n=12-18$  son sólidos a temperatura ambiente con comportamiento de cristal líquido (ver Figura 1.6). Un comportamiento parecido se puede observar para las sales de hexafluorofosfato (Figura 1.7).

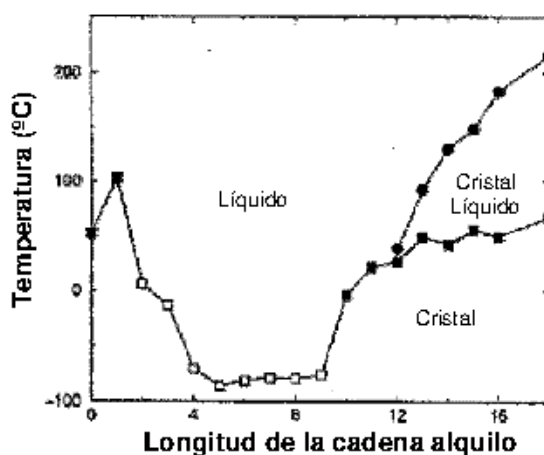


Figura 1.6. Diagrama de fases para los tetrafluoroboratos de 1-alkil, 3-metilimidazolio.

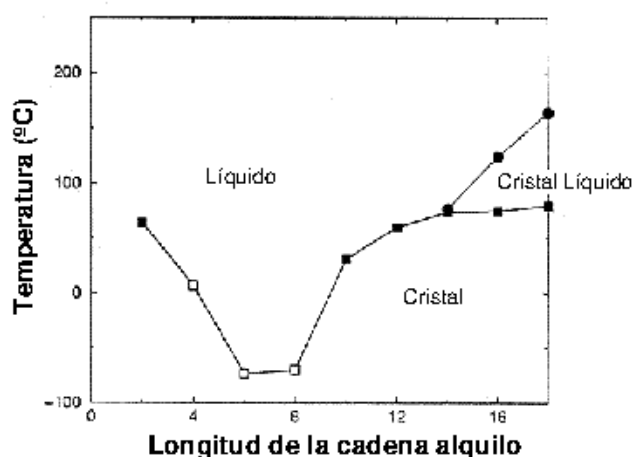


Figura 1.7. Diagrama de fases para los hexafluorofosfatos de 1-alkil, 3-metilimidazolio.

Se ha observado [26] también que numerosas sales de imidazolio muestran características de superenfriamiento, con puntos de congelación menores que el punto de fusión, obteniéndose a menudo una transición vítrea alrededor de los  $-80/-100$  °C.

### 1.6.2.2. Temperatura de descomposición

El límite superior del rango de liquidus es usualmente fronterizo con la temperatura de descomposición térmica en los LI, ya que la mayoría de líquidos iónicos no son volátiles.

La presencia de cationes orgánicos restringe las temperaturas superiores de estabilidad, teniendo lugar la pirólisis a temperaturas entre 350 y 450 °C, si no hay otros caminos de descomposición accesibles a menores temperaturas.

Como se puede ver en la Figura 1.8, los datos de descomposición del TGA para un grupo de sales de imidazolio agrupadas según el tipo de anión muestran que las temperaturas de descomposición varían con el tipo de anión, cumpliéndose el siguiente orden general de estabilidad térmica:  $\text{Cl}^- < \text{PF}_6^- \approx \text{BF}_4^- < (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ .

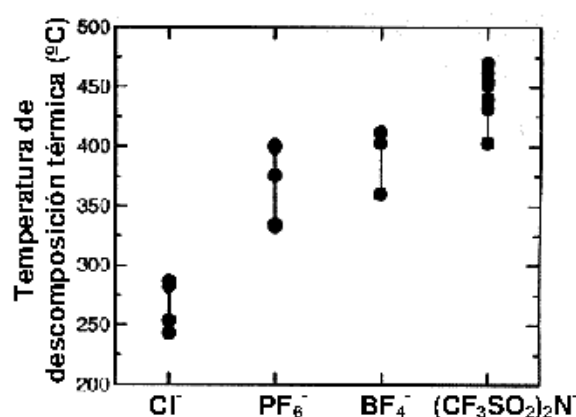


Figura 1.8. Rangos de la temperatura de descomposición.

Sin embargo, recientemente [30] se han establecido temperaturas de degradación de varios LI de imidazolio menores que las previstas, debiendo desarrollarse un método de estimación más apropiado.

### 1.6.2.3. Viscosidad

Las viscosidades de los LI a temperatura ambiente van desde unos 10 cP hasta valores de más de 500 cP, dependiendo su valor fuertemente de la temperatura, la presión y las impurezas. Se han realizado diversos estudios [31,32] en los que se mide la viscosidad del hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, y aunque los valores se obtienen con una variación menor del 3%, los datos entre los distintos autores pueden llegar a diferir hasta en un 30% [33].

Mucha de esta variabilidad es probablemente el resultado de las impurezas, ya que se ha comprobado que la presencia de agua y disolventes orgánicos disminuye la viscosidad, mientras que los cloruros la aumentan. Sin embargo, el agua es considerada la impureza más

insidiosa debido a su ubicuidad [33], disminuyendo rápidamente la viscosidad con el aumento en el contenido de agua.

Para LI con el mismo anión, la tendencia es que a cadenas alquilo más largas, se obtengan fluidos más viscosos. Un conocimiento apropiado de la relación entre la estructura de los LI y la viscosidad [32] es importante para poder escoger adecuadamente el LI para una aplicación específica, así como para diseñar materiales nuevos. Se han realizado estudios [34] en los que se observa cómo las propiedades eléctricas de los LI dependen de la viscosidad, disminuyendo la conductividad al aumentar la cadena alquilo y por lo tanto la viscosidad.

#### 1.6.2.4. Densidad

Las densidades registradas para los LI varían entre  $1,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y  $2,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Ésta parece ser la propiedad física menos sensible a las variaciones de temperatura, como se ha observado en algunos estudios [35]. Además, el impacto de las impurezas sobre la densidad de los LI es menos dramático que en el caso de otras propiedades físicas como la viscosidad.

#### 1.6.2.5. Miscibilidad

La miscibilidad de los LI con el agua puede variar de completamente miscible a casi totalmente inmiscible, cambiando el anión de  $\text{Cl}^-$  a  $\text{PF}_6^-$ . Los aniones pequeños del tipo de los haluros generalmente producen LI solubles en agua, mientras que la presencia de aniones grandes, genera LI hidrofóbicos. Sin embargo, como hemos comentado, el agua es la impureza más común en los LI, encontrándose incluso en los hidrófobos [33], que pueden llegar a absorber rápidamente la humedad del ambiente.

En lo que se refiere a los disolventes no polares, de la observación empírica se ha determinado que los LI tienden a ser inmiscibles con ellos. Se han realizado estudios [36] de solubilidad de los hexafluorofosfatos de 1-alquil, 3-metilimidazolio en diversos hidrocarburos aromáticos. La disolución de los LI en disolventes no polares implica la transferencia de las unidades presentes en la red de iones del LI a la disolución. Por tanto, la estructura de los LI sería la responsable de los diagramas de fase resultantes de estas mezclas binarias. Entre los disolventes con mayor polaridad, los ésteres exhiben una solubilidad variable con los LI, en función de la naturaleza de los mismos.

#### 1.6.2.6. Polaridad

En los líquidos moleculares, la constante dieléctrica ( $\epsilon$ ) se considera una medida de la polaridad. Sin embargo, las técnicas convencionales para medir esta propiedad no se han podido utilizar con éxito en los LI, debido a su alto valor de conductividad eléctrica.

Estudios recientes [37] han demostrado que es posible medir el valor de  $\epsilon$  para los LI. Los resultados obtenidos clasifican a estos materiales como disolventes moderadamente polares. Se ha determinado que su constante dieléctrica se encuentra entre 8,8 y 15,2, disminuyendo este valor al aumentar la longitud de la cadena alquílica.

A la hora de determinar la polaridad de los LI debemos tener en cuenta la longitud de la cadena alquílica y la naturaleza del anión. Por lo tanto, para un mismo anión, la polaridad del LI decrece al aumentar la longitud de cadena. Pero también tiene una influencia

importante la naturaleza del anión [37], pudiendo ajustarse el valor de  $\epsilon$  mediante cambios del catión y el anión del LI.

Los resultados experimentales obtenidos presentan valores de  $\epsilon$  marcadamente menores que los esperados [37]. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las teorías establecidas para describir las interacciones dipolares en los líquidos moleculares no pueden trasladarse con facilidad a los LI, debido, como veremos en el siguiente apartado, a su particular organización, por lo que conceptos como la polaridad de los LI requieren un cuidadoso estudio.

### 1.6.2.7. Estructura y organización de los LI

Como hemos podido ver en los apartados anteriores, el conocimiento de la estructura de los LI puede jugar un papel muy importante a la hora de su diseño y aplicación. Por ello, se están llevando a cabo intentos para relacionar la fuerza de los enlaces entre el catión y el anión, la simetría o el tamaño de los aniones con las propiedades físicas y químicas de los LI [38].

#### 1.6.2.7.1. Estructura de los LI puros

##### 1.6.2.7.1.1. Organización estructural en estado sólido

Hace casi dos décadas [39] se propuso que en estado sólido, las sales de 1-etil, 3-metilimidazolio debían ser consideradas como una red tridimensional de aniones y cationes enlazados principalmente por enlaces de hidrógeno, manteniendo esta estructura tanto en estado cristalino como fundidas. Se ha sugerido [40] que esta estructura puede aplicarse para todas las sales de 1-alquil, 3-metilimidazolio.

En estado sólido se ha comprobado [41,42] que, efectivamente, los LI puros forman una red de cationes y aniones conectados por puentes de hidrógeno en la que cada anillo de imidazolio se encuentra rodeado por tres aniones y viceversa. Diversos estudios [42-46] indican que el ordenamiento tridimensional se realiza de forma estratificada, con zonas diferenciadas de cationes y aniones formando una extensa red (ver Figuras 1.9 y 1.10).

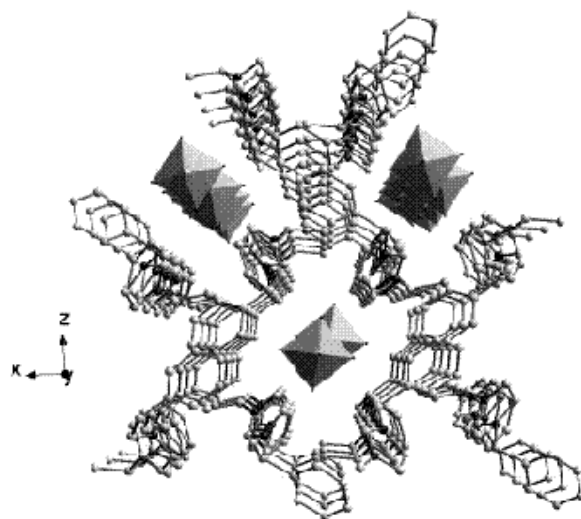


Figura 1.9. Estructura cristalina del hexafluorofosfato de 1,3-dimetilbenzimidazolio (los octaedros representan los aniones de hexafluorofosfato).

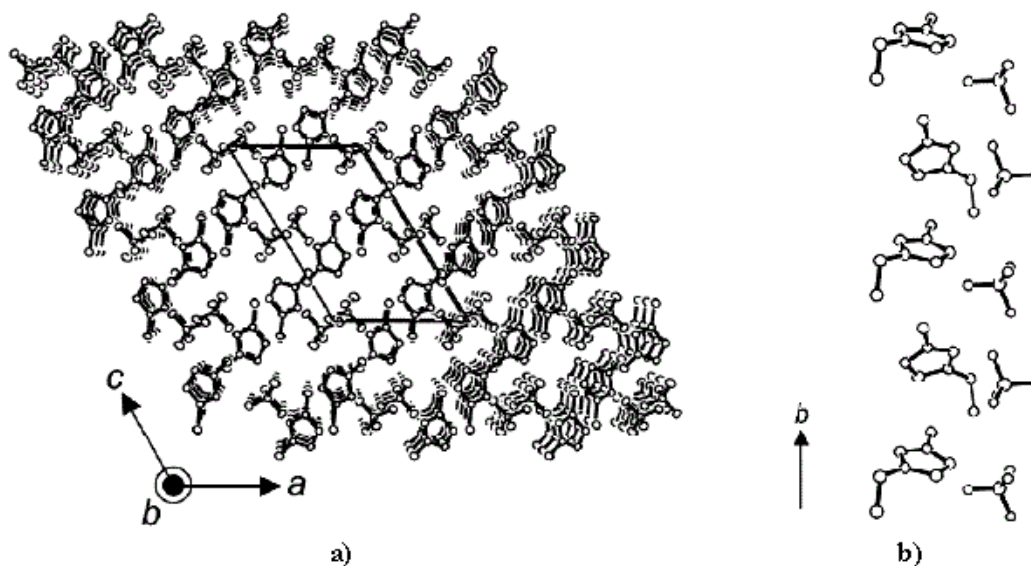


Figura 1.10. Estructura cristalina del tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio: a) Empaquetamiento molecular; b) Estructura estratificada de aniones y cationes.

1.6.2.7.1.2. Organización estructural en estado líquido

Existen diversos indicadores que demuestran que las sales de 1,3-dialquilimidazolio poseen patrones estructurales para la fase líquida análogos a los comentados para el estado sólido, manteniéndose hasta cierto punto incluso para la fase gas [42].

En la mayoría de los casos sólo se produce un aumento del 10-15% del volumen entre el estado cristalino y el estado líquido de los LI, por lo que las distancias ión-ión o átomo-átomo son similares en ambos estados. Las similitudes entre la estructura de los LI en estado sólido y líquido se mantienen como consecuencia de las fuerzas coulombicas entre los cationes y aniones [42]. Por este motivo, la estructura de los LI puros en estado líquido se puede asimilar también a una red supramolecular polimérica, en la que cada anión está rodeado de tres cationes y viceversa, conectados por puentes de hidrógeno (Figura 1.11).

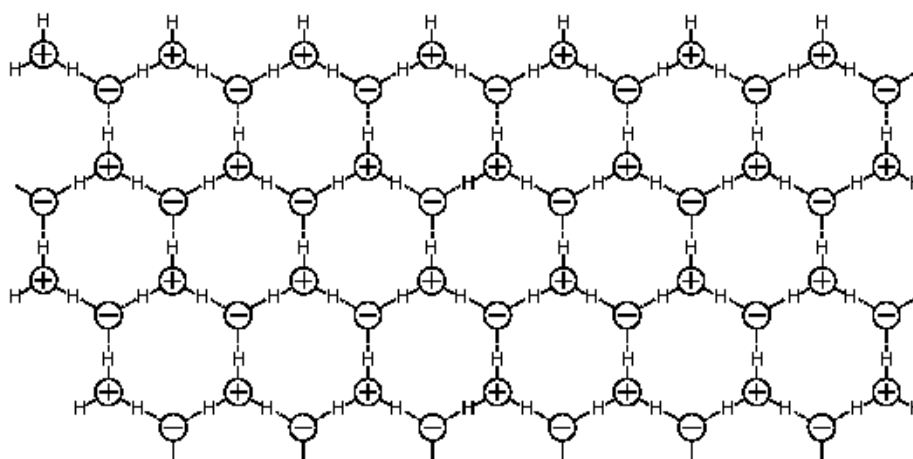


Figura 1.11. Ordenamiento de los LI puros. Estructura supramolecular polimérica en estado líquido.

### 1.6.2.7.2. Organización estructural en disolución

La incorporación de otras moléculas a los LI puede producir cambios en sus propiedades físico-químicas y en algunos casos provocar la formación de nanoestructuras de regiones polares y no polares (Figura 1.12).

Estudios recientes [41] de simulación por ordenador predicen que, en fase líquida, los LI de 1-alquil, 3-metilimidazolio podrían estructurarse en este tipo de dominios de distinta polaridad.

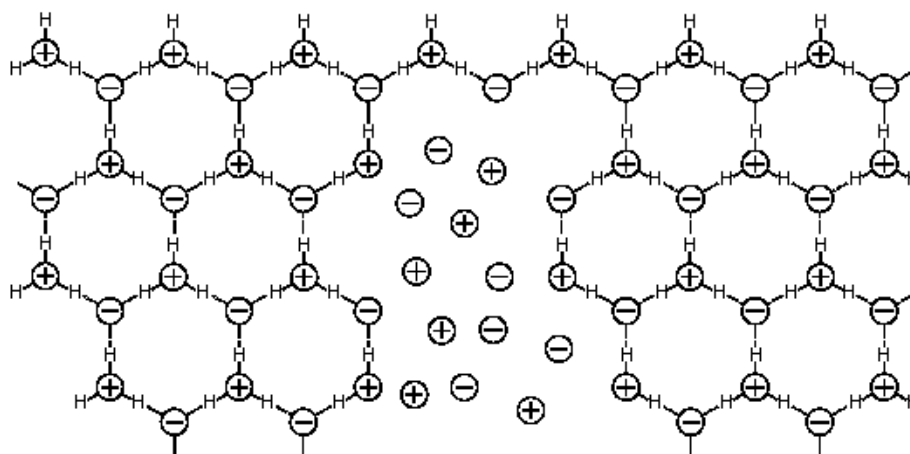


Figura 1.12. Ordenamiento de los LI en presencia de otras moléculas.

#### 1.6.2.7.2.1. Influencia de la presencia de agua

Compton [47] fue el primer autor en postular que los LI “húmedos” no debían considerarse como disolventes homogéneos, sino como materiales nanoestructurados en regiones polares y no-polares. Esta hipótesis permitía explicar las enormes diferencias encontradas en las propiedades físicas de los LI secos y húmedos [33,48]. Estas nanoestructuras permitirían que las moléculas neutras quedaran en las regiones menos polares, mientras que la difusión de las especies iónicas se produciría de forma rápida a través de las regiones polares o húmedas [42].

Cuando se encuentran en disolución, los LI son también capaces de mantener en gran medida la estructura de enlaces de hidrógeno, incluso con disolventes de baja constante dieléctrica. Los LI diluidos infinitamente en otras moléculas pueden formar pares de iones separados por el disolvente, de forma que un aumento en la concentración [42,43] del LI puede llevar a la formación de agregados de pares de iones (Figura 1.13). A medida que la concentración del LI aumenta, se pueden formar agregados de tres iones e incluso mayores, que pueden coexistir en equilibrio a diferentes concentraciones.



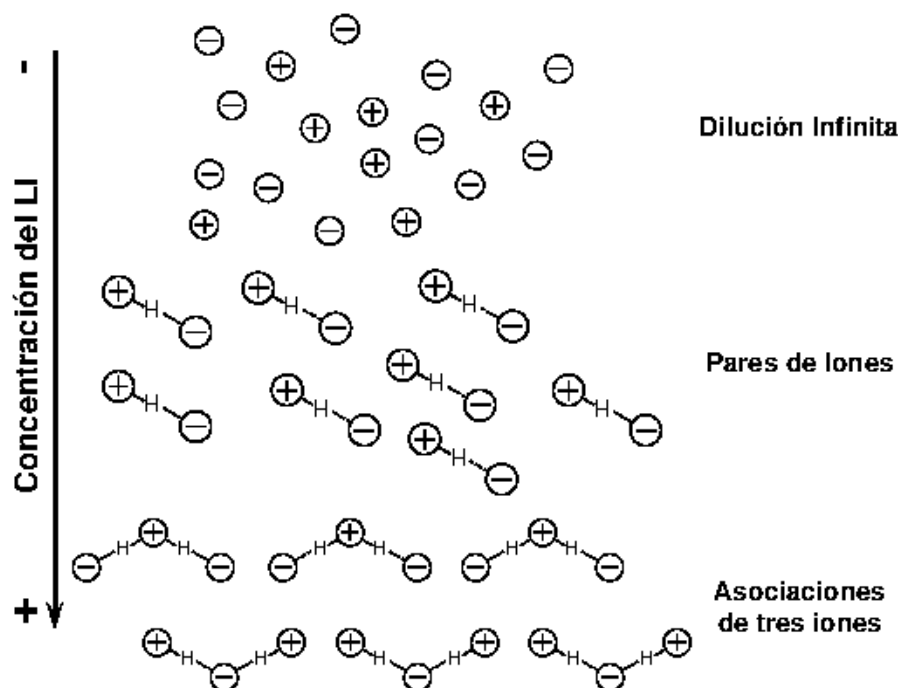


Figura 1.13. LI en disolución. Equilibrio iónico a diferentes concentraciones.

En resumen podríamos decir que mientras que los LI puros, tanto en estado sólido como en estado líquido, se pueden describir como estructuras supramoleculares unidas por enlaces de hidrógeno, cuando se mezclan con otras moléculas se deben considerar como materiales nanoestructurados en regiones polares y no polares [42].

### 1.6.3. Aplicaciones de los LI como materiales “verdes” en Ingeniería

Debido a su extremadamente baja volatilidad, los LI son llamados a menudo “disolventes verdes”, en contraste con los tradicionales compuestos orgánicos volátiles. Debido a sus propiedades únicas, han sido extensamente usados como disolventes o como catalizadores [23] en una gran variedad de reacciones. También se ha explorado su habilidad como disolventes en procesos de extracción y separación, gracias a su hidrofobicidad regulable [49] y a su capacidad de disolución.

En el campo de la ingeniería, existen diversas áreas en las que los LI se están aplicando como nuevos materiales “verdes” [50]:

- \* Sistemas de energía solar.** La conversión de la energía solar en calor necesita fluidos térmicos con propiedades físicas y térmicas únicas, que no siempre pueden alcanzarse con los materiales comerciales. Los LI tienen una estabilidad térmica y unas capacidades caloríficas superiores a los fluidos térmicos convencionales, siendo capaces de almacenar cantidades considerables de calor. Se han investigado [51] las características térmicas y de corrosión de varios LI que pueden utilizarse en este tipo de aplicaciones. También se ha propuesto su uso como electrolitos en las células solares [28], debido a sus buenas propiedades eléctricas y su compatibilidad con las resinas epoxi utilizadas en la construcción de estas células.

- \* **Industria electroquímica.** La amplia ventana de potencial electroquímico y la buena conductividad eléctrica (hasta 4 V y 10 mS·cm<sup>-1</sup> respectivamente [26]) de los LI, así como el amplio rango de líquido y la habilidad para la solvatación de compuestos han provocado su uso como electrolitos de baterías, células de combustible, etc. Se ha demostrado [52] que los LI miscibles con agua pueden tener una aplicación importante en campos como la electrocatálisis y la síntesis bioelectroquímica, así como para fabricar electrolitos compuestos de LI/polímero [53].
- \* **Cristales líquidos.** Aunque se han identificado numerosas moléculas termotrópicas, sólo se han estudiado un número limitado de estructuras cristalinas de los LI [29,54].
- \* **Membranas líquidas soportadas (SLM).** Las SLM son un tipo único de membranas de sólidos porosos impregnadas con líquido. Sin embargo, tienen problemas de pérdidas del líquido por vaporización o disolución que quedan eliminados al usar los LI.
- \* **Química analítica.** Los LI han sido utilizados en cromatografía de gases, cromatografía líquida (HPLC) y electroforesis.
- \* **Plastificantes.** La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas, que puedan ser usados a baja temperatura ha motivado la investigación de los LI en este campo, encontrándose buenos resultados para el PMMA (polimetilmetacrilato).
- \* **Dispersantes y tensoactivos.** En general, se han utilizado LI “no-convencionales” como aditivos en la formulación de sistemas de recubrimientos.
- \* **Biosensores.** Se ha demostrado recientemente [55] que diversos LI de imidazolio, usados ampliamente en otras aplicaciones, tienen un gran potencial como disolventes biosensores para sustancias poco solubles en agua como los pesticidas, fungicidas y drogas ilícitas.
- \* **Combustible para reactores de uso espacial.** La naturaleza de los LI está siendo investigada [56] para desarrollar nuevos materiales con alta densidad de energía que puedan ser usados como monopropulsores líquidos para cohetes.
- \* **Mineralogía.** La síntesis de LI con índices de refracción mayores de 1,4 [57] permite su uso como fluidos de inmersión para el examen de las inclusiones en gemas y minerales.
- \* **Lubricantes.** Los LI tienen todas las propiedades que un buen lubricante necesita: baja volatilidad, alta estabilidad térmica, y baja temperatura de fluidez. En el siguiente apartado (1.6.4) se hará una revisión de los resultados obtenidos en lubricación con estos materiales.
- \* **Otras.** Otras aplicaciones más puntuales de los LI han sido el desarrollo de un termómetro óptico y de una tinta libre de disolventes orgánicos.

Desde 1990, y de forma gradual, las compañías han ido incorporando los LI a sus procesos industriales: en el proceso de cloración y de extracción de ácido de BASF [58]; en procesos de fase líquida de Eastman Chemical; en un proyecto de baterías de Degussa.

Sin embargo, la implementación de los LI en la industria tiene aún ciertos retos:

- \* La falta de datos sistemáticos de sus propiedades físicas. Se están realizando esfuerzos [20,29,35] para recopilar datos de las distintas familias de LI, así como para desarrollar bases de datos que puedan ser consultadas a la hora de decidir qué LI utilizar para una reacción o aplicación particular.

- \* Sintetizar LI libres de impurezas como el agua, haluros, plata y otros iones metálicos. Como se ha comentado anteriormente, estas impurezas tienen un gran impacto en sus propiedades físicas.
- \* Determinar si los LI son de verdad “verdes”: si se degradan con el tiempo, si son potencialmente dañinos a largo plazo, cómo manejar sus residuos, etc. Existen grupos de investigación conjuntos con la industria [59] para determinar los peligros eco-toxicológicos de los LI y proponer una estrategia que considere el ciclo total de vida de estos nuevos materiales. Diversos grupos [50,60,61] trabajan en el reciclaje y tratado de los residuos producidos por los LI.

## 1.6.4. Propiedades lubricantes de los líquidos iónicos

### 1.6.4.1. Introducción

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

La estructura dipolar única de los LI podría permitir su fácil adsorción por parte de las superficies en deslizamiento, de modo que se forme una capa límite efectiva. Esta adsorción físico/química de los LI se podría ver reforzada por la existencia de enlaces de hidrógeno con la superficie [62], de forma que sus propiedades tribológicas se vean mejoradas, sobre todo como lubricantes de TFL y lubricación límite.

Como se comentó en el Apartado 1.3.1, existe un régimen de transición entre la lubricación elastohidrodinámica y la lubricación límite que se denomina de película fina o TFL. Uno de los modelos propuestos para explicar este tipo de lubricación es el denominado “Modelo de películas formadas por líquidos ordenados” [12], modelo que, según lo expuesto más arriba, se puede aplicar a la lubricación por LI.

En este modelo se considera que la capa lubricante se encuentra confinada dentro de un delgado espesor entre dos superficies en movimiento, produciendo que las moléculas del lubricante tiendan a ordenarse durante el proceso de fricción. En estudios realizados sobre LI confinados entre dos paredes paralelas [63], se ha observado como los cationes de la interfase se orientan respecto de la superficie con un cierto ángulo produciéndose una distribución perpendicular de cargas, independientemente del tipo de paredes utilizadas.

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

### 1.6.4.2. Líquidos iónicos como lubricantes

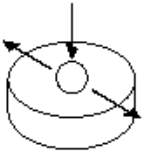
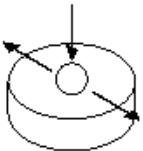
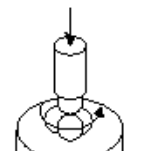
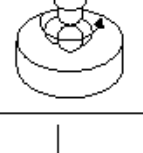
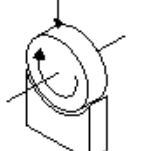
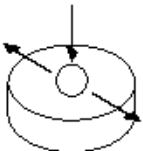
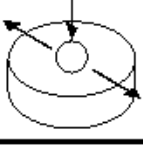
Entre los LI más estudiados se encuentran las sales de 1-alkil, 3-metilimidazolio [29]. Al comienzo de este trabajo se habían realizado muy escasos estudios en los que se mostraba a estos LI como un prometedor y versátil nuevo tipo de lubricante base [64-66].

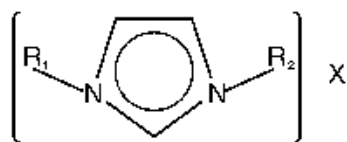
Los LI han demostrado unos resultados tribológicos excelentes para diversos contactos como el acero/acero, acero/cobre, acero/SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, acero/sialón y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/sialón [64-66].

Al igual que en el resto de propiedades de los LI, es de esperar que tanto la naturaleza del anión como la longitud de la cadena alquilo tengan un efecto significativo en el comportamiento tribológico de los LI. La estructura en redes tridimensionales que se producen en los LI puros y su ordenamiento nanoestructurado cuando se encuentran en disolución [41-44], son propiedades que pueden resultar muy útiles en lubricación.

En la [Tabla 1.1](#) se muestra un resumen de los resultados de los estudios tribológicos que se habían llevado a cabo con anterioridad al comienzo del presente trabajo usando los LI como lubricantes en estado puro. En la [Figura 1.14](#) se puede ver la composición de los LI que aparecen en al [Tabla 1.1](#).

**Tabla 1.1. Antecedentes del uso de los LI como lubricantes base**

Materiales en Contacto	Líquido Iónico	Tipo de Ensayo	Coefficiente de fricción ( $\mu$ )	Desgaste ( $\text{mm}^3$ )	Ref.
Acero/ $\text{SiO}_2$ Acero/Si(100) Acero/Sialón	L106		0,05-0,083	--	[64]
$\text{Si}_3\text{N}_4$ /Sialón $\text{Si}_3\text{N}_4$ / $\text{SiO}_2$ $\text{Si}_3\text{N}_4$ /Si(100)	L108		0,05-0,085	--	[65,67]
Acero/Acero	L106		0,065	--	[64,66]
	L206		0,045-0,06	$0,05-0,53 \cdot 10^{-4}$	
			0,37-0,58	0,30-0,56 mm	
	L208		0,37-0,57	0,27-0,58 mm	
	L-P104		0,04- 0,08	--	[68]
	L-F206		0,08-0,10	$10^{-5}-10^{-4}$	[69]
	L-P104 L-P106 L-P108 L-P206 L-P208 L-P308		0,05-0,09	$10^{-5}-10^{-4}$	[70]
Acero/Cobre	L106		0,025	--	[64,66]



X	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Nomenclatura	
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	L102	
		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	L106	
		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	L108	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	L206	
		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	L208	
PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	L-P104	
		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	L-P106	
		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	L-P108	
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	L-P206	
	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	L-P208		
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	L-P308	
	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	L-F102	
		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	L-F104	
C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>		L-F110		
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	L-F206		
Br <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	L-Br104	
		C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	L-Br106	
		C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	L-To102	
			L-Es102	
		C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	L-Ch104	
			L-Os104	
		(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	L-BT108
		Me <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub>	L-Dm101

Figura 1.14. Designación de los líquidos iónicos derivados del imidazolio listados en las Tablas 1.1-1.3.

Los valores obtenidos en estos estudios demuestran que el comportamiento tribológico de los LI supera al de otros lubricantes como el PFPE [65-67] en contactos como el cerámico-cerámico, acero-cerámico y acero-acero.

## 1.6.5. Líquidos iónicos como lubricantes en contactos aluminio-acero

### 1.6.5.1. Antecedentes

En el momento de iniciar este trabajo [71] existían muy pocos estudios acerca del comportamiento de los LI como lubricantes en contactos aluminio/acero.

Sólo se conocía un dato de fricción para el contacto acero 52100/aluminio 2024 [64] utilizando como lubricante puro el LI tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio (L106).

En nuestro grupo de investigación se utilizó por primera vez tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio (L102) como aditivo de un aceite mineral en el contacto aluminio-acero [71], obteniéndose unos resultados de fricción y desgaste muy favorables.

En efecto, dentro del grupo de investigación de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la UPCT se lleva desarrollando una línea de investigación para el estudio de nuevos lubricantes y aditivos de lubricantes basados en fluidos ordenados, en el contacto aluminio-acero [71-73].

Los sistemas ordenados, tales como los cristales líquidos, han recibido una gran atención como lubricantes potenciales debido a la orientación de largo alcance de sus moléculas. En trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación se ha demostrado [72,73] que el uso de aditivos ordenados reduce la fricción y el desgaste en los contactos aluminio-acero. Bajo cargas crecientes y condiciones de velocidad y temperatura más severas, el comportamiento de los cristales líquidos iónicos es mejor que el de los neutros.

Debido al mejor comportamiento tribológico mostrado por los cristales líquidos iónicos frente a los neutros, se inició la búsqueda de compuestos iónicos que fueran líquidos en un amplio rango de temperaturas, de forma que los líquidos iónicos aparecieran como candidatos idóneos. Se comenzó el estudio del L102 como aditivo al 1% de un aceite mineral, demostrando [71] que su capacidad para interactuar con las superficies metálicas y su elevada estabilidad térmica produce valores de fricción y desgaste en el contacto aluminio-acero inferiores a los encontrados para otros aditivos basados en fluidos ordenados.

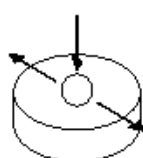
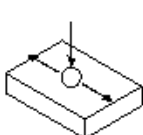
Estos resultados son el punto de partida del presente estudio, iniciándose en nuestro grupo de investigación una línea acerca de la capacidad lubricante de los LI tanto en estado puro como en forma de aditivos para los contactos aluminio-acero.

### 1.6.5.2. Estado actual de la investigación de los LI como lubricantes del contacto aluminio-acero

El interés de la posible aplicación de los LI como nuevos lubricantes de contactos aluminio-acero ha hecho que, simultáneamente al desarrollo del presente trabajo, otros equipos de investigación se hayan centrado en la misma línea de trabajo, estudiando diferentes formulaciones de LI y condiciones de contacto.

En la [Tabla 1.2](#) se resume el estado actual de los resultados de dichos estudios en el momento de redactar esta memoria. En la anterior [Figura 1.14](#) se puede ver la composición de los LI nombrados en la [Tabla 1.2](#).

Tabla 1.2. Estado actual del uso de los LI como lubricantes base en contactos aluminio-acero

Contacto	Líquido Iónico	Tipo de Ensayo	Coefficiente de fricción ( $\mu$ )	Desgaste ( $\text{mm}^3$ )	Ref.
Acero/Aluminio	LI de imidazolio con P en la cadena lateral		0,06-0,10	$10^{-4}$ - $10^{-2}$	[74,75]
	L206		0,05-0,07	$4\cdot 12\cdot 10^{-3}$	[75]
	L-P308		0,04-0,06	$1\cdot 4\cdot 10^{-3}$	
	L-P206		0,05-0,08	$10^{-4}$ - $10^{-2}$	[74,76]
	LI de fosfonio		0,04-0,05	$10^{-4}$ - $10^{-2}$	[76]
	L-Br104 L-Br106 L-CI104 L-P104 L-P106 L-P108 L-F110 L-BT108		0,08-0,21	--	[77]
	LI de amonio		0,06-0,19	$1,8\cdot 10^{-1}$	

### 1.6.6. Corrosión por líquidos iónicos

#### 1.6.6.1. Antecedentes

Las importantes aplicaciones industriales de los LI que hemos recogido en el Apartado 1.6.3, ponen de manifiesto la necesidad de conocer el comportamiento corrosivo de los LI frente a aleaciones metálicas y materiales de ingeniería en general.

Sin embargo, a pesar del gran interés despertado por todas las líneas de investigación sobre LI, con anterioridad al comienzo del presente trabajo se habían realizado estudios muy limitados sobre corrosión con LI [51]. En particular, al comienzo de este estudio no existían datos que nos pudieran indicar el comportamiento corrosivo de los LI sobre las aleaciones de aluminio.

Dado que el comportamiento tribológico de los LI depende de las interacciones superficiales y triboquímicas de las moléculas que los forman con las superficies en deslizamiento, resultaba evidente la necesidad de complementar los estudios tribológicos con los de corrosión.

#### 1.6.6.2. Estado actual de los estudios de corrosión por LI

En la [Tabla 1.3](#) presentamos un resumen de los resultados de los estudios de corrosión por LI publicados en la literatura científica hasta el momento de la redacción de la presente

memoria. En la anterior [Figura 1.14](#) se puede ver la composición de los LI nombrados en la [Tabla 1.3](#).

**Tabla 1.3. Estudios de corrosión metálica con LI**

Material	Líquido Iónico	Tipo de ensayo	Ref.
AISI 1018 AISI 316	L-F104 L-Cl104 L-P106 L-P108	Potenciodinámicos	[51]
Aluminio	L-F102	Potenciodinámicos	[78]
Acero al carbono AISI 304 Latón Cobre AlMg3 Hastelloy C22	L-Es102 L-To102 L-Cl104 L-Os104 L-Dm101 Sales de Amonio cuaternario	Inmersión Pérdida de peso	[79]
AISI 1018 Cobre Níquel Latón Inconel 600	L-F104	Potenciodinámicos	[80]
Aleación de Mg AZ91	L-F104	Inmersión (225 °C; 20 días)	[81]
AISI 52100 Aluminio 6061	L-F110 Sales de Amonio terciario	Potenciodinámicos	[77]

Las investigaciones sobre corrosión llevadas a cabo con diversas sales de imidazolio para acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018 muestran unos ratios de corrosión de 0,36-1,30 mm/año y 3,1-13 mm/año respectivamente. En la mayoría de los casos se ha detectado un comportamiento de corrosión activo/pasivo, excepto para los líquidos iónicos con iones cloruro que no permiten la formación de películas pasivas estables [51].

Estos estudios muestran una buena resistencia a la corrosión en LI puros para todos los materiales estudiados a temperatura ambiente [51,79] e incluso hasta 70 °C [80]. Se han observado procesos de pasivación para diversos LI [77,78], pudiendo producir el catión de imidazolio la inhibición de la corrosión en ensayos de inmersión para LI puros [79]. Sin embargo, la presencia de agua puede dar lugar a la hidrólisis del anión, provocando la formación de ácidos [79] y la aparición de una corrosión no uniforme.



## 1.7. Objetivos

Los objetivos que se pretenden alcanzar en el desarrollo de esta tesis son los siguientes:

1. Estudiar la capacidad de los líquidos iónicos para reducir la fricción y el desgaste de contactos aluminio-acero, tanto en estado puro como en forma de aditivos en aceites minerales y sintéticos.
2. Estudiar el comportamiento tribológico de los líquidos iónicos en función de la naturaleza de los cationes y aniones que los componen.
3. Determinar el comportamiento lubricante de los líquidos iónicos en condiciones variables de carga, velocidad y temperatura.
4. Determinar el comportamiento lubricante de los líquidos iónicos bajo condiciones extremas de alta y baja temperatura dentro de su amplio rango de estabilidad térmica.
5. Determinar las interacciones superficiales y procesos triboquímicos que tienen lugar en la interfase metal-metal durante el deslizamiento en presencia de los líquidos iónicos.
6. Estudiar los procesos de corrosión de los líquidos iónicos puros y de sus disoluciones en agua sobre acero y aleaciones de aluminio.

## **II. Materiales y Métodos Experimentales**

## II. Materiales y Métodos Experimentales

### 2.1. Materiales utilizados en la experimentación

#### 2.1.1. Aleaciones de aluminio

En este trabajo se han realizado dos tipos de ensayos para determinar el comportamiento de los líquidos iónicos:

- \* Ensayos de fricción y desgaste.
- \* Ensayos de corrosión.

En el primer grupo de ensayos se ha empleado el contacto entre una bola de acero AISI 52100 y probetas de aluminio 2011 T3 para determinar el comportamiento tribológico de los líquidos iónicos tanto en estado puro como en forma de aditivos de un aceite mineral y de un aceite sintético.

En el segundo grupo de ensayos se ha determinado la resistencia a la corrosión por inmersión y a la erosión-corrosión de tres aleaciones de aluminio (2011 T3, 6061 T6 y 7075 T6) en diversas disoluciones de líquido iónico.

A continuación se describen los materiales utilizados en ambos tipos de ensayos.

Se han utilizado tres aleaciones de aluminio, todas ellas suministradas por la empresa Alu-Stock.

##### 2.1.1.1. Aluminio 2011 T3

Se parte de una barra redonda trefilada de 50 mm de diámetro de aleación de aluminio 2011.

#### Composición Química

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

**Tabla 2.1. Composición química del Aluminio 2011**

Análisis Químico	Elementos (%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Mg	Bi	Al
Fabricante	0,14	0,60	5,74	0,04	0,03	0,31	0,01	0,53	Resto
SPECTRO MAXx	0,15	0,43	5,60	0,04	0,08	0,52	0,01	0,44	Resto

- \* Estado T3: Temple, deformación en frío y maduración natural.

- \* Estructura: Partículas de  $\text{Cu}_2\text{FeAl}_7$  y  $\text{CuAl}_2$  insertas en la matriz de Al (ver [Figura 2.1](#)).

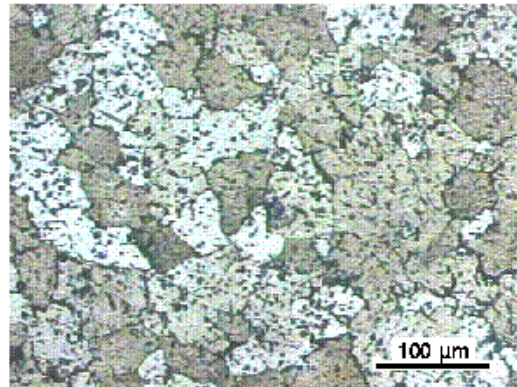


Figura 2.1. Microestructura del Al 2011 T3.

### Propiedades Mecánicas

Las propiedades a tracción, así como la dureza de la aleación Al 2011 a temperatura ambiente, vienen reflejadas en la tabla mostrada a continuación.

Tabla 2.2. Propiedades mecánicas del Al 2011

Tratamiento	Resistencia a Tracción (MPa)	Límite Elástico (MPa)	Elongación (%)	Dureza HV
T3	373,3	305,9	18,3	115

- \* Coeficiente de Poisson: 0,33 a 20 °C.
- \* Módulo Elástico: A tracción, 70 GPa; A cortadura, 26 GPa.
- \* Resistencia a fatiga: 124 MPa (para  $5 \cdot 10^8$  ciclos).

### Propiedades físicas

- \* Densidad a 20 °C:  $2,82 \text{ g/cm}^3$ .

### Propiedades térmicas

- \* Temperatura de "liquidus": 638 °C.
- \* Temperatura de "solidus": 541 °C.
- \* Temperatura de fusión incipiente: 535 °C.
- \* Coeficiente de expansión térmica lineal:  $23,1 \mu\text{m/mK}$  a 20 °C.
- \* Coeficiente de expansión térmica volumétrico:  $67 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{m}^3\text{K}$ .
- \* Calor específico:  $864 \text{ J/KgK}$  a 20 °C.
- \* Conductividad térmica:  $173 \text{ W/mK}$  a 20 °C.

**Propiedades eléctricas**

- \* Conductividad eléctrica a 20 °C: 39% IACS.
- \* Resistividad eléctrica a 20 °C: 44 nΩm.

**Difracción de rayos X**

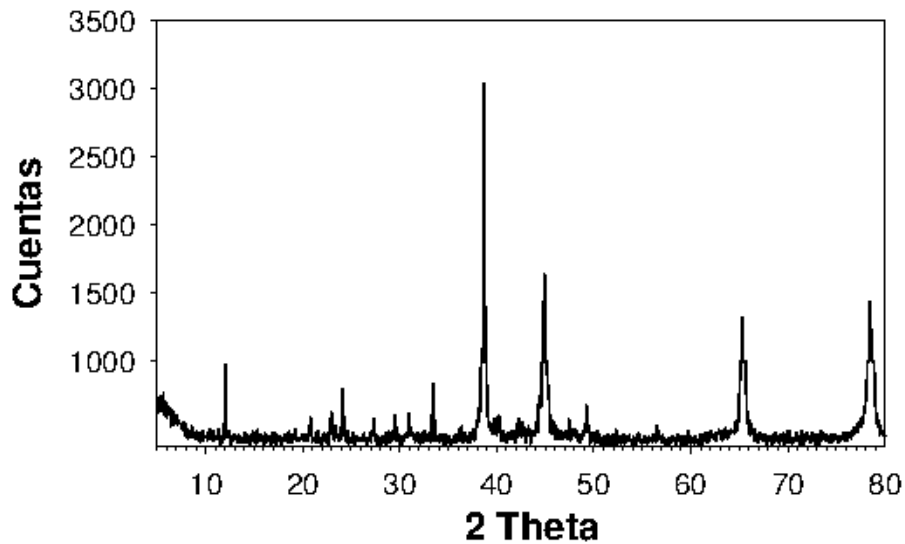


Figura 2.2. Difractograma del Al 2011 T3.

**2.1.1.2. Aluminio 6061 T6**

Se parte de una chapa laminada cuadrada de 500 x 500 mm y 20 mm de espesor de aleación 6061.

**Composición Química**

Tabla 2.3. Composición química del Aluminio 6061

Análisis Químico	Elementos (%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Al
Fabricante	0,69	0,40	0,28	0,11	0,90	0,18	0,04	0,06	Resto
SPECTRO MAXx	0,81	0,39	0,29	0,11	0,84	0,16	0,04	0,07	Resto

- \* Estado T6: Temple, deformación en frío y maduración artificial.
- \* Estructura: Partículas de Mg<sub>2</sub>Si en la matriz de Al (ver Figura 2.3).

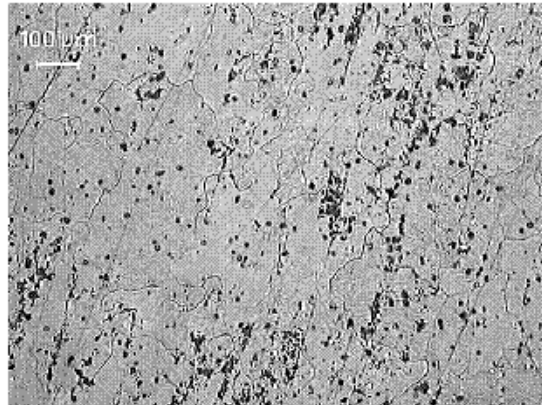


Figura 2.3. Microestructura del Al 6061 T6.

### Propiedades Mecánicas

Las propiedades a tracción y la dureza para la aleación de Al 6061 T6 a temperatura ambiente, son reflejadas en la [Tabla 2.4](#).

Tabla 2.4. Propiedades mecánicas del Al 6061 T6

Tratamiento	Resistencia a Tracción (MPa)	Límite Elástico (MPa)	Elongación (%)	Dureza HV
T6	319	293	11,8	110

- \* Coeficiente de Poisson: 0,33 a 20 °C.
- \* Módulo Elástico: A tracción, 70 GPa; A cortadura, 26 GPa.
- \* Resistencia a fatiga: 120 MPa (para  $10^7$  ciclos).

### Propiedades físicas

- \* Densidad a 20 °C: 2,70 g/cm<sup>3</sup>.

### Propiedades térmicas

- \* Temperatura de "liquidus": 650 °C.
- \* Temperatura de "solidus": 580 °C.
- \* Temperatura de fusión incipiente: 580 °C.
- \* Coeficiente de expansión térmica lineal: 23,3  $\mu\text{m}/\text{mK}$  a 20 °C.
- \* Calor específico: 896 J/KgK a 20 °C.
- \* Conductividad térmica: 167 W/mK a 20 °C.

### Propiedades eléctricas

- \* Conductividad eléctrica a 20 °C: 43% IACS.

- \* Resistividad eléctrica a 20 °C: 40 nΩm.

**Difracción de rayos X**

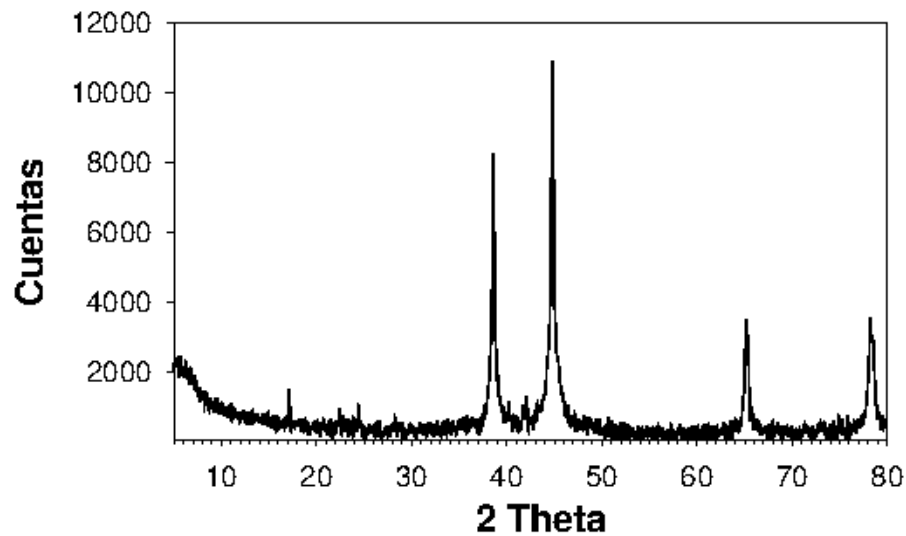


Figura 2.4. Difractograma del Al 6061 T6.

**2.1.1.3. Aluminio 7075 T6**

Se parte de una barra redonda trefilada de 50 mm de diámetro de aleación de aluminio 7075.

**Composición Química**

Tabla 2.5. Composición química del Aluminio 7075

Análisis Químico	Elementos (%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Cr	Al
Fabricante	0,21	0,40	1,38	0,17	2,29	5,67	0,06	0,18	Resto
SPECTRO MAXx	0,27	0,46	1,49	0,19	2,25	5,51	0,06	0,19	Resto

- \* Estado T6: Temple, deformación en frío y maduración artificial.
- \* Estructura: Partículas de  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $Mg_2Si$  y  $CuAl_2$  en la matriz de Al (ver Figura 2.5).

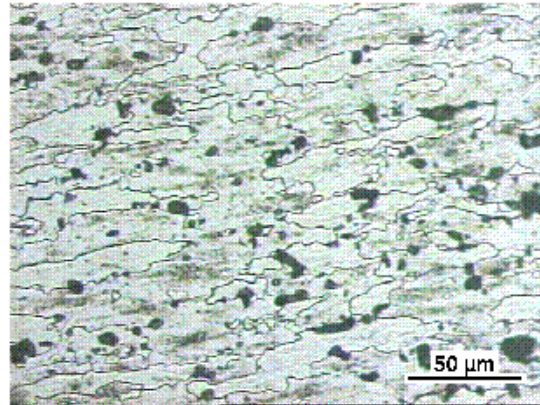


Figura 2.5. Microestructura del Al 7075 T6.

### Propiedades Mecánicas

Las propiedades a tracción y la dureza para la aleación de Al 7075 T6 a temperatura ambiente, son reflejadas en la siguiente tabla.

Tabla 2.6. Propiedades mecánicas del Al 7075 T6

Tratamiento	Resistencia a Tracción (MPa)	Límite Elástico (MPa)	Elongación (%)	Dureza HV
T6	618,2	576,3	7,16	160

- \* Coeficiente de Poisson: 0,33 a 20 °C.
- \* Módulo Elástico: A tracción, 70 GPa; A cortadura, 26 GPa.
- \* Resistencia a fatiga: 160 MPa (para  $10^7$  ciclos).

### Propiedades físicas

- \* Densidad a 20 °C: 2,70 g/cm<sup>3</sup>.

### Propiedades térmicas

- \* Temperatura de "liquidus": 635 °C.
- \* Temperatura de "solidus": 475 °C.
- \* Temperatura de fusión incipiente: 475 °C.
- \* Coeficiente de expansión térmica lineal: 23,5  $\mu\text{m}/\text{mK}$  a 20 °C.
- \* Calor específico: 946 J/KgK a 20 °C.
- \* Conductividad térmica: 134 W/mK a 20 °C.

### Propiedades eléctricas

- \* Conductividad eléctrica a 20 °C: 33% IACS.



\* Resistividad eléctrica a 20 °C: 52 nΩm.

### Difracción de rayos X

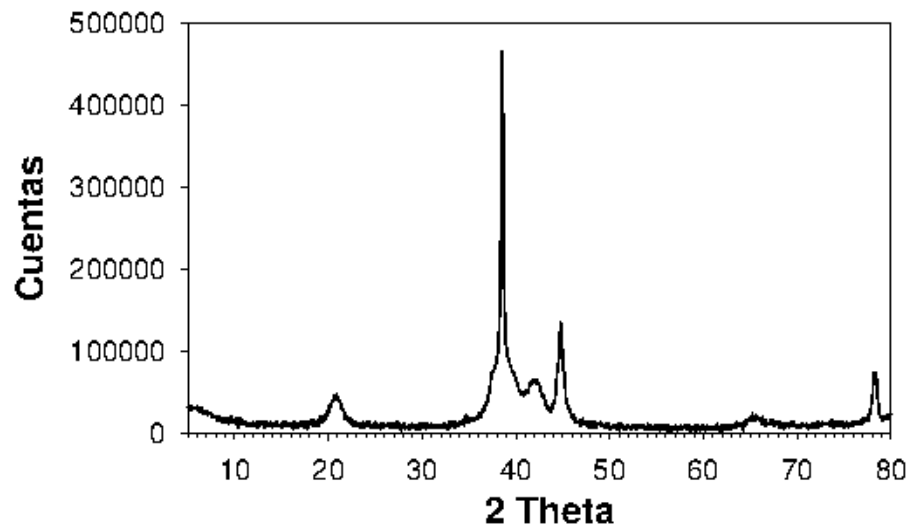


Figura 2.6. Difractograma del Al 7075 T6.

### 2.1.2. Punzón de acero

En el punzón de los ensayos punzón sobre disco (Figura 2.7) se colocaron bolas de acero AISI 52100 templado, con un diámetro de 1,59 mm (1/16").

Las bolas de acero son suministradas por la empresa Tecmicro.

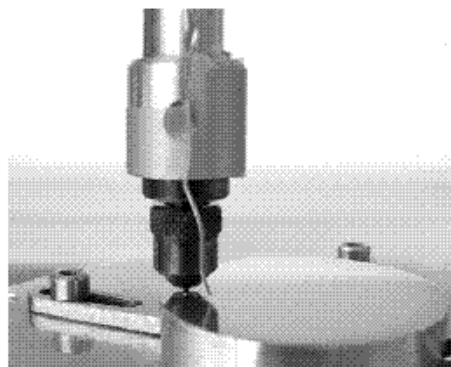


Figura 2.7. Punzón con bola de acero.

### 2.1.3 Lubricantes base

Se han utilizado para los ensayos dos tipos de aceites base, uno de tipo mineral y otro de tipo sintético.

### 2.1.3.1. Lubricante mineral

Se trata de un aceite base HN 95-10, cedido por la empresa Repsol-YPF. Las características de dicho lubricante se describen a continuación.

**Tabla 2.7. Características del lubricante mineral**

Características	Método	Valores
Nº de muestras		10
Densidad a 15 °C (Kg/l)	ASTM D 1298	0,890
Destilación P.I. (°C)	ASTM D 1160	392
Destilación 5% (°C)	ASTM D 1160	447
Destilación 10% (°C)	ASTM D 1160	470
Destilación 40% (°C)	ASTM D 1160	487
Destilación 50% (°C)	ASTM D 1160	500
Destilación 60% (°C)	ASTM D 1160	507
Destilación 70% (°C)	ASTM D 1160	513
Destilación 80% (°C)	ASTM D 1160	520
Destilación 90% (°C)	ASTM D 1160	529
Destilación 95% (°C)	ASTM D 1160	541
Destilación P. F. (°C)	ASTM D 1160	559
Recogido (%V)	ASTM D 1160	98
Azufre Total (%P)	ASTM D 4294	1,06
Corrosión Cobre	ASTM D 130	1B
Color ASTM	ASTM D 1500	2,5
Inflam. P/M (°C)	ASTM D 93	248
Inflam. V/A (°C)	ASTM D 92	261
C. Ramsbottom (%P)	ASTM 524	0,10
C. Conradson (%P)	TABLAS	0,15
Cenizas (%P)	ASTM D 482	0,00
Congelación (°C)	ASTM D 97	-9
Viscosidad 40 °C (cSt)	ASTM D 445	112,48
Viscosidad 100 °C (cSt)	ASTM D 445	11,96
Viscosidad 100 °F (SSU)	ASTM D 2161	490
Viscosidad 210 °F (SSU)	ASTM D 2161	64

Viscosidad 50 °C (°E)	ASTM D 445	8,96
Índice de viscosidad	ASTM D 2270	95
I. Refracción (60 °C)	ASTM D 1747	1,4755
I. Refracción (20 °C)	ASTM D 1747	1,4885
Nº Neutral (mgKOH/g)	ASTM D 664	0,04
Pto. Anilina (°C)	ASTM D 611	102,4
Emulsión 82 °C (ml)	ASTM D 1401	0 (30°)
Vol. Noack (%P)	DIN 51581	3,8
Espumas F/E 1 (ml)	ASTM D 892	110/0
Espumas F/E 2 (ml)	ASTM D 892	60/0
Espumas F/E 3 (ml)	ASTM D 892	40/0
C. Aromáticos (%)	BRANDES G.	7,7
C. Parafínicos (%)	BRANDES G.	62,1
C. Nafténicos (%)	BRANDES G.	30,2
Contenido PCA (%)	IP 346	0,5

**Termogravimetría**

Este análisis se realiza en un analizador Shimadzu TGA-50. La muestra se coloca en la termobalanza, realizándose el ensayo en atmósfera de N<sub>2</sub> (hasta 400 °C) o en aire (hasta 500 °C). La velocidad de calentamiento es de 10 °C/min.

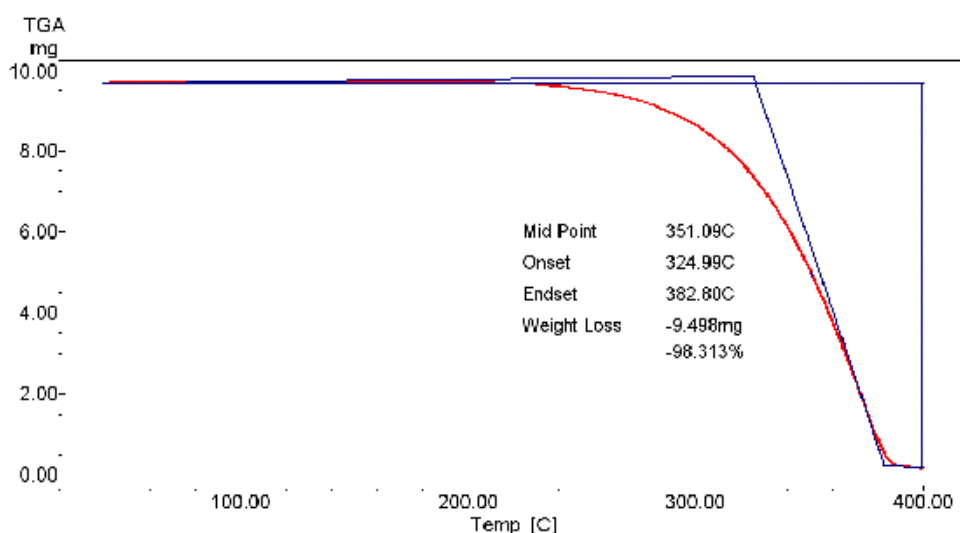


Figura 2.8. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del aceite base mineral.

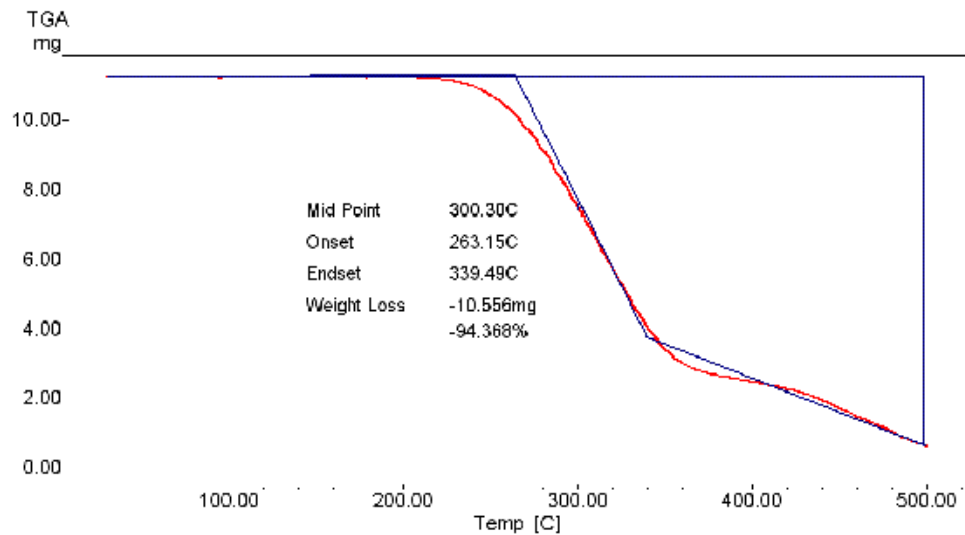


Figura 2.9. Análisis termogravimétrico en aire del aceite base mineral.

### 2.1.3.2. Lubricante sintético

El lubricante base sintético utilizado es el Priolube 1429, cedido por la empresa Uniqema Chemicals Limited para la realización de los ensayos. Es un lubricante de la familia de los polioléster, concretamente el propilenglicol dioleato (PGDO).

Sus características y propiedades principales se muestran en la siguiente [Tabla 2.8](#).

Tabla 2.8. Características del lubricante sintético

Características	Valores
Valor ácido (mgKOH/g)	1,5
Valor de Yoduros (g/100g)	79
Valor de saponificación (mgKOH/g)	188
Valor de Hidróxidos (mgKOH/g)	8
Punto de derrame (°C)	-6
Color Lovibond 1" amarillo	1,4
Color Lovibond 1" rojo	0,3
Punto de ebullición (°C)	> 200
Punto Flash, COC (°C)	270
Presión de vapor a 20 °C (hPa)	<1
Densidad a 20 °C (Kg/m <sup>3</sup> )	900
Coefficiente de partición (log Pow)	>3
Viscosidad a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	22
Viscosidad a 100 °C (mm <sup>2</sup> /s)	9

Índice de viscosidad	163
LC <sub>50</sub> con pescado (mg/l)	>100
EC <sub>50</sub> con Pseudomonas putida (mg/l)	>100
Biodegradabilidad, CEC L-33-A-93 (%)	99

**Termogravimetría**

Se ha seguido el mismo procedimiento que para los análisis termogravimétricos del aceite mineral, calentando en este caso hasta 600 °C para el análisis en atmósfera de N<sub>2</sub> y hasta 500 °C para el ensayo en aire.

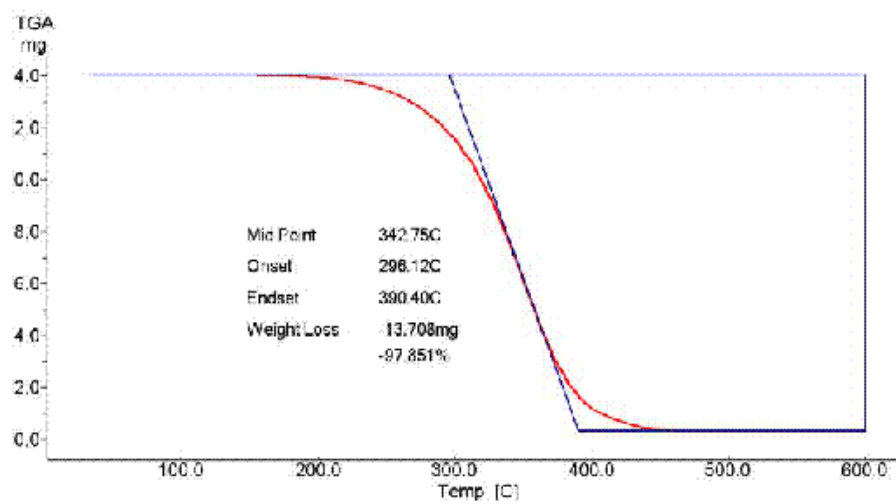


Figura 2.10. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del aceite base sintético.

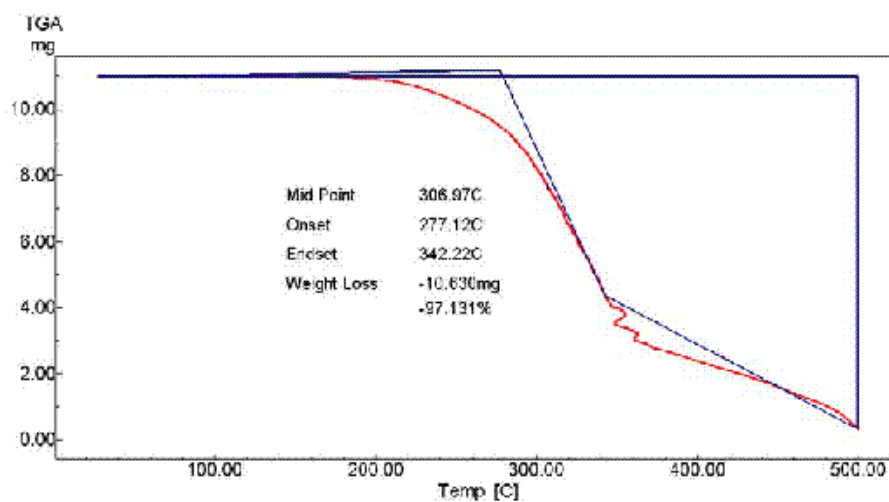


Figura 2.11. Análisis termogravimétrico en aire del aceite base sintético.

## 2.1.4. Líquidos Iónicos

Se han utilizado seis LI derivados de imidazolio, un derivado de piridinio y un derivado de fosfonio. Todos ellos han sido suministrados por Merck.

Los datos reflejados como “propiedades físicas” corresponden a los suministrados por el fabricante de los LI, que en algunos casos han sido completados con los recogidos en la bibliografía. Los análisis realizados por termogravimetría se han llevado a cabo en el equipo Shimadzu TGA-50, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Los ensayos se han realizado en atmósfera de N<sub>2</sub> (hasta 800 °C) y en aire (hasta 600 °C).

Los espectros de infrarrojos se han registrado con un espectrofotómetro Nicolet Magna FT-550 que se controla mediante el software Omnic 2.1 desde un PC. La muestra se prepara colocando una gota del material entre dos láminas polietileno. Las absorciones debidas al soporte se encuentran a 2960, 2840, 1455, 1370, 728 y 718 cm<sup>-1</sup>.

### 2.1.4.1. L102

Como L102 se denomina al líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio, cuya estructura química se muestra en la [Figura 2.12](#). Es un líquido iónico de cadena corta, con flúor y boro en el anión.

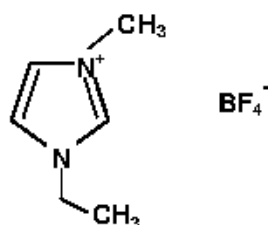


Figura 2.12. Estructura molecular del L102.

### Propiedades físicas

- \* Temperatura de fusión: 15 °C.
- \* Temperatura de descomposición: 460 °C.
- \* Densidad (25 °C): 1,294 g/cm<sup>3</sup>.
- \* Viscosidad (20 °C): 113,20 mm<sup>2</sup>/s.

Al igual que para el resto de LI utilizados, la calidad del L102 puro suministrado por Merck es de una pureza  $\geq 97\%$ . Para comprobar el efecto de las impurezas se ha utilizado L102 de alta pureza, con una calidad  $\geq 99\%$ , también suministrado por Merck.

Termogravimetría

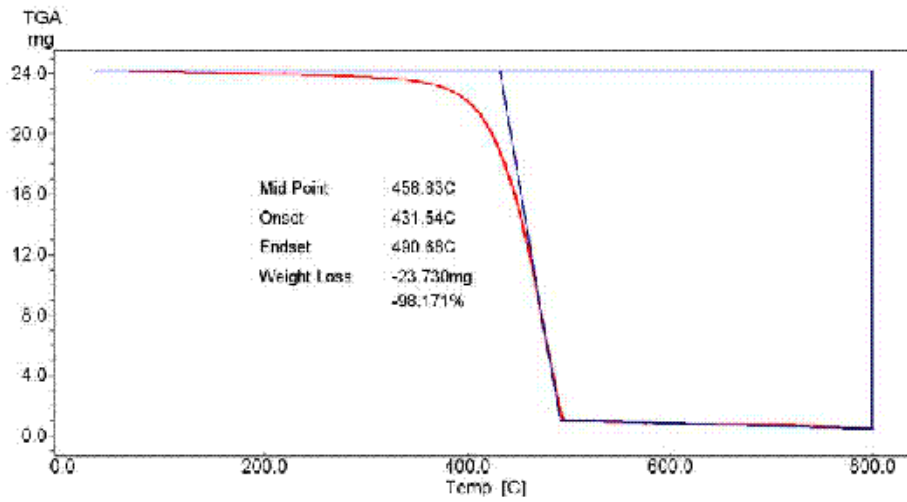


Figura 2.13. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L102.

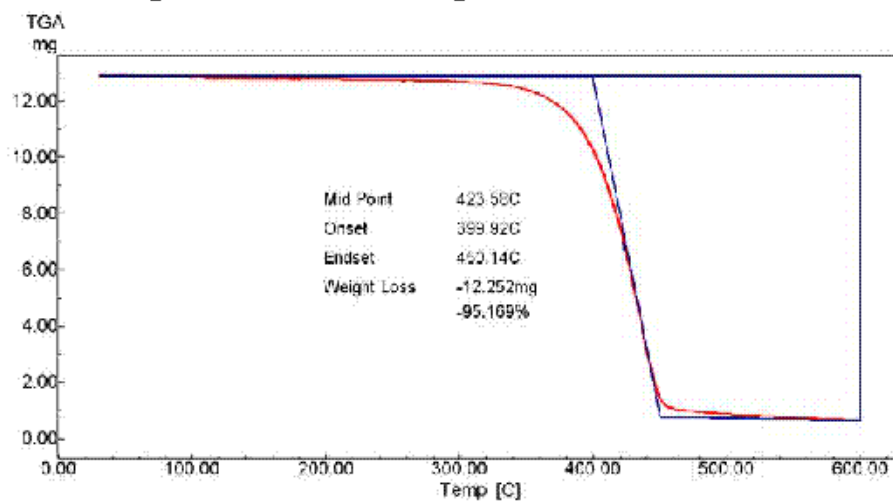


Figura 2.14. Análisis termogravimétrico en aire del L102.

Espectroscopía infrarroja

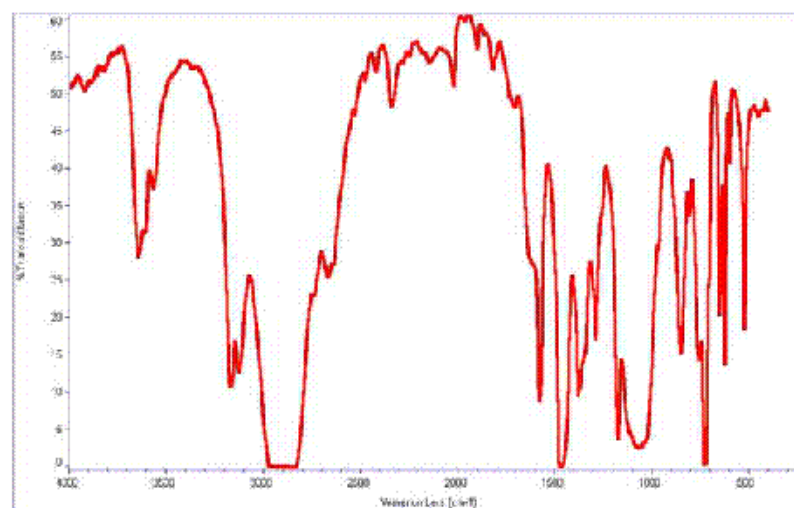


Figura 2.15. Espectro infrarrojo del L102.

### 2.1.4.2. L106

El líquido iónico tetrafluoroborato de 1-hexil, 3-metilimidazolio se ha denominado como L106 (ver [Figura 2.16](#)). Con el mismo anión que el L102, este aditivo posee un catión de cadena más larga.

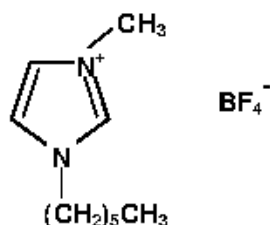


Figura 2.16. Estructura molecular del L106.

#### Propiedades físicas

- \* Temperatura de fusión: -82 °C.
- \* Temperatura de descomposición: 430 °C.
- \* Densidad (20 °C): 1,148 g/cm<sup>3</sup>.
- \* Viscosidad (20 °C): 194,08 mm<sup>2</sup>/s.

#### Termogravimetría

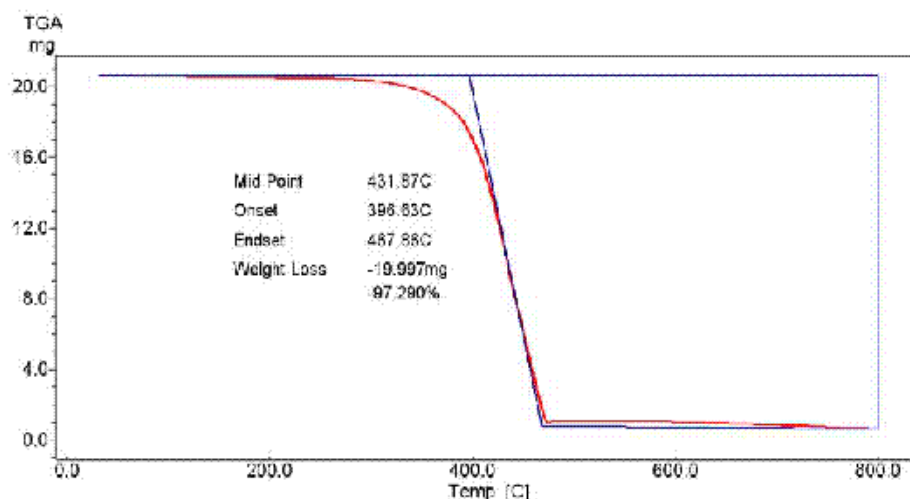


Figura 2.17. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L106.



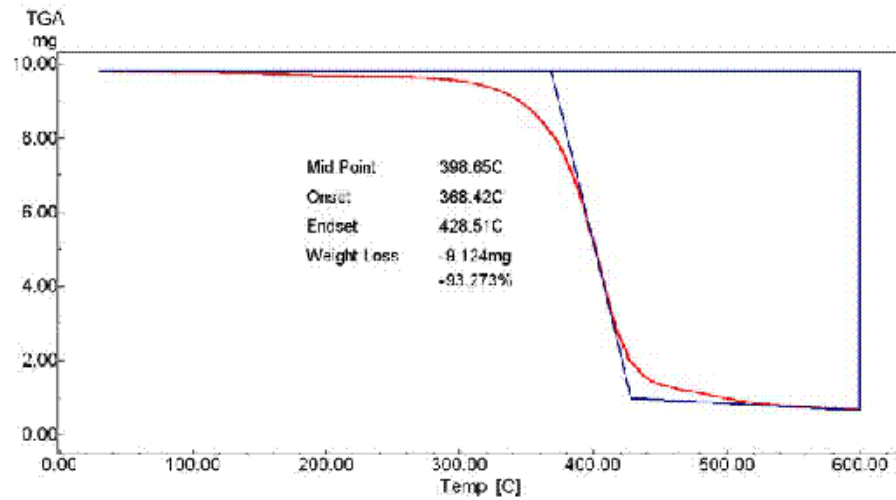


Figura 2.18. Análisis termogravimétrico en aire del L106.

**Espectroscopía infrarroja**

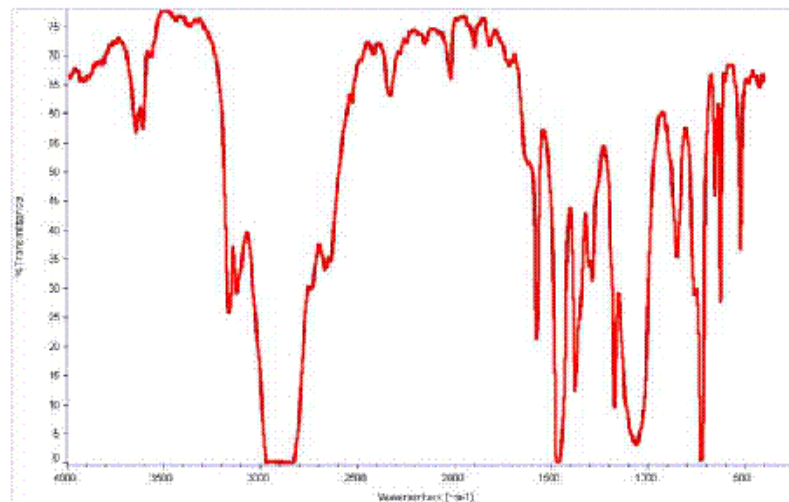


Figura 2.19. Espectro infrarrojo del L106.

**2.1.4.3. L108**

Denominamos L108 al tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio (ver [Figura 2.20](#)). Es el tercer aditivo utilizado con flúor y boro en el anión, en este caso con la cadena más larga de las utilizadas.

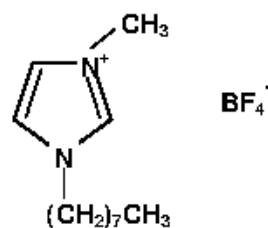


Figura 2.20. Estructura molecular del L108.

### Propiedades físicas

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

### Termogravimetría

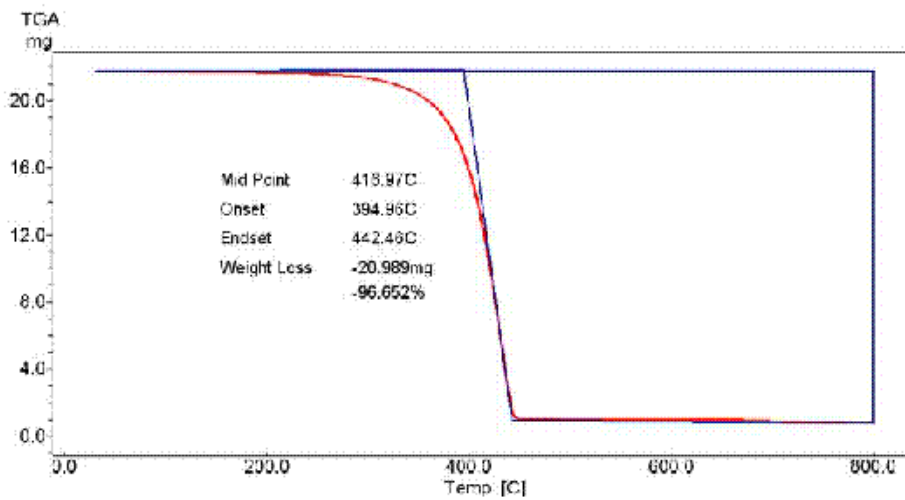


Figura 2.21. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L108.

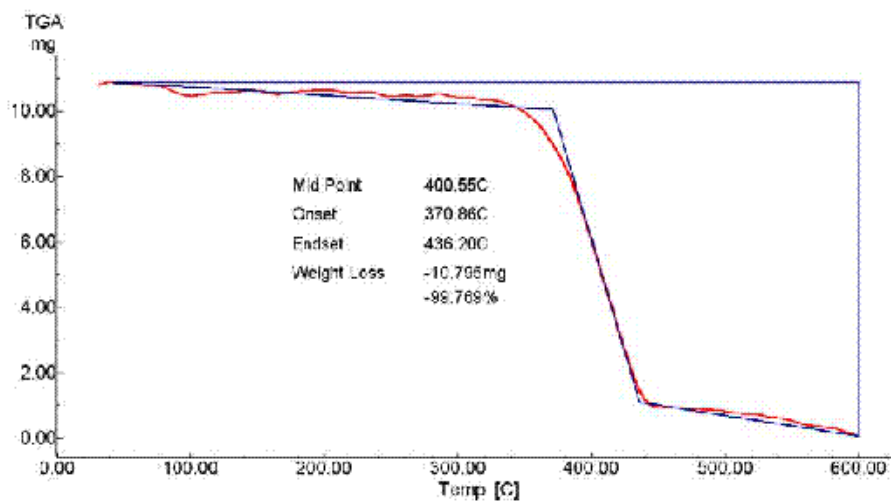


Figura 2.22. Análisis termogravimétrico en aire del L108.

## Espectroscopía infrarroja

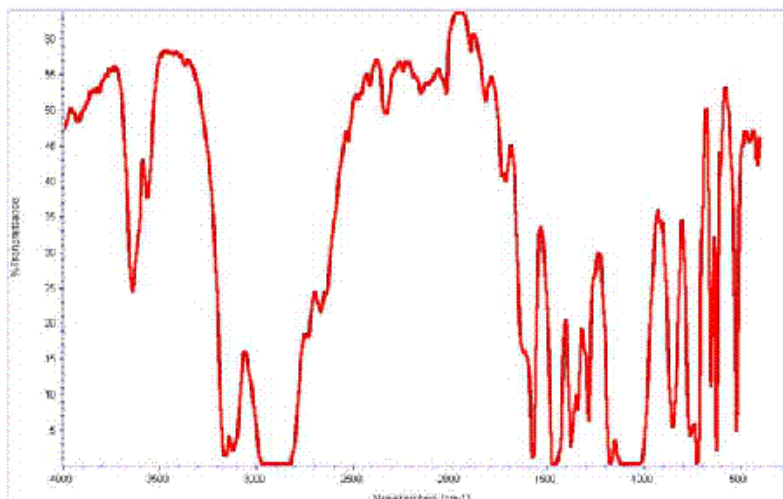


Figura 2.23. Espectro infrarrojo del L108.

### 2.1.4.4. L-T102

Denominamos L-T102 al líquido iónico trifluorometilsulfonato de 1-etil, 3-metilimidazolio (ver [Figura 2.24](#)). Es un líquido iónico de cadena corta, con flúor y azufre en su anión.

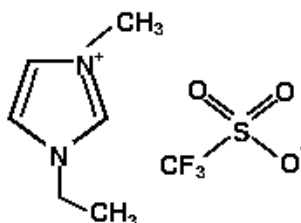


Figura 2.24. Estructura molecular del L-T102.

### Propiedades físicas

- \* Temperatura de fusión: -12 °C.
- \* Temperatura de descomposición: 425 °C.
- \* Densidad (20 °C): 1,387 g/cm<sup>3</sup>.
- \* Viscosidad (20 °C): 37,20 mm<sup>2</sup>/s.

**Termogravimetría**

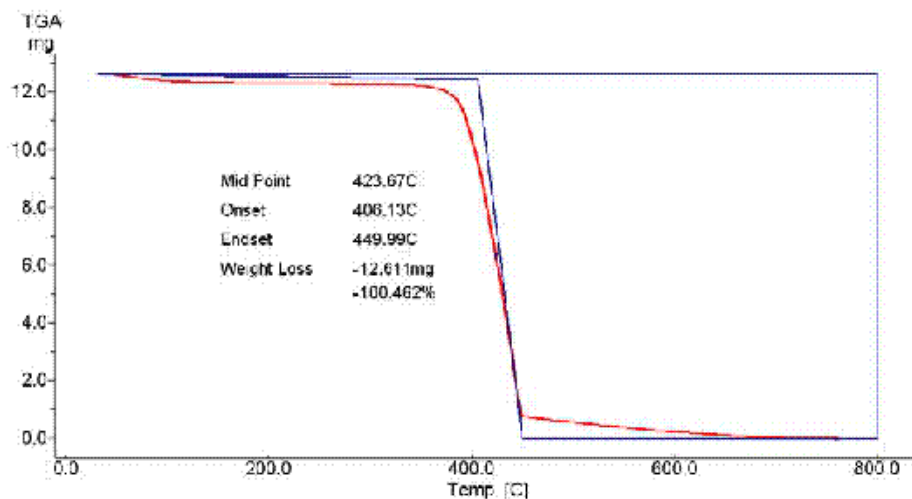


Figura 2.25. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L-T102.

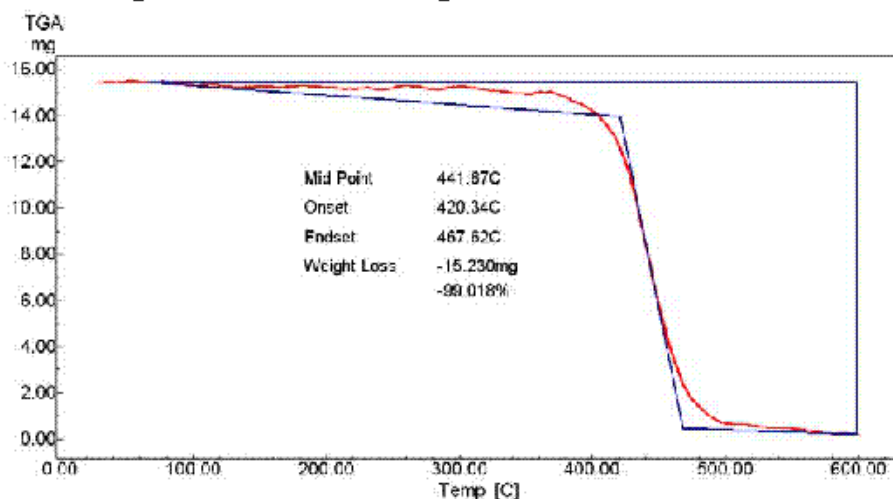


Figura 2.26. Análisis termogravimétrico en aire del L-T102.

**Espectroscopía infrarroja**

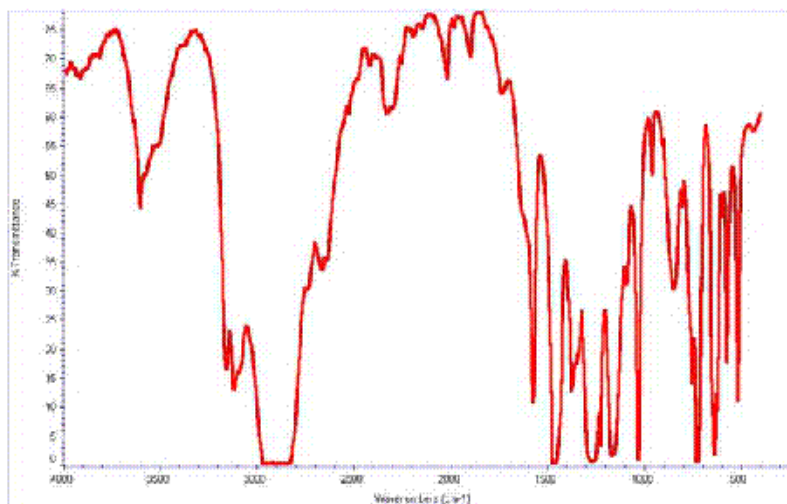


Figura 2.27. Espectro infrarrojo del L-T102.

### 2.1.4.5. L-To102

Llamamos L-To102 al líquido iónico tosilato de 1-etil, 3-metilimidazolio (Figura 2.28). Es otro de los líquidos iónicos de cadena corta, con azufre en su anión.

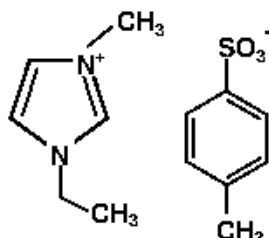


Figura 2.28. Estructura molecular del L-To102.

#### Propiedades físicas

- \* Temperatura de fusión: -45 °C.
- \* Temperatura de descomposición: 370 °C.
- \* Densidad (20 °C): 1,231 g/cm<sup>3</sup>.
- \* Viscosidad (20 °C): 872,6 mm<sup>2</sup>/s.

#### Termogravimetría

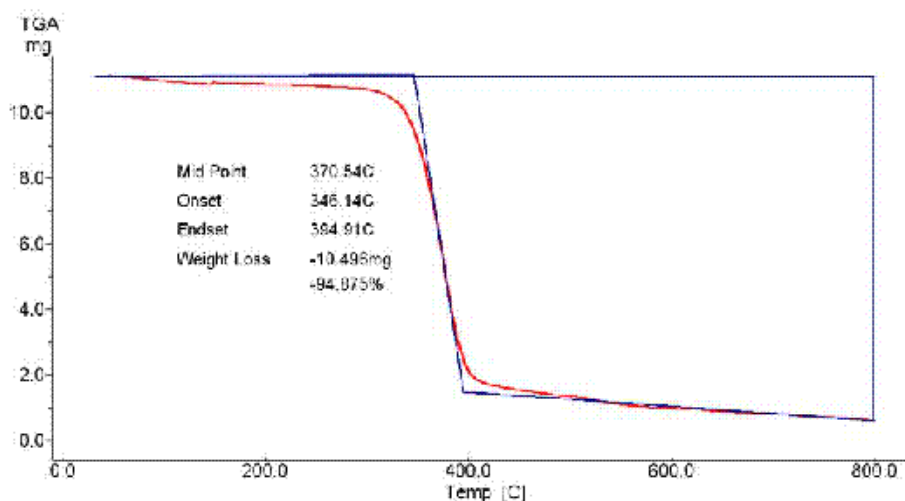


Figura 2.29. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L-To102.

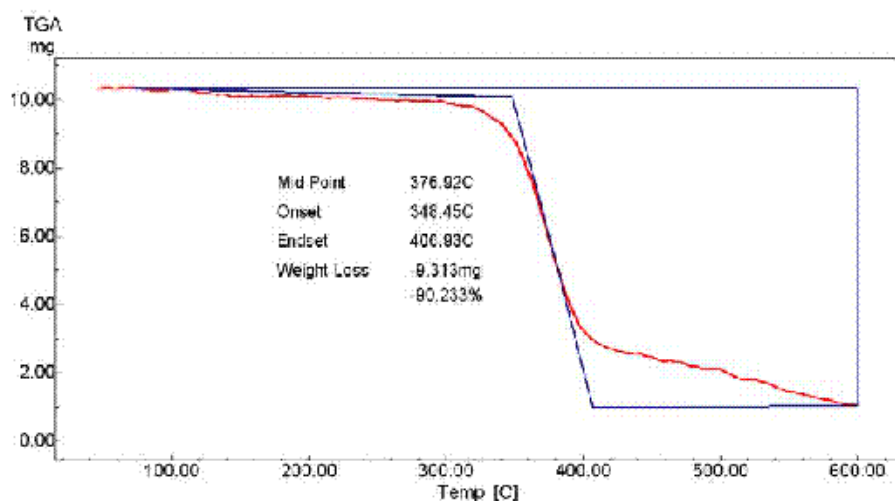


Figura 2.30. Análisis termogravimétrico en aire del L-To102.

### Espectroscopía infrarroja

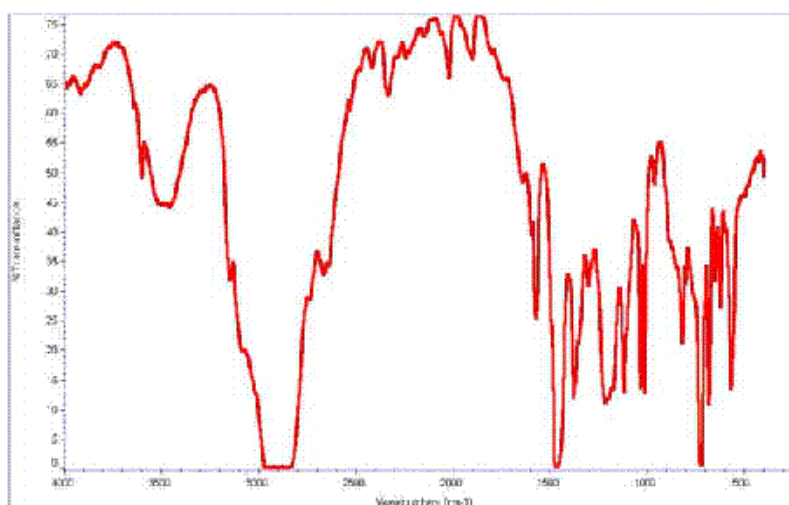


Figura 2.31. Espectro infrarrojo del L-To102.

### 2.1.4.6. L-P106

Denominamos L-P106 al hexafluorofosfato de 1-hexil, 3-metilimidazolio (Figura 2.32), un líquido iónico de cadena larga, conteniendo flúor y fósforo en su anión.

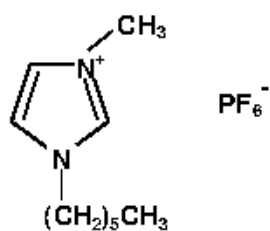


Figura 2.32. Estructura molecular del L-P106.

**Propiedades físicas**

- \* Temperatura de fusión: -74 °C.
- \* Temperatura de descomposición: 375 °C.
- \* Densidad (20 °C): 1,30 g/cm<sup>3</sup>.
- \* Viscosidad (20 °C): 547,70 mm<sup>2</sup>/s.

**Termogravimetría**

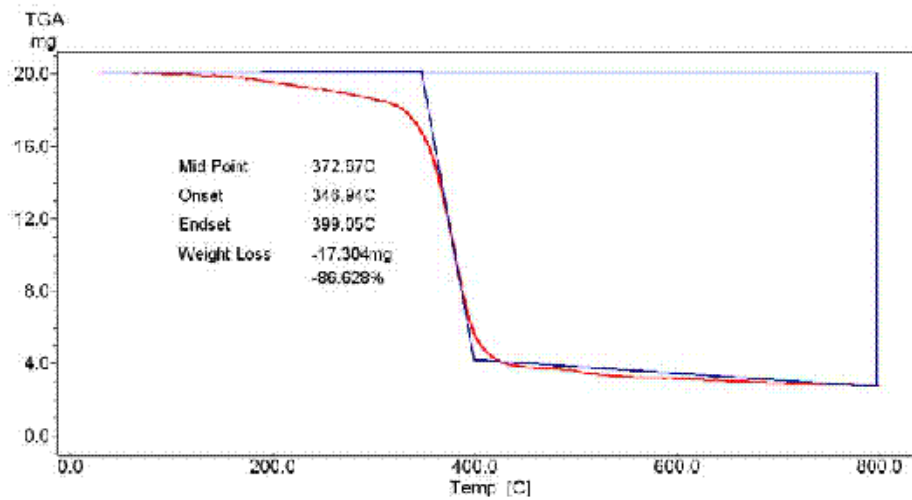


Figura 2.33. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L-P106.

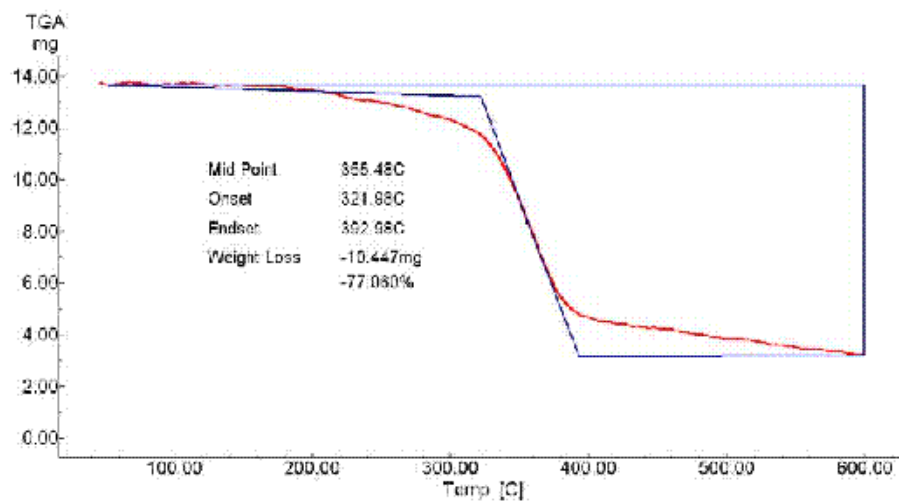


Figura 2.34. Análisis termogravimétrico en aire del L-P106.

## Espectroscopía infrarroja

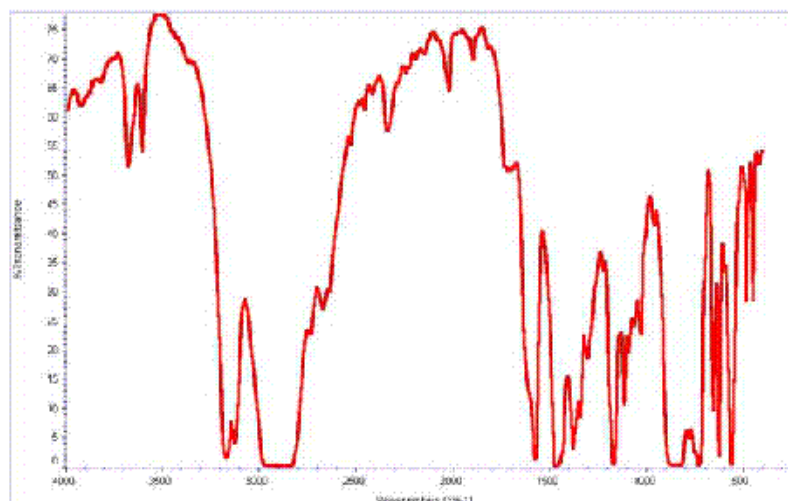


Figura 2.35. Espectro infrarrojo del L-P106.

### 2.1.4.7. L-Py104

El L-Py104 es un líquido iónico hidrófobo, derivado del piridinio. Su denominación es bis(trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil, 3-metilpiridinio, con flúor y azufre en su anión (Figura 2.36).

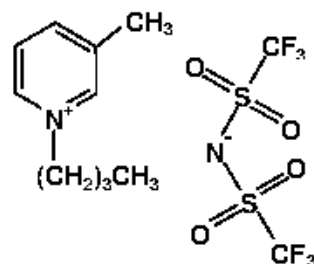


Figura 2.36. Estructura molecular del L-Py104.

### Propiedades físicas

- \* Temperatura de fusión: -83 °C.
- \* Temperatura de descomposición: 430 °C.
- \* Densidad (25 °C): 1,45 g/cm<sup>3</sup>.
- \* Viscosidad (25 °C): 39,3 mm<sup>2</sup>/s.



Termogravimetría

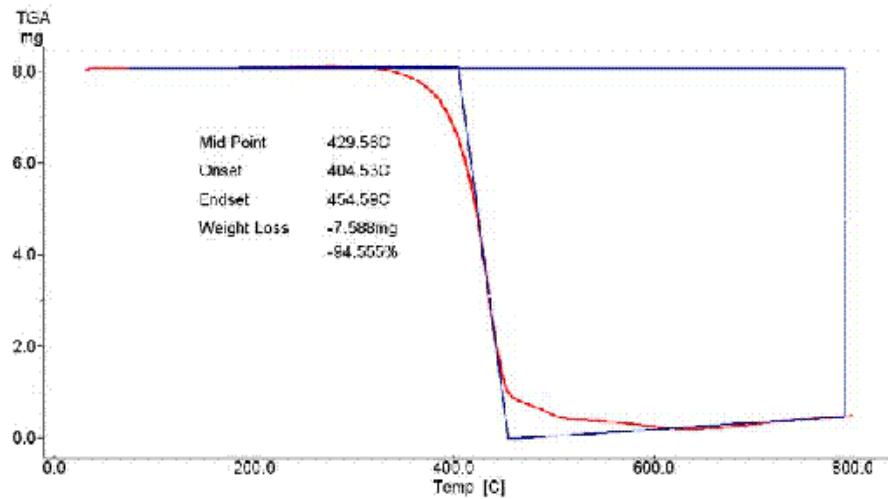


Figura 2.37. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L-Py104.

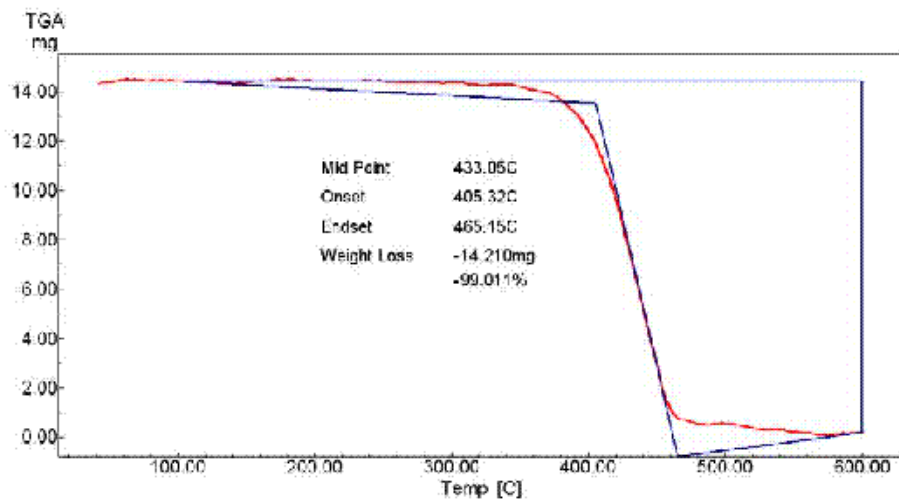


Figura 2.38. Análisis termogravimétrico en aire del L-Py104.

Espectroscopia infrarroja

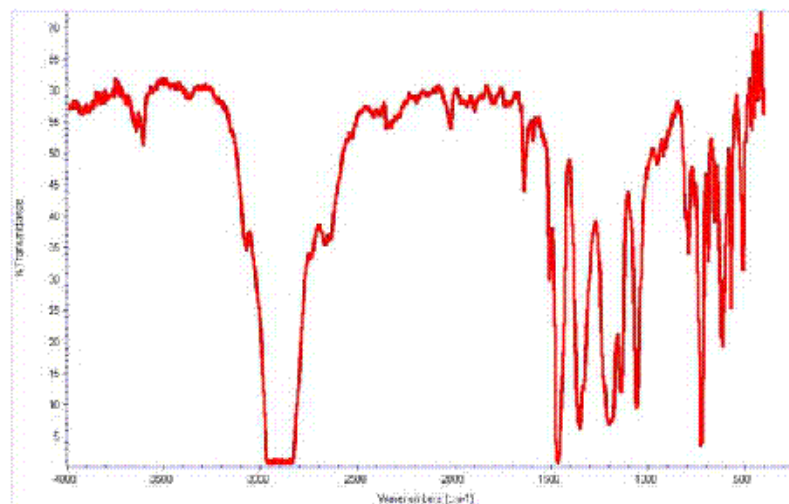


Figura 2.39. Espectro infrarrojo del L-Py104.

### 2.1.4.8. L6-P14

Además de los siete LI descritos anteriormente, y que han sido ensayados tanto en estado puro como en forma de aditivos en diversas condiciones de temperatura, presión y velocidad, se ha utilizado un LI con catión de fosfonio: el bis(trifluorometilsulfoni)imida de trihexil(tetradecil)fosfonio (L6-P14). En concreto, se ha realizado un ensayo de este LI como aditivo del aceite sintético, debido a su alta solubilidad en él.

En la [Figura 2.40](#) tenemos la estructura molecular del L6-P14, y las [Figuras 2.41 y 2.42](#) nos muestran los análisis por TGA en atmósfera de N<sub>2</sub> y en aire, respectivamente.

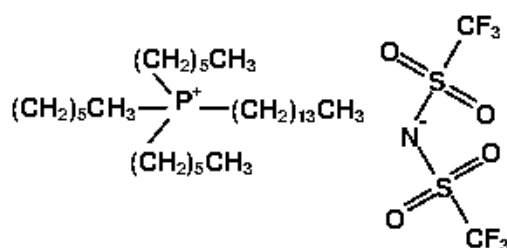


Figura 2.40. Estructura molecular del L6-P14.

#### Propiedades físicas del L6-P14

- \* Temperatura de fusión: -70 °C.
- \* Temperatura de descomposición: 420 °C.
- \* Densidad (25 °C): 1,07 g/cm<sup>3</sup>.
- \* Viscosidad (25 °C): 401,40 mm<sup>2</sup>/s.

#### Termogravimetría

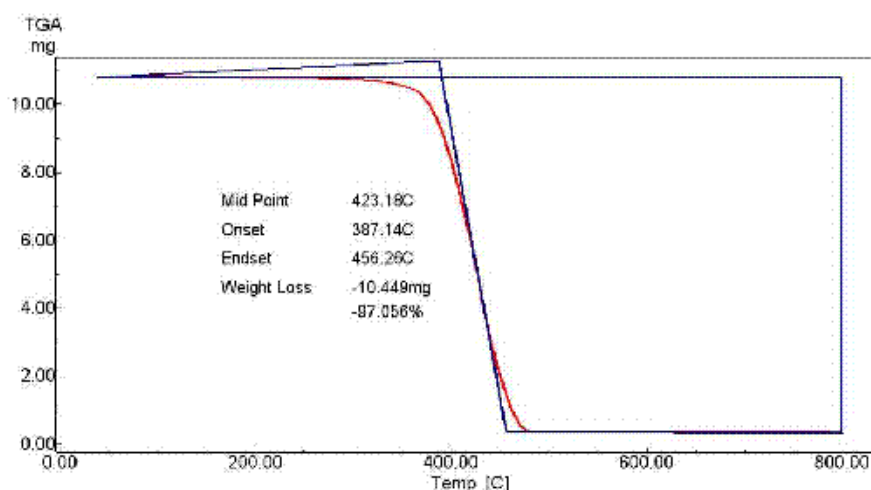


Figura 2.41. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> del L6-P14.

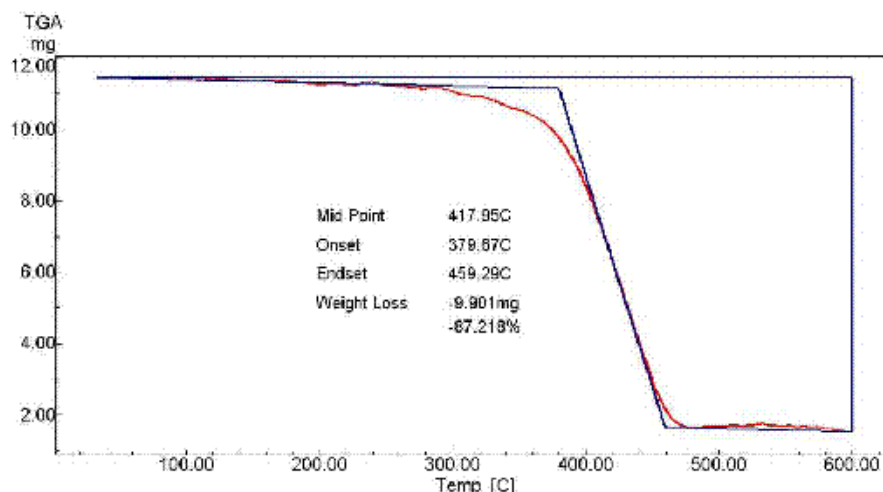


Figura 2.42. Análisis termogravimétrico en aire del L6-P14.

### Espectroscopia infrarroja

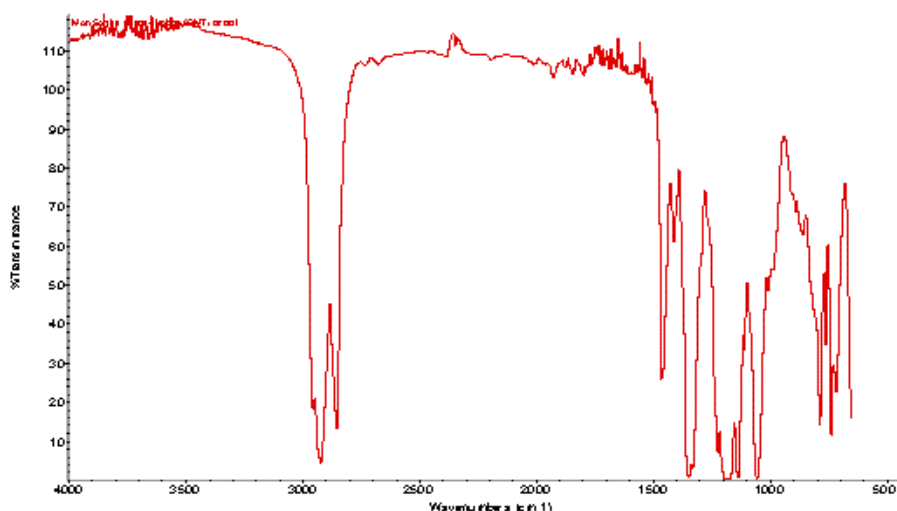


Figura 2.43. Espectro infrarrojo del L6-P14.

## 2.2. Equipos utilizados en la experimentación

### 2.2.1. Tribómetro

Los estudios tribológicos se realizaron en el tribómetro modelo MT/30/SCM/T (Figura 2.44), fabricado por Microtest, de tipo punzón sobre disco, de acuerdo con la norma ASTM G99 [82]. Este tribómetro se encuentra equipado con un horno para los ensayos a alta temperatura (Figura 2.44.b).

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

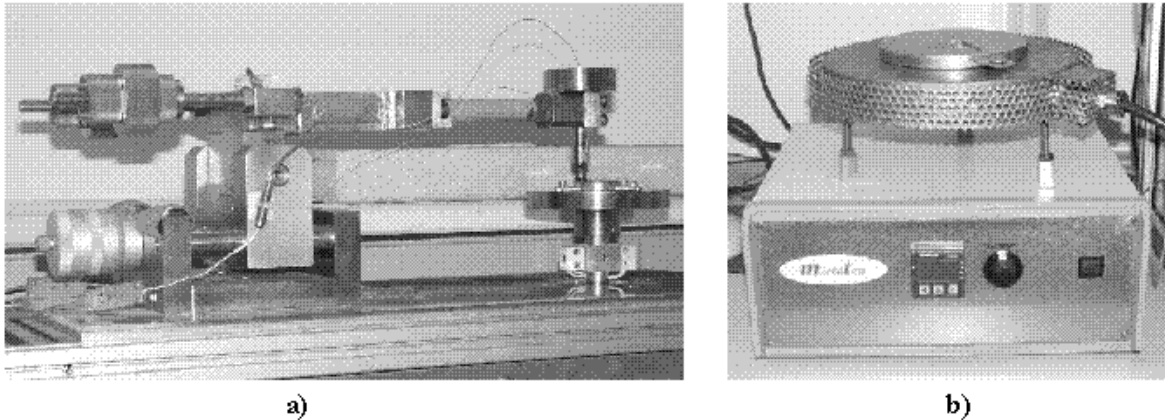


Figura 2.44. Tribómetro Microtest MT/30/SCM/T: a) Tribómetro; b) Horno.

En todos los ensayos de fricción y desgaste se utilizó la configuración de contacto punzón sobre disco, tal y como se muestra en el esquema de la [Figura 2.45](#).

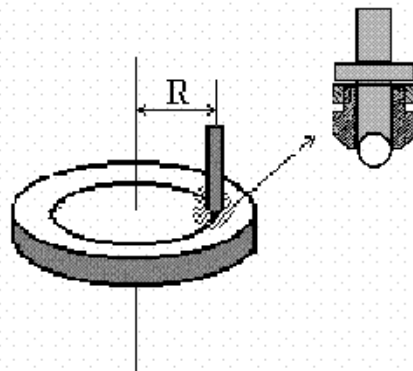


Figura 2.45. Detalle de la configuración de contacto y del punzón de acero.

Los datos de temperatura de los ensayos se registran en tiempo real mediante dos termopares conectados al programa informático MT4001, uno situado en el punzón y otro en el lubricante ([Figura 2.46](#)). En los ensayos realizados a alta temperatura el termopar del horno ([Figura 2.46](#)) nos permite fijar la temperatura de los ensayos.

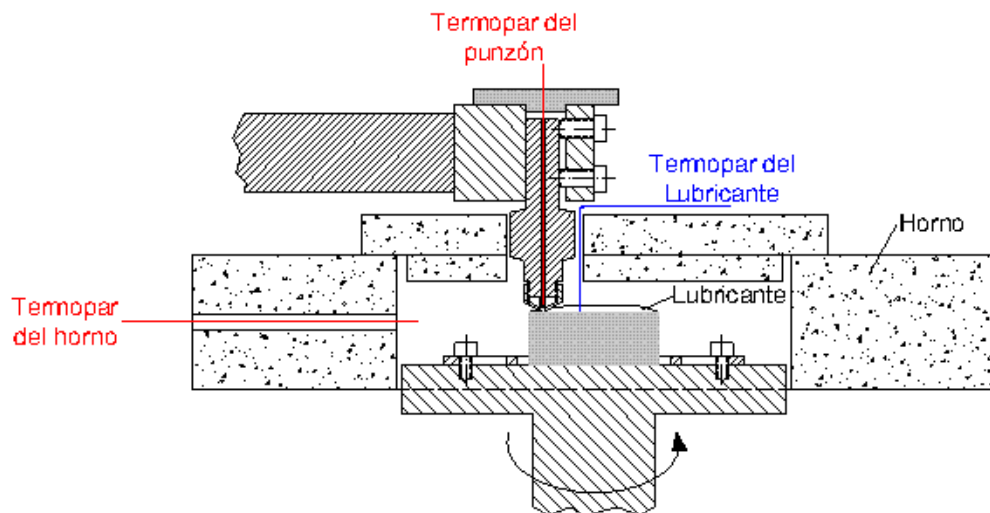


Figura 2.46. Configuración de los ensayos a alta temperatura.

Para poder realizar los ensayos a baja temperatura se ha equipado el tribómetro con un dispositivo (Figura 2.47) para suministrar  $N_2$  líquido al contacto, de forma que se puede disminuir la temperatura por debajo de los cero grados centígrados.

También se ha provisto al tribómetro de un medidor de resistencia eléctrica, que nos permite obtener el valor de resistencia entre la bola de acero y la probeta de aluminio, es decir, la resistencia eléctrica del contacto tribológico. Estos valores de resistencia son registrados en tiempo real por el programa informático acoplado al tribómetro.

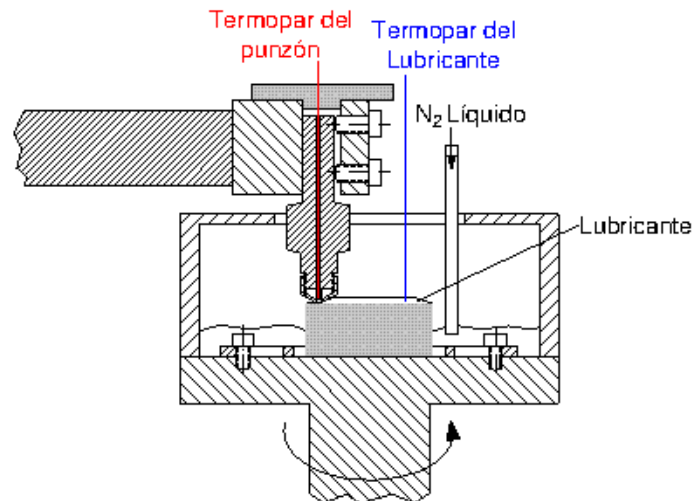


Figura 2.47. Configuración de los ensayos a baja temperatura.

### 2.2.2. Cortadora de precisión

El corte de las probetas de aluminio se ha llevado a cabo con una cortadora de precisión ISOMET 4000 de la casa BUEHLER (ver Figura 2.48).

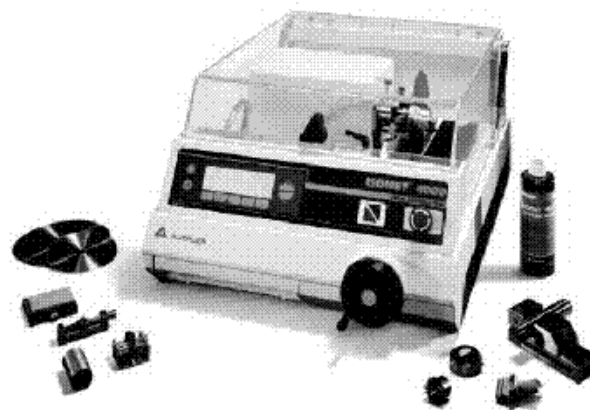


Figura 2.48. Cortadora de precisión.

### 2.2.3. Pulidora metalográfica

Para el pulido de las probetas se ha utilizado una pulidora de la casa Buehler, modelo Phoenix Beta como la que se muestra en la [Figura 2.49](#).



Figura 2.49. Pulidora metalográfica.

### 2.2.4. Rugosímetro

Para medir la rugosidad de las probetas se ha utilizado el rugosímetro de 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 DIN 4768 [83].

Tanto con la norma DIN como con la ISO se puede seleccionar tanto el recorrido entre puntos de lectura o *cut off* (a elegir entre 0,25, 0,8 y 2,5 mm) como el número de puntos de lectura (entre 2 y 32). El valor de *cut off* se elegirá en función de la rugosidad media esperada en las probetas.

El rugosímetro va equipado con una pantalla digital LCD y un teclado de membrana con autorrepetición que permiten, junto con el menú, la configuración y ejecución de todas las funciones.

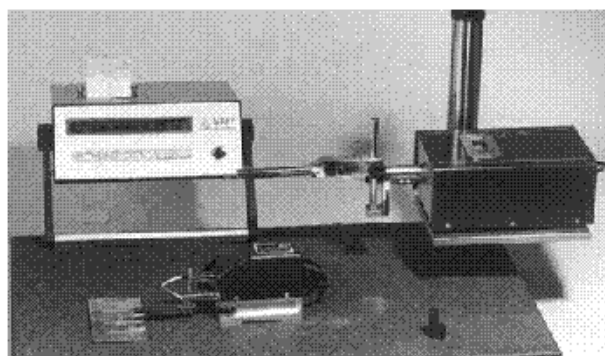


Figura 2.50. Rugosímetro SM-7.

### 2.2.5. Perfilómetro

Para la medición de los perfiles de las huellas de desgaste se ha usado el perfilómetro modelo RT-150 de ALPA-SM. Sus características principales son:

- \* Sistema de medida inductivo diferencial.
- \* Posibilidad de colocar el palpador a 90°.
- \* Ajuste fino de recorrido vertical: 100 mm.
- \* Filtros 2CR FC, 2CR y Gauss.
- \* Normas DIN, ISO y CNOMO.
- \* *Cut off*: 0,08; 0,25; 0,8; 1,25; 2,5 mm.
- \* Recorridos: Máx. 100 mm, Mín. 1 mm.
- \* Rango vertical, sin patín: 1 mm.
- \* Resolución: 0,001  $\mu\text{m}$ .
- \* Parámetros:  $R_a$  –  $R_{max}$
- \* El programa permite el cálculo de áreas.

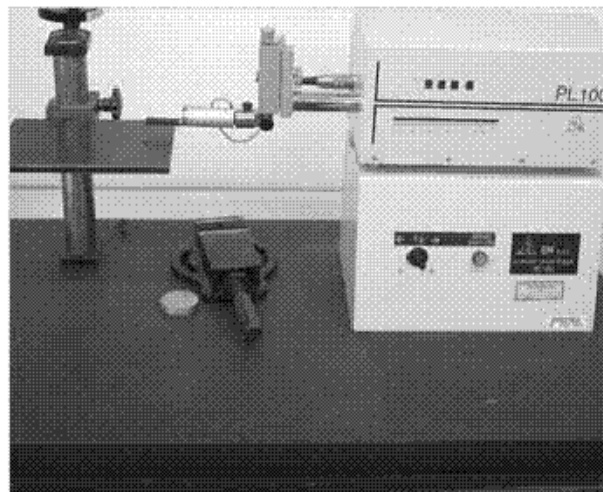


Figura 2.51. Perfilómetro RT-150.

### 2.2.6. Viscosímetro

Para la determinación de la viscosidad de los lubricantes, tanto en estado puro como de las mezclas, se ha utilizado un rotoviscosímetro HAAKE, tipo SEARLE con sistema de medición de cilindros coaxiales. También se ha utilizado para comprobar los valores de viscosidad dados por el fabricante para los LI.

Se ha utilizado un rotor de tipo NV, que según el gráfico de la [Figura 2.53](#), es el más adecuado para el rango de viscosidades en el que nos movemos.

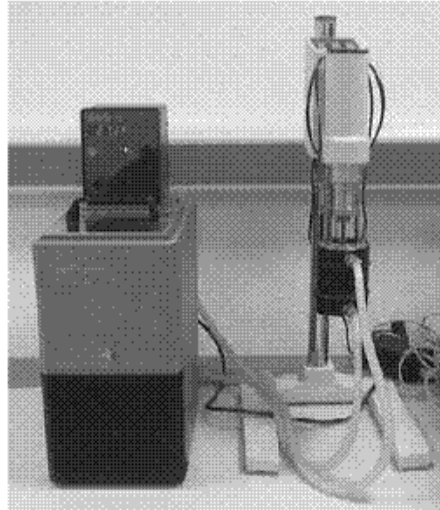


Figura 2.52. Viscosímetro VT550.

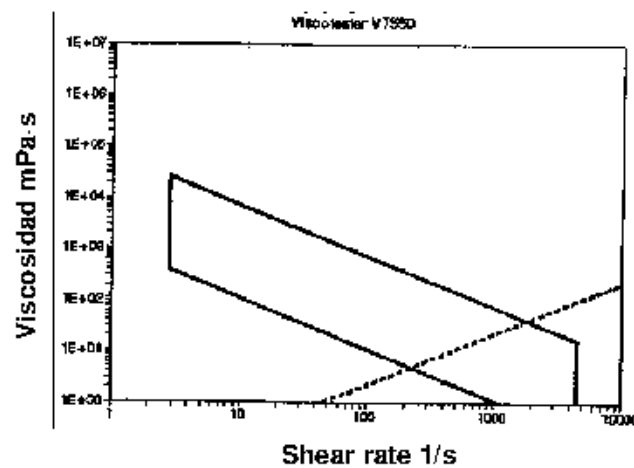


Figura 2.53. Rango de viscosidades para el sensor NV del viscosímetro VT550.

### 2.2.7. Espectrofotómetro infrarrojo

Como ya se ha comentado, se ha utilizado el espectrómetro FT-IR Nicolet Magna FT-550 para la obtención de los espectros de los líquidos iónicos. Las características de este aparato son:

- \* Rango de Trabajo: 200 – 6400  $\text{cm}^{-1}$ .
- \* Detector DTGS-CsI.
- \* Diámetro de apertura variable.
- \* Interferómetro de sistema AutoTune (alineación dinámica).
- \* Purga continua de  $\text{CO}_2$ .
- \* Accesorio interno de reflectancia total atenuada, dotado con cristal de ZnSe, que nos permite obtener espectros de infrarrojo de sólidos y líquidos en un rango de trabajo de 650 – 6400  $\text{cm}^{-1}$ .
- \* Librería de espectros.



- \* Celda de gases para análisis de los gases desprendidos en el analizador termogravimétrico.

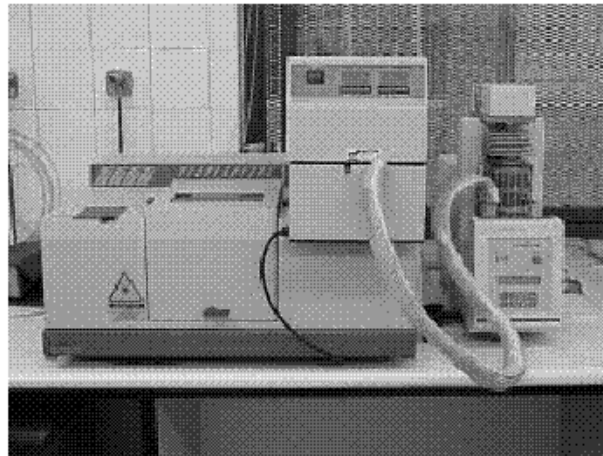


Figura 2.54. Espectrómetro infrarrojo.

## 2.2.8. Calorímetro diferencial de barrido

Para comprobar los datos de la temperatura de fusión suministrados por el fabricante o recogidos en la bibliografía de los LI se ha utilizado el calorímetro diferencial DSC-822e de Mettler Toledo. Del mismo modo, se han comprobado los puntos de fusión del lubricante mineral y del lubricante sintético. Las características principales del equipo son:

- \* Intervalo de temperatura:  $-150 - 700$  °C.
- \* Exactitud térmica:  $\pm 0,2$  °C.
- \* Reproducibilidad térmica  $< 0,1$  °C.
- \* Velocidad de calentamiento de  $0$  a  $200$  °C/min. en incrementos de  $0,01$  °C.
- \* Tiempo de respuesta  $< 2,3$  s.
- \* Resolución:  $0,04$   $\mu$ W.
- \* Temperatura modulada (ADSC).
- \* Software STARe.
- \* Robot automuestreador de 34 posiciones.
- \* Controlador de gases de purga.



Figura 2.55. Calorímetro con detalle del horno.

### 2.2.9. Microscopía óptica

Para el estudio morfológico y metalográfico de los materiales sometidos a fricción y desgaste se ha utilizado el microscopio óptico Leica DMR (ver [Figura 2.56](#)). Este microscopio lleva acoplado un analizador de imagen que utiliza el software Optimas. La medición de la anchura de las huellas de desgaste se ha realizado gracias a este software.

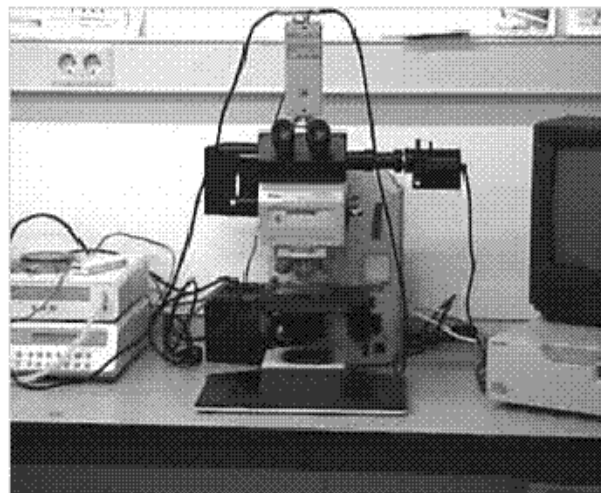


Figura 2.56. Microscopio óptico Leica DMR.

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

El equipo utilizado ha sido el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-3500N (ver [Figura 2.57](#)), con las siguientes características:

- \* Resolución de imagen de electrones secundarios: 3,5 nm.
- \* Aumentos: x8 – x300.000 (> 60 etapas).

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



**Figura 2.57. Microscopio electrónico de barrido.**

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

- \* Detector de rayos X Xray. Es un detector de Si(Li) de 138 eV de resolución, con ventana ultrafina para detección de elementos desde B hasta U (ver [Figura 2.58.a](#)).
- \* Detector de rayos X Xflash. Detector de Si, con sistema de enfriamiento Peltier y ventana de Be de 7,5  $\mu\text{m}$  (ver [Figura 2.58.b](#)).

Estos analizadores nos permiten la realización de mapas elementales, perfiles de distribución y cálculo semicuantitativo de la composición elemental en un punto, en un área o en toda la imagen. La profundidad de estos análisis realizados mediante EDS varía entre 1 y 2  $\mu\text{m}$  [84], aumentando al disminuir el número atómico de la muestra.



a) Detector Xray



b) Detector Xflash

Figura 2.58. Microanalizadores acoplados al microscopio electrónico de barrido.

### 2.2.11. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X

Los análisis de rayos X por espectroscopía de fotoelectrones (XPS) han sido realizados en la Universidad de Málaga con un equipo de Physical Electronics, modelo 5701 Imaging XPS System. El sistema está dotado de un reactor de alto vacío con sistema de introducción de Muestras Kenotec. Algunas de sus prestaciones son:

- \* Detección y análisis cuantitativo de elementos ligeros (Li, B, C, N, O y F).
- \* Análisis de la composición y estructura de recubrimientos.
- \* Caracterización de superficies de biomembranas.

También se han realizado análisis con un VG Escalab 200 R, equipo que cuenta con las siguientes características:

- \* Detector hemiesférico con 5 channeltrons (energía de paso: 2-200 eV).
- \* Fuente de rayos X con ánodo doble de Mg/Al, 300 W, 11 KV.
- \* Vacío de  $3 \cdot 10^{-9}$  Torr.
- \* Cámara de pretratamiento en atmósfera y temperatura controladas.
- \* Cañón de iones en cámara de pretratamiento y cámara de análisis (ISS).
- \* Cañón de electrones para espectroscopía Auger.

Esta técnica nos permite obtener información acerca de la composición superficial de las muestras, ya que sólo los electrones de la superficie de las muestras o de unas pocas capas atómicas por debajo de ésta contribuyen al espectro obtenido [84]. Las energías de ligadura obtenidas mediante XPS nos permiten conocer el estado químico de los elementos presentes en la superficie de las muestras. Estas energías de ligadura han sido referenciadas al pico del C 1s (284,6 eV) como una norma interna del sistema. La precisión es de  $\pm 0,1$  eV.

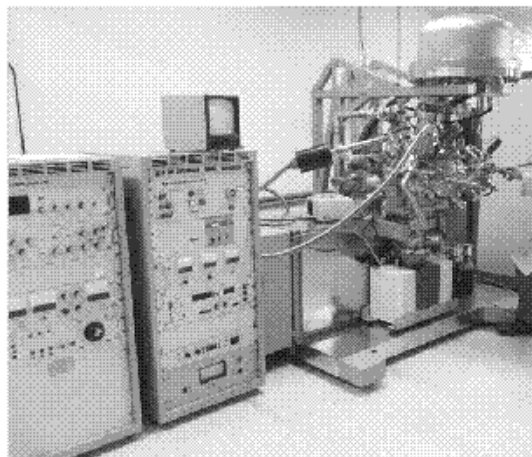
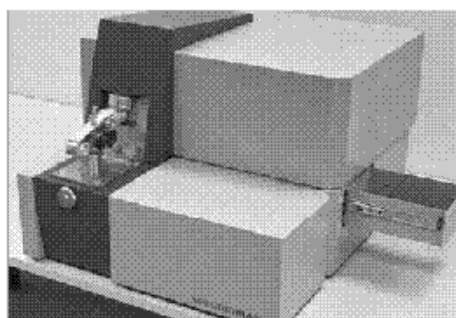


Figura 2.59. Analizador por XPS Escalab VG 200 R.

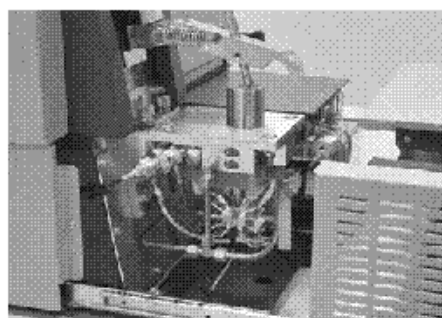
## 2.2.12. Espectrometría de emisión de chispa

Los análisis de composición para las aleaciones de aluminio han sido realizados por espectrometría de emisión de chispa en un equipo de SPECTRO, modelo SPECTRO MAXx (Figura 2.60). Este sistema vaporiza el material mediante la descarga por chispas, que a través de un detector electrónico fotosensible (CCD) nos permite obtener la composición del material.

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



a) Vista general



b) Mesa de chispeo

Figura 2.60. Espectrómetro de emisión de chispa SPECTRO MAXx.

Algunas de sus características son:

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

### 2.2.13. Difracción de rayos X

Los análisis por difracción de rayos X para la identificación cualitativa de fases cristalinas en las muestras de erosión-corrosión se han realizado con el equipo Broker D8 Advance (Figura 2.61). La profundidad de este tipo de análisis varía entre 10 y 100  $\mu\text{m}$ , aumentando este valor al disminuir el número atómico de la muestra [84].

El equipo utilizado en este trabajo posee un goniómetro Theta/Theta vertical que permite el ajuste continuo del círculo de medida. Algunas de sus prestaciones son:

- \* Operación en horizontal y vertical.
- \* Amplitud de paso mínimo de  $0,0001^\circ$ .
- \* Posicionamiento angular mediante codificadores ópticos.
- \* Margen angular (Theta):  $0^\circ$  a  $360^\circ$ .
- \* Rango de medida ( $2\text{Theta}$ ):  $0^\circ$  a  $168^\circ$ .

Posee un generador de rayos X KRISTALLOFLEX K 760-80F, con una potencia de 3000 W y una tensión de 20-60 KV regulable continuamente.

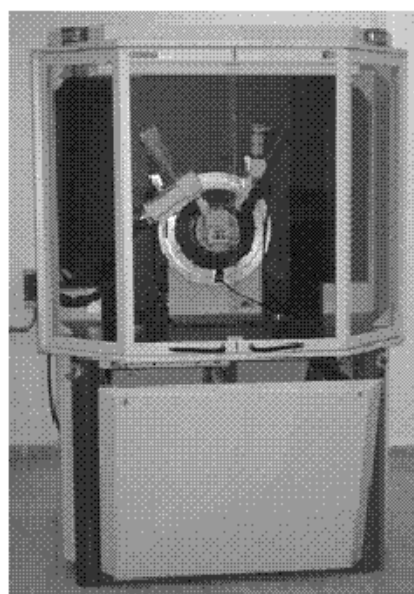


Figura 2.61. Difractómetro de rayos X Broker D8 Advance.

En los análisis realizados en esta investigación se ha usado radiación de  $\text{CuK}\alpha$ , con una apertura de  $0,05^\circ$  y un paso de 3 s. Para realizar el ajuste de los difractogramas y la identificación de las fases presentes en cada muestra se ha empleado la base de datos ICDD (International Center for Diffraction Data).

## 2.3. Procedimiento experimental

### 2.3.1. Ensayos de fricción y desgaste

El proceso experimental seguido se puede ver resumido en diagrama de flujo de la [Figura 2.62](#).

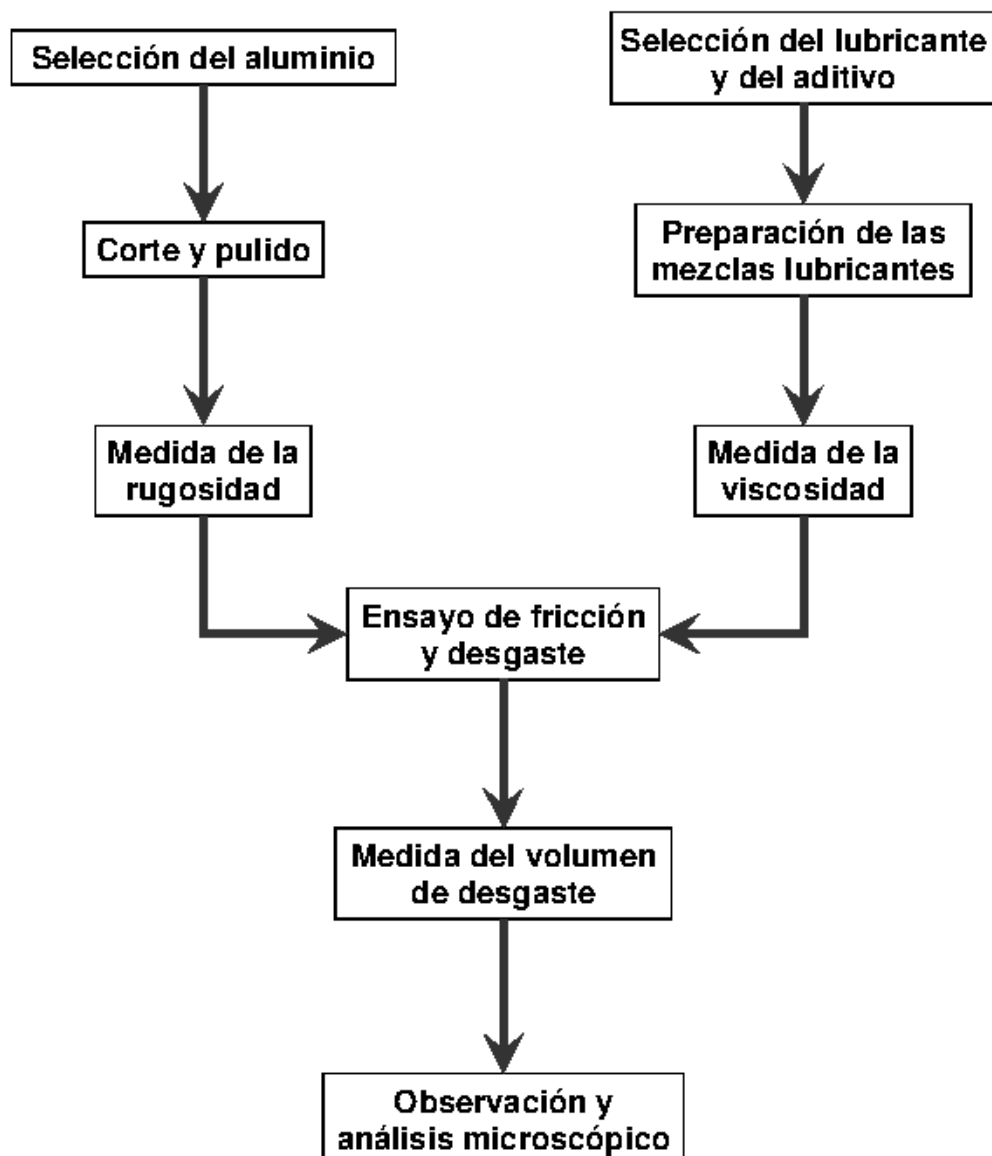


Figura 2.62. Procedimiento experimental seguido en los ensayos.

### 2.3.1.1. Preparación de las probetas de aluminio

Partimos de una barra de aluminio ASTM 2011 de 50 mm de diámetro que se tornea hasta 40 mm. Se cortan las probetas con un espesor de 15 mm (Figura 2.63).

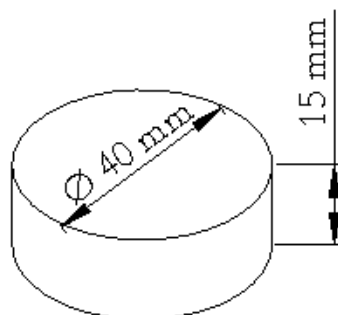


Figura 2.63. Dimensiones de las probetas de aluminio 2011.

### 2.3.1.2. Medida de la rugosidad

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

Una vez preparadas las probetas de aluminio, se tomaron los valores de rugosidad media ( $R_a$ ) y máxima ( $R_{max}$ ). De acuerdo con la norma DIN 4768 [83] se han realizado medidas en tres direcciones distintas.

### 2.3.1.3. Medida de la viscosidad

El proceso seguido en la determinación de la viscosidad del lubricante ha sido:

1. Aumentar la velocidad del rotor desde cero hasta  $300 \text{ s}^{-1}$  en una rampa de 40 segundos.
2. Mantener la velocidad constante durante 20 segundos.
3. Disminuir la velocidad del rotor desde  $300 \text{ s}^{-1}$  hasta cero en una nueva rampa de 40 segundos.

Se ha determinado el valor de la viscosidad para los lubricantes base y para las mezclas al 1% a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . En el caso de las mezclas al 1% y con el fin de asegurar una homogeneidad del lubricante, antes de medir la viscosidad, las mezclas se han agitado durante 30 minutos a 300 rpm. Para cada temperatura se han realizado tres ensayos, calculándose la media de la viscosidad medida en el intervalo de velocidad constante. Los resultados obtenidos se recogen en la [Tabla 2.9](#).



Tabla 2.9. Viscosidad de los lubricantes base y mezclas al 1%

Lubricante	Viscosidad 25 °C (mPa·s)		Viscosidad 100 °C (mPa·s)	
	Media	Desviación	Media	Desviación
Lub. Mineral puro	302,03	0,16	15,80	0,07
Lub. Mineral + 1% L102	324,71	2,55	22,14	0,81
Lub. Mineral + 1% L106	313,30	0,43	19,85	0,29
Lub. Mineral + 1% L108	311,80	0,12	18,75	0,79
Lub. Mineral + 1% L-T102	303,61	2,24	15,64	0,39
Lub. Mineral + 1% L-To102	296,27	0,97	14,62	0,05
Lub. Mineral + 1% L-P106	308,54	1,91	18,76	0,07
Lub. Mineral + 1% L-Py104	301,40	1,02	14,47	0,32
Lub. Sintético puro	39,68	0,13	9,25	0,10
Lub. Sintético + 1% L102	37,32	1,52	8,78	0,25
Lub. Sintético + 1% L106	35,40	0,44	8,23	0,19
Lub. Sintético + 1% L-T102	34,11	0,67	9,16	0,58
Lub. Sintético + 1% L-P106	32,29	0,56	8,54	0,50

#### 2.3.1.4. Presión de contacto

Teniendo en cuenta la configuración del contacto de punzón sobre disco, la presión de contacto se puede calcular aplicando la expresión de Hertz para el caso de una esfera sobre una superficie plana. Los resultados para las distintas fuerzas aplicadas se muestran en la [Tabla 2.10](#).

Tabla 2.10. Presiones de contacto

Carga normal (N)	Presión de contacto (GPa)
2,45	0,92
3,45	1,03
4,45	1,12

#### 2.3.1.5. Medida de los coeficientes de fricción

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

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

### 2.3.1.6. Medida del volumen de desgaste

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

El volumen de desgaste ( $W$ ) de cada una de las pruebas se determina a través de la anchura de la huella según la ecuación desarrollada a continuación y que se especifica en la norma ASTM G-99 [82]:

$$W = 2\pi R \left[ r^2 \arcsen\left(\frac{d}{2r}\right) - \left(\frac{d}{4}\right) (4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad (\text{Ec. 2.1})$$

Donde:

R: radio de giro de la huella de desgaste.

d: anchura de la huella de desgaste.

r: radio esférico del punzón.

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

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

### 2.3.1.7. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación por líquidos iónicos

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

Los ensayos de fricción y desgaste usando como lubricantes los líquidos iónicos puros los podemos dividir en tres grandes grupos:

- \* Ensayos de fricción y desgaste a temperatura ambiente con carga constante, en función de la velocidad.
- \* Ensayos de fricción y desgaste a 100 °C con carga constante en función de la velocidad.
- \* Ensayos de fricción y desgaste a temperaturas extremas de -30 y 200 °C, con carga y velocidad constantes.

Los ensayos se llevaron a cabo con los siguientes parámetros:

- \* Punzón de acero: AISI 52100 de 0,8 mm de radio.

- \* Radio de giro: 16 mm.
- \* Velocidad: La velocidad varía desde  $0,06 \text{ ms}^{-1}$  hasta  $0,20 \text{ ms}^{-1}$ .
- \* Distancia recorrida: La distancia recorrida en los ensayos es de 850 m, excepto para los realizados a  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$  en los que se ha llegado a los 30 m.
- \* Atmósfera de laboratorio.
- \* Cantidad de líquido iónico suministrada: 0,5 ml.
- \* Carga aplicada: Para todos los ensayos se utilizó una carga fija de 2,45 N. (presión de contacto de 0,92 GPa).

**Ensayos de fricción a temperatura ambiente**

**Tabla 2.11. Coeficientes de fricción en función de la velocidad**

Líquido Iónico	Fricción en función de la velocidad ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2,45 N; 850 m)		
	$0,06 \text{ ms}^{-1}$	$0,15 \text{ ms}^{-1}$	$0,20 \text{ ms}^{-1}$
L102	0,209	0,284	0,260
L106	0,071	0,088	0,061
L108	0,044	0,021	0,096
L-T102	0,118	0,103	0,089
L-To102	0,130	0,101	0,138
L-P106	0,107	0,141	0,062
L-Py104	0,113	0,217	0,176

**Ensayos de fricción a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$**

**Tabla 2.12. Coeficientes de fricción en función de la velocidad**

Líquido Iónico	Fricción en función de la velocidad ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2,45 N; 850 m)		
	$0,06 \text{ ms}^{-1}$	$0,15 \text{ ms}^{-1}$	$0,20 \text{ ms}^{-1}$
L102	0,521	0,279	0,377
L-P106	0,116	0,142	0,113
L106	--	0,107	--
L108	--	0,058	--

**Ensayos de fricción a temperaturas extremas**

**Tabla 2.13. Coeficientes de fricción en función de la temperatura**

Líquido Iónico	Fricción en función de la temperatura ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ; 2,45 N)	
	$-30 \text{ }^\circ\text{C}$ (30 m)	$200 \text{ }^\circ\text{C}$ (850 m)
L106	0,057	0,115
L108	0,050	0,053

## Ensayos de desgaste a temperatura ambiente

Tabla 2.14. Factores de desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la velocidad

Líquido Iónico	Desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la velocidad (25 °C; 2,45 N; 850 m)		
	0,06 $\text{ms}^{-1}$	0,15 $\text{ms}^{-1}$	0,20 $\text{ms}^{-1}$
L102	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$6,62 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-3}$
L106	$1,54 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-5}$	$6,82 \cdot 10^{-5}$
L108	$7,57 \cdot 10^{-6}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	$8,40 \cdot 10^{-6}$
L-T102	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$9,50 \cdot 10^{-4}$
L-T <sub>o</sub> 102	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$7,73 \cdot 10^{-4}$	$9,22 \cdot 10^{-4}$
L-P106	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-3}$
L-Py104	$7,64 \cdot 10^{-4}$	$2,83 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-3}$

## Ensayos de desgaste a 100 °C

Tabla 2.15. Factores de desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la velocidad

Líquido Iónico	Desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la velocidad (100 °C; 2,45 N; 850 m)		
	0,06 $\text{ms}^{-1}$	0,15 $\text{ms}^{-1}$	0,20 $\text{ms}^{-1}$
L102	$1,28 \cdot 10^{-2}$	$1,97 \cdot 10^{-3}$	$7,52 \cdot 10^{-3}$
L-P106	$3,78 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$
L106	--	$7,27 \cdot 10^{-4}$	--
L108	--	$5,22 \cdot 10^{-4}$	--

## Ensayos de desgaste a temperaturas extremas

Tabla 2.16. Factores de desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la temperatura

Líquido Iónico	Desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la temperatura (0,15 $\text{ms}^{-1}$ ; 2,45 N)	
	-30 °C (30 m)	200 °C (850 m)
L106	$7,90 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-3}$
L108	$5,92 \cdot 10^{-4}$	$6,18 \cdot 10^{-4}$

## 2.3.1.8. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación por líquidos iónicos como aditivos en el lubricante mineral

Al igual que en el anterior caso, la probeta de aluminio se sitúa en el tribómetro previamente calibrado. Se agita la mezcla lubricante al 1% durante 30 minutos a 300 rpm y, a continuación, se vierten 1,5 ml de la mezcla en la superficie del disco de aluminio, dándose comienzo al ensayo.

Los valores de fricción y temperatura se registran con el programa informático conectado al tribómetro.

Los ensayos de fricción y desgaste con el lubricante mineral al 1% los podemos dividir en:

- \* Ensayos de fricción y desgaste a temperatura ambiente:
  - o Con carga constante, en función de la velocidad.
  - o Con velocidad constante, en función de la carga.
- \* Ensayos de fricción y desgaste variando la temperatura, manteniendo la velocidad y la carga constante.

Los ensayos se llevaron a cabo con los siguientes parámetros:

- \* Punzón de acero: AISI 52100 de 0,8 mm de radio.
- \* Radio de giro: 16 mm.
- \* Velocidad: La velocidad varía desde 0,06 ms<sup>-1</sup> hasta 0,20 ms<sup>-1</sup>. En los ensayos en los que se ha variado la carga, la velocidad establecida ha sido 0,15 ms<sup>-1</sup>. Cuando se ha variado la temperatura, la velocidad se ha mantenido a 0,06 ms<sup>-1</sup>.
- \* Distancia recorrida: La distancia recorrida en los ensayos es de 850 m.
- \* Atmósfera de laboratorio.
- \* Cantidad de lubricante suministrada: 1,5 ml.
- \* Carga aplicada: En los ensayos con variación de carga, ésta se ha establecido en los valores de 2,45, 3,45 y 4,45 N (presiones de contacto de 0,92 GPa, 1,03 GPa y 1,13 GPa). Para los ensayos con variación de velocidad o de temperatura, se utilizó una carga fija de 2,45 N (presión de contacto de 0,92 GPa).

Para cada conjunto de condiciones se realizaron al menos 3 ensayos, tomando la media de los resultados. En las siguientes tablas se muestran los valores medios de fricción y desgaste obtenidos en estos ensayos, con la desviación estándar entre paréntesis.

### Ensayos de fricción a temperatura ambiente

Tabla 2.17. Coeficientes de fricción en función de la velocidad

Aditivo	Fricción en función de la velocidad (25 °C; 2,45 N; 850 m)		
	0,06 ms <sup>-1</sup>	0,15 ms <sup>-1</sup>	0,20 ms <sup>-1</sup>
1% L102	0,078 (6,44·10 <sup>-3</sup> )	0,070 (5,68·10 <sup>-3</sup> )	0,066 (1,36·10 <sup>-2</sup> )
1% L106	0,132 (1,93·10 <sup>-2</sup> )	0,110 (1,31·10 <sup>-2</sup> )	0,117 (1,12·10 <sup>-2</sup> )
1% L108	0,112 (1,14·10 <sup>-2</sup> )	0,079 (1,33·10 <sup>-2</sup> )	0,107 (1,09·10 <sup>-2</sup> )
1% L-T102	0,100 (1,27·10 <sup>-2</sup> )	0,101 (7,93·10 <sup>-3</sup> )	0,085 (9,55·10 <sup>-3</sup> )
1% L-T <sub>o</sub> 102	0,125 (5,25·10 <sup>-3</sup> )	0,097 (6,71·10 <sup>-3</sup> )	0,110 (4,40·10 <sup>-3</sup> )
1% L-P106	0,102 (2,09·10 <sup>-2</sup> )	0,066 (1,19·10 <sup>-2</sup> )	0,058 (1,70·10 <sup>-2</sup> )
1% L-Py104	0,131 (1,30·10 <sup>-2</sup> )	0,113 (6,59·10 <sup>-3</sup> )	0,111 (1,36·10 <sup>-2</sup> )

Tabla 2.18. Coeficientes de fricción en función de la presión

Aditivo	Fricción en función de la presión (25 °C; 0,15 ms <sup>-1</sup> ; 850 m)		
	2,45 N	3,45 N	4,45 N
1% L102	0,070 (5,68·10 <sup>-3</sup> )	0,125 (2,47·10 <sup>-3</sup> )	0,138 (4,52·10 <sup>-3</sup> )
1% L106	0,110 (1,31·10 <sup>-2</sup> )	0,119 (1,08·10 <sup>-3</sup> )	0,139 (1,11·10 <sup>-3</sup> )
1% L108	0,079 (1,33·10 <sup>-2</sup> )	0,108 (5,09·10 <sup>-3</sup> )	0,134 (1,39·10 <sup>-3</sup> )
1% L-T102	0,101 (7,93·10 <sup>-3</sup> )	0,102 (9,88·10 <sup>-4</sup> )	0,136 (7,38·10 <sup>-3</sup> )
1% L-T <sub>o</sub> 102	0,097 (6,71·10 <sup>-3</sup> )	0,109 (3,53·10 <sup>-3</sup> )	0,138 (1,12·10 <sup>-3</sup> )
1% L-P106	0,066 (1,19·10 <sup>-2</sup> )	0,110 (1,35·10 <sup>-3</sup> )	0,131 (3,57·10 <sup>-3</sup> )
1% L-Py104	0,113 (6,59·10 <sup>-4</sup> )	0,112 (8,26·10 <sup>-3</sup> )	0,136 (6,41·10 <sup>-3</sup> )

## Ensayos de fricción a temperatura variable

Tabla 2.19. Coeficientes de fricción en función de la temperatura

Aditivo	Fricción en función de la temperatura (0,06 ms <sup>-1</sup> ; 2,45 N; 850 m)	
	25 °C	100 °C
1% L102	0,078 (6,44·10 <sup>-3</sup> )	0,113 (9,24·10 <sup>-3</sup> )
1% L106	0,132 (1,93·10 <sup>-2</sup> )	0,122 (7,53·10 <sup>-3</sup> )
1% L108	0,112 (1,14·10 <sup>-2</sup> )	0,079 (7,12·10 <sup>-3</sup> )
1% L-T102	0,100 (1,27·10 <sup>-2</sup> )	0,083 (2,48·10 <sup>-3</sup> )
1% L-T <sub>o</sub> 102	0,125 (5,25·10 <sup>-3</sup> )	0,083 (9,65·10 <sup>-3</sup> )
1% L-P106	0,102 (2,09·10 <sup>-2</sup> )	0,146 (1,51·10 <sup>-2</sup> )
1% L-Py104	0,131 (1,30·10 <sup>-2</sup> )	0,078 (4,78·10 <sup>-3</sup> )

## Ensayos de desgaste a temperatura ambiente

Tabla 2.20. Factores de desgaste (mm<sup>3</sup>m<sup>-1</sup>) en función de la velocidad

Aditivo	Desgaste (mm <sup>3</sup> m <sup>-1</sup> ) en función de la velocidad (25 °C; 2,45 N; 850 m)		
	0,06 ms <sup>-1</sup>	0,15 ms <sup>-1</sup>	0,20 ms <sup>-1</sup>
1% L102	8,51·10 <sup>-5</sup> (1,83·10 <sup>-5</sup> )	6,76·10 <sup>-6</sup> (1,85·10 <sup>-7</sup> )	1,81·10 <sup>-5</sup> (6,03·10 <sup>-6</sup> )
1% L106	4,32·10 <sup>-5</sup> (1,83·10 <sup>-5</sup> )	1,54·10 <sup>-5</sup> (4,38·10 <sup>-7</sup> )	1,69·10 <sup>-5</sup> (2,51·10 <sup>-6</sup> )
1% L108	1,99·10 <sup>-4</sup> (1,47·10 <sup>-5</sup> )	2,29·10 <sup>-5</sup> (5,29·10 <sup>-6</sup> )	3,71·10 <sup>-5</sup> (1,44·10 <sup>-5</sup> )
1% L-T102	1,30·10 <sup>-4</sup> (8,59·10 <sup>-6</sup> )	1,16·10 <sup>-5</sup> (3,00·10 <sup>-6</sup> )	1,67·10 <sup>-5</sup> (2,30·10 <sup>-6</sup> )
1% L-T <sub>o</sub> 102	1,66·10 <sup>-4</sup> (1,31·10 <sup>-5</sup> )	1,93·10 <sup>-5</sup> (2,82·10 <sup>-6</sup> )	1,61·10 <sup>-5</sup> (2,35·10 <sup>-6</sup> )
1% L-P106	2,83·10 <sup>-5</sup> (1,74·10 <sup>-5</sup> )	1,65·10 <sup>-5</sup> (2,77·10 <sup>-6</sup> )	3,57·10 <sup>-5</sup> (1,29·10 <sup>-6</sup> )
1% L-Py104	1,76·10 <sup>-4</sup> (1,27·10 <sup>-5</sup> )	1,49·10 <sup>-5</sup> (2,77·10 <sup>-6</sup> )	1,69·10 <sup>-5</sup> (1,62·10 <sup>-6</sup> )

**Tabla 2.21. Factores de desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la presión**

Aditivo	Desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la presión ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ; $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $850 \text{ m}$ )		
	2,45 N	3,45 N	4,45 N
1% L102	$6,76 \cdot 10^{-6}$ ( $1,85 \cdot 10^{-7}$ )	$5,06 \cdot 10^{-4}$ ( $1,03 \cdot 10^{-4}$ )	$1,80 \cdot 10^{-3}$ ( $1,67 \cdot 10^{-4}$ )
1% L106	$1,54 \cdot 10^{-5}$ ( $4,38 \cdot 10^{-7}$ )	$9,33 \cdot 10^{-4}$ ( $2,56 \cdot 10^{-4}$ )	$1,81 \cdot 10^{-3}$ ( $3,37 \cdot 10^{-4}$ )
1% L108	$2,29 \cdot 10^{-5}$ ( $5,29 \cdot 10^{-6}$ )	$2,32 \cdot 10^{-4}$ ( $7,63 \cdot 10^{-5}$ )	$1,53 \cdot 10^{-3}$ ( $4,11 \cdot 10^{-4}$ )
1% L-T102	$1,16 \cdot 10^{-5}$ ( $3,00 \cdot 10^{-6}$ )	$1,14 \cdot 10^{-4}$ ( $1,55 \cdot 10^{-4}$ )	$1,36 \cdot 10^{-3}$ ( $2,19 \cdot 10^{-4}$ )
1% L-T $\circ$ 102	$1,93 \cdot 10^{-5}$ ( $2,82 \cdot 10^{-6}$ )	$2,70 \cdot 10^{-4}$ ( $2,49 \cdot 10^{-4}$ )	$2,38 \cdot 10^{-3}$ ( $2,87 \cdot 10^{-4}$ )
1% L-P106	$1,65 \cdot 10^{-5}$ ( $2,77 \cdot 10^{-6}$ )	$4,37 \cdot 10^{-4}$ ( $6,91 \cdot 10^{-5}$ )	$1,42 \cdot 10^{-3}$ ( $4,36 \cdot 10^{-4}$ )
1% L-Py104	$1,49 \cdot 10^{-5}$ ( $2,77 \cdot 10^{-6}$ )	$9,59 \cdot 10^{-4}$ ( $1,09 \cdot 10^{-4}$ )	$1,96 \cdot 10^{-3}$ ( $1,29 \cdot 10^{-4}$ )

**Ensayos de desgaste a temperatura variable**

**Tabla 2.22. Factores de desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la temperatura**

Aditivo	Desgaste ( $\text{mm}^3\text{m}^{-1}$ ) en función de la temperatura ( $0,06 \text{ ms}^{-1}$ ; $2,45 \text{ N}$ ; $850 \text{ m}$ )	
	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	$100 \text{ }^\circ\text{C}$
1% L102	$8,51 \cdot 10^{-5}$ ( $1,83 \cdot 10^{-5}$ )	$2,40 \cdot 10^{-4}$ ( $4,76 \cdot 10^{-5}$ )
1% L106	$4,32 \cdot 10^{-5}$ ( $1,83 \cdot 10^{-5}$ )	$1,57 \cdot 10^{-4}$ ( $1,55 \cdot 10^{-5}$ )
1% L108	$1,99 \cdot 10^{-4}$ ( $1,47 \cdot 10^{-5}$ )	$1,60 \cdot 10^{-4}$ ( $1,40 \cdot 10^{-5}$ )
1% L-T102	$1,30 \cdot 10^{-4}$ ( $8,59 \cdot 10^{-6}$ )	$1,64 \cdot 10^{-4}$ ( $2,70 \cdot 10^{-5}$ )
1% L-T $\circ$ 102	$1,66 \cdot 10^{-4}$ ( $1,31 \cdot 10^{-5}$ )	$1,46 \cdot 10^{-4}$ ( $1,55 \cdot 10^{-5}$ )
1% L-P106	$2,83 \cdot 10^{-5}$ ( $1,74 \cdot 10^{-5}$ )	$1,41 \cdot 10^{-4}$ ( $7,45 \cdot 10^{-6}$ )
1% L-Py104	$1,76 \cdot 10^{-4}$ ( $1,27 \cdot 10^{-5}$ )	$1,50 \cdot 10^{-4}$ ( $2,46 \cdot 10^{-5}$ )

**2.3.1.9. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación por líquidos iónicos como aditivos en el lubricante sintético**

Se procede de igual manera que la indicada en el Apartado 2.3.1.8 para la realización de los ensayos.

Los ensayos de fricción y desgaste con el lubricante sintético al 1% se llevaron a cabo con los siguientes parámetros:

- \* Punzón de acero: AISI 52100 de 0,8 mm de radio.
- \* Radio de giro: 16 mm.
- \* Velocidad de giro: En todos los ensayos se ha usado una velocidad de  $0,15 \text{ ms}^{-1}$ .
- \* Distancia recorrida: La distancia recorrida en los ensayos es de 850 m.
- \* Temperatura: Ambiente y  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- \* Atmósfera de laboratorio.
- \* Cantidad de lubricante suministrada: 1,5 ml.

- \* Carga aplicada: 2,45 N (presión de contacto de 0,92 GPa).

Para cada conjunto de condiciones se realizaron al menos 3 ensayos, tomando la media de los resultados.

### Ensayos de fricción a temperatura variable

Tabla 2.23. Coeficientes de fricción en función de la temperatura

Aditivo	Fricción en función de la temperatura (0,15 ms <sup>-1</sup> ; 2,45 N; 850 m)	
	25 °C	100 °C
1% L102	0,083 (1,10·10 <sup>-3</sup> )	0,108 (2,32·10 <sup>-3</sup> )
1% L106	0,080 (2,40·10 <sup>-3</sup> )	0,105 (3,59·10 <sup>-3</sup> )
1% L-T102	0,072 (1,05·10 <sup>-3</sup> )	0,064 (1,54·10 <sup>-3</sup> )
1% L-P106	0,032 (1,08·10 <sup>-3</sup> )	0,181 (5,05·10 <sup>-3</sup> )

### Ensayos de desgaste a temperatura variable

Tabla 2.24. Factores de desgaste (mm<sup>3</sup>m<sup>-4</sup>) en función de la temperatura

Aditivo	Desgaste (mm <sup>3</sup> m <sup>-4</sup> ) en función de la temperatura (0,15 ms <sup>-1</sup> ; 2,45 N; 850 m)	
	25 °C	100 °C
1% L102	5,52·10 <sup>-5</sup> (1,21·10 <sup>-5</sup> )	1,13·10 <sup>-3</sup> (1,72·10 <sup>-4</sup> )
1% L106	1,30·10 <sup>-4</sup> (4,25·10 <sup>-5</sup> )	9,88·10 <sup>-4</sup> (2,75·10 <sup>-4</sup> )
1% L-T102	5,38·10 <sup>-5</sup> (1,75·10 <sup>-5</sup> )	1,01·10 <sup>-3</sup> (2,05·10 <sup>-4</sup> )
1% L-P106	9,44·10 <sup>-5</sup> (2,26·10 <sup>-5</sup> )	1,36·10 <sup>-3</sup> (3,36·10 <sup>-4</sup> )

## 2.3.2. Ensayos de corrosión

### 2.3.2.1. Ensayos de inmersión de larga duración en líquidos iónicos puros

Para estudiar la reactividad y posible corrosividad de los siete LI utilizados como lubricantes se han realizado ensayos de inmersión sin agitación para las bolas de acero AISI 52100 y para la aleación de aluminio 2011, los dos materiales del contacto metálico estudiado. Los ensayos han consistido en dejar probetas de ambos metales inmersos en cada uno de los siete líquidos iónicos puros durante un largo periodo de tiempo, de forma que se puedan observar posteriormente posibles interacciones metal-LI. Las condiciones de estos ensayos han sido:

- \* Medio: Se han utilizado siete medios distintos para la inmersión, es decir, 2 ml de cada uno de los siete líquidos iónicos (L102, L106, L108, L-T102, L-T<sub>o</sub>102, L-P106, L-Py104).
- \* Temperatura: 25 °C.
- \* Atmósfera de laboratorio.
- \* Duración: 30 días.



Debido a las medidas de las bolas de acero, estas han sido introducidas directamente en el medio, siendo las probetas de aluminio de medidas aproximadas 5 x 8 x 2 mm.

Una vez cortadas, las probetas de aluminio se desbastan con papeles de carburo de silicio de granulometrías 400 y 600. Posteriormente, tanto las bolas de acero como las probetas de aluminio se han lavado con detergente, agua destilada, acetona y etanol.

Una vez pesadas, las probetas de acero y aluminio se introducen en los LI, dejándolas el tiempo establecido por el ensayo. Finalizado el ensayo se extraen todas las probetas, siendo limpiadas y secadas en estufa a 90 °C para su posterior pesado y examen.

### 2.3.2.2. Ensayos de inmersión con agitación en líquidos iónicos puros y en disoluciones acuosas de líquidos iónicos

Para estudiar el efecto del agua en las características corrosivas de los LI sobre la aleación de aluminio 2011, se han realizado ensayos de inmersión con agitación en disoluciones de LI siguiendo las indicaciones de la norma ASTM G31-72 [85]. Los parámetros de estos ensayos han sido:

- \* Medio: El volumen de este medio depende de la superficie de ensayo de las probetas, tomándose la relación de 0,20 ml/mm<sup>2</sup> propuesta por la ASTM G31-72 [85]. La composición de las tres disoluciones utilizadas consisten en:
  - o L102 puro.
  - o Disolución al 1% de L102.
  - o Disolución al 5% de L102.
- \* Velocidad de agitación: 300 rpm.
- \* Temperatura: 25 °C.
- \* Atmósfera de laboratorio.
- \* Duración: 96 h.

El agua utilizada en estos ensayos es agua bidestilada, obtenida mediante el sistema Milli-Q Academia en un equipo de purificación de agua Millipore.

Tanto para estos ensayos de inmersión con agitación, como para los descritos en el siguiente apartado de erosión-corrosión, se han utilizado probetas tipo como la mostrada en la Figura 2.64, de dimensiones medias 8 x 9,5 x 1,5 mm. En los ensayos de inmersión con agitación, las probetas se han cortado de un redondo de Al 2011, siendo desbastadas con papeles de carburo de silicio de granulometrías 400 y 600. Posteriormente se procede a su lavado con detergente, agua destilada, acetona y etanol. Se secan en una estufa a 90 °C y se pesan en una balanza de precisión. También se realiza la medida de rugosidad de sus caras.

Tanto el peso como la rugosidad han sido comprobados al inicio y al final de los ensayos. Sin embargo, para comprobar la evolución de la pérdida de peso, se han extraído las probetas a las 24 y 48 horas del ensayo. En estas extracciones intermedias, las probetas son lavadas, secadas y pesadas, siendo introducidas inmediatamente en la disolución para continuar con el ensayo. En las Tablas 2.25 y 2.26 se pueden ver respectivamente los datos obtenidos de pérdidas de peso y rugosidad de los ensayos.



Figura 2.64. Probeta tipo utilizada en los ensayos de inmersión con agitación y de erosión-corrosión.

Tabla 2.25. Resultados de los ensayos de inmersión (valores medios)

Disolución	Diferencia de peso de las probetas (%)		
	24 horas	48 horas	96 horas
1% L102	0,19	0,49	2,62
5% L102	3,29	7,40	17,89
100% L102	0,02	-0,07	0,02

Tabla 2.26. Rugosidad antes y después de los ensayos de inmersión (valores medios)

Disolución	Rugosidad inicial		Rugosidad final	
	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )
1% L102	0,29	2,05	0,43	4,81
5% L102	0,26	2,03	6,26	35,24
100% L102	0,30	3,02	0,28	2,34

### 2.3.2.3. Ensayos de erosión-corrosión en disoluciones de líquidos iónicos

Se ha comparado la resistencia a la erosión-corrosión en L102 de las tres aleaciones de aluminio descritas al inicio de este capítulo: 2011 T3, 6061 T6 y 7075 T6. Además del efecto corrosivo de la disolución de agua y L102, se ha añadido al medio el abrasivo  $\alpha$ -alúmina suministrado por Merck, con un tamaño medio de partícula de 0,063-0,200 mm (Figura 2.65), para estudiar el efecto combinado de los dos fenómenos. Los ensayos se han realizado con los siguientes parámetros:

- \* Medio: Se ha escogido la relación de 0,20 ml/mm<sup>2</sup> propuesta por la norma ASTM G31-72 [85] para determinar el volumen de disolución empleado en función de las muestras ensayadas. La composición de la disolución empleada consiste en L102 al 90%, a la que se le ha añadido 80 g/l de  $\alpha$ -alúmina.
- \* Velocidad de agitación: 400 rpm.

- \* Temperatura: 25 °C.
- \* Atmósfera de laboratorio.
- \* Duración: 192 h.

El agua utilizada en estos ensayos es, al igual que en los anteriores, agua bidestilada, obtenida mediante el sistema Milli-Q Academia en un equipo de purificación de agua Millipore.

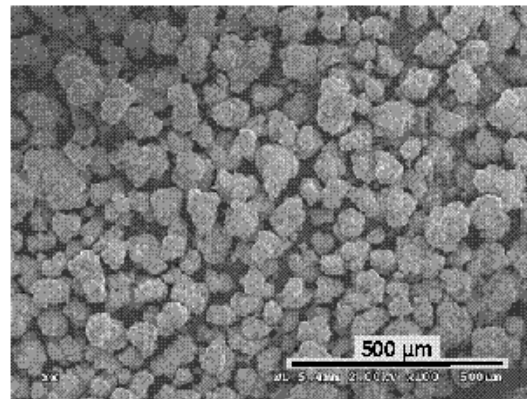


Figura 2.65. Morfología de las partículas de  $\alpha$ -alúmina.

De cada una de las aleaciones de aluminio se han cortado tres probetas tipo como la mostrada en la Figura 2.64, de dimensiones medias 8 x 9,5 x 1,5 mm. Después de cortadas, las probetas son desbastadas hasta una granulometría de 600. Posteriormente se lavan con detergente, agua destilada, acetona y etanol y se secan en estufa a 90 °C. Para comprobar la variación de peso y rugosidad de sus caras se realiza la medida de estas dos magnitudes.

Además de al inicio y al final del ensayo, se ha medido el peso y la rugosidad de las probetas a las 96 horas de ensayo. Los valores mostrados en las Tablas 2.27 y 2.28 son los valores medios obtenidos de las tres probetas ensayadas de cada aleación, desviación entre paréntesis.

Tabla 2.27. Resultados del ensayo de erosión-corrosión

Aleación de aluminio	Diferencia de peso de las probetas (%)	
	96 horas	192 horas
2011 T3	0,08 (0,009)	0,15 (0,021)
6061 T6	-0,11 (0,046)	-0,07 (0,039)
7075 T6	0,04 (0,019)	0,08 (0,009)

Tabla 2.28. Cambios de rugosidad por erosión-corrosión

Aleación de aluminio	$R_a$ inicial	$R_a$ a las 96 horas	$R_a$ final
2011 T3	0,45 (0,05)	0,42 (0,09)	0,43 (0,07)
6061 T6	0,33 (0,07)	0,25 (0,02)	0,29 (0,05)
7075 T6	0,31 (0,02)	0,38 (0,20)	0,25 (0,02)

### **III. Discusión de Resultados**

---

## III. Discusión de Resultados

### 3.1. Introducción

En las Figuras 3.1-3.4 podemos ver el esquema de los ensayos realizados en el presente trabajo. Comenzaremos mostrando en el Apartado 3.2 los resultados de fricción y desgaste obtenidos para los siete LI en estado puro en diversas condiciones de velocidad y temperatura, comentando a continuación los mecanismos de desgaste y las interacciones triboquímicas que tienen lugar en el contacto.

En este trabajo se han utilizado los LI descritos en el Capítulo II como aditivos al 1% de dos lubricantes base convencionales de los contactos aluminio-acero: un aceite mineral parafínico-nafténico y un éster sintético.

En el Apartado 3.3 se desarrollarán los resultados y mecanismos observados para las mezclas con el aceite mineral en diversas condiciones de velocidad, carga y temperatura. Una vez determinadas las condiciones óptimas de lubricación de estas mezclas, el Apartado 3.4 recoge los resultados obtenidos con las mezclas al 1% en el aceite sintético, tanto a temperatura ambiente como a 100 °C.

El Apartado 3.5 mostrará los resultados obtenidos acerca del comportamiento del acero 52100 y del aluminio 2011 en ensayos de inmersión en los LI puros. Se ha estudiado la influencia de la presencia de agua sobre la corrosión con LI, mediante ensayos de inmersión de Al 2011 en disoluciones de L102 al 1% y al 5% en agua. Finalmente, se ha combinado la presencia de agua y de partículas en suspensión, comparando la resistencia a la erosión-corrosión de tres aleaciones de aluminio en una disolución de L102 al 90% en agua, en presencia de alúmina.

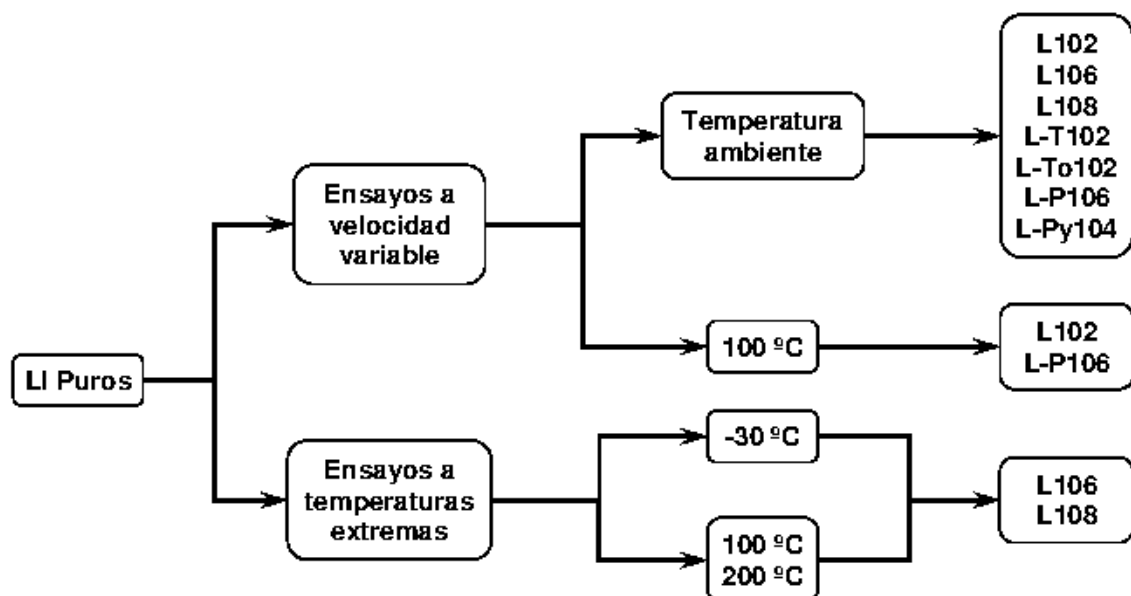


Figura 3.1. Esquema de los ensayos realizados con LI puros.

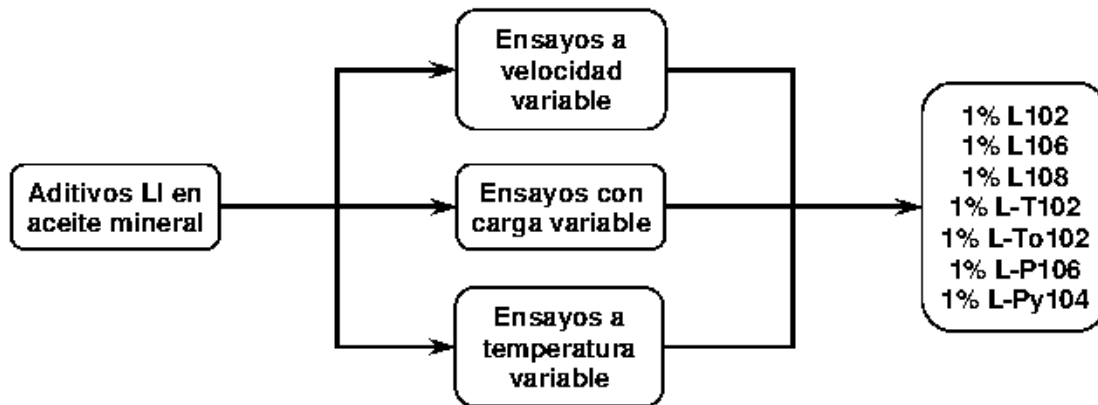


Figura 3.2. Esquema de los ensayos realizados con LI como aditivos del aceite mineral.

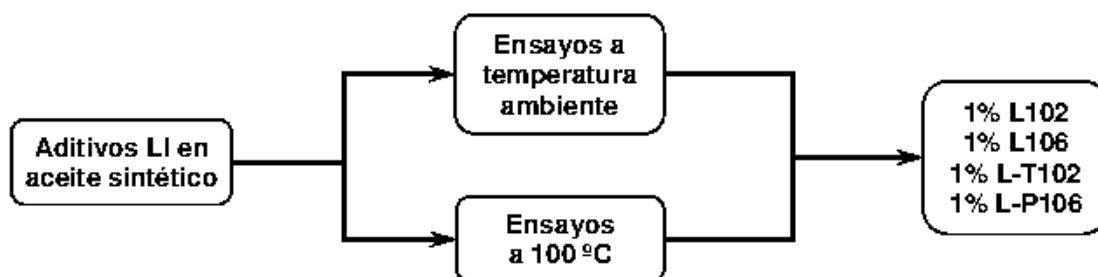


Figura 3.3. Esquema de los ensayos realizados con LI como aditivos del aceite sintético.

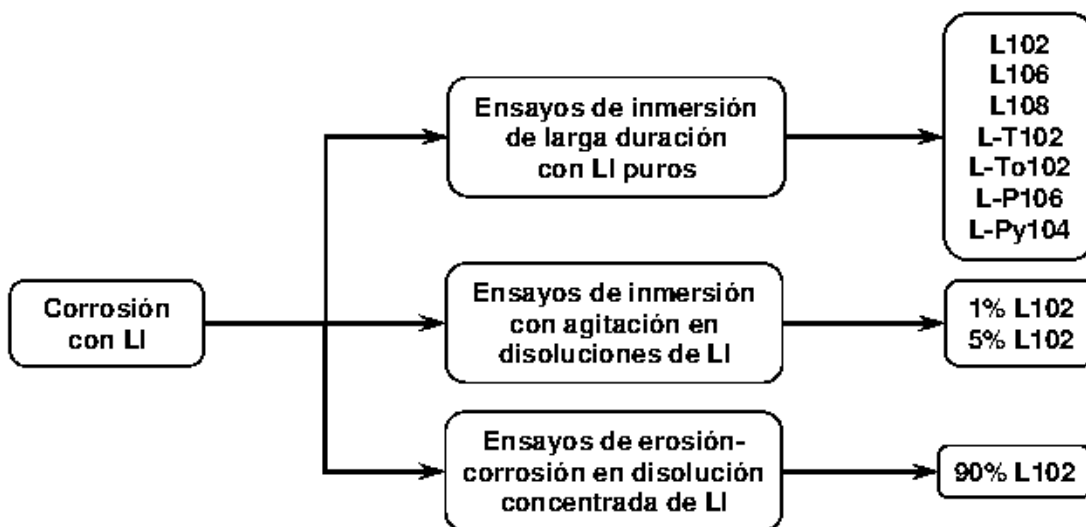


Figura 3.4. Esquema de los ensayos de corrosión realizados con LI.

### 3.2. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante líquidos iónicos puros

En primer lugar, se discutirá el comportamiento frente a la fricción y al desgaste del aluminio ASTM 2011 en deslizamiento contra punzones de acero AISI 52100 utilizando como lubricantes los líquidos iónicos comercialmente puros. Para estudiar la influencia de la

naturaleza del anión y de la longitud de cadena, se han realizado ensayos en condiciones de velocidad y temperatura variables, analizando los procesos triboquímicos y su influencia en el desgaste y en los cambios de fricción que tienen lugar a lo largo de los ensayos [86].

### 3.2.1. Resultados a temperatura ambiente. Influencia de la velocidad

#### 3.2.1.1. Resultados de fricción

En las Figuras 3.5-3.7 se muestra la evolución de la fricción en los ensayos realizados a temperatura ambiente para los LI de imidazolio estudiados. Se puede comprobar que la variación de la fricción a lo largo del ensayo depende del tipo de anión utilizado y de la longitud de cadena.

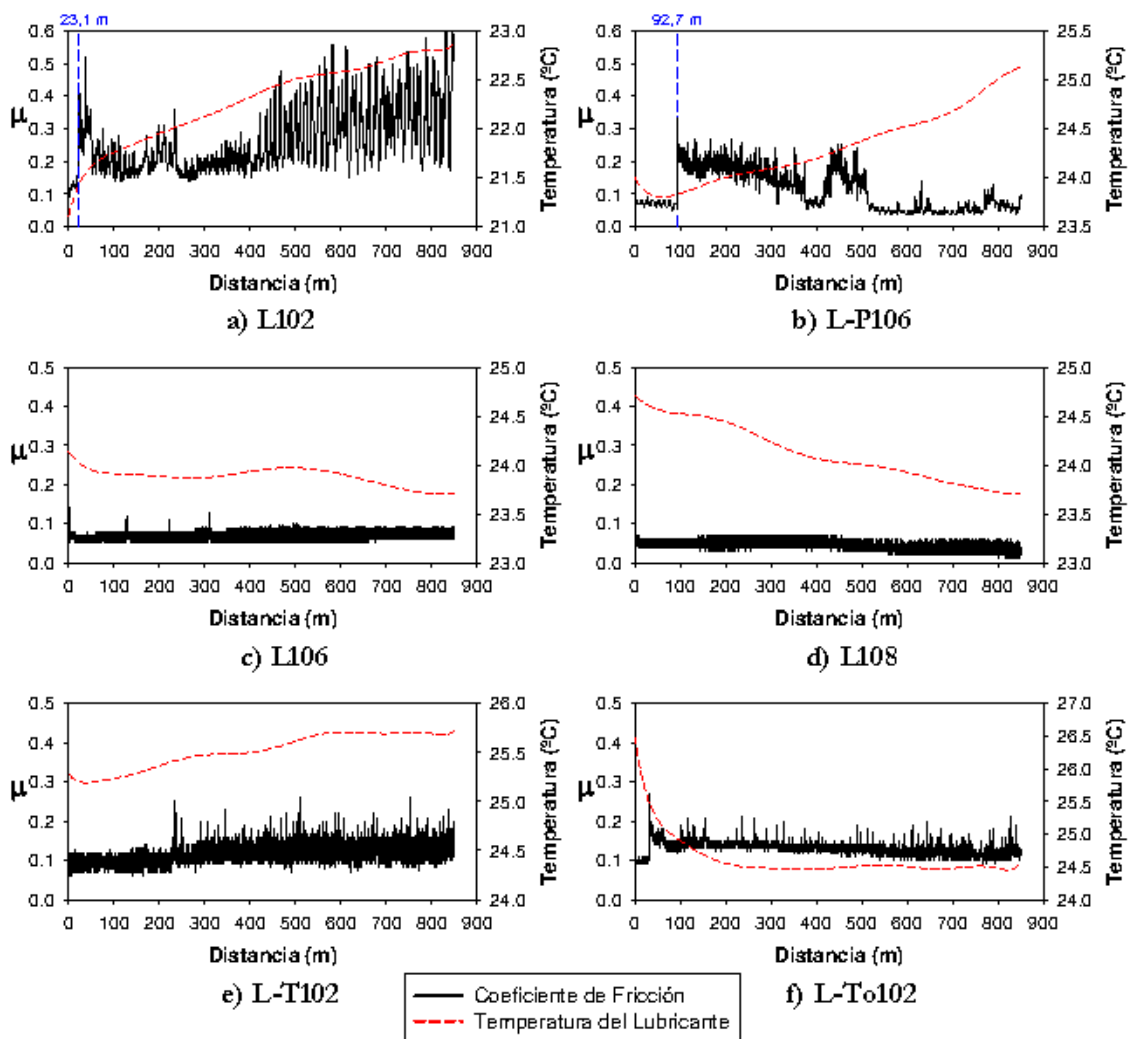


Figura 3.5. Curvas de Fricción para los LI de imidazolio ( $0,06 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).



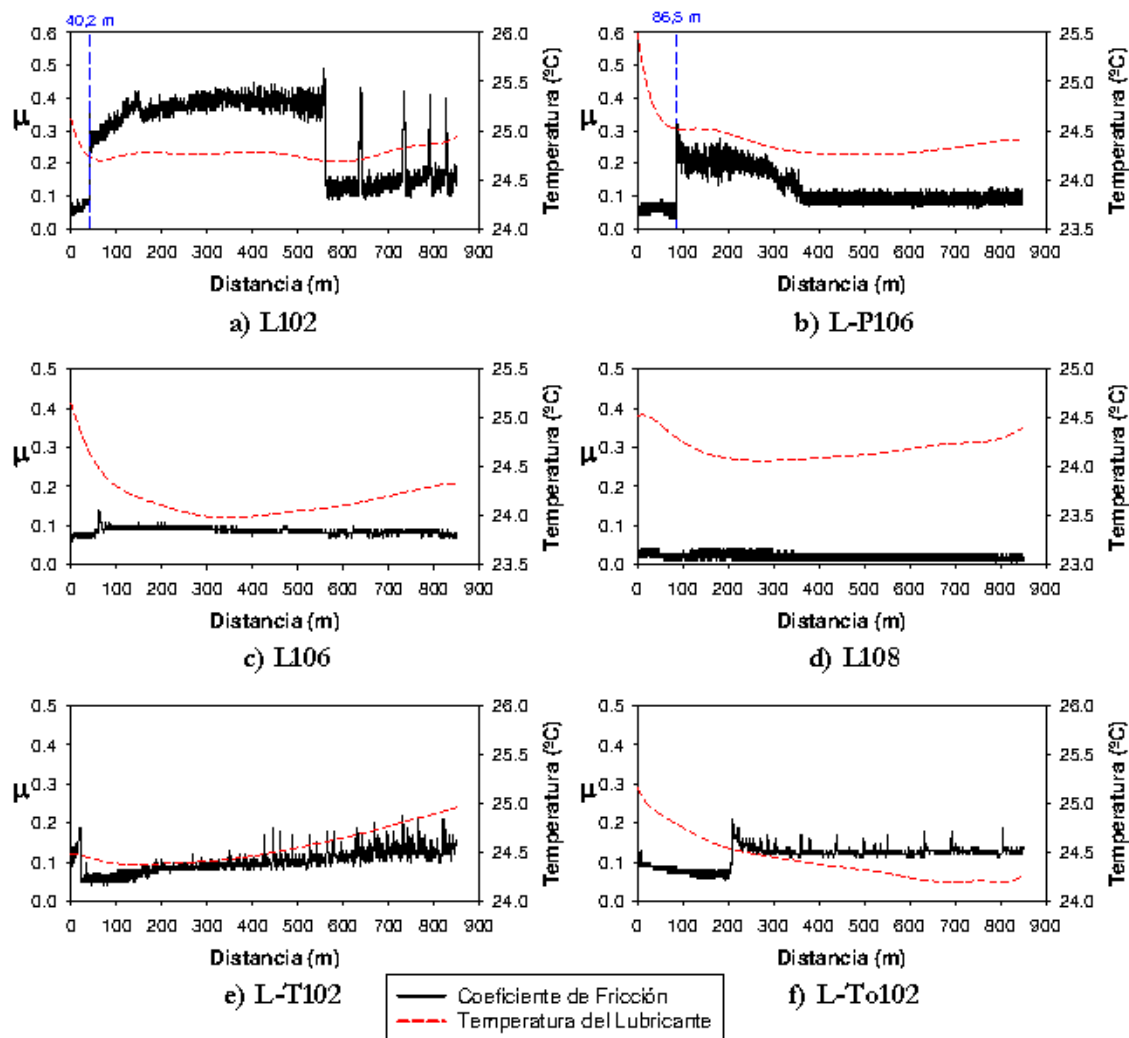


Figura 3.6. Curvas de Fricción para los LI de imidazolio ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

Tanto para el caso del L102 (Figuras 3.5.a, 3.6.a y 3.7.a) como para el caso del L-P106 (Figuras 3.5.b, 3.6.b y 3.7.b) tras un periodo inicial de baja fricción, se produce un pronunciado incremento del valor de este coeficiente. Es interesante observar que mientras para el L102, el coeficiente de fricción tiende a mantenerse en valores altos, con el L-P106, tras un periodo de alta fricción, se produce una bajada en la curva, volviendo a recobrar valores cercanos a los iniciales.

Sin embargo, para los dos LI de tetrafluoroborato y cadena más larga, L106 (Figuras 3.5.c, 3.6.c y 3.7.c) y L108 (Figuras 3.5.d, 3.6.d y 3.7.d), el valor de fricción se mantiene dentro de un rango de valores bajos y constantes durante toda la duración del ensayo.

Finalmente, y a diferencia del L102, para los otros dos LI de cadena corta, como son el L-T102 (Figuras 3.5.e, 3.6.e y 3.7.e) y el L-To102 (Figuras 3.5.f, 3.6.f y 3.7.f), los cambios en el valor de fricción durante el ensayo son pequeños, y se pueden atribuir a los periodos de *running-in* y *steady-state*.

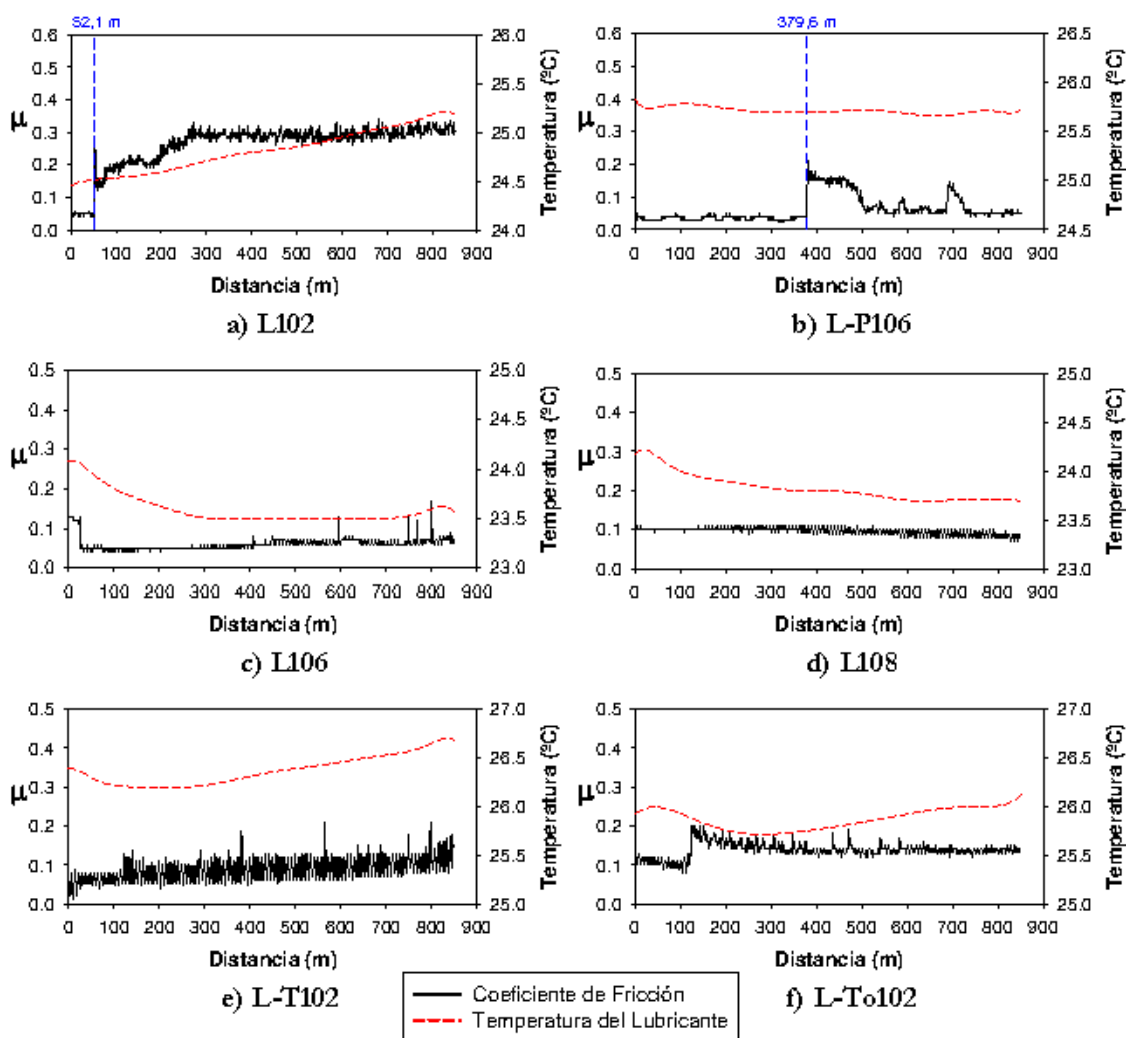


Figura 3.7. Curvas de Fricción para los LI de imidazolio (0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

En la Figura 3.8 hemos representado cómo es la variación para el L-Py104 a las tres velocidades estudiadas. El comportamiento del derivado de piridinio es semejante al del L102, aunque los periodos de baja fricción iniciales son muy cortos, inferiores a 5 minutos.

Para poder comparar más fácilmente los valores de fricción obtenidos, en la Figura 3.9 se han representado los valores medios de fricción para cada LI en función de la velocidad de deslizamiento.

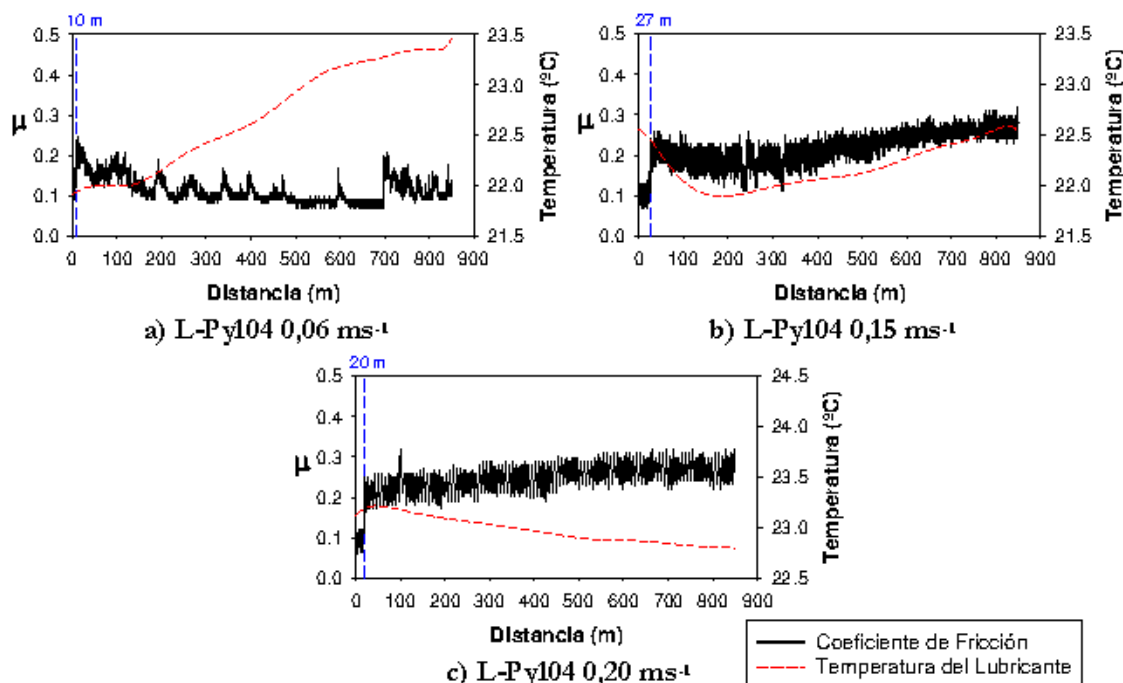


Figura 3.8. Curvas de Fricción para el LI de piridinio (L-Py104) (25 °C; 2,45 N; 850 m).

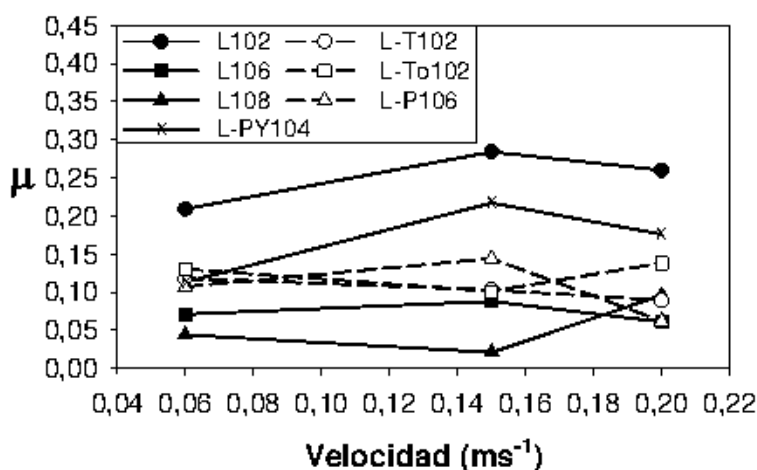


Figura 3.9. Variación del coeficiente de fricción con la velocidad para los líquidos iónicos como lubricantes puros (25 °C; 2,45 N; 850 m).

Como ya revelaban las gráficas de las Figuras 3.5-3.7, a igualdad de anión, en este caso el tetrafluoroborato, el aumento en el número de eslabones de la cadena lateral (L102<L106<L108) da menores coeficientes de fricción.

Si nos fijamos en los LI de cadena corta (L102, L-T102 y L-To102), podemos ver que el cambio del anión tetrafluoroborato (L102), por otros de mayor tamaño como el triflato (L-T102) o el tosilato (L-To102) también disminuye el valor de fricción.

En general, con la excepción del L102, los valores medios de fricción que se han obtenido para el derivado de piridinio (L-Py104) son mayores que para los derivados del imidazolio.

Estudiando más detenidamente los incrementos de fricción obtenidos para el L102 (Figuras 3.5.a, 3.6.a y 3.7.a) y para el L-P106 (Figuras 3.5.b, 3.6.b y 3.7.b) se ha observado que estos incrementos se corresponden con la aparición de partículas de desgaste, como se puede ver en las imágenes de las Figuras 3.10.a y 3.10.b, y por un aumento en el ruido producido por los ensayos.

Hemos indicado que, mientras que con el L102 el coeficiente de fricción se mantiene, en general, en valores elevados hasta el final del ensayo (Figuras 3.5.a, 3.6.a y 3.7.a), con el L-P106, después de un periodo de alta fricción se recobran los bajos valores de fricción del inicio del ensayo (Figuras 3.5.b, 3.6.b y 3.7.b).

De la observación directa de los ensayos se puede extraer la conclusión de que la disminución de la fricción al usar el L-P106 tiene lugar cuando las partículas de desgaste son eliminadas del contacto (Figura 3.10.b, 850 m). Este efecto no se observa en los ensayos con el L102, sino que la huella permanece cubierta durante todo el ensayo con los precipitados derivados de los procesos triboquímicos (Figura 3.10.a).

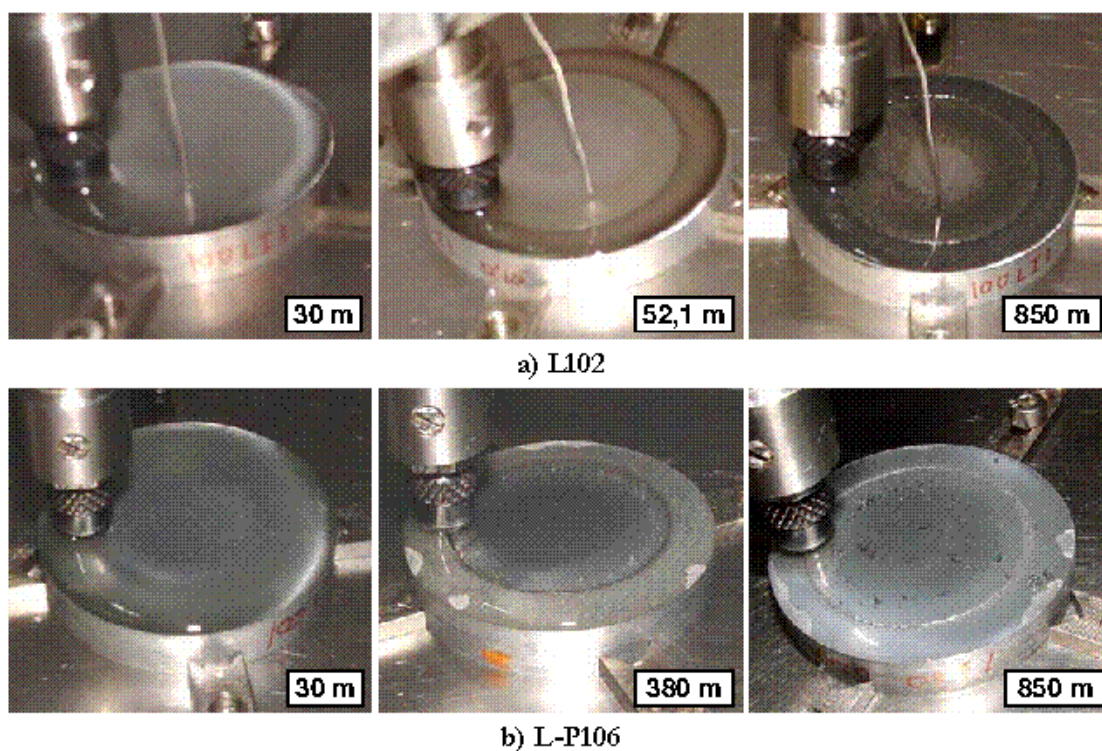


Figura 3.10. Evolución de los ensayos ( $0,20 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ).

En la Tabla 3.1 se pueden ver los tiempos y las distancias necesarias para que se produzca el incremento de fricción al lubricar con L102 y L-P106 a cada una de las velocidades estudiadas.

Los valores de la Tabla 3.1 nos indican que para el L102, un aumento de la velocidad conlleva una disminución del tiempo necesario para que se produzca el incremento de fricción, aunque las distancias recorridas aumentan ligeramente con la velocidad. En general, este periodo inicial de baja fricción tiene una duración corta, inferior a 30 minutos.

Tabla 3.1. Tiempos y recorridos del periodo de baja fricción a 25 °C ( $\mu_i$ =coeficiente de fricción inicial;  $\mu_m$ =coeficiente de fricción máximo;  $\mu_f$ =coeficiente de fricción final).

Lubricante	Velocidad (ms <sup>-1</sup> )	Periodo Inicial de Baja Fricción		$\mu_i$	$\mu_m$	$\mu_f$
		Tiempo (s)	Distancia (m)			
L102	0,06	385	23,1	0,13	0,27	
	0,15	268	40,2	0,07	0,37	0,15
	0,20	261	52,1	0,05	0,27	
L-P106	0,06	1545	92,7	0,07	0,16	0,05
	0,15	578	86,5	0,06	0,19	0,09
	0,20	1898	379,6	0,04	0,15	0,06

A diferencia del L102 y el L-P106, los valores de fricción bajos y constantes a lo largo de todo el ensayo obtenidos para el L106 y el L108 vienen acompañados por un área de contacto libre de partículas de desgaste, quedando el lubricante con un aspecto similar al del inicio del ensayo (Figuras 3.11.a y 3.11.b respectivamente).

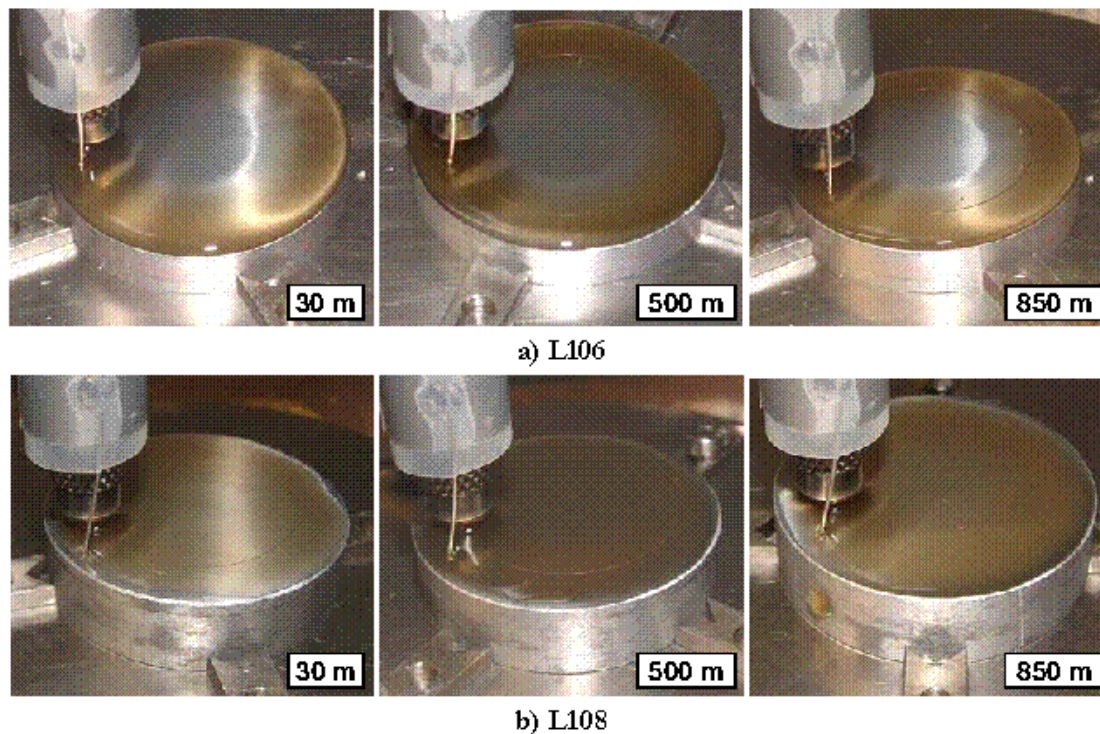


Figura 3.11. Evolución de los ensayos (0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N).

### 3.2.1.2. Resultados de desgaste

En la Figura 3.12 podemos ver los resultados de desgaste para los siete líquidos iónicos utilizados como lubricantes en estado puro al variar la velocidad de deslizamiento. En general, la tendencia de estos valores de desgaste coincide con la observada para los valores de fricción

(Figura 3.9). Es decir, mayores valores de fricción coinciden con mayores tasas de desgaste del aluminio.

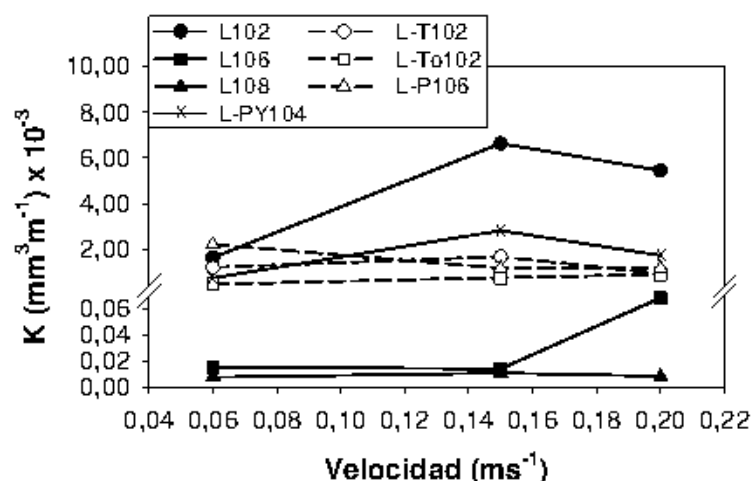


Figura 3.12. Variación de la tasa de desgaste con la velocidad para los líquidos iónicos como lubricantes puros (25 °C; 2,45 N; 850 m).

Por lo tanto, podemos afirmar que a igualdad de anión, en este caso el tetrafluoroborato, el aumento en el número de eslabones de la cadena lateral (L102, L106 y L108) da lugar a menores coeficientes de fricción y desgaste. De este modo, el mejor comportamiento tribológico se obtiene para el L108, el de mayor longitud de cadena. Esta mayor capacidad lubricante de los LI a mayor longitud de cadena ha sido también observada recientemente en estudios [75] con la aleación de Al 2024.

Como ocurría para los valores de fricción, el cambio del anión tetrafluoroborato (L102), por otros de mayor tamaño como el triflato (L-T102) o el tosilato (L-To102) produce un descenso en los valores de desgaste del aluminio. El desgaste obtenido con el piridinio (L-Py104) es en general mayor que los obtenidos para los imidazolios, de nuevo con la excepción del L102.

Aunque algunos autores [75] han indicado una mejor capacidad antidesgaste del anión  $\text{PF}_6^-$  frente al  $\text{BF}_4^-$ , los resultados obtenidos en este trabajo muestran que para una cadena de 6, los resultados son inferiores hasta en un orden de magnitud para el anión tetrafluoroborato (L106) que para el hexafluorofosfato (L-P106) (Figura 3.12). Esta diferencia de resultados es atribuible a la menor duración de los ensayos realizados por dichos autores [75], ya que al ser muy inferiores a los tiempos necesarios para que tengan lugar las reacciones triboquímicas, estos otros trabajos sólo describen los coeficientes de fricción iniciales.

En el apartado anterior hemos visto cómo para el L-P106, a partir de un determinado momento se producen incrementos en el valor de fricción que vienen acompañados de la aparición de gran cantidad de partículas de desgaste (Figura 3.10.b), mientras que cuando usamos el L106 como lubricante no se aprecia la aparición de partícula alguna (Figura 3.11.a). Este distinto comportamiento está de acuerdo con el menor grado de desgaste obtenido para el L106 con respecto al L-P106 (Figura 3.12).

### 3.2.2. Resultados a 100 °C. Influencia de la velocidad

#### 3.2.2.1. Resultados de fricción

La mayor actividad triboquímica y los cambios en el coeficiente de fricción observados para el L102 y el L-P106 a 25°C, nos llevó a realizar ensayos con estos LI a alta temperatura, con el fin de estudiar su influencia sobre la reactividad de los mismos.

En la Figura 3.13 mostramos la evolución de la fricción para los ensayos realizados en un horno (Figura 2.44.b) a 100 °C a las tres velocidades estudiadas. Las temperaturas representadas en las gráficas de la Figura 3.13 son las que mide la sonda en contacto directo con el lubricante durante los ensayos (Figura 2.46). Nuevamente se observan incrementos en el coeficiente de fricción durante el desarrollo de los ensayos, siendo mucho más severos para el L102 (Figuras 3.13.a, 3.13.c y 3.13.e) que para el L-P106 (Figuras 3.13.b, 3.13.d y 3.13.f), por lo que el comportamiento tribológico obtenido es mejor para este último.

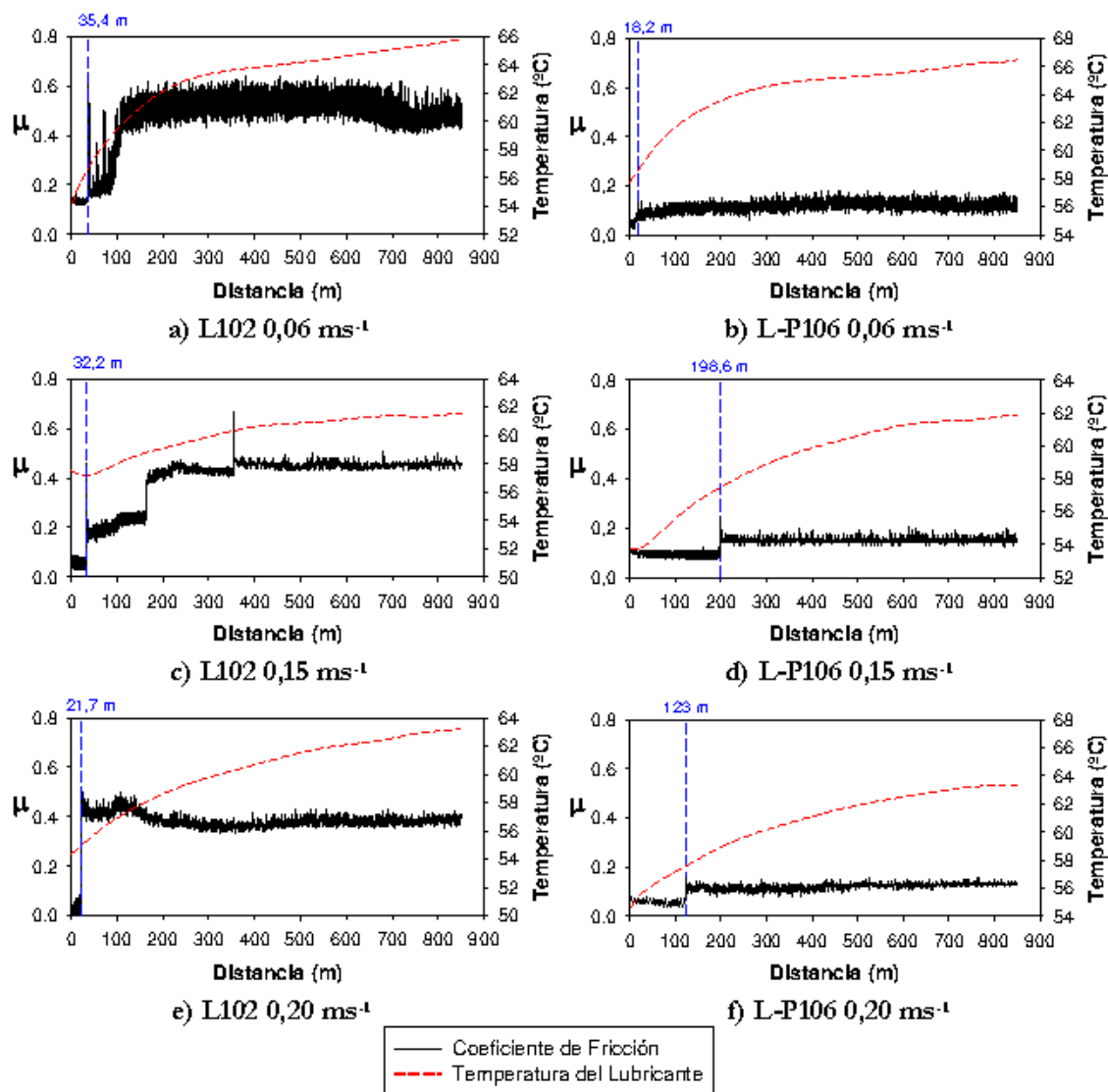


Figura 3.13. Curvas de Fricción para los LI puros (100 °C; 2,45 N; 850 m).

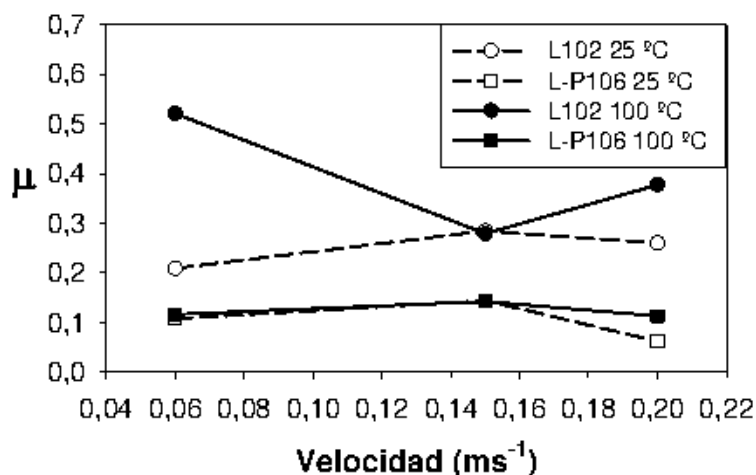
El comportamiento del L-P106 a 100 °C es diferente que a temperatura ambiente. A temperatura ambiente hemos visto que tras un periodo inicial de baja fricción, ésta subía para volver a recuperar su bajo valor inicial (Figura 3.5.b, 3.6.b y 3.7.b). Sin embargo, a 100 °C, una vez que se produce el incremento de fricción, este valor se mantiene (Figuras 3.13.b, 3.13.d y 3.13.f).

En la Tabla 3.2 se puede comprobar cómo influye la velocidad en los periodos de baja fricción a 100 °C. Al igual que ocurría a temperatura ambiente (Tabla 3.1) un aumento en la velocidad hace disminuir el tiempo necesario para que se produzca el incremento de fricción al usar L102 como lubricante, disminuyendo también en estas condiciones la distancia recorrida.

Para poder apreciar mejor el comportamiento de estos dos LI, en la Figura 3.14 se comparan los valores medios de fricción obtenidos en los ensayos a 100 °C y a temperatura ambiente.

**Tabla 3.2. Tiempos y recorridos del periodo de baja fricción a 100 °C. ( $\mu_i$ =coeficiente de fricción inicial;  $\mu_f$ =coeficiente de fricción final).**

Lubricante	Velocidad (ms <sup>-1</sup> )	Periodo Inicial de Baja Fricción		$\mu_i$	$\mu_f$
		Tiempo (s)	Distancia (m)		
L102	0,06	588	35,4	0,14	0,49
	0,15	215	32,2	0,06	0,41
	0,20	108	21,7	0,03	0,39
L-P106	0,06	306	18,2	0,05	0,12
	0,15	1324	198,6	0,09	0,15
	0,20	616	123	0,06	0,12



**Figura 3.14. Variación del coeficiente de fricción para los líquidos iónicos como lubricantes puros (2,45 N; 850 m).**



Los valores de fricción obtenidos son superiores a 100 °C que a 25 °C para el L102, excepto a 0,15 ms<sup>-1</sup> donde ambos valores coinciden. Sin embargo, a 100 °C, la capacidad antifricción del L-P106 es similar a la que presenta a temperatura ambiente.

Por tanto, se puede concluir que el hexafluorofosfato L-P106 presenta mayor capacidad lubricante que el tetrafluoroborato L102 a 100 °C.

### 3.2.2.2. Resultados de desgaste

En la [Figura 3.15](#) mostramos los valores de desgaste obtenidos para el L102 y el L-P106 a 100 °C. Hemos incluido también en este gráfico los valores obtenidos a temperatura ambiente para facilitar su comparación.

Como era de esperar, un aumento en la temperatura produce un aumento en los valores de desgaste. Sin embargo, mientras que en el caso del L-P106, la variación con la velocidad es similar a la obtenida a temperatura ambiente ([Figura 3.15](#)), en el caso del L102 la variación del desgaste con la velocidad es inversa a la observada a temperatura ambiente, con un mínimo de desgaste a 0,15 ms<sup>-1</sup>.

Se ha comprobado que el alto valor de desgaste para el L102 a temperatura ambiente y con una velocidad de 0,15 ms<sup>-1</sup>, se debe, como comprobaremos más adelante ([Apartado 3.2.3.2.1](#)) a la precipitación en el contacto de algunas impurezas presentes en el LI comercial utilizado. En efecto, cuando se lleva a cabo un ensayo en las mismas condiciones (25 °C; 0,15 ms<sup>-1</sup>) con L102 de extrema pureza, el valor de desgaste se reduce desde 6,62 · 10<sup>-3</sup> hasta 2,34 · 10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>m<sup>-1</sup>.

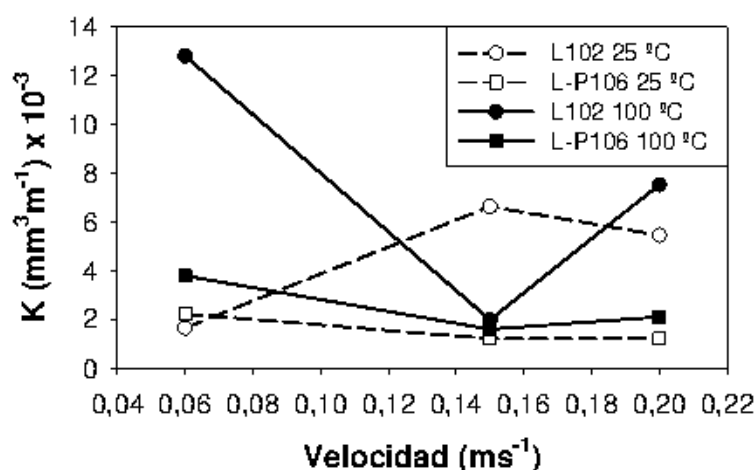


Figura 3.15. Variación de la tasa de desgaste para los líquidos iónicos como lubricantes puros (2,45 N; 850 m).

### 3.2.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales con LI puros

Los procesos triboquímicos [87] son generalmente aquellos que tienen lugar entre el lubricante, y/o el ambiente, y las superficies en deslizamiento bajo condiciones de lubricación límite. Esta definición incluye las reacciones específicas que sólo ocurren bajo condiciones de

fricción, y reacciones que pueden ocurrir bajo las mismas condiciones de temperatura y presión pero que no necesitan la existencia de un contacto tribológico.

La composición, polaridad y estabilidad química de los LI determina la extensión y naturaleza de las reacciones triboquímicas y su efecto favorable o perjudicial en el comportamiento tribológico.

A continuación se discutirán los procesos de interacción superficial, como la oxidación, adhesión, interacciones triboquímicas y tribocorrosión, y su efecto en las bolas de acero y huellas de desgaste del aluminio para los ensayos realizados a velocidad variable con los LI puros.

### 3.2.3.1. Superficie de las bolas de acero

#### 3.2.3.1.1. Interacciones a temperatura ambiente

En la [Figura 3.16](#) podemos ver las micrografías electrónicas de las bolas de acero después de los ensayos tribológicos para cada uno de los LI de imidazolio a temperatura ambiente. Se han seleccionado las muestras procedentes de los ensayos a  $0,20 \text{ ms}^{-1}$ , ya que los resultados para el resto de las velocidades son similares.

La bola usada con el L102 muestra una amplia región afectada por corrosión y con partículas de desgaste adheridas ([Figura 3.16.a](#)), mientras la bola usada con el L-P106 ([Figura 3.16.b](#)) está cubierta con partículas de desgaste y tribocapas adheridas.

Para el resto de los LI a temperatura ambiente ([Figuras 3.16.c-3.16.f](#)), la superficie del acero aparece relativamente limpia después de los ensayos, sin signos importantes de corrosión. Sin embargo, como los ensayos se han realizado en atmósfera de aire, se han podido observar procesos de oxidación [88]. En la [Figura 3.17](#) podemos ver el crecimiento de óxidos que finalmente forman una capa de más de  $40 \mu\text{m}$  de óxido sobre la superficie de una bola de acero lubricada con L-T102 a temperatura ambiente. Procesos similares se pueden observar para el resto de los LI. En este caso, además de hierro y oxígeno, también se puede ver la presencia de azufre proveniente del anión triflato del L-T102 ([Figura 3.17](#)).

Al igual que en el caso anterior, al usar el L-To102, y bajo grandes aumentos ( $\times 5000$ ), se pueden ver partículas adheridas a la superficie del acero ([Figura 3.18](#)). En el espectro de la [Figura 3.18](#) se comprueba que estas partículas planas están prácticamente exentas de aluminio, estando compuestas, como en el caso anterior, de carbono, oxígeno, hierro y azufre (proveniente del anión tosilato).

Como se puede ver en las micrografías de las bolas de acero ([Figura 3.16](#)), los dos LI más reactivos son el L102 y el L-P106 que, como ya vimos en el Apartado 3.2.1.1, son los únicos en los que se observan incrementos de fricción por reacciones triboquímicas a temperatura ambiente.

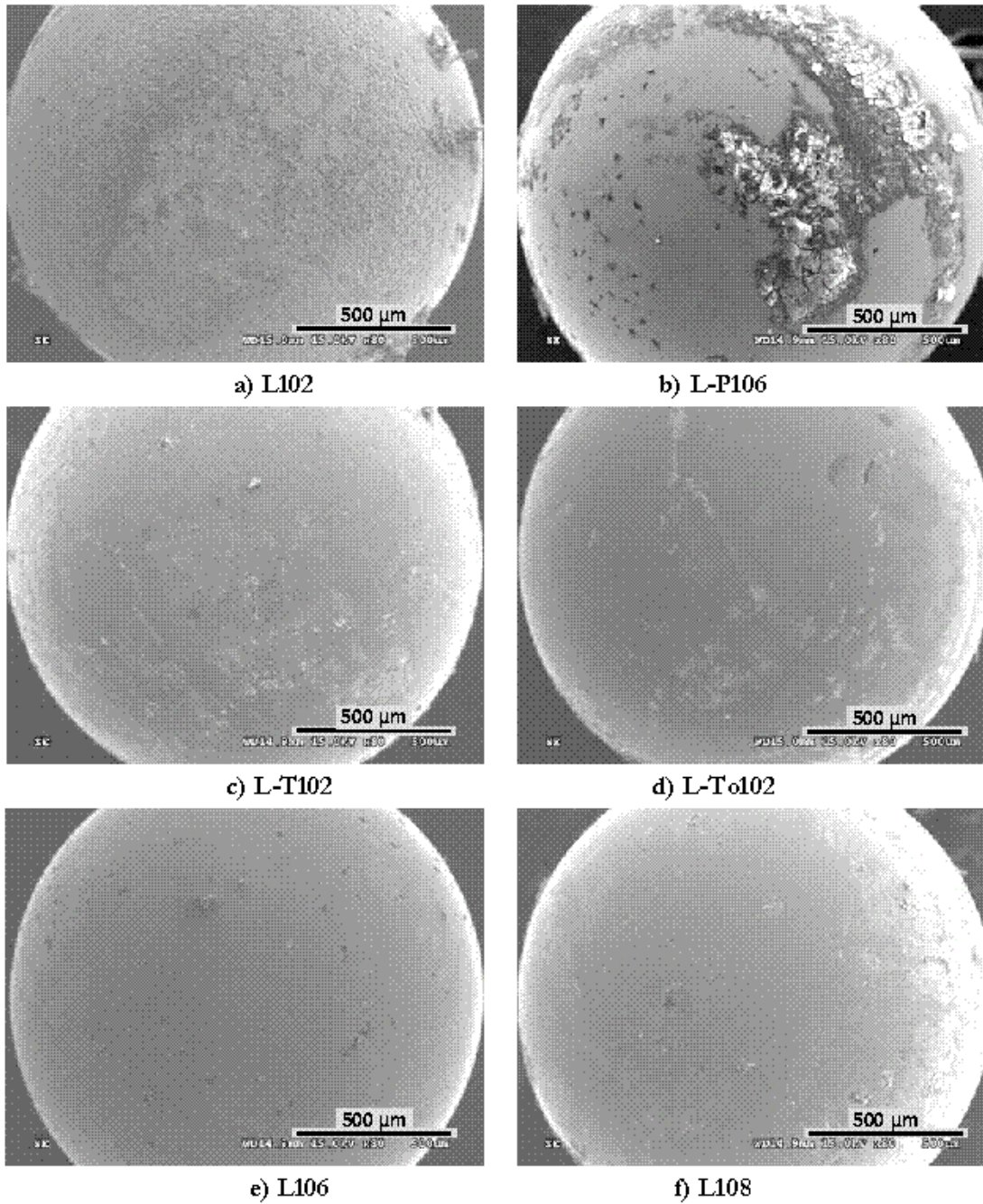


Figura 3.16. Bolas de acero después de los ensayos tribológicos (0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

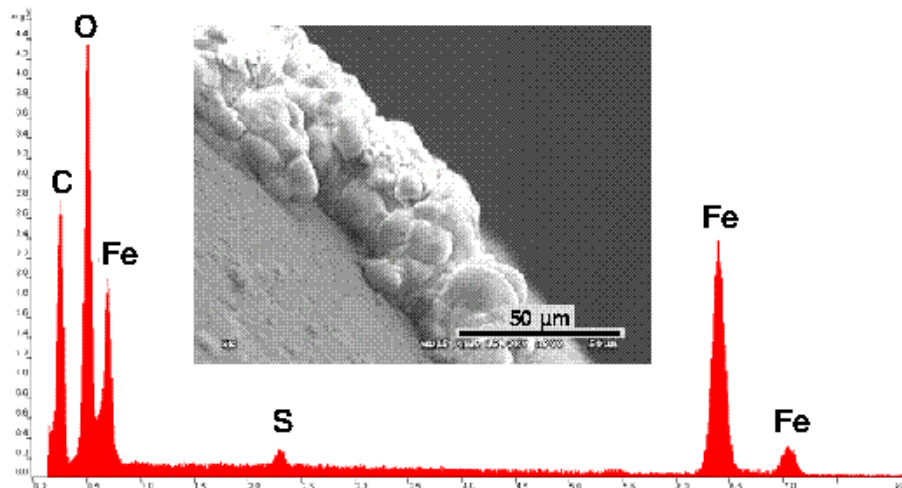


Figura 3.17. Micrografía electrónica y espectro EDS de la superficie de la bola de acero (L-T102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

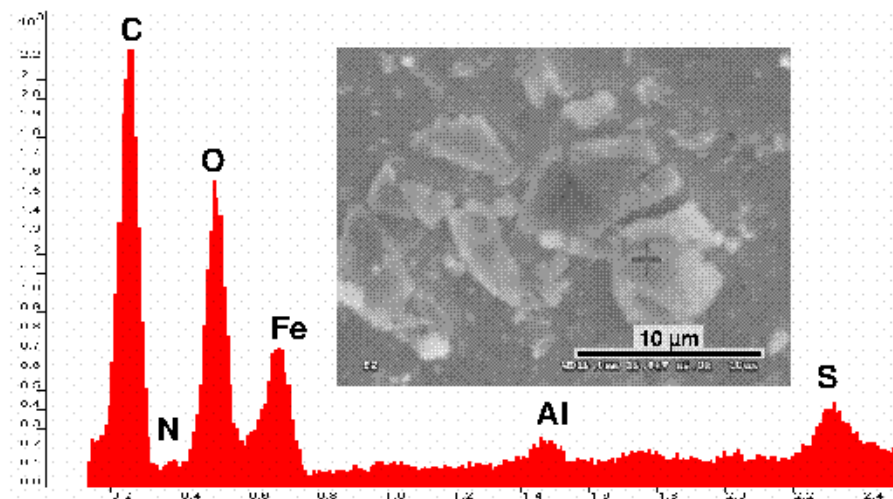


Figura 3.18. Micrografía electrónica y espectro EDS de la superficie de la bola de acero (L-T0102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

Si realizamos un mapa elemental (Figura 3.19) de la superficie de la bola usada con el L-P106 podemos ver que la tribocapa adherida está compuesta de aluminio y fósforo [70,89]. La presencia de esta capa protectora puede ser la causa de que la fricción y el desgaste cuando se usa el L-P106 sea menor que con el L102.

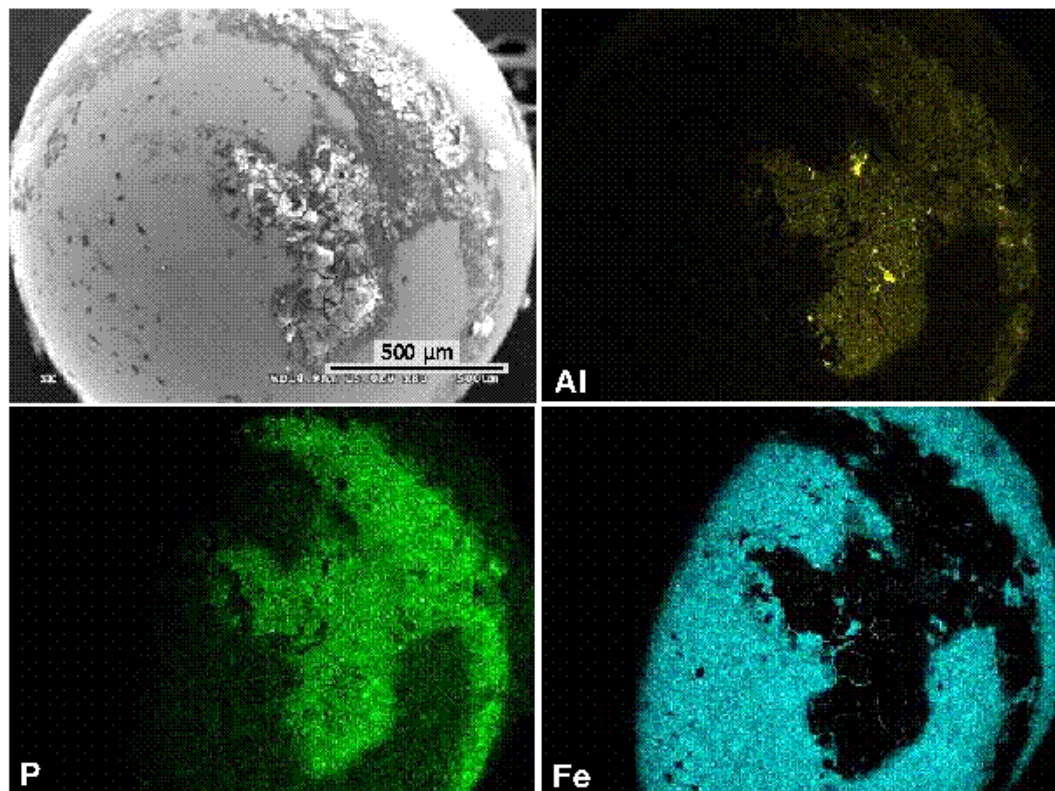


Figura 3.19. Mapa elemental de la tribocapa sobre la bola de acero (L-P106; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

Si comparamos el efecto de la composición del anión en los procesos triboquímicos, podemos ver que en contraste con la suave interacción superficial y el bajo desgaste encontrado para el L106, cuando usamos el L-P106 como lubricante, el proceso químico favorece la adhesión del cobre y otros elementos de aleación procedentes del disco de aluminio a la superficie de la bola, como se puede ver en el espectro EDS de la [Figura 3.20](#), que se corresponde con la capa blanca adherida a la bola de acero lubricada con el altamente reactivo L-P106.

Este proceso de interacción superficial del L-P106 con la bola de acero sólo tiene lugar en las condiciones de deslizamiento, ya que no se observa en los ensayos de inmersión que se discuten más adelante (Apartado 3.5.1).

Al analizar la superficie de la bola usada con el L102 como lubricante a temperatura ambiente ([Figura 3.21](#)), nos encontramos no sólo con la presencia de oxígeno y los elementos procedentes de la aleación 2011 (aluminio, cobre y bismuto), sino también con un ataque corrosivo del acero en el que se revelan los precipitados de carburos en la matriz de hierro. Como veremos más adelante, este proceso corrosivo se muestra de forma más pronunciada a altas temperaturas.

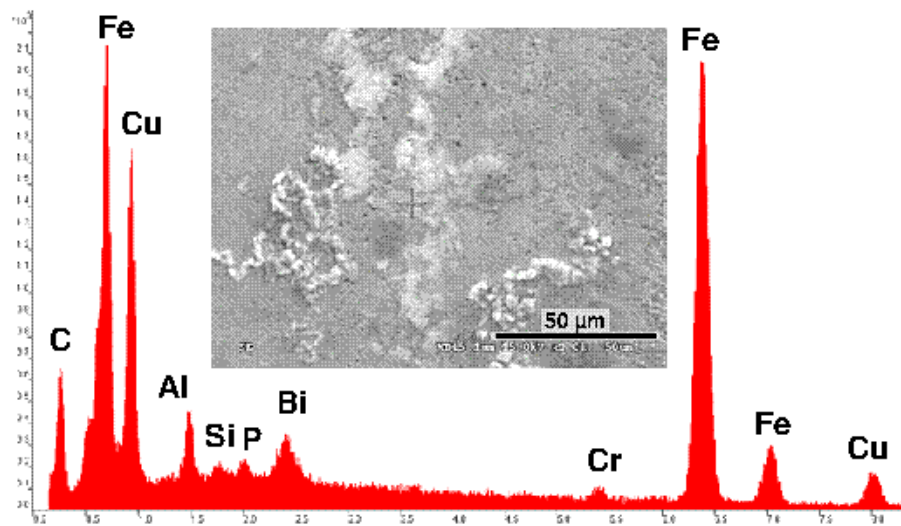


Figura 3.20. Micrografía electrónica y espectro EDS de la superficie de la bola de acero (L-P106; 0,06 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

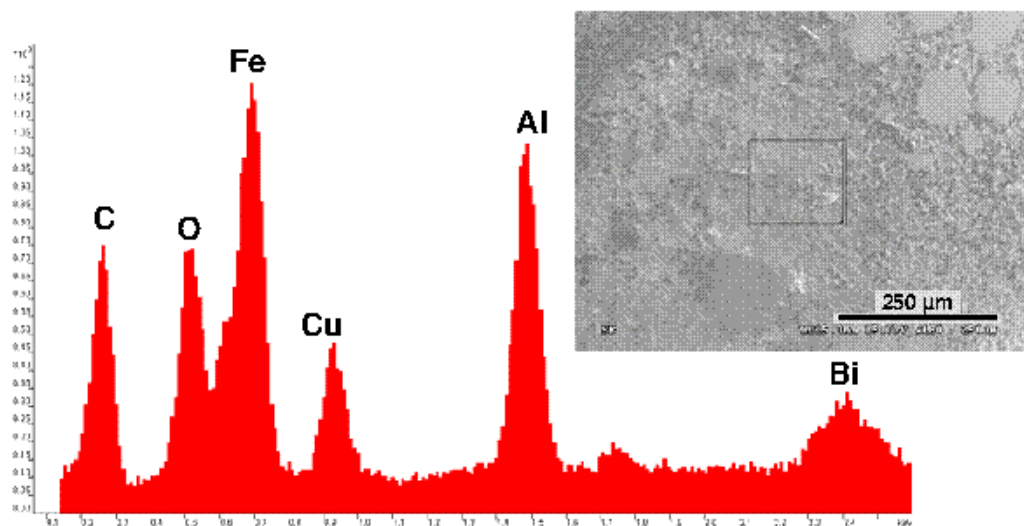


Figura 3.21. Espectro EDS de la superficie de la bola de acero (L102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

### 3.2.3.1.2. Interacciones a 100 °C

En la [Figura 3.22](#) podemos observar las bolas de acero usadas en los ensayos a 100 °C para el L102 y el L-P106 a las distintas velocidades ensayadas.

En las correspondientes al L102 ([Figura 3.22.a](#), [3.22.c](#) y [3.22.e](#)) se ven restos de material adherido, así como signos de corrosión. La bola utilizada en el ensayo a 0,20 ms<sup>-1</sup> ([Figura 3.22.e](#)) es la que presenta una superficie menos afectada, debido posiblemente a la menor duración de este ensayo. Sin embargo, en las tres bolas usadas con el L-P106 a 100 °C ([Figuras 3.22.b](#), [3.22.d](#) y [3.22.f](#)) la superficie del acero aparece relativamente limpia, aunque con una pequeña huella de desgaste.

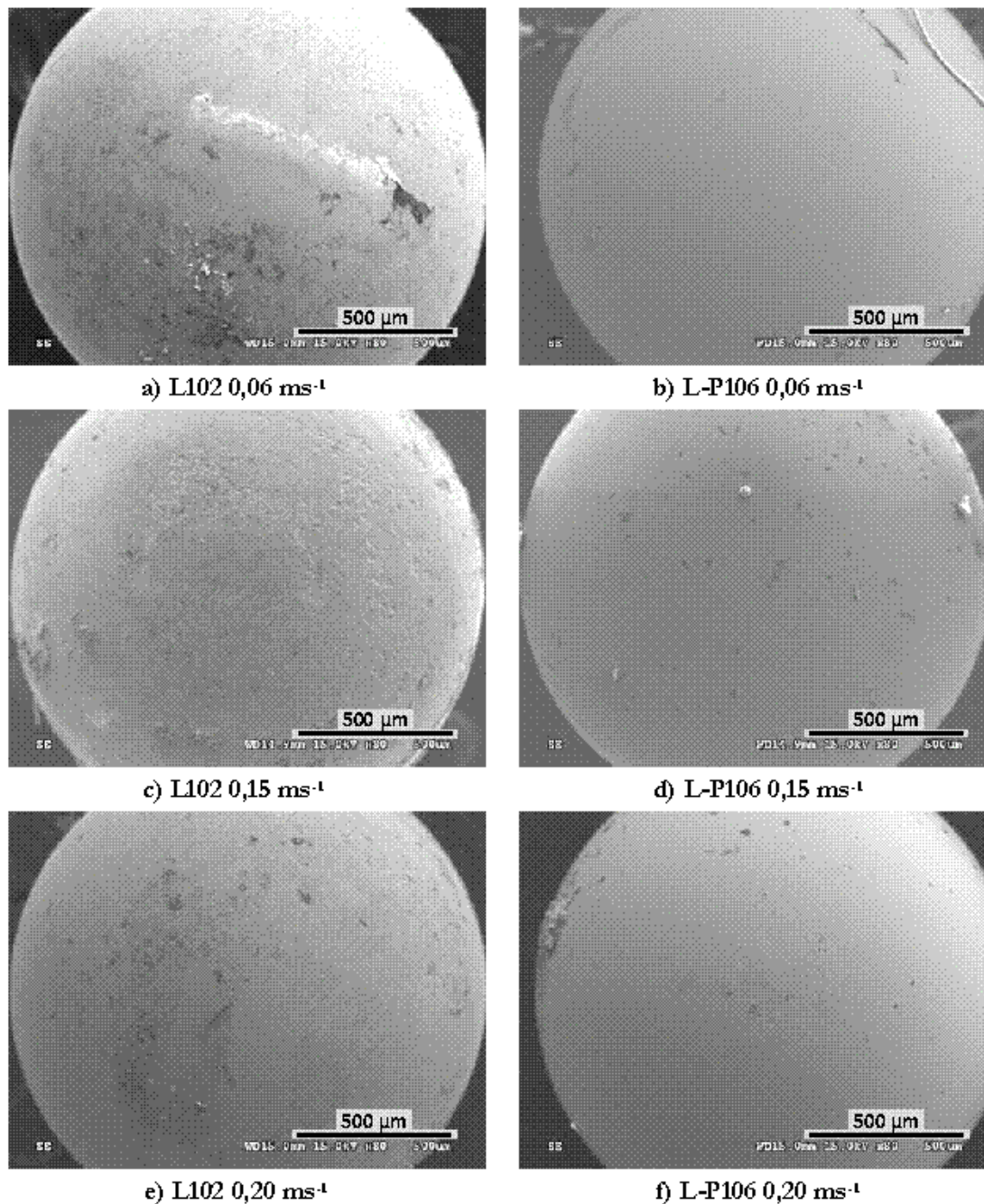


Figura 3.22. Bolas de acero después de los ensayos tribológicos (100 °C; 2,45 N; 850 m).

Si realizamos el mapa elemental del material adherido a la bola utilizada con el L102 a 0,06 ms<sup>-1</sup> (Figura 3.23), podemos ver no sólo la presencia del aluminio, sino también del resto de elementos presentes en la aleación 2011. Esta adherencia severa, que puede ser acelerada por la temperatura, también se había observado a temperatura ambiente para el L102 (Figura 3.21).

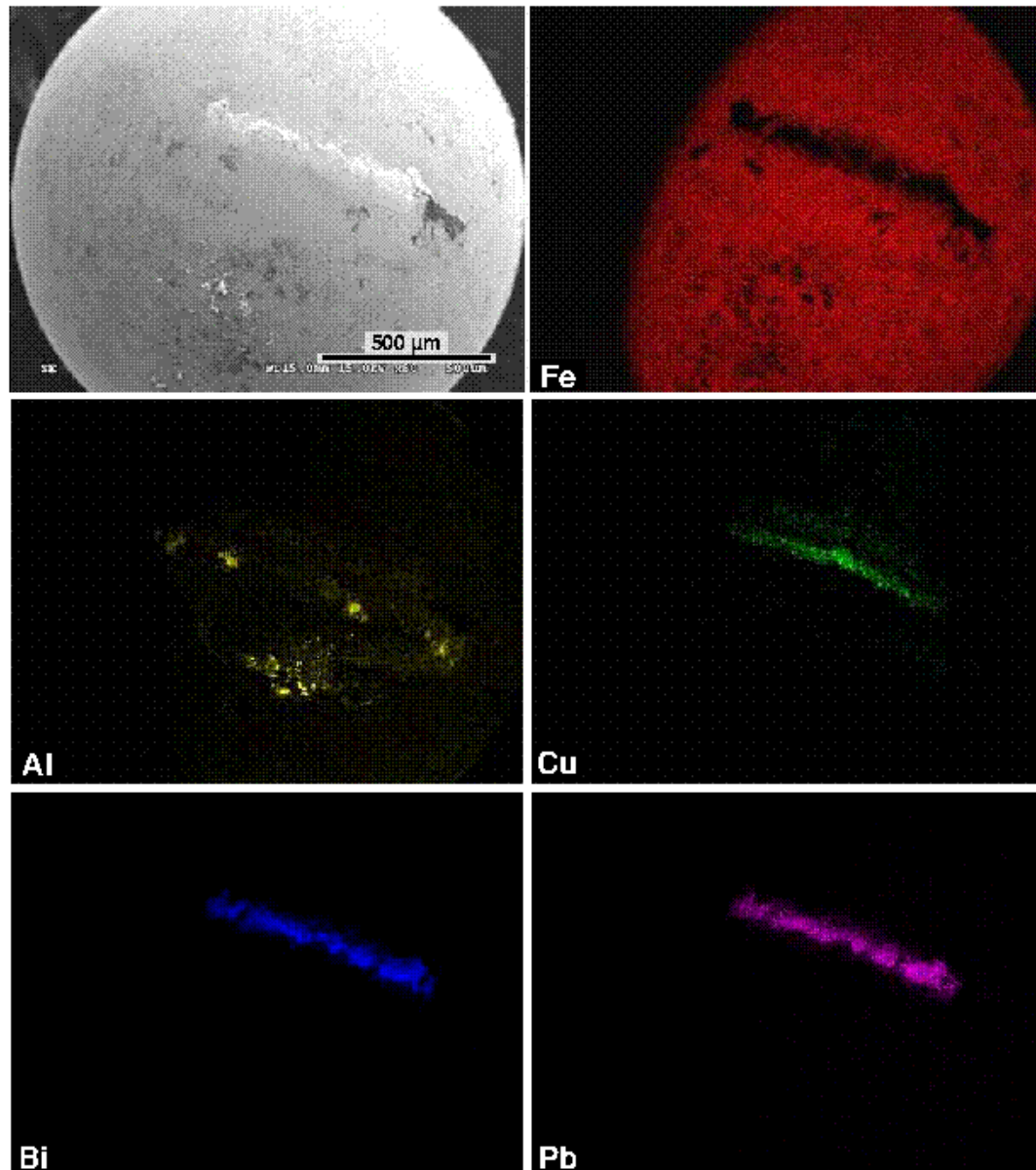
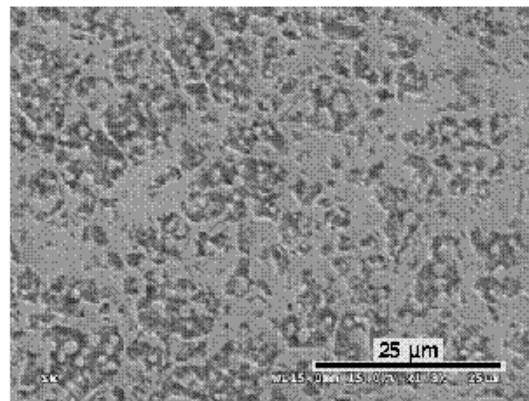


Figura 3.23. Mapa elemental y micrografía SEM de la capa adherida a la superficie del acero (L102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Como hemos visto en las Figuras 3.22.a, 3.22.c y 3.23, la cadena corta del L102 y su alta polaridad también producen un ataque químico en la superficie de la bola de acero. En la Figura 3.24 podemos ver una ampliación de esta superficie, donde se aprecia cómo el L102 ha disuelto la matriz de hierro revelando los carburos.

Éste es un proceso de corrosión acelerado, que se produce después de un ensayo de punzón sobre disco de aproximadamente 4 horas de duración a 100 °C, y que no tiene lugar en la bola de acero cuando se ensaya por inmersión en el L102 puro durante 30 días (Apartado 3.5.1).





**Figura 3.24.** Micrografía SEM mostrando el ataque triboquímico de la superficie de la bola de acero (L102;  $0,06 \text{ ms}^{-1}$ ;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

### 3.2.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste

#### 3.2.3.2.1. Mecanismos y procesos a temperatura ambiente

La [Figura 3.25](#) muestra las huellas de desgaste de los seis LI de imidazolio y del derivado de piridinio bajo las mismas condiciones experimentales. Al igual que para las bolas de acero ([Figura 3.16](#)), mostramos las huellas obtenidas a  $0,20 \text{ ms}^{-1}$ , siendo muy similar el aspecto de las huellas obtenidas para el resto de velocidades.

El régimen de desgaste más suave obtenido para el L108 se ve ilustrado en la [Figura 3.25.f](#), que muestra más bien una banda de deformación en lugar de una verdadera huella de desgaste. En general, las huellas se mantienen limpias de partículas de desgaste o precipitados adheridos.

Sólo en el caso del L102 ([Figura 3.25.a](#)), la huella está cubierta con partículas, lo que está de acuerdo con las observaciones visuales hechas durante los ensayos y con los altos valores de fricción y desgaste obtenidos para este LI (Apartado 3.2.1).

En la [Figura 3.26](#) podemos ver las partículas de desgaste atrapadas en la huella para el L102 y su correspondiente espectro EDS. En él se puede ver el aluminio y el cobre del metal base, junto con pequeños contenidos de oxígeno y flúor, elementos que no se encuentran fuera de la huella.

Si comparamos las dos superficies lubricadas con los LI de cadena de 6 eslabones (L106 y L-P106), podemos ver que, en contraste con el bajo desgaste y la pequeña interacción superficial encontrada para el L106 ([Figura 3.25.e](#)), al estudiar a más aumentos la huella lubricada con L-P106 ([Figura 3.27](#)) se observa un ataque corrosivo [79], que deja al descubierto los precipitados ricos en cobre ([Figura 3.27.b](#)). Al mismo tiempo, al analizar las partículas de desgaste desprendidas de la zona de contacto para el L-P106 ([Figura 3.28](#)) se confirma la reacción triboquímica ya que contienen elevadas proporciones de oxígeno, flúor y fósforo, estos últimos elementos presentes en el anión hexafluorofosfato del L-P106.

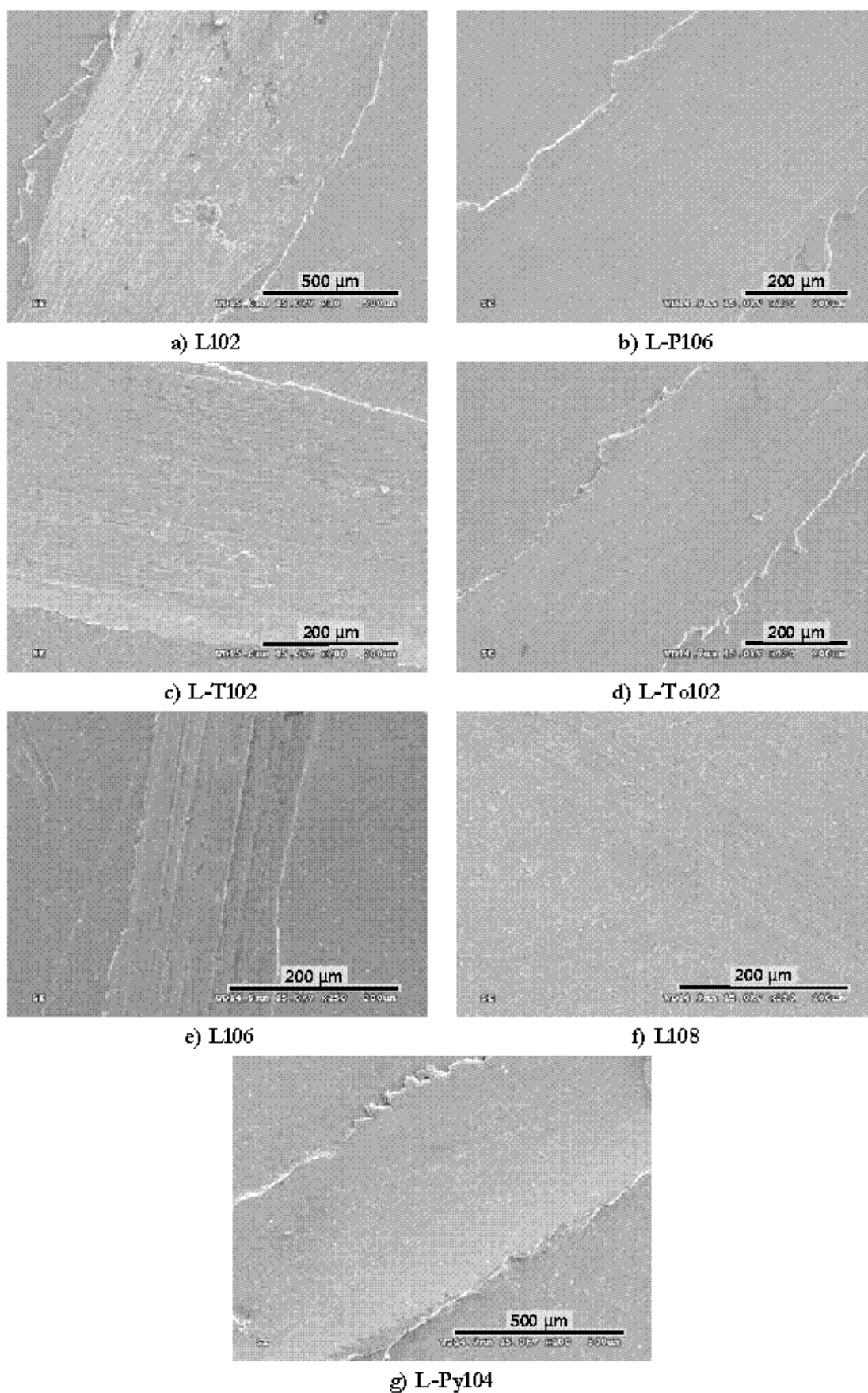


Figura 3.25. Huellas en el disco de aluminio (0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

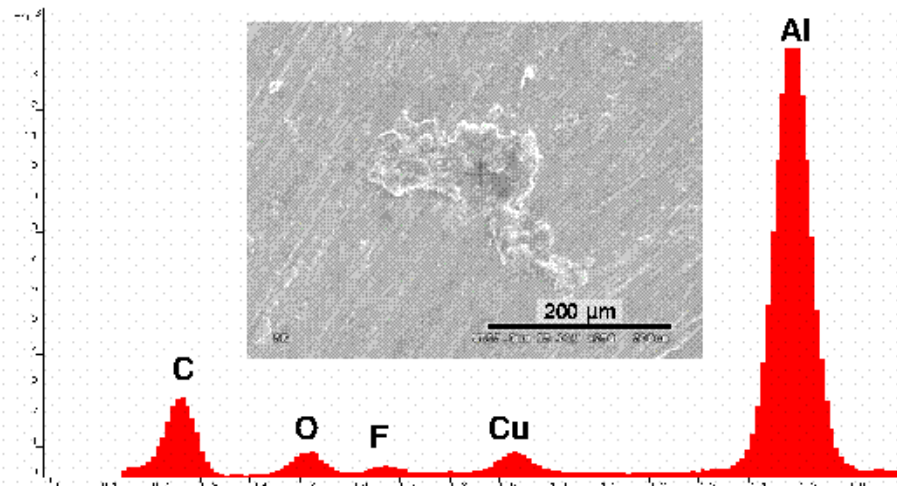
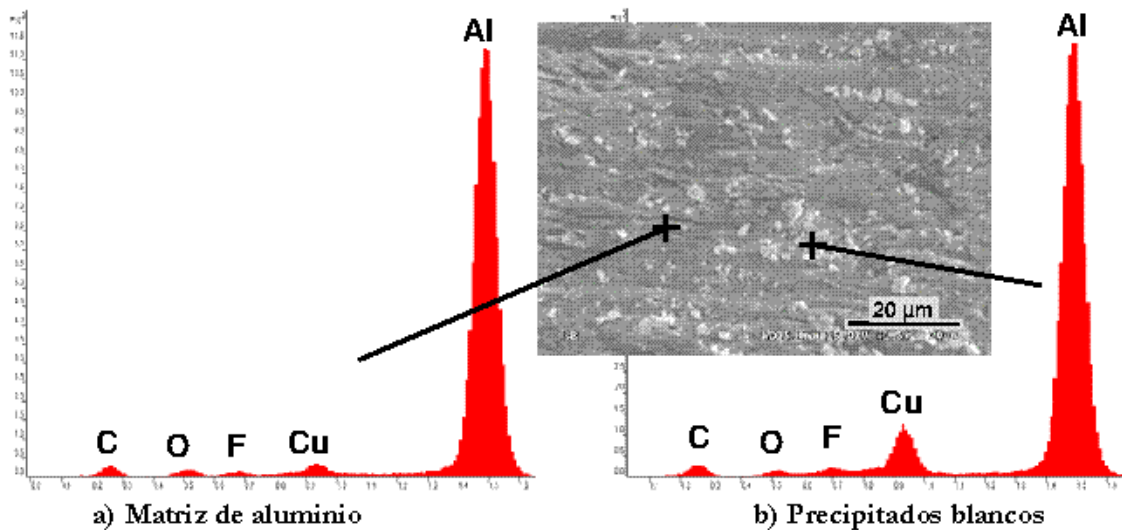


Figura 3.26. Espectro EDS y micrografía SEM de la huella en el disco de aluminio (L102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).



a) Matriz de aluminio

b) Precipitados blancos

Figura 3.27. Micrografía SEM y espectro EDS de la huella en el disco de aluminio (L-P106; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

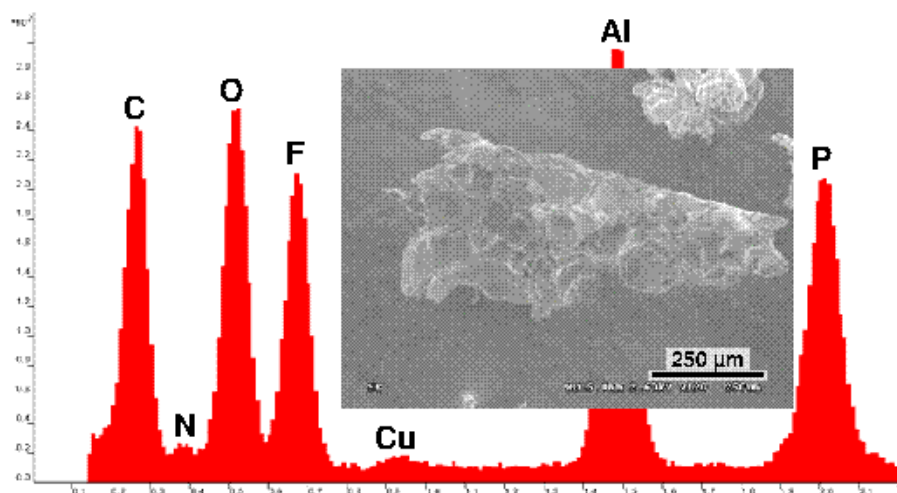


Figura 3.28. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas (L-P106; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

De nuevo observamos un proceso de corrosión que se ve acelerado por el desgaste, ya que no se ha observado este fenómeno en los ensayos de corrosión por inmersión llevados a cabo y que se describirán más adelante (Apartado 3.5.1). Un fenómeno similar ha sido observado en los ensayos de erosión-corrosión (Apartado 3.5.4).

También se han recogido las partículas que han sido expulsadas del contacto para el resto de LI, en los ensayos en los que se han producido en suficiente cantidad. En las Figuras 3.29-3.31 se pueden ver las micrografías SEM y los correspondientes espectros EDS para el L102 (Figura 3.29), L-T102 (Figura 3.30) y L-To102 (Figura 3.31). El L102 (Figura 3.29) y el L-T102 (Figura 3.30) dan partículas con textura porosa, mientras que para el L-To102, obtenemos partículas de pequeño tamaño y morfología plana (Figura 3.31).

Con la única excepción del L102, los espectros EDS muestran que las partículas de desgaste están exentas de hierro, y formadas por una combinación de aluminio con oxígeno y los elementos del LI correspondiente: fósforo, flúor o azufre. La presencia de plata en las partículas del L102 (Figura 3.29) se debe a impurezas procedentes del proceso de síntesis empleado para su obtención [29]. Como ya hemos comentado, la precipitación de estas sales de plata podría ser responsable de algunos resultados de alto desgaste obtenidos para el L102.

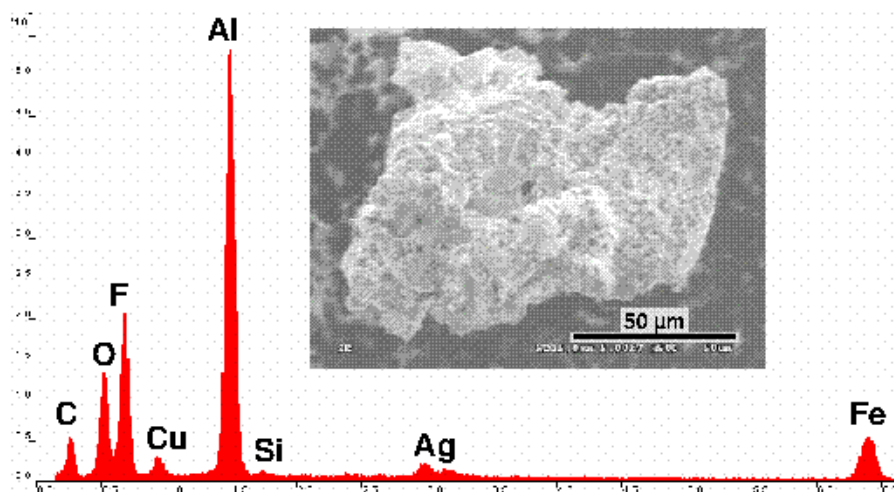


Figura 3.29. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas (L102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

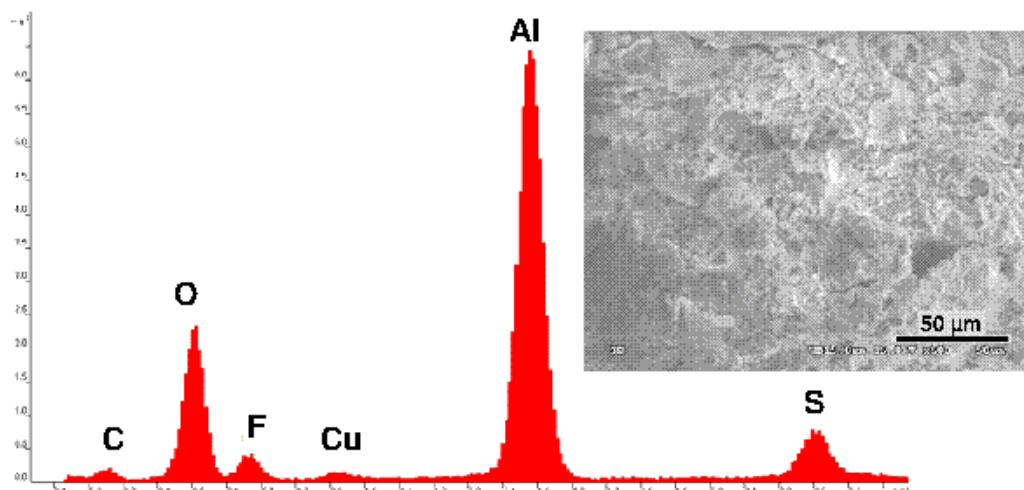


Figura 3.30. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas (L-T102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

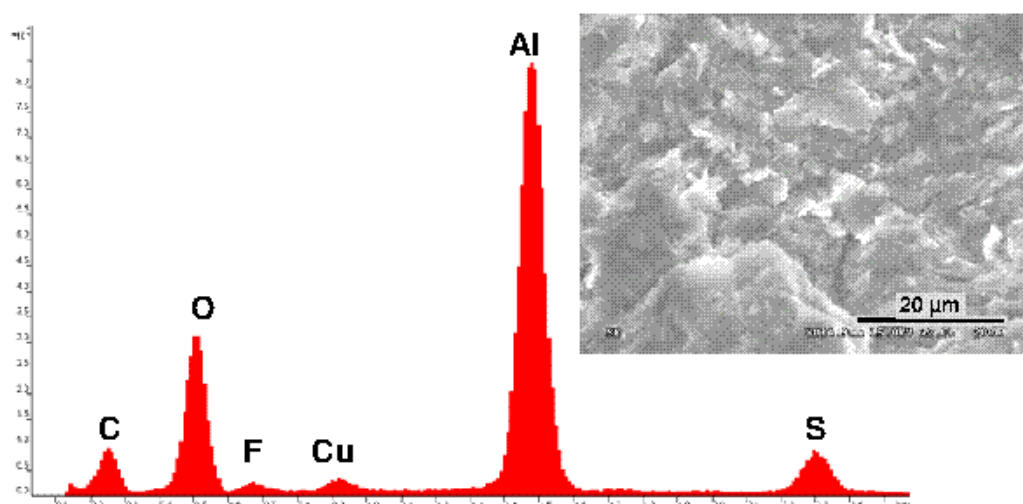


Figura 3.31. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas (L-T<sub>o</sub>102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

Con el fin de profundizar algo más acerca en la compleja triboquímica que tiene lugar en la interfase aluminio-LI, se han realizado análisis por XPS de la superficie desgastada del aluminio y de las partículas de desgaste más significativas. Los resultados se pueden ver en las Tablas 3.3 y 3.4 respectivamente.

En las huellas de desgaste (Tabla 3.3), el pico principal del Al 2p, alrededor de 74,5 eV, corresponde al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [90-92]. Este pico suele venir acompañado de un pequeño hombro a unos 71,5 eV que corresponde al aluminio metálico [90-92]. El pequeño porcentaje de Cu 2p, con una energía cercana a 933 eV, corresponde al óxido de cobre [92].

Tabla 3.3. Energías de ligadura encontradas en los análisis XPS (eV) de las huellas de desgaste del disco de aluminio y porcentaje. Ensayos con los LI a 25 °C

Lubricante	Análisis de las Huellas						
	Al 2p	Cu 2p	F 1s	O 1s	N 1s	B 1s	S 2p
L102	74,6 y 71,5 (25,82%)	--	685,7 (13,42%)	531,9 (52,7%)	400,0 (4,09%)	192,2 (2,96%)	--
L106	74,5 (23,72%)	933,1 (0,96%)	686,3 (12,25%)	531,9 (51,84%)	399,7 (3,66%)	192,0 (1,99%)	--
L108	74,7 (28,18%)	933,0 (1,32%)	686,0 (2,07%)	532,1 (56,86%)	400,1 (4,31%)	192,1 (1,99%)	--
L-T102	74,4 (28,95%)	933,3 (0,89%)	685,6 (1,65%)	532 (58,56%)	400,2 (3,53%)	--	169,2 y 164,3 (2,64%)
L-T <sub>o</sub> 102	74,3 y 71,4 (31,77%)	932,8 (1,05%)	685,4 (1,84%)	531,8 (57,69%)	400,0 (3,11%)	--	169,0 (1,91%)
L-P <sub>y</sub> 104	74,7 y 71,6 (31,86%)	--	685,5 (4,25%)	532,0 (58,96%)	400,4 (2,14%)	--	169,9 (0,82%)

El mejor comportamiento lubricante y la menor reactividad del L108 a temperatura ambiente se muestra en el bajo contenido de F 1s (2,07%) en la superficie desgastada (Tabla 3.3) comparado con los tetrafluoroboratos de menor longitud de cadena y mayor polaridad (L102 y L106) con un 13,42% y 12,25% de F 1s, respectivamente (Tabla 3.3).

El pico del boro en las superficies desgastadas podría corresponderse con la presencia de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [64,66,76,92] que se mantiene adherido a la huella pero no en proporción suficiente como para formar una capa límite protectora.

Las energías de ligadura del Al 2p en las partículas de desgaste (Tabla 3.4) se muestran siempre mayores (75,1 y 75,4 eV) que las correspondientes al Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y pueden ser asignadas a fluoruros o hidroxifluoruros de Al, lo que está de acuerdo con el pico del F 1s a 686,5 eV para el L102 y el L-P106 [89,90,92] (Tabla 3.4). El valor de energía alrededor de 400 eV para el N 1s se puede asociar a NO<sub>x</sub> [69,70].

La presencia de hierro sólo se ha detectado en las partículas de desgaste obtenidas al lubricar con L102 (Tabla 3.4). Los picos principales del Fe 2p a 710,6 eV y 724,5 eV, junto con la energía de ligadura del flúor a 684,7 eV y la relación atómica F/Fe de 2,26 están de acuerdo con la presencia de FeF<sub>2</sub> [64,66,70,75] en las partículas.

Para los LI que contienen fósforo o azufre (L-P106, L-T102, L-To102 y L-Py104) se puede ver la formación de tribocapas de fosfuros o sulfuros, tanto en los espectros de las partículas de desgaste (Figuras 3.28, 3.30 y 3.31) como en los análisis XPS (Tablas 3.3 y 3.4). Sin embargo, estos compuestos están presentes sólo en una pequeña proporción, siendo los productos triboquímicos principales el óxido de aluminio y los fluoruros [90,91,93].

**Tabla 3.4. Energías de ligadura encontradas en los análisis XPS (eV) de las partículas de desgaste y porcentaje. Ensayos con los LI a 25 °C**

Lubricante	Análisis de las Partículas de desgaste							
	Al 2p	Cu 2p	Fe 2p	F 1s	O 1s	N 1s	P 2p	S 2p
L102	75,4 (10,96%)	--	710,6 y 724,5 (5,53%)	684,7 y 686,5 (56,27%)	532,1 (20,11%)	400,5 (6,34%)	--	--
L-P106	75,1 (11,81%)	930,1 y 933,0 (0,58%)	--	686,5 (23,91%)	532,1 y 529,6 (41,68%)	401,0 (8,45%)	134,5 (13,56%)	--
L-Py104	75,1 (30,12%)	--	--	685,8 (5,04%)	531,8 (60,08%)	399,5 (1,53%)	--	169,4 (0,96%)

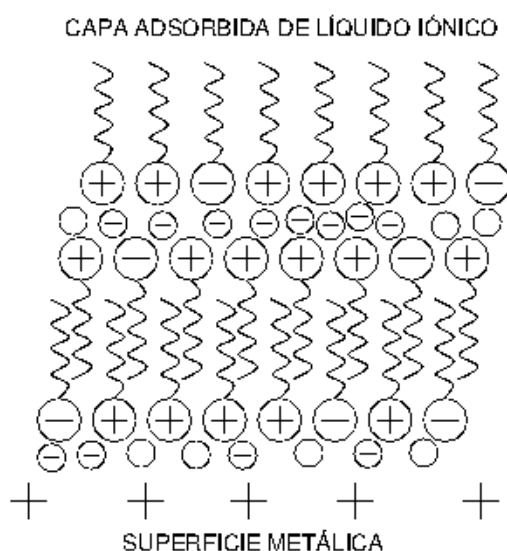
Como resumen de estos resultados podemos decir que en general, a temperatura ambiente, el aluminio de la superficie desgastada se oxida, mientras que las partículas de desgaste que son eliminadas del contacto están compuestas principalmente por fluoruro de aluminio.

Una de las razones fundamentales para la buena capacidad lubricante de los LI es su capacidad para producir interacciones triboquímicas con la superficie del aluminio, con la consiguiente formación de tribocapas protectoras en el área de contacto [75,76].

Como ya hemos comentado en el Apartado 1.6.2.7, la particular organización de los LI, permite que los elementos electronegativos de las zonas polares sean fácilmente adsorbidos por las superficies metálicas [76].

Podríamos decir que se produce una adsorción fisico-química de los LI, formando capas límite que protegen al aluminio de un desgaste severo [76]. La adsorción se produce principalmente gracias al anión, como refleja la presencia de restos de flúor, boro y azufre en la superficie desgastada de las probetas (Tabla 3.3). Pero, al igual que lo hacen en estado sólido [41-43,48], los lubricantes LI adoptarían una estructura multicapa (Figura 3.32) sobre las superficies en deslizamiento, que podría semejarse a las del grafito y el sulfuro de molibdeno [76], siendo esta estructura otra de las causantes de la buena capacidad lubricante de los LI.

Para el mismo anión, a mayor longitud de cadena la separación de las superficies en deslizamiento será más efectiva, tal y como ha quedado de manifiesto en las huellas producidas por el L102, L106 y L108 (Figuras 3.25.a, 3.25.e y 3.25.f).



**Figura 3.32. Estructura multicapa adoptada por los LI.**

Sin embargo, la presencia de partículas metálicas desprendidas de la superficie del aluminio a causa del desgaste puede tener una actividad catalítica respecto a la descomposición del anión [94] en presencia de humedad, que pueden dar lugar a procesos de tribo corrosión con los aniones más reactivos. Como veremos en el siguiente apartado, la actividad triboquímica se ve acentuada al aumentar la temperatura.

### 3.2.3.2.2. Mecanismos y procesos a 100 °C

En la Figura 3.33 podemos ver las huellas de desgaste de los ensayos realizados a 100 °C con el L102 (Figuras 3.33.a, 3.33.c y 3.33.e) y el L-P106 (Figuras 3.33.b, 3.33.d y 3.33.f). Como vimos en el Apartado 3.2.2.1 los incrementos de fricción durante el desarrollo de los ensayos son mayores para el L102, lo que conlleva una mayor actividad triboquímica en el contacto. Se puede ver que, aunque el tamaño de las huellas varía con la velocidad, el aspecto de las mismas es similar en todos los casos, con una apreciable deformación plástica en los bordes.

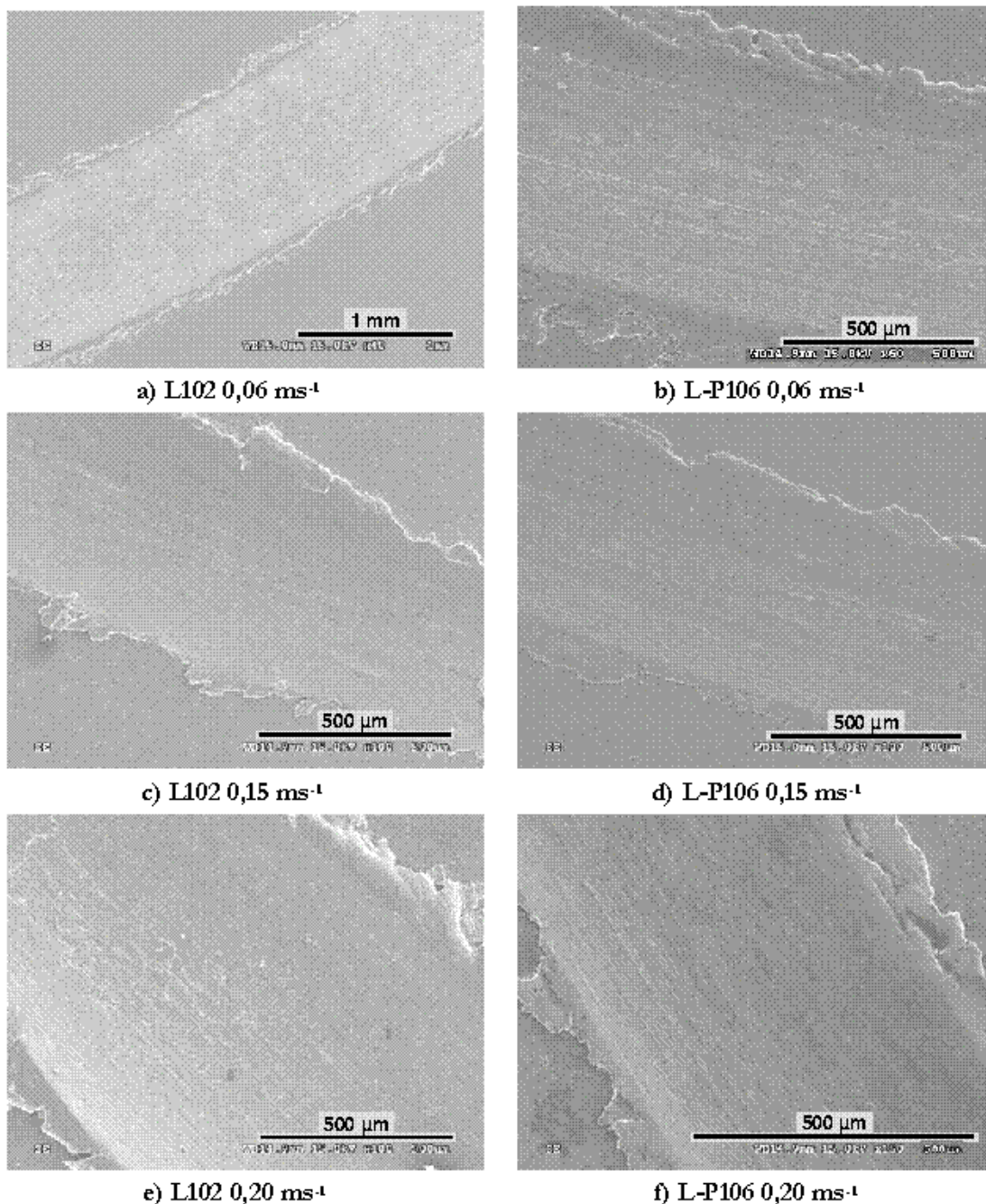


Figura 3.33. Huellas en el disco de aluminio (100 °C; 2,45 N; 850 m).

Si aumentamos la magnificación de la superficie desgastada del aluminio, tanto para los ensayos realizados con el L102 (Figura 3.34) como para los realizados con el L-P106 (Figura 3.35) podemos ver las partículas de desgaste que han quedado atrapadas en el contacto.

Al igual que ocurría a temperatura ambiente, al lubricar con L102 a 100 °C encontramos el cobre y el aluminio de la matriz, así como oxígeno y flúor (Figura 3.34). Un espectro parecido puede encontrarse en la huella lubricada con L-P106 (Figura 3.35), aunque con menor cantidad de partículas distribuidas por la superficie del aluminio.



Cuando se tienen en cuenta los procesos de tribocorrosión, la descomposición del anión puede ser más relevante que la longitud de cadena. De hecho, los LI con aniones que contienen flúor pueden formar HF en agua [95]. Por este motivo, cuando usamos el L-P106, con su anión de hexafluorofosfato, o el tetrafluoroborato de cadena corta (L102), la descomposición del anión bajo condiciones severas de contacto puede dar lugar a la formación de fluoruros o fosfatos, que en su mayor parte son eliminados del contacto en forma de partículas.

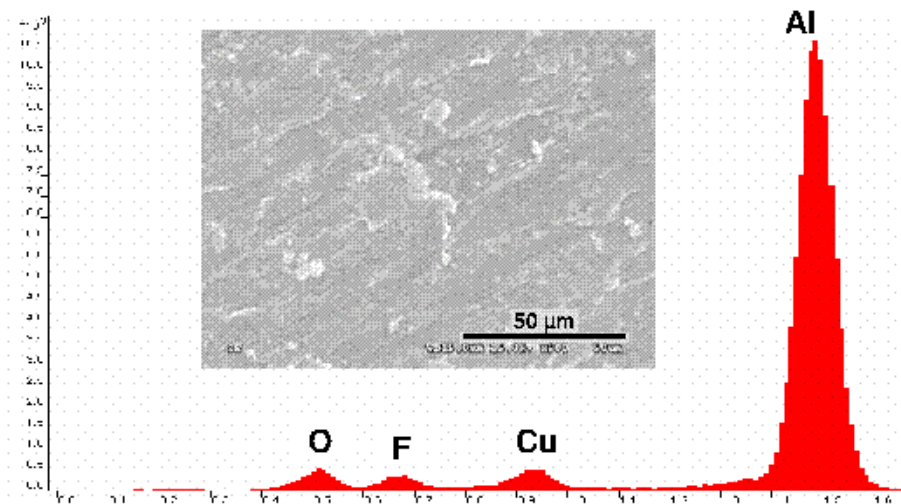


Figura 3.34. Espectro EDS y micrografía SEM de la huella en el disco de aluminio (L102; 0,06 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

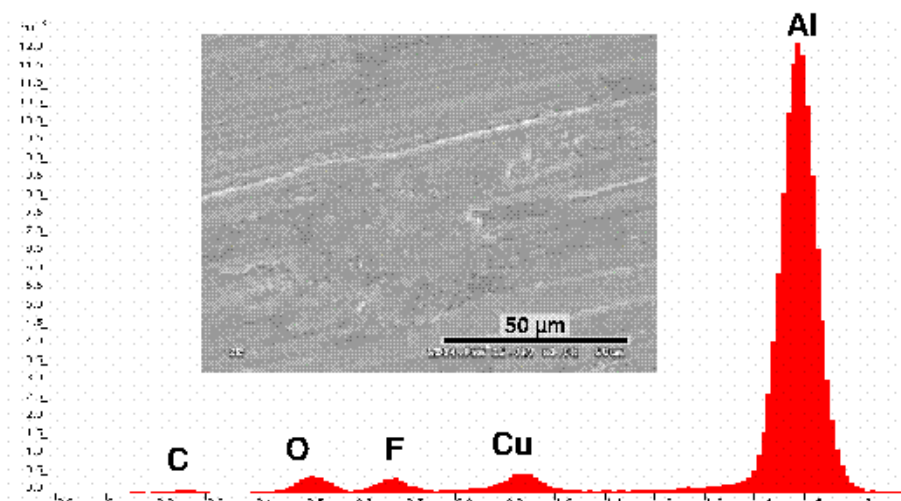


Figura 3.35. Espectro EDS y micrografía SEM de la huella en el disco de aluminio (L-P106; 0,06 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Para los ensayos con el L102 a 100 °C (Figura 3.36) nos encontramos con partículas de una morfología similar a las observadas a temperatura ambiente (Figura 3.29), aunque en esta ocasión no se detecta la presencia de hierro (Figura 3.36). Sí se puede ver la presencia de flúor, oxígeno y aluminio (Figura 3.36), no detectándose la presencia de impurezas procedentes del proceso de síntesis del L102, a diferencia de lo observado a temperatura ambiente (Figura 3.29), probablemente porque éstas permanecen disueltas en el LI a alta temperatura.

Las partículas correspondientes al L-P106 (Figura 3.37) utilizado como lubricante a 100 °C, también muestran un espectro similar al de las partículas obtenidas a temperatura ambiente (Figura 3.28), con la presencia de flúor, fósforo, oxígeno y aluminio (Figura 3.37).

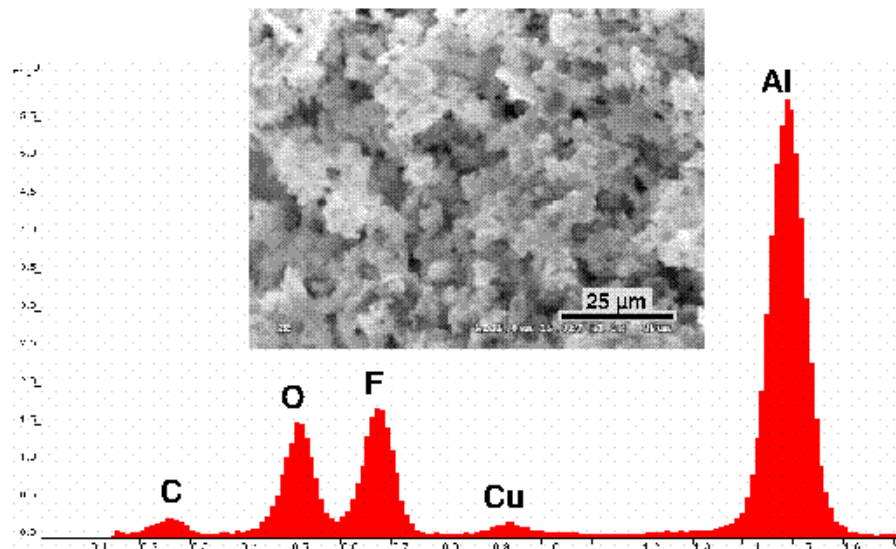


Figura 3.36. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas (L102; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

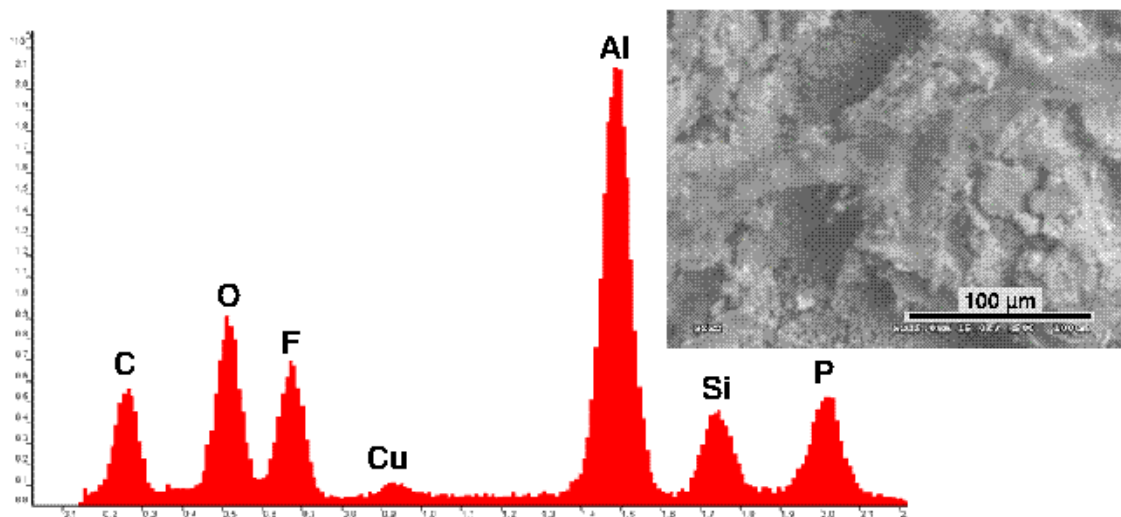


Figura 3.37. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas (L-P106; 0,20 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Al igual que ocurría a temperatura ambiente, si comparamos el análisis XPS de las huellas (Tabla 3.5) con el de las partículas de desgaste (Tabla 3.6), se puede ver un descenso en el porcentaje de O 1s y Al 2p en las partículas, y un incremento significativo en el contenido de F 1s y P 2p.

**Tabla 3.5. Energías de ligadura encontradas en los análisis XPS (eV) de las huellas de desgaste del disco de aluminio y porcentaje. Ensayos con los LI a 100 °C**

Lubricante	Análisis de las Huellas						
	Al 2p	Cu 2p	F 1s	O 1s	N 1s	B 1s	P 2p
L102	74,7 y 71,3 (33,37%)	933,2 (0,41%)	686,0 (11,18%)	531,9 (52,23%)	400,0 (1,37%)	191,9 (1,44%)	--
L-P106	74,7 y 71,2 (26,94%)	933,5 (0,49%)	686,1 (12,06%)	532,1 (54,43%)	400,2 (4,42%)	--	134,4 (1,65%)

**Tabla 3.6. Energías de ligadura encontradas en los análisis XPS (eV) de las partículas de desgaste y porcentaje. Ensayos con los LI a 100 °C**

Lubricante	Análisis de las Partículas de desgaste						
	Al 2p	Cu 2p	F 1s	O 1s	N 1s	B 1s	P 2p
L102	75,0 (24,37%)	933,1 (0,41%)	685,9 (33,49%)	532,2 (37,55%)	400,3 (2,75%)	192,1 (1,38%)	--
L-P106	75,3 (13,00%)	933,5 (0,68%)	686,5 (21,19%)	532,3 (46,08%)	401,0 (9,12%)	--	134,7 (9,92%)

Por lo tanto, podemos llegar a la conclusión de que los principales productos de tribocorrosión y de descomposición de los LI son eliminados del contacto.

### 3.2.4. Ensayos a temperaturas extremas

En el apartado anterior se han descrito los primeros ensayos a alta temperatura con los LI más reactivos. Muy recientemente [96] se han determinado los coeficientes de fricción para contactos acero-acero lubricados con LI dicatiónicos hasta los 300 °C, pero hasta el momento no existen datos de desgaste por encima de los 100 °C. Tampoco se encuentran datos sobre la capacidad lubricante de los LI en condiciones de baja temperatura o criogénicas. Sin embargo, la gran estabilidad térmica de los LI los convierte en candidatos para su uso bajo condiciones extremas de temperatura para las que no existen lubricantes líquidos adecuados en la actualidad.

En el Apartado 3.2.1 hemos podido comprobar que a temperatura ambiente los mejores resultados de fricción y desgaste se obtienen con los dos tetrafluoroboratos de cadena larga: L106 y L108. Por esta razón, además de por tener puntos de fusión por debajo de los -80 °C y por su gran estabilidad térmica (Apartado 2.1.4), se han elegido estos dos LI para estudiar su comportamiento en este amplio rango de temperaturas.

En este apartado [97] se van a comparar las propiedades tribológicas de estos LI con los dos lubricantes base convencionales descritos en el Apartado 2.1.3: un aceite mineral parafínico-nafténico (AM) y el aceite sintético propilenglicol dioleato (PGDO), tanto a baja temperatura (-30 °C) como a temperaturas elevadas (100 y 200 °C).

3.2.4.1. Resultados de fricción y desgaste a -30 °C

En la [Figura 3.38](#) se muestran las gráficas obtenidas en los ensayos realizados a -30 °C. En estas gráficas se representa, además de la evolución del coeficiente de fricción, el comportamiento de la resistencia eléctrica del contacto. Podemos comprobar cómo el valor de fricción para los dos LI ([Figuras 3.38.c y 3.38.d](#)) es menor que para los aceites base ([Figuras 3.38.a y 3.38.b](#)).

Los valores obtenidos para la resistencia de contacto también muestran diferencias. Para el L106 ([Figura 3.38.c](#)) y para el L108 ([Figura 3.38.d](#)), el valor de resistencia se mantiene prácticamente constante después de un periodo inicial de unos 30 segundos. Sin embargo, tanto para el PGDO ([Figura 3.38.b](#)) como para el aceite mineral, denominado como AM ([Figura 3.38.a](#)), se producen variaciones en el valor de resistencia eléctrica, aunque de forma mucho más acusada para este último. En el caso del aceite mineral ([Figura 3.38.a](#)), los incrementos en la resistencia se corresponden con incrementos del coeficiente de fricción.

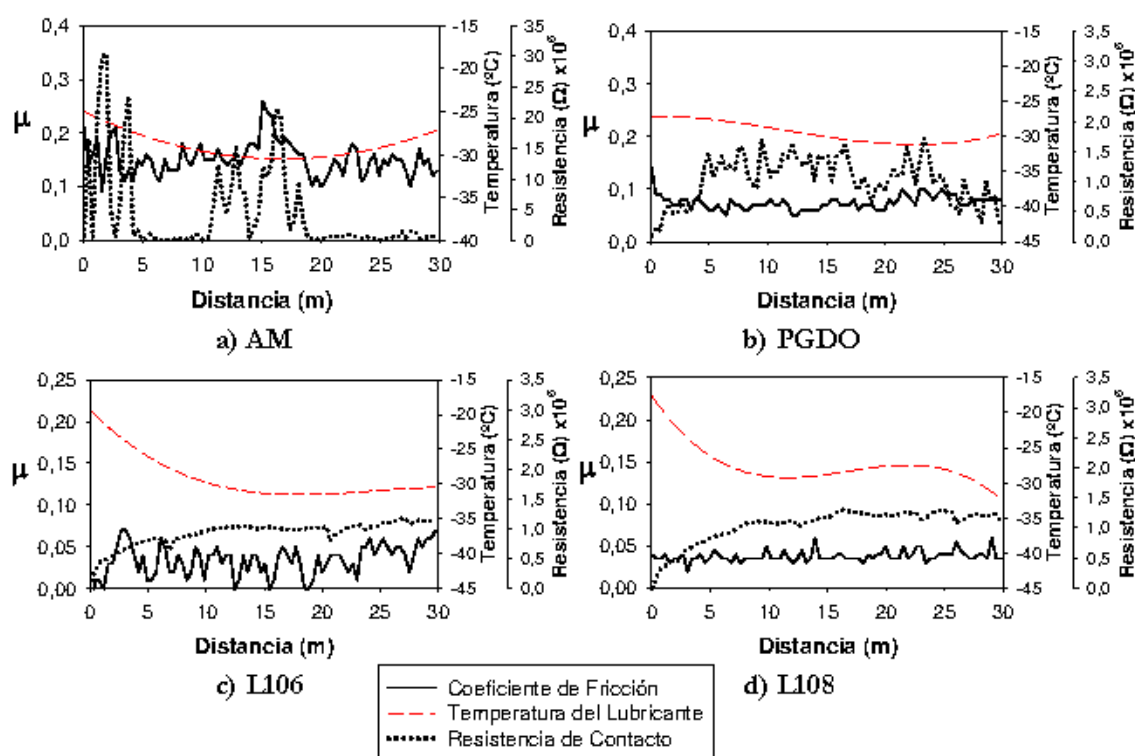


Figura 3.38. Curvas de Fricción y Resistencia (0,15 ms<sup>-1</sup>; -30 °C, 2,45 N; 30 m).

Para una mejor comparación del comportamiento tribológico a baja temperatura de los cuatro lubricantes, en la [Figura 3.39](#) se pueden ver los valores medios de fricción y desgaste obtenidos.

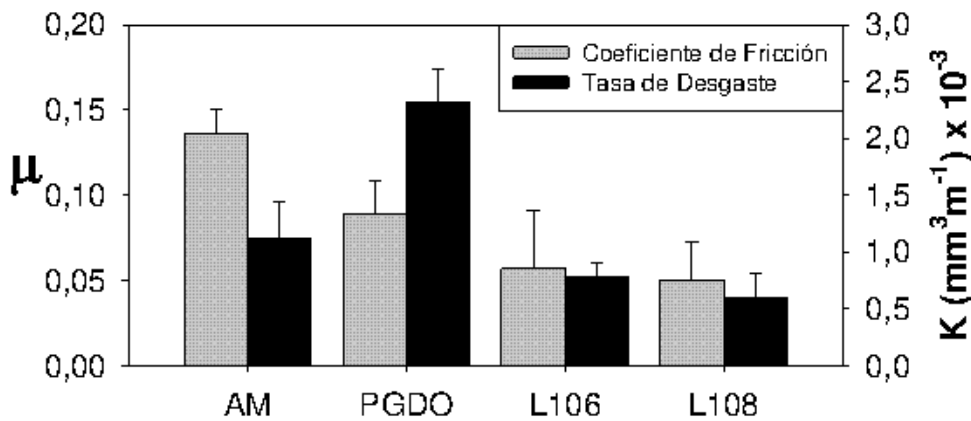


Figura 3.39. Coeficiente de fricción y desgaste a baja temperatura (0,15 ms<sup>-1</sup>; -30 °C; 2,45 N; 30 m).

Para el PGDO se obtienen valores de fricción menores que para el aceite mineral, pero con tasas de desgaste mayores. La reducción de fricción conseguida con el PGDO puede deberse a los fuertes enlaces que éste es capaz de crear con las superficies metálicas (Figura 3.40). Sin embargo, es con los LI con los que se consiguen los menores valores de fricción y desgaste a -30 °C.

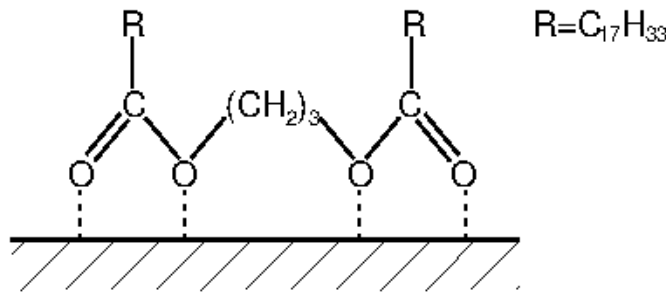


Figura 3.40. Enlace entre el aceite sintético PGDO y las superficies metálicas.

Los valores de desgaste obtenidos (Tabla 3.7) se han determinado tanto por el método de la anchura de huella (Apartado 2.3.1.6) como con la medida directa del área de desgaste por perfilometría.

Tabla 3.7. Factores de desgaste (mm<sup>3</sup>m<sup>-1</sup>) a -30 °C. Desviación entre paréntesis

Lubricante	Desgaste (mm <sup>3</sup> m <sup>-1</sup> )	
	Ancho de huella	Perfilómetro
Aceite Mineral	9,30·10 <sup>-4</sup> (7,13·10 <sup>-5</sup> )	2,37·10 <sup>-4</sup> (8,53·10 <sup>-5</sup> )
Aceite Sintético	2,32·10 <sup>-3</sup> (3,06·10 <sup>-4</sup> )	6,27·10 <sup>-4</sup> (1,08·10 <sup>-4</sup> )
L106	7,90·10 <sup>-4</sup> (1,19·10 <sup>-4</sup> )	1,95·10 <sup>-4</sup> (8,66·10 <sup>-6</sup> )
L108	5,92·10 <sup>-4</sup> (2,25·10 <sup>-4</sup> )	1,64·10 <sup>-4</sup> (1,80·10 <sup>-5</sup> )

Como se puede comprobar, el orden relativo de la tasa de desgaste es el mismo con ambos métodos (Tabla 3.7), aunque los valores obtenidos con la anchura de huella son siempre mayores, debido al material que se acumula en los bordes de huella por deformación plástica. En la Figura 3.41 podemos ver el perfil obtenido para el PGDO y el L108 a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

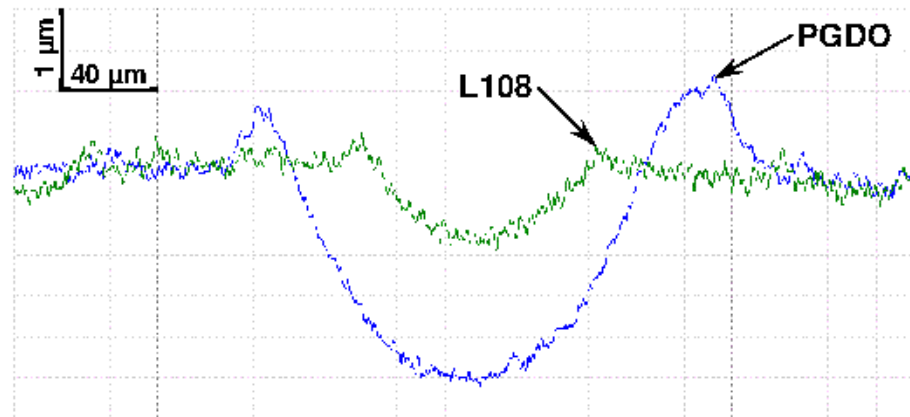


Figura 3.41. Comparativa de los perfiles de huella obtenidos para el aceite sintético y el L108 ( $0,15\text{ ms}^{-1}$ ;  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $2,45\text{ N}$ ;  $30\text{ m}$ )

Al igual que para los ensayos a temperatura ambiente (Apartado 3.2.1), el mejor lubricante en estado puro a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  es el L108.

### 3.2.4.2. Efecto de la cristalización de agua

La absorción de agua es uno de los factores que pueden determinar las propiedades de los LI [98]. Es más, las condiciones ambientales tienen un efecto significativo en el comportamiento de los tribocontactos [99], dando lugar a reacciones entre las capas de óxido, el agua y los grupos activos del lubricante. De esta forma se ha realizado un ensayo a baja temperatura con el L108 como lubricante en atmósfera abierta (humedad relativa de  $35 (\pm 5)\%$ ). Bajo estas condiciones, el coeficiente de fricción inicial es ya mucho más alto (Figura 3.42) que el obtenido en ausencia de agua (Figura 3.38.d).

Si seguimos con el ensayo y permitimos que cristalice agua en el contacto, poco después de los  $70\text{ m}$  se produce una repentina caída de la resistencia de contacto (Figura 3.42), seguida por un dramático incremento de la fricción a los  $109\text{ m}$  para alcanzar valores típicos de un contacto seco metal-metal. Este coeficiente de fricción tan alto está relacionado con la formación de cristales de hielo (Figura 3.43) y con un grado de desgaste muy elevado, de  $9,19 \cdot 10^{-3}\text{ mm}^3\text{ m}^{-1}$ .

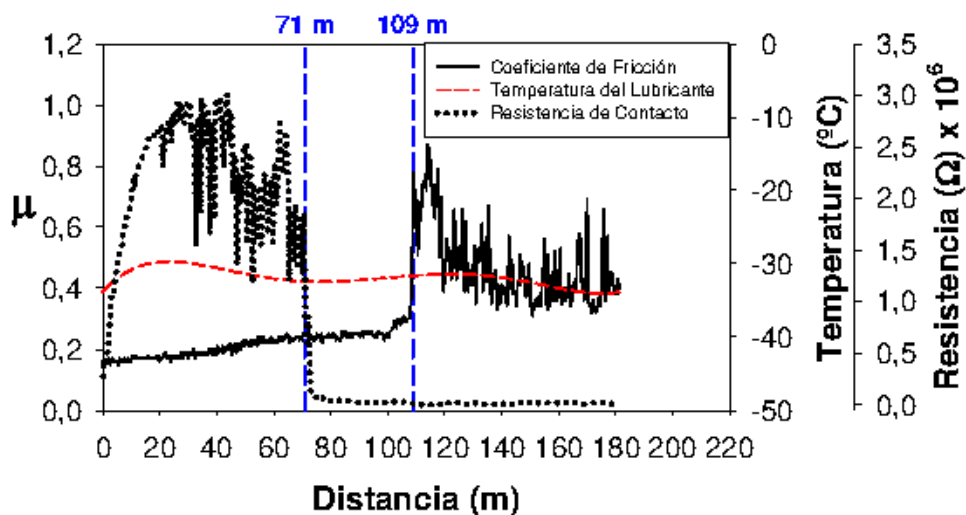


Figura 3.42. Curvas de Fricción y Resistencia para el L108 (0,15 ms<sup>-1</sup>; -30 °C; 2,45 N; 180 m).

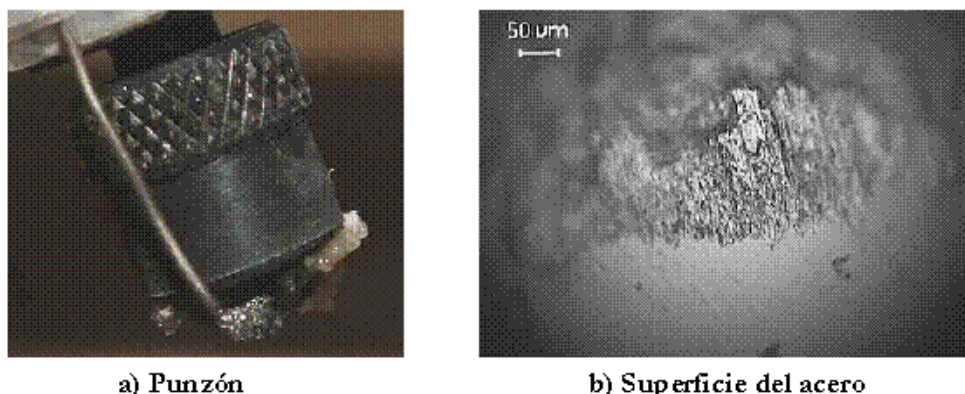


Figura 3.43. Probeta de aluminio tras el ensayo lubricado con L108 y condensación de agua (0,15 ms<sup>-1</sup>; -30 °C; 2,45 N; 180 m).

### 3.2.4.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales a -30 °C

#### 3.2.4.3.1. Superficie de las bolas de acero

Debido a la corta duración de los ensayos realizados a baja temperatura (30 m) no se ha observado desgaste o corrosión de las bolas de acero, siendo mínima la cantidad de partículas de desgaste producida. Únicamente en el ensayo realizado para estudiar el efecto de la cristalización del agua se ha podido apreciar la formación de partículas de desgaste y cristales de hielo [97] en la interfase acero-aluminio (Figura 3.44.a), induciendo un severo desgaste abrasivo que puede verse en la superficie de la bola (Figura 3.44.b).



a) Punzón

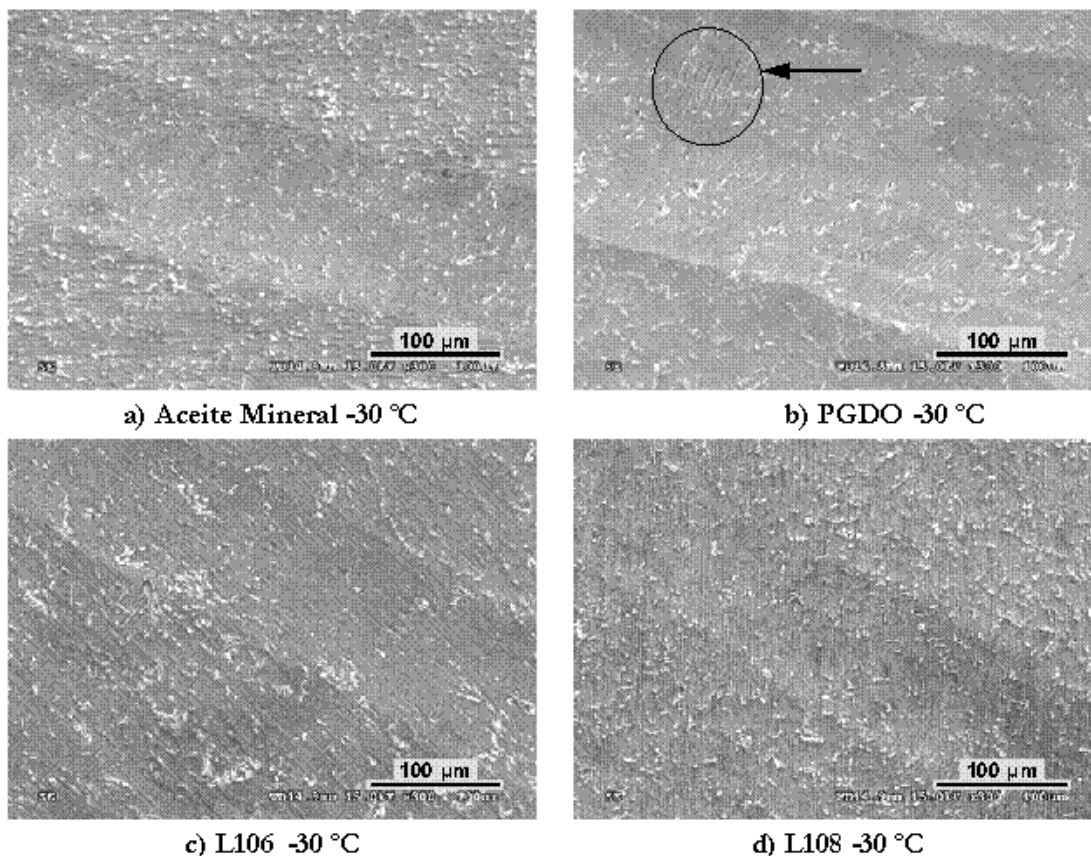
b) Superficie del acero

Figura 3.44. Punzón de acero del ensayo lubricado con L108 en presencia de agua ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $180 \text{ m}$ ).

### 3.2.4.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste

La Figura 3.45 muestra las micrografías electrónicas de las huellas en el aluminio para todos los lubricantes, en ausencia de cristalización de agua.

Aunque se puede ver un desgaste adhesivo en todos los casos, el aceite sintético muestra el modo de desgaste más severo [97], con arranque de material y la presencia de grietas que se alinean perpendicularmente a la dirección de deslizamiento (Figura 3.45.b). Como contraste podemos ver que el L108 muestra una huella estrecha (Figura 3.45.d) que no llega a penetrar en la matriz de aluminio.



a) Aceite Mineral  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$

b) PGDO  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$

c) L106  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$

d) L108  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$

Figura 3.45. Huellas en el disco de aluminio ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $30 \text{ m}$ ).



Sin embargo, como ya se ha comentado, en los ensayos realizados con L108 para estudiar los efectos de cristalización del agua se ha producido un severo desgaste abrasivo del aluminio (Figura 3.46) acompañado de la formación de partículas en forma de virutas. La morfología de las partículas se puede ver en las sucesivas magnificaciones de las Figuras 3.47 y 3.48. Como muestra el espectro EDS de la Figura 3.48, las partículas de desgaste contienen óxidos y fluoruros.

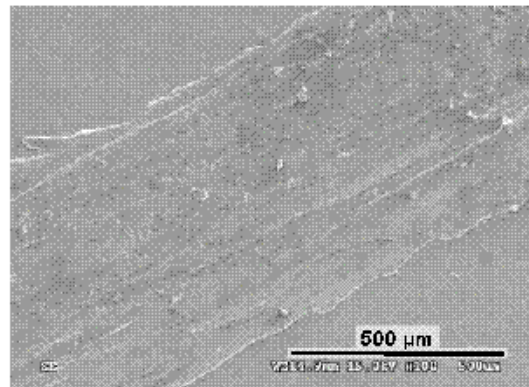
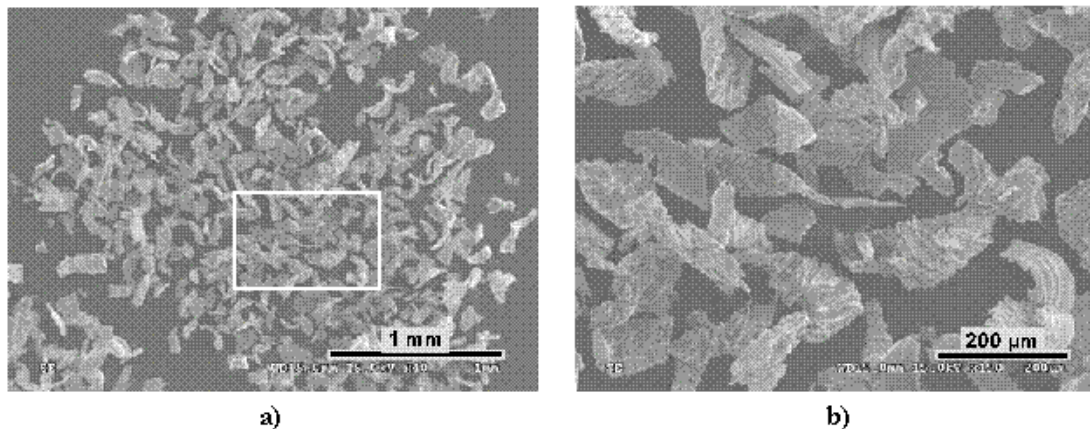


Figura 3.46. Huella en el disco de aluminio en presencia de agua (L108; 0,15 ms<sup>-1</sup>; -30 °C; 2,45 N; 180 m).



a)

b)

Figura 3.47. Partículas de desgaste en presencia de agua (L108; 0,15 ms<sup>-1</sup>; -30 °C; 2,45 N; 180 m): a) x40; b) x150.

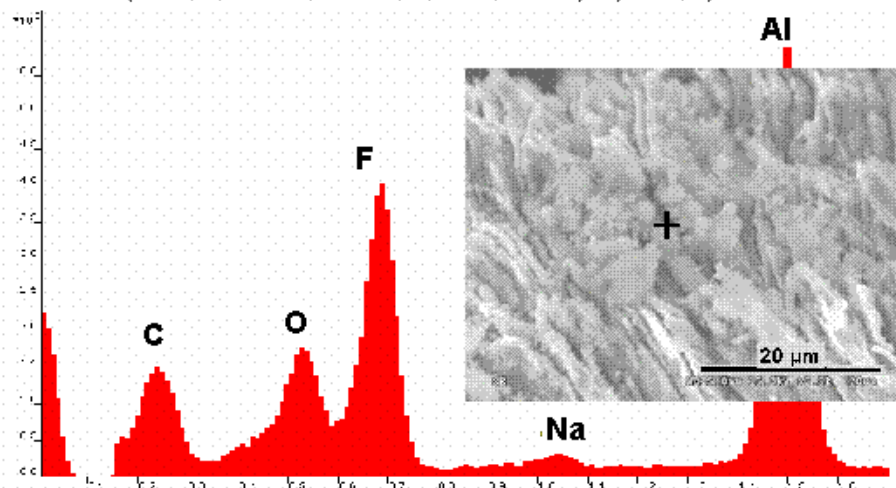


Figura 3.48. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de la Figura 3.47 (L108; 0,15 ms<sup>-1</sup>; -30 °C; 2,45 N; 180 m).

En el análisis por XPS de estas partículas aparece únicamente un pico de Al 2p con una energía de ligadura de 74,9 eV que, junto con el pico del O 1s a 531,8 eV, se ajusta al óxido de aluminio [97]. También se observa un pico del F 1s a 685,9 eV que puede ser asignado al L108 adsorbido [65]. Es decir, queda de manifiesto la capacidad del L108 para formar capas adsorbidas sobre el aluminio, pero sin que se detecte su descomposición ni su reacción con el aluminio para formar fluoruros.

#### 3.2.4.4. Estabilidad térmica de los lubricantes

Antes de realizar los ensayos de lubricación a alta temperatura, se hace necesario estudiar la estabilidad térmica de los lubricantes que se van a utilizar. En la [Figura 3.49](#) podemos ver los termogramas correspondientes a los ensayos de descomposición en atmósfera inerte para el L106, L108, el aceite mineral y el PGDO. El orden de estabilidad en este caso es: L106>L108>>AM>PGDO.

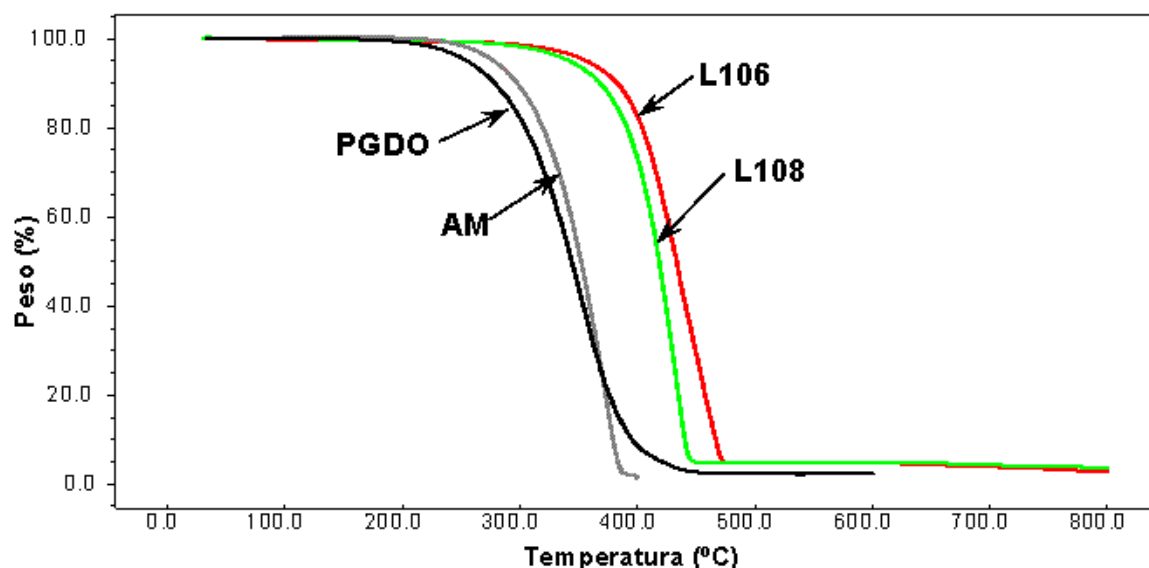


Figura 3.49. Análisis termogravimétrico en N<sub>2</sub> para los lubricantes puros L106, L108, aceite mineral y PGDO.

Al realizar este estudio térmico en atmósfera de aire ([Figura 3.50](#)), el orden de estabilidad varía ligeramente quedando: L106≈L108>>PGDO>AM. A la vista del gráfico de la [Figura 3.50](#), los cuatro lubricantes podrían ser utilizados en los ensayos tribológicos a 200 °C, ya que sus procesos de descomposición comienzan a temperaturas superiores. Sin embargo, es muy posible que se produzcan procesos de oxidación para el aceite mineral y el PGDO a temperaturas inferiores a su temperatura de descomposición.

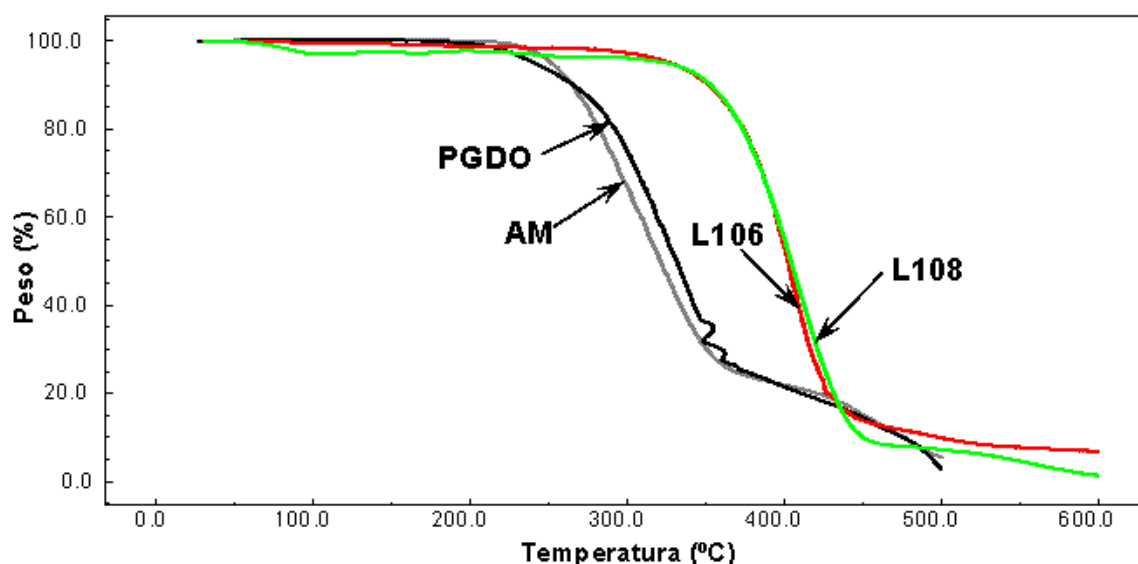


Figura 3.50. Análisis termogravimétrico en aire para los lubricantes puros L106, L108, aceite mineral y PGDO.

En la [Tabla 3.8](#) podemos ver la pérdida de peso de los cuatro lubricantes después de ser calentados a 150 °C durante 8 horas en atmósfera de aire. Es evidente que, en este caso, la menor estabilidad térmica corresponde al PGDO, con un 14% de pérdida de peso. El aceite mineral pierde cerca de un 3%, mientras que los LI pierden menos del 1% ([Tabla 3.8](#)), que puede ser debido al contenido de agua o impurezas. Bajo estas condiciones, el orden de estabilidad sería: L108 > L106 > AM >> PGDO.

Tabla 3.8. Análisis termogravimétrico (TGA) del PGDO, AM, L106 y L108 después de 8 horas a 150 °C en aire.

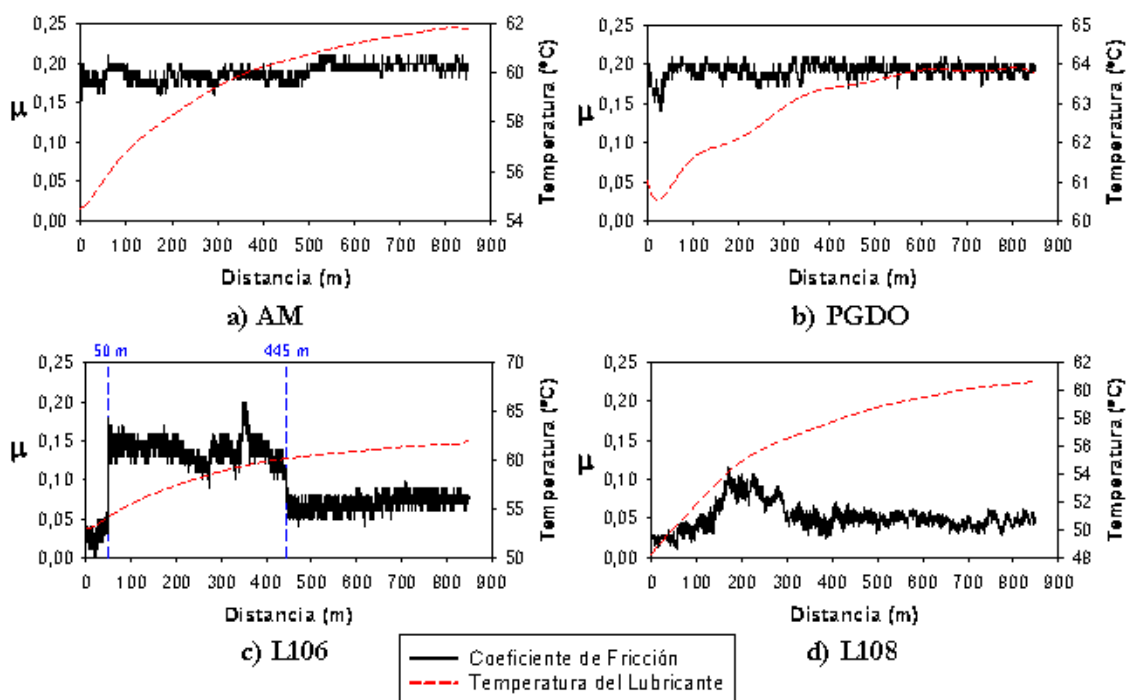
Lubricante	Pérdida de peso
Aceite Mineral	2,60%
Aceite Sintético	14,12%
L106	0,98%
L108	0,38%

La mayor estabilidad térmica mostrada por los LI en todos los casos es uno de los factores que puede afectar a su buena capacidad lubricante a alta temperatura. A esta estabilidad a altas temperaturas debemos añadir que para el L106 y L108 no se han observado procesos de tribocorrosión a temperatura ambiente.

### 3.2.4.5. Resultados de fricción y desgaste a altas temperaturas

La [Figura 3.51](#) muestra los registros de fricción cuando se realizan los ensayos en un horno ([Figura 2.46](#)) a 100 °C para los aceites base y para los LI en los ensayos a 100 °C y

0,15 ms<sup>-1</sup>. Cabe señalar de nuevo que las temperaturas registradas en las gráficas de la [Figura 3.51](#) son las que mide la sonda en contacto directo con el lubricante durante el ensayo.



**Figura 3.51. Curvas de Fricción (0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).**

Tanto el aceite mineral ([Figura 3.51.a](#)) como el aceite sintético ([Figura 3.51.b](#)) dan valores de fricción altos, que no varían con la distancia de deslizamiento. Sin embargo, para el L106 ([Figura 3.51.c](#)) y para el L108 ([Figura 3.51.d](#)) el valor medio de fricción es siempre menor que para los aceites base.

El aceite mineral y el sintético no se pudieron ensayar en el horno a 200 °C ya que esta temperatura está por encima de la temperatura en la que comienzan a descomponerse, como hemos visto en la [Tabla 3.8](#), desprendiéndose los productos volátiles de esta descomposición.

Es importante señalar que para 200 °C ([Figura 3.52](#)), temperatura a la que tanto el aceite mineral como el PGDO muestran signos de descomposición térmica, los líquidos iónicos siguen siendo mejores lubricantes que los aceites base a 100 °C.

En el Apartado 3.2.1.1 se ha mostrado cómo el registro de fricción a 25 °C para el L106 y el L108 se mantenía bajo y constante a lo largo de los ensayos. Sin embargo, a alta temperatura y para el L106, después de un periodo inicial de baja fricción, se produce un incremento, para volver a recuperarse los bajos valores de fricción desde aproximadamente la mitad del ensayo hasta su finalización. Para 100 °C, este incremento se produce a los 50 m ([Figura 3.51.c](#)), reduciéndose a 48 m para 200 °C ([Figura 3.52.a](#)).

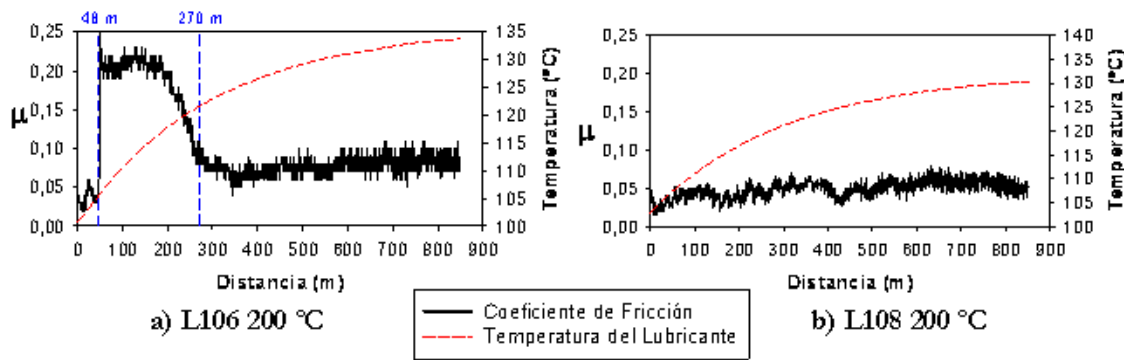


Figura 3.52. Curvas de Fricción (0,15 ms<sup>-1</sup>; 2,45 N; 850 m).

Muy recientemente [96], se han observado también aumentos de fricción con la temperatura indicativos de reacciones triboquímicas en contactos acero-acero para LI dicatiónicos.

En nuestro estudio, los incrementos de fricción han sido observados incluso a temperatura ambiente para los LI más reactivos [89]. Como ya hemos visto anteriormente para el L102 y el L-P106, y como veremos en el siguiente apartado, estos incrementos de fricción se corresponden con cambios triboquímicos en el contacto aluminio-acero, dependiendo principalmente del tipo de anión y de la longitud de cadena del LI.

En las Figuras 3.53 y 3.54 se muestran los valores medios de fricción y desgaste a 100 y 200 °C obtenidos para los aceites base y para los dos LI.

Como ya habíamos podido apreciar en los gráficos de fricción de las Figuras 3.51 y 3.52, tanto a 100 °C como a 200 °C, el L108 es el lubricante que nos proporciona menores valores de fricción. En la Figura 3.54 podemos observar cómo a 100 °C los dos LI muestran valores de desgaste parecidos, pero a 200 °C, el L108 muestra un valor de desgaste de aproximadamente un orden de magnitud menor que el L106 [97]. Posteriormente veremos, al examinar las huellas en el aluminio y las superficies de las bolas de acero, que estas diferencias están relacionadas con cambios en los mecanismos de desgaste debido a interacciones superficiales y procesos de tribocorrosión.

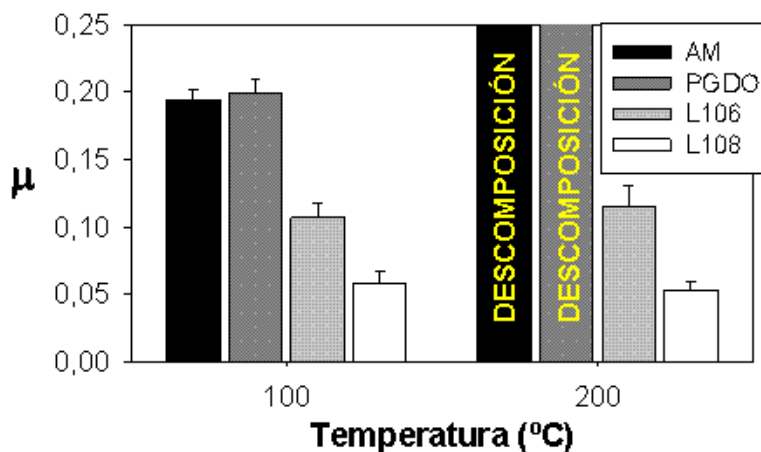


Figura 3.53. Coeficientes de fricción a alta temperatura (0,15 ms<sup>-1</sup>; 2,45 N; 850 m).

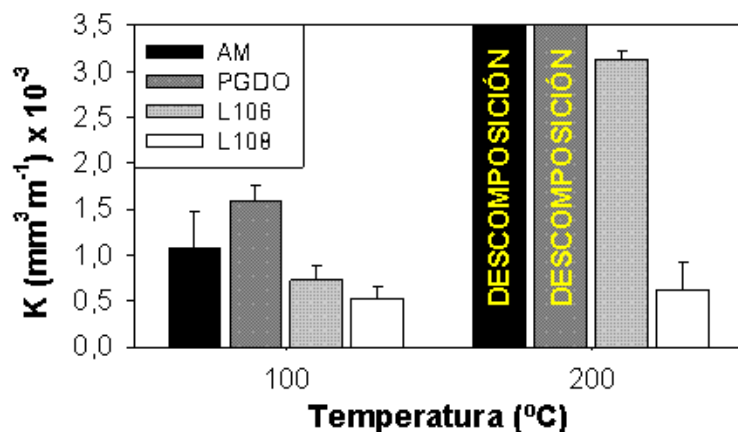


Figura 3.54. Tasas de desgaste a alta temperatura (0,15 ms<sup>-1</sup>; 2,45 N; 850 m).

3.2.4.6. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales a altas temperaturas

3.2.4.6.1. Superficie de las bolas de acero

En la Figura 3.55 podemos ver las micrografías de las bolas de acero utilizadas en los ensayos a 100 °C con los distintos lubricantes.

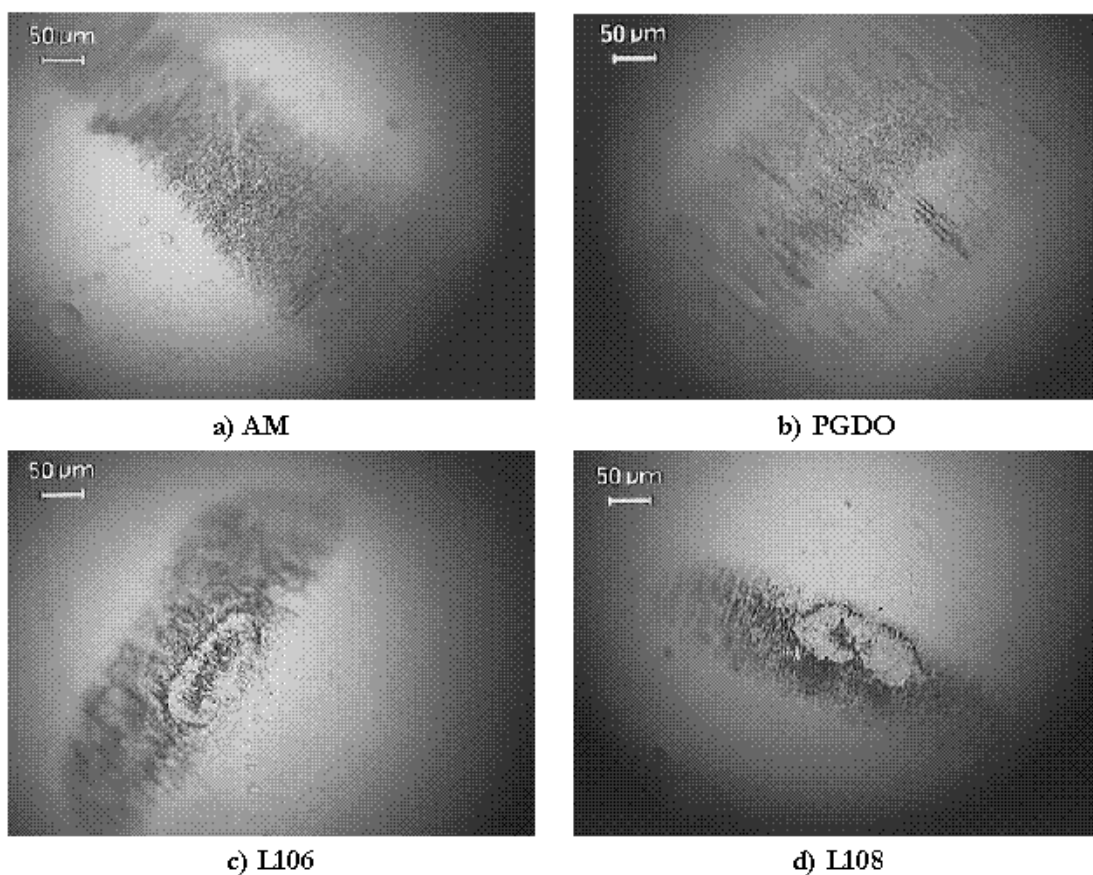
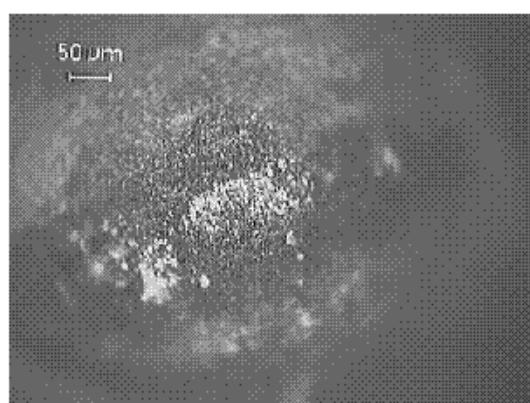


Figura 3.55. Bolas de acero después de los ensayos tribológicos (0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Podemos observar cómo la zona afectada en las bolas usadas con los aceites base (Figuras 3.55.a y 3.55.b) es mayor que la de las bolas usadas con los LI (Figuras 3.55.c y 3.55.d), aunque tanto para el L106 como para el L108 parece apreciarse un ligero desgaste de la bola de acero.

Uno de los factores críticos para prevenir el desgaste de las aleaciones de aluminio es evitar la adhesión del aluminio a la superficie del acero, efecto que se ve acentuado a altas temperaturas. Se ha comprobado que el material transferido de los discos de aleación 2011 a las bolas de acero AISI 52100 muestra diferencias significativas en función de la composición del líquido iónico usado como lubricante [88].

Si comparamos, a los mismos aumentos, las bolas usadas en los ensayos realizados a 100 °C con los tres LI de anión  $\text{BF}_4^-$  (Figura 3.56 para el L102; Figura 3.55.c para el L106; Figura 3.55.d para el L108) comprobamos cómo la adhesión del aluminio al acero disminuye al aumentar la longitud de la cadena, desde el L102 hasta el L108.

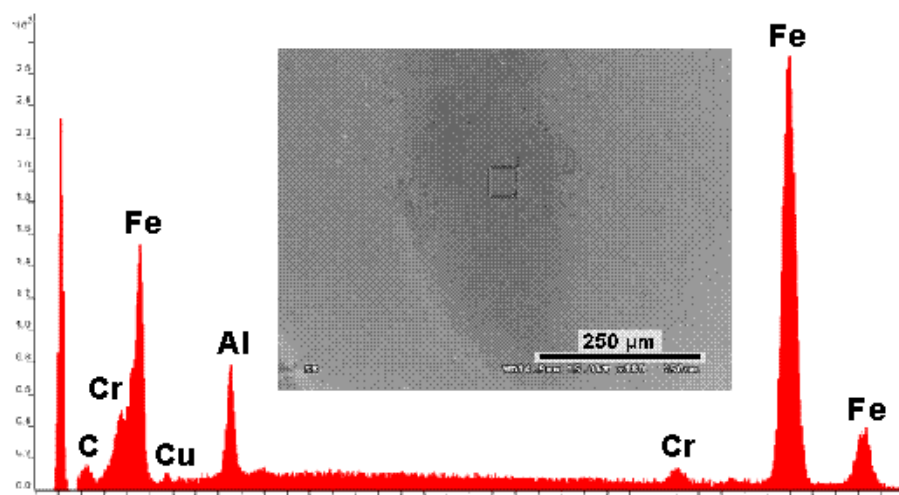


**Figura 3.56. Bola de acero después del ensayo tribológico (L102; 0,15  $\text{ms}^{-1}$ ; 100 °C; 2,45 N; 850 m).**

La Figura 3.57 muestra la micrografía electrónica y el espectro EDS de la superficie de una bola de acero de un ensayo lubricado con L106 a 100 °C, donde se puede ver una suave adhesión de aluminio. Sin embargo, como vimos en el Apartado 3.2.3.1, para el L102 tiene lugar un proceso de adhesión más severo, y tanto a temperatura ambiente (Figura 3.21) como a 100 °C (Figura 3.23) puede verse no sólo el aluminio, sino también otros elementos de la aleación 2011 adheridos a la bola [88].

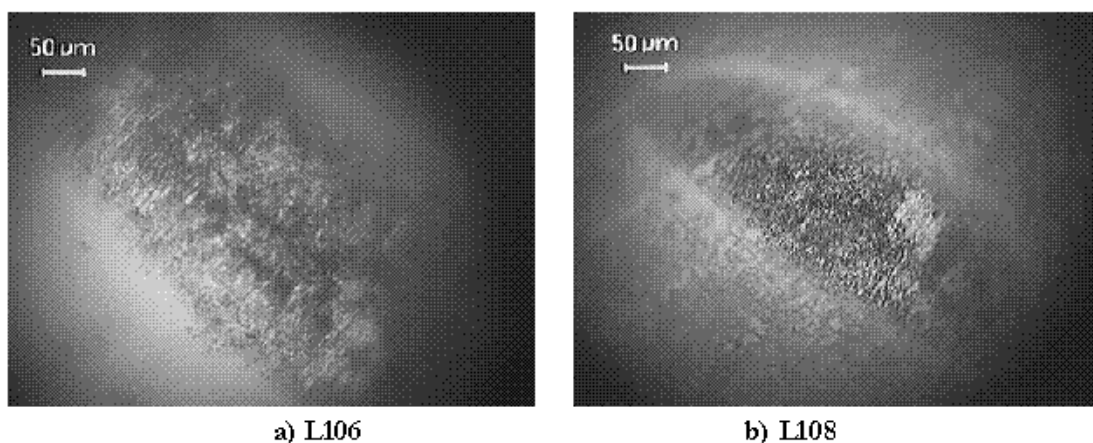
Estas diferencias se pueden explicar por las diferentes composiciones de los LI. El L106 tiene la cadena más larga que el L102, lo que reduce la polaridad del LI [37]. Para los LI con anión de tetrafluoroborato usados, la polaridad molecular y la reactividad química sigue el orden: L102 > L106 > L108. Además, la movilidad de los LI puede determinar su capacidad lubricante. Se ha sugerido [100] que el anión es el que queda químicamente adsorbido a las superficies, siendo el catión de imidazolio la parte móvil, contribuyendo a las características lubricantes de los LI.

La alta polaridad del L102 provoca su reacción con la matriz de aluminio para formar fluoruros de aluminio que son eliminados del área de contacto, favoreciendo por tanto la transferencia de todos los elementos de aleación del aluminio. Los LI menos polares, con cadenas más largas, muestran una mejor capacidad antidesgaste, debido a la capacidad de las capas adsorbidas para separar las superficies de deslizamiento sin producir los severos procesos de tribocorrosión observados para el L102, incluso a 100 °C.



**Figura 3.57.** Espectro EDS y micrografía SEM de la capa adherida a la superficie del acero. (L106; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Las bolas de acero de la [Figura 3.58](#) corresponden a los ensayos realizados a 200 °C con el L106 ([Figura 3.58.a](#)) y el L108 ([Figura 3.58.b](#)). Comparando estas micrografías con las realizadas a 100 °C ([Figuras 3.55.c y 3.55.d](#)), puede apreciarse cómo la zona afectada en la superficie del acero aumenta al aumentar la temperatura.



**Figura 3.58.** Bolas de acero después de los ensayos tribológicos (0,15 ms<sup>-1</sup>; 200 °C; 2,45 N; 850 m).

### 3.2.4.6.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste

Las siguientes micrografías electrónicas corresponden a las huellas de aluminio de los ensayos a 100 °C con el aceite mineral ([Figura 3.59.a](#)), el PGDO ([Figura 3.59.b](#)), el L106 ([Figura 3.59.c](#)) y el L108 ([Figura 3.59.d](#)), y muestran cómo la huella del L108 ([Figura 3.59.d](#)) es la más pulida y con menor deformación plástica, como corresponde con los mejores valores de desgaste obtenidos.



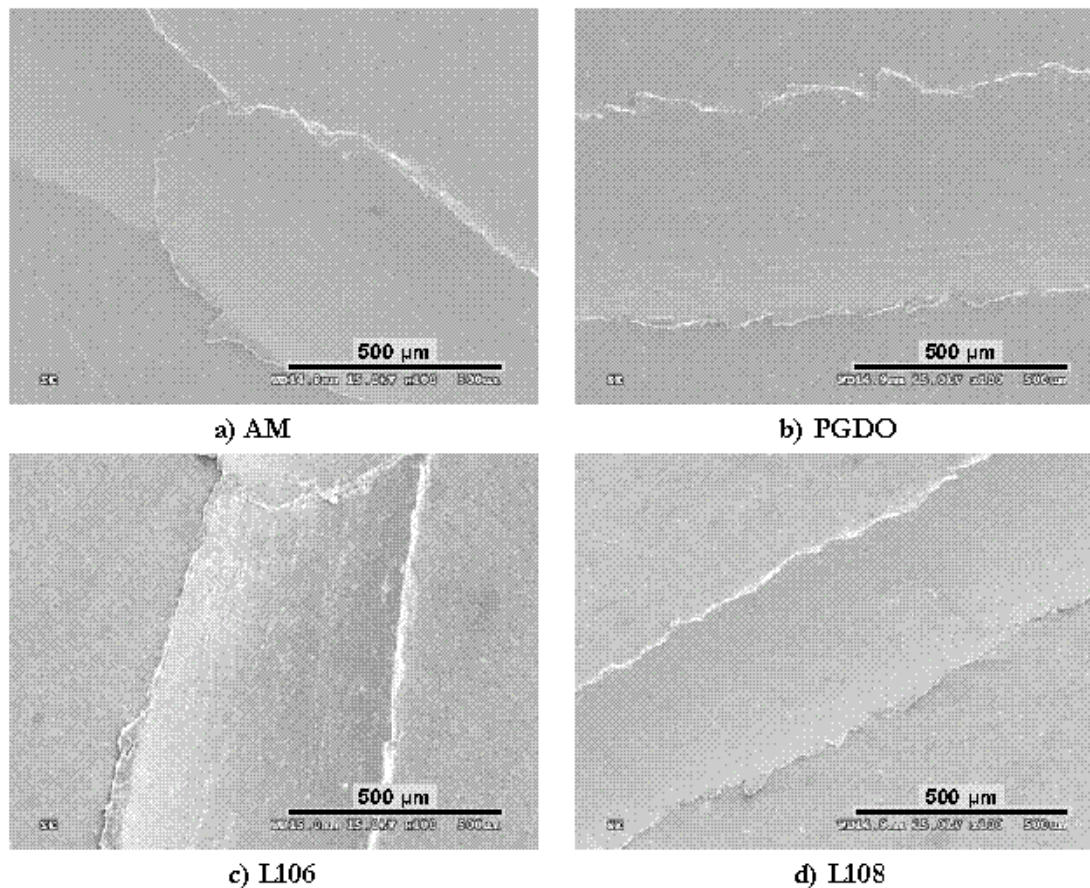
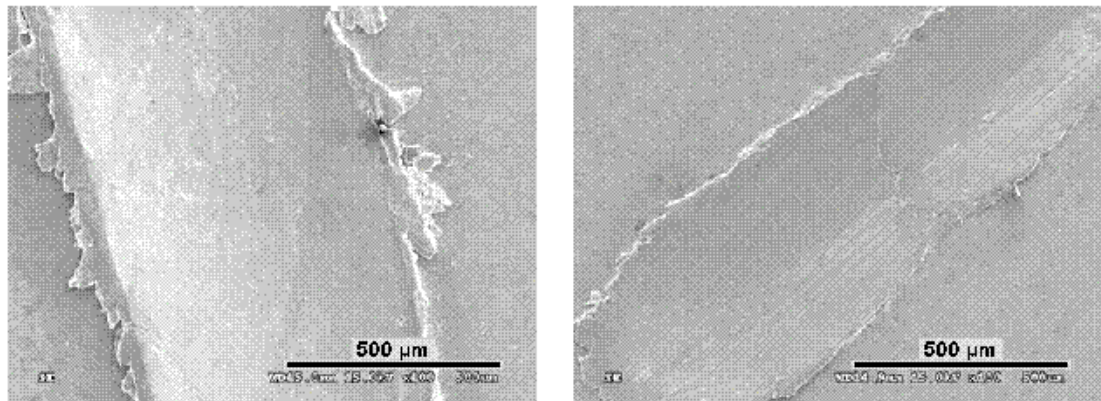


Figura 3.59. Huellas en el aluminio ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

Al observar las huellas obtenidas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  para los dos LI (Figura 3.60), vemos de nuevo que la superficie lubricada con el L108 (Figura 3.60.b) presenta menor deformación plástica.

Si analizamos el interior de las huellas obtenidas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  podemos ver las diferencias entre los dos LI. El espectro EDS correspondiente al L108 (Figura 3.61) es similar al de la aleación de Al 2011. Sin embargo, para el caso del L106 (Figura 3.62), el espectro EDS muestra, junto con el óxido de aluminio, la presencia de fluoruros en la superficie [97].

En la Figuras 3.63 y 3.64 vemos la morfología de las partículas de desgaste obtenidas para el L106 a  $100^\circ\text{C}$  (Figura 3.63) y a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.64). El aumento de los procesos de tribocorrosión al aumentar la temperatura provoca la aparición de partículas de desgaste de mayor tamaño y con un cambio en su composición. Mientras que a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.63), las partículas de desgaste están compuestas principalmente de aluminio, a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.64), hay un incremento significativo del pico de oxígeno y, particularmente, del pico de flúor.



a) L106 200 °C

b) L108 200 °C

Figura 3.60. Huellas en el disco de aluminio a alta temperatura (0,15 ms<sup>-1</sup>; 200 °C; 2,45 N; 850 m).

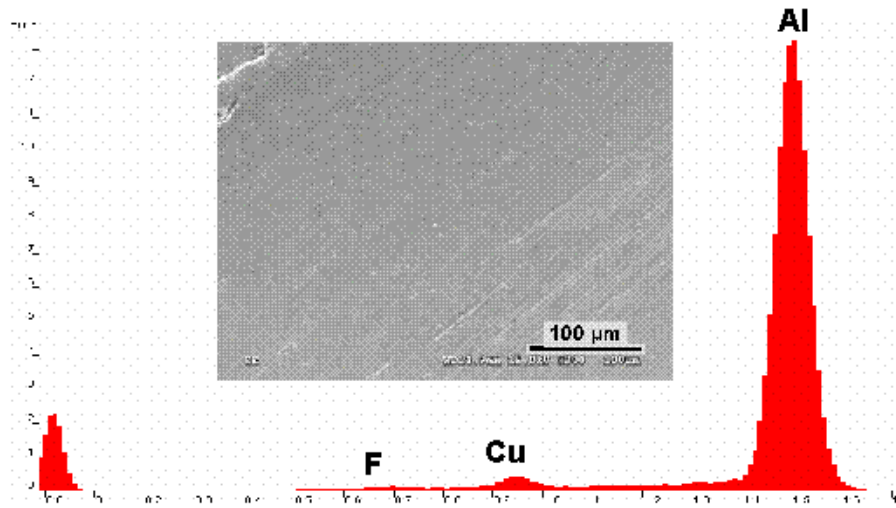


Figura 3.61. Espectro EDS y micrografía SEM de la huella en el disco de aluminio (L108; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 200 °C; 2,45 N; 850 m).

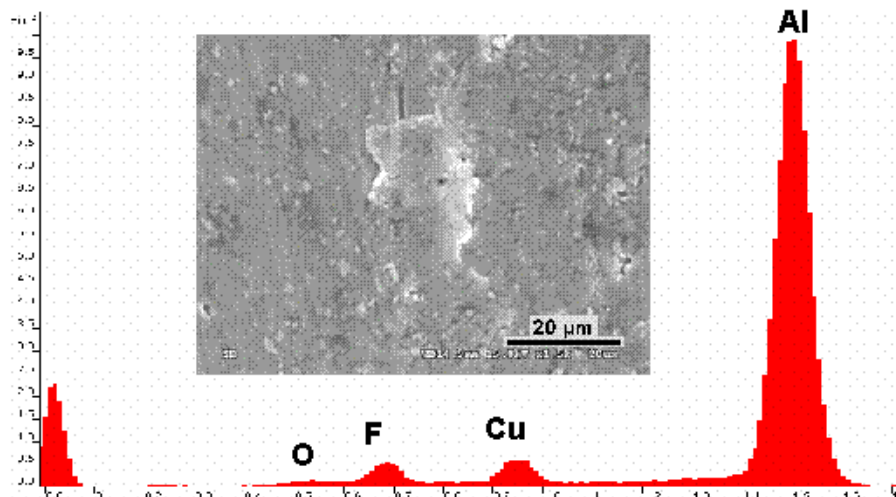


Figura 3.62. Espectro EDS y micrografía SEM de la huella en el disco de aluminio (L106; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 200 °C; 2,45 N; 850 m).

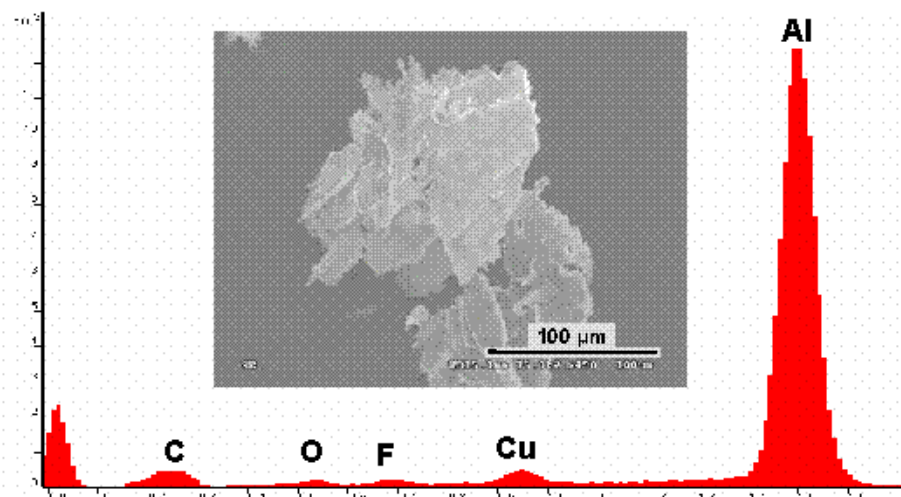


Figura 3.63 Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (L106; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

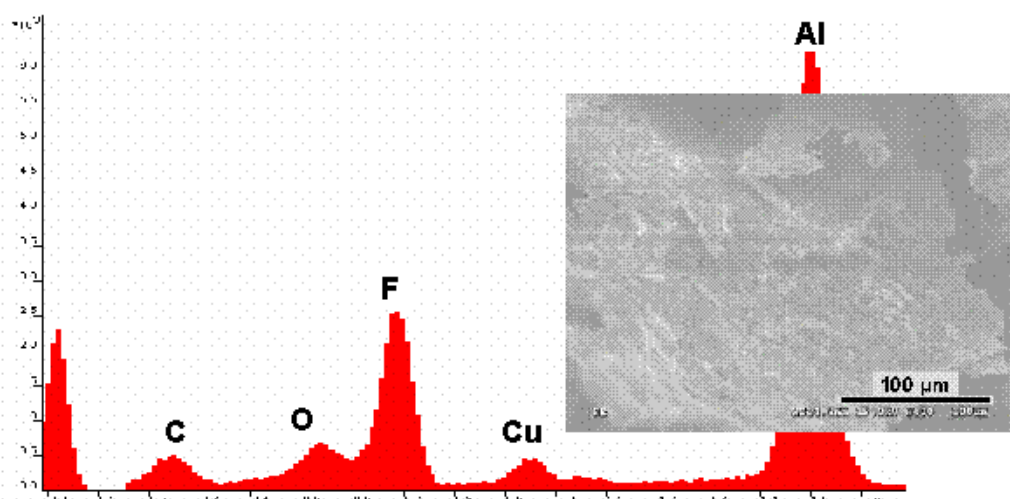


Figura 3.64. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (L106; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 200 °C; 2,45 N; 850 m).

Al disminuir la longitud de cadena, la reactividad hacia el aluminio aumenta, como demuestra la presencia de flúor en las huellas y partículas obtenidas al lubricar con el L106 a altas temperaturas. Finalmente, en el Apartado 3.2.2 vimos cómo el LI de cadena más corta (L102) da lugar no sólo a reacciones triboquímicas sino a verdaderos procesos de tribocorrosión.

Podríamos concluir por tanto, que en lubricación con LI puros, el mejor resultado a todas las temperaturas se obtiene para el tetrafluorborato con una cadena alquilo de ocho eslabones, el L108, debido a varios efectos combinados:

- \* Como ya se comentó en el Apartado 1.6.2.3, a mayor longitud de cadena la viscosidad de los LI aumenta, con lo que su capacidad para soportar carga se ve mejorada.
- \* La mayor longitud de cadena proporciona una mejor separación de las superficies.
- \* Aunque la estabilidad térmica puede disminuir con cadenas más largas, la polaridad y reactividad de los LI también disminuye, evitando que tengan lugar procesos severos de tribocorrosión.

### 3.3. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante líquidos iónicos como aditivos en un aceite mineral

Entre las propiedades de los LI encontramos su capacidad para mezclarse con el agua y con disolventes orgánicos, por lo que sus excelentes propiedades tribológicas pueden ser usadas también al utilizarlos como aditivos de lubricantes [77,86,89].

Anteriormente comprobamos que el comportamiento lubricante de los LI puros depende de las condiciones experimentales y está relacionado con la longitud de la cadena lateral y con la composición del anión.

En este apartado utilizaremos los siete LI descritos, los seis derivados del imidazolio y el derivado del piridinio, como aditivos al 1% del aceite mineral bajo condiciones variables de velocidad, carga y temperatura, como ya quedó reflejado en el esquema de la Figura 3.2.

Con estos ensayos trataremos de determinar las condiciones de lubricación efectiva, los diferentes mecanismos de desgaste e interacciones superficiales, así como las transiciones entre regímenes de desgaste.

#### 3.3.1. Ensayos con velocidad de deslizamiento variable

##### 3.3.1.1. Resultados de fricción

En los gráficos de la Figuras 3.65-3.67 que se muestran a continuación, se puede ver cómo varía la fricción en los ensayos realizados a las tres velocidades estudiadas para los seis derivados del imidazolio utilizados como aditivos.

Podemos ver que a la velocidad de  $0,06 \text{ ms}^{-1}$ , la fricción obtenida con los LI sufre un ligero incremento después de un corto periodo inicial (Figura 3.65), mientras que a  $0,15 \text{ ms}^{-1}$  (Figura 3.66) y  $0,20 \text{ ms}^{-1}$  (Figura 3.67), los valores de fricción tienden a mantenerse constantes a lo largo de todo el ensayo.

Un comportamiento similar se ha observado para el aditivo derivado del piridinio a  $0,06 \text{ ms}^{-1}$  (Figura 3.68.a),  $0,15 \text{ ms}^{-1}$  (Figura 3.68.b) y  $0,20 \text{ ms}^{-1}$  (Figura 3.68.c).

Este distinto comportamiento de la fricción en función de la velocidad está relacionado con los diferentes mecanismos de desgaste observados, como se discutirá más adelante.

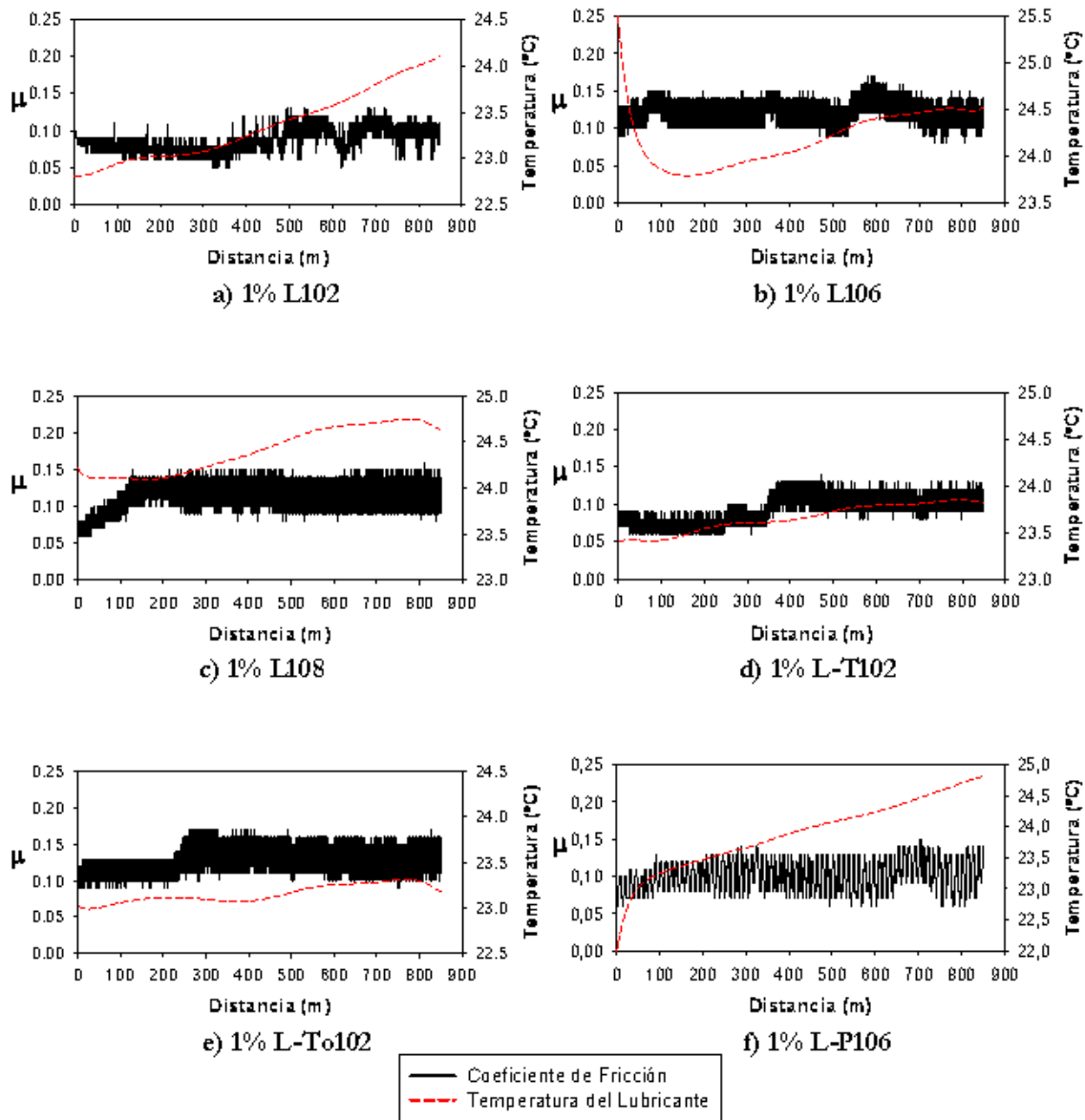


Figura 3.65. Curvas de Fricción para los aditivos de imidazolio al 1% (0,06 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

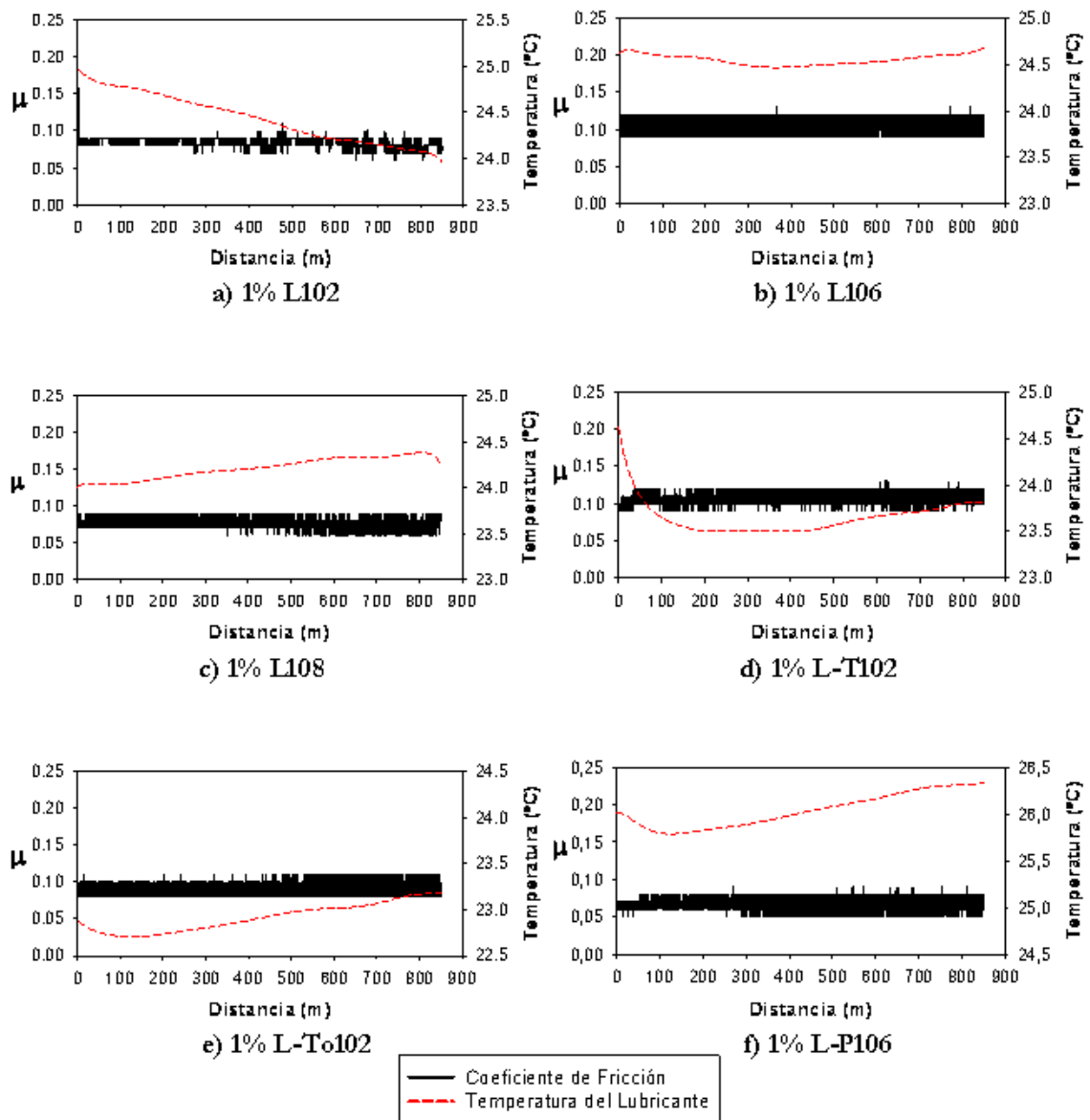


Figura 3.66. Curvas de Fricción para los aditivos de imidazolio al 1% (0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

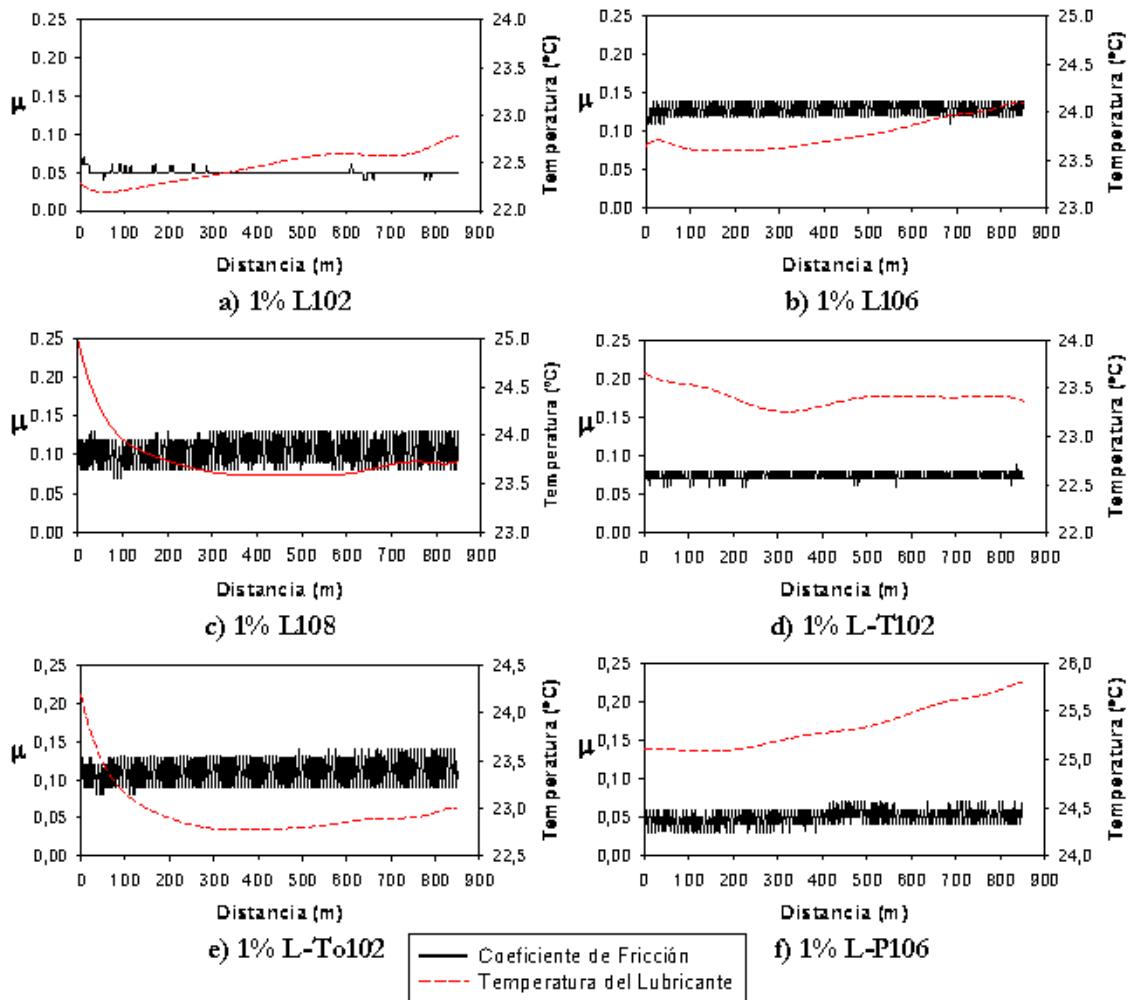


Figura 3.67. Curvas de Fricción para los aditivos de imidazolio al 1% (0,20 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

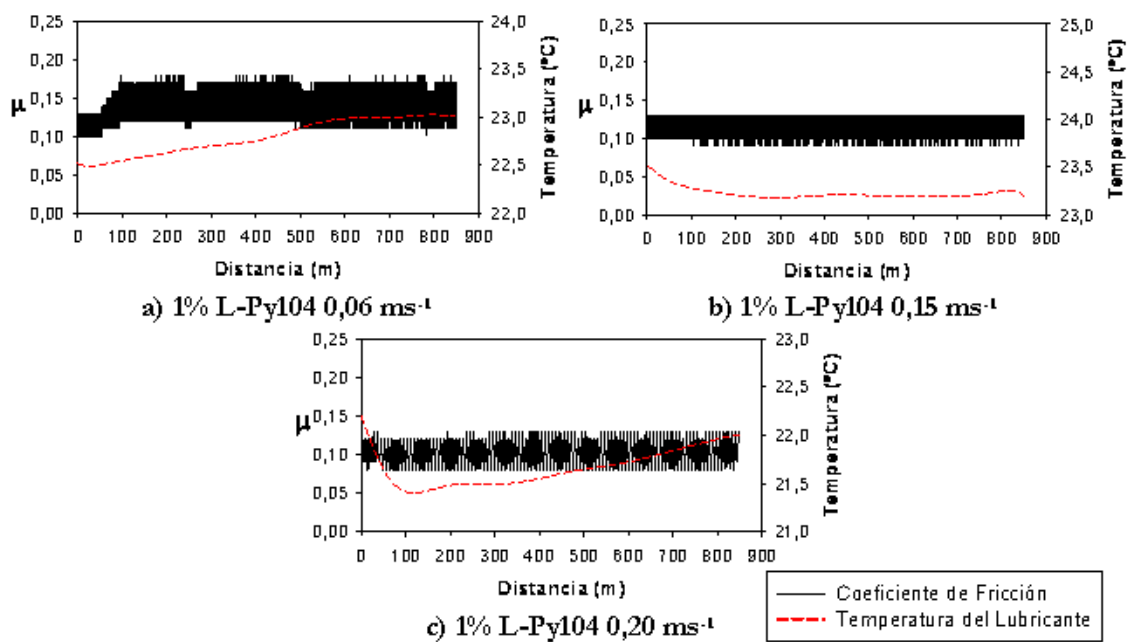
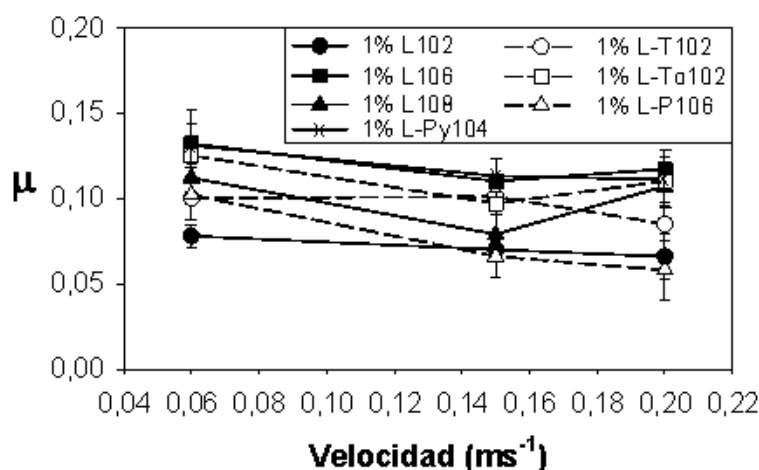


Figura 3.68. Curvas de Fricción para el aditivo de piridinio al 1% (25 °C; 2,45 N; 850 m).

En la [Figura 3.69](#) se representan los coeficientes de fricción medios para todos los aditivos en función de la velocidad de deslizamiento. Como podemos observar, y debido a esos incrementos de fricción de las gráficas de las [Figuras 3.65 y 3.68](#), en condiciones de carga constante (2,45 N), los mayores coeficientes de fricción se obtienen a la velocidad más baja ( $0,06 \text{ m s}^{-1}$ ).

Si comparamos estos valores de fricción con los obtenidos al usar los LI como lubricantes puros ([Figura 3.9](#)), podemos ver que, como aditivos, algunos LI dan valores de fricción menores que los LI puros.



**Figura 3.69.** Variación del coeficiente de fricción para los líquidos iónicos como aditivos al 1% en aceite mineral (25 °C; 2,45 N; 850 m).

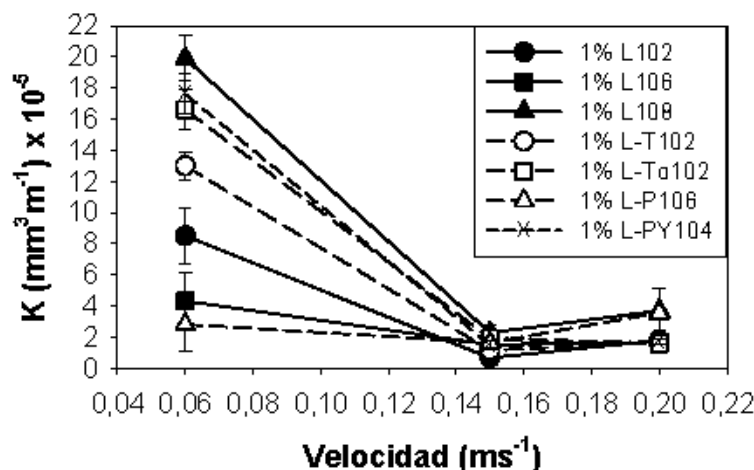
Debemos señalar que el valor de fricción más bajo en todo el rango de velocidades se obtiene para los dos aditivos más reactivos, el  $\text{BF}_4^-$  de cadena corta (L102) y la sal de  $\text{PF}_6^-$  (L-P106). Comparando los valores medios de fricción del L102 y el L-P106 en estado puro ([Figura 3.9](#)) y como aditivos ([Figura 3.69](#)), vemos que los aditivos dan lugar a menores valores de fricción en todo el rango de velocidades, con una reducción máxima del 75% en el valor de fricción para el caso del 1% de L102. Como veremos en los siguientes apartados, este hecho puede estar relacionado principalmente con las interacciones triboquímicas en el contacto.

### 3.3.1.2. Resultados de desgaste

En la [Figura 3.70](#) hemos representado los valores medios de las tasas de desgaste del aluminio en función de la velocidad de deslizamiento para todos los aditivos. Los mayores coeficientes de fricción observados a  $0,06 \text{ m s}^{-1}$  se corresponden con mayores valores de desgaste para todos los aditivos.

Si tomamos los valores de la [Figura 3.70](#) y los comparamos con los valores obtenidos en las mismas condiciones con los LI puros ([Figura 3.12](#)) nos encontramos que, como aditivos, las tasas de desgaste obtenidas pueden llegar a ser hasta tres órdenes de magnitud menores, como en el caso del 1% de L102 a  $0,15 \text{ m s}^{-1}$ .





**Figura 3.70.** Variación de la tasa de desgaste para los líquidos iónicos como aditivos al 1% en aceite mineral (25 °C; 2,45 N; 850 m).

Es evidente, al observar la [Figura 3.70](#), que a la velocidad de 0,15 ms<sup>-1</sup> se produce un mínimo en la tasa de desgaste para todos los aditivos. Esta influencia crítica de la velocidad de deslizamiento en la tasa de desgaste cuando usamos los LI como aditivos al 1% no ha sido observada al lubricar con los LI puros (Apartado 3.2.1.2).

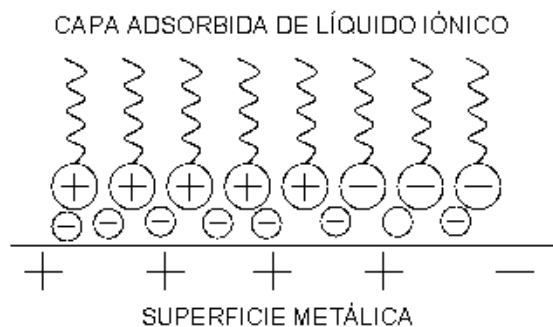
Es interesante señalar que, en trabajos previos del grupo de investigación con varios cristales líquidos como aditivos [72,73], el aditivo iónico cloruro de n-dodecilamonio muestra también un mínimo en la tasa de desgaste a 0,15 ms<sup>-1</sup>.

Como se ha descrito [86,89], la buena capacidad lubricante del L102 y del L-P106 como aditivos contrasta con la alta fricción y desgaste obtenidos para estos dos LI usados como lubricantes puros debido a los severos procesos de tribocorrosión que tienen lugar en la interfase aluminio/LI/acero. Estos resultados nos llevan a la conclusión de que un 1% de LI es suficiente para formar capas límite ordenadas adsorbidas sobre las superficies metálicas, sin que se produzcan procesos de tribocorrosión severos.

A la velocidad más baja (0,06 ms<sup>-1</sup>), los menores ratios de desgaste se obtienen para los aditivos LI con cadenas de seis eslabones, el L-P106 y el L106. A esta velocidad, el orden de menor a mayor desgaste para los siete aditivos es: 1% L-P106 < 1% L106 < 1% L102 < 1% L-T102 < 1% L-To102 < 1% L-Py104 < 1% L108 ([Figura 3.70](#)). Este orden contrasta con el obtenido para los LI puros bajo las mismas condiciones ([Figura 3.12](#)).

El L108 muestra una capacidad lubricante muy pobre cuando se usa como aditivo al 1% del lubricante mineral, particularmente a bajas velocidades y temperatura ambiente ([Figuras 3.69 y 3.70](#)). Este hecho puede ser atribuido a su baja miscibilidad con el aceite base, que impide la formación de una capa lubricante adsorbida de forma efectiva.

El comportamiento tribológico de los LI como aditivos sería similar al comentado para los LI puros. La presencia de una capa adsorbida de LI sobre las superficies ([Figura 3.71](#)) produciría un aumento en la concentración del LI y, por tanto, de su viscosidad en esta zona, aumentando la capacidad de soportar carga y disminuyendo la fricción [101].



**Figura 3.71. Estructura de la capa adsorbida formada por los LI.**

De esta forma, aunque en estado puro la capacidad tribológica de los LI aumenta con la longitud de cadena [89], al ser usados como aditivos su comportamiento sería comparable al de capas ultrafinas [102].

En general, los LI de imidazolio al 1% dan valores de fricción y desgaste menores que la sal de piridinio L-Py104 en las mismas condiciones. Esto puede deberse a la alta hidrofobicidad de este derivado del bis(trifluorometilsulfonil)imida, en comparación con los LI de tetrafluoroborato, ya que los ensayos se han realizado en atmósfera de aire (humedad relativa de 35 ( $\pm 5$ )%). Recientemente se ha demostrado [33] que la viscosidad de los LI hidrofóbicos disminuye en presencia de agua. Como se puede ver en la [Tabla 2.9](#) del Apartado 2.3.1.3, la viscosidad del aceite base con un 1% de L-Py104 se encuentra entre las menores de la serie de lubricantes minerales modificados con los LI estudiados en este trabajo.

Si aumentamos la velocidad de deslizamiento a  $0,15 \text{ m s}^{-1}$ , nos encontramos con que los valores de desgaste alcanzan un mínimo ( $10^{-6}$ - $10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1}$ ), encontrándose dentro de un régimen de desgaste más suave ([Figura 3.70](#)). Este valor mínimo se obtiene para todos los aditivos LI, independientemente de la composición. Un incremento en la velocidad hasta  $0,20 \text{ m s}^{-1}$ , hace que aumente también el desgaste, pero manteniéndose el régimen de desgaste.

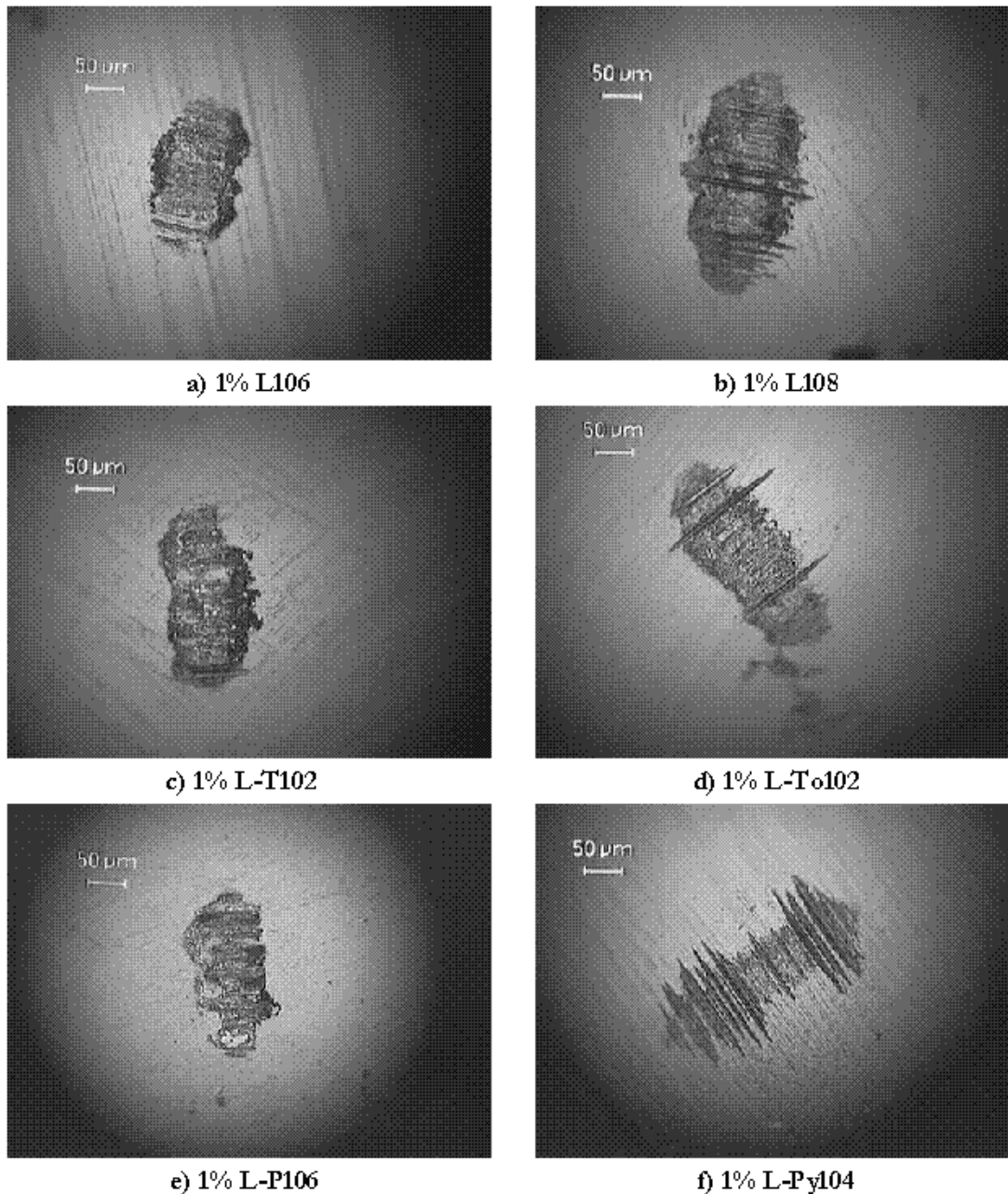
El valor de velocidad crítica encontrado podría corresponderse con las condiciones de óptima miscibilidad con el aceite base, y con la formación de películas lubricantes quimiadsorbidas sobre los metales para los aditivos iónicos ordenados.

### 3.3.1.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales

Si examinamos las huellas en el aluminio y en la superficie de las bolas de acero, las variaciones en la fricción y el desgaste pueden relacionarse con los cambios en los mecanismos de desgaste en los ensayos con los aditivos LI al 1%.

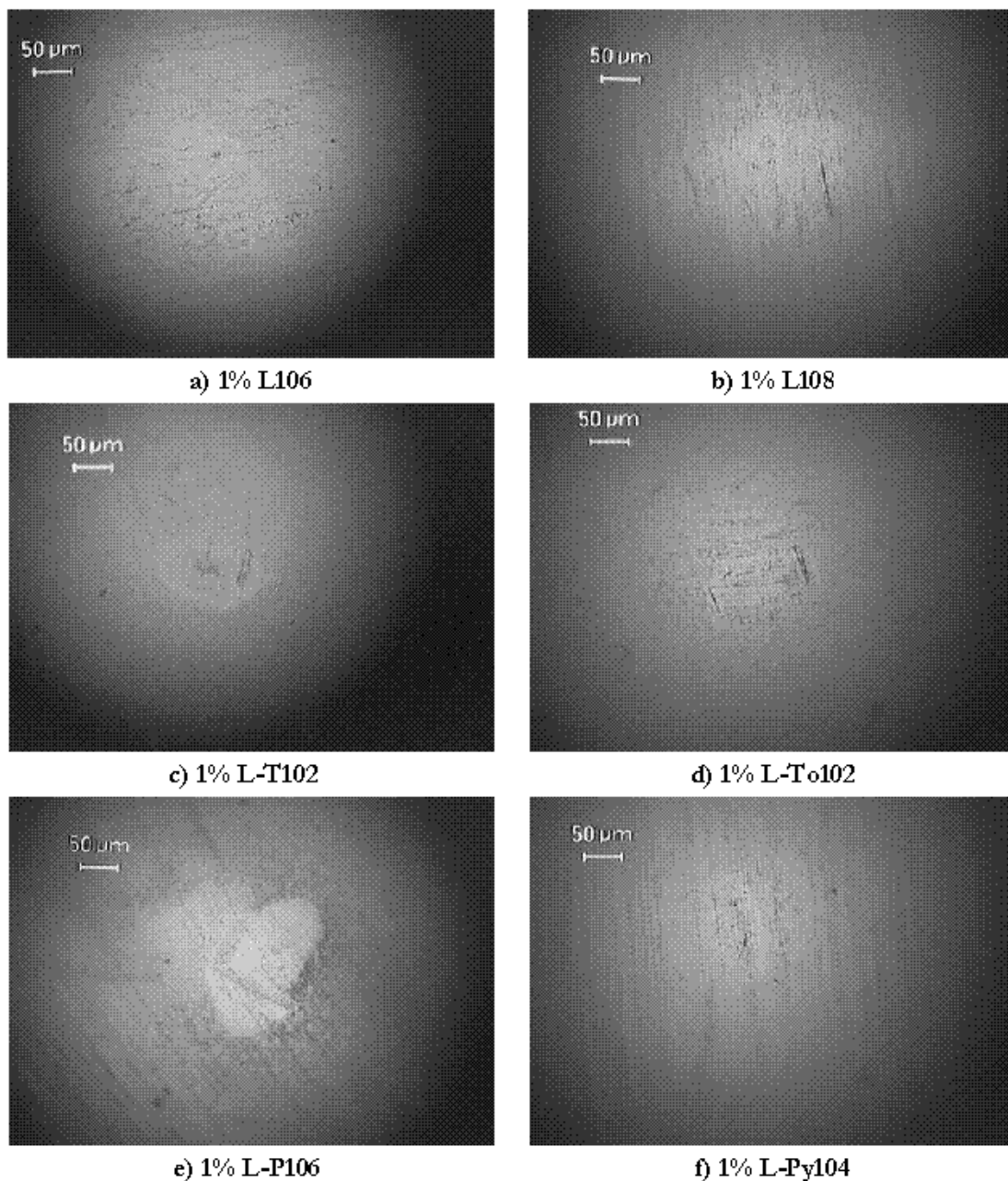
#### 3.3.1.3.1. Superficie de las bolas de acero

En la [Figura 3.72](#) podemos ver cómo han quedado las bolas de acero después de los ensayos a la velocidad más baja ( $0,06 \text{ m s}^{-1}$ ). En todas ellas se pueden ver las marcas paralelas en la huella de la bola, como resultado del desgaste abrasivo predominante para todos los aditivos a esta velocidad.



**Figura 3.72. Bolas de acero después de los ensayos tribológicos (0,06 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).**

Si aumentamos la velocidad de deslizamiento ([Figura 3.73](#)) el mecanismo de desgaste abrasivo desaparece, mostrando la superficie del acero un aspecto similar, tanto a 0,15 como a 0,20 ms<sup>-1</sup>. En estas condiciones, la superficie del acero permanece casi inalterada debido a que el lubricante consigue una separación efectiva de las superficies en deslizamiento.



**Figura 3.73. Bolas de acero después de los ensayos tribológicos (0,15  $\text{ms}^{-1}$ ; 25 °C; 2,45 N; 850 m).**

Esta transición desde un mecanismo de desgaste abrasivo severo hasta un desgaste más suave al aumentar la velocidad está también relacionada con las variaciones en tiempo real del coeficiente de fricción que hemos visto en las Figuras 3.65 a 3.68. Los incrementos de fricción de los ensayos realizados a  $0,06 \text{ ms}^{-1}$  (Figuras 3.65 y 3.68) se corresponden con un desgaste abrasivo del acero.

### 3.3.1.3.2. Huellas de desgaste sobre el aluminio

En las Figuras 3.74 y 3.75 tenemos, respectivamente, las huellas de desgaste obtenidas a  $0,06$  y  $0,15 \text{ ms}^{-1}$  para los LI al 1% en el aceite mineral.

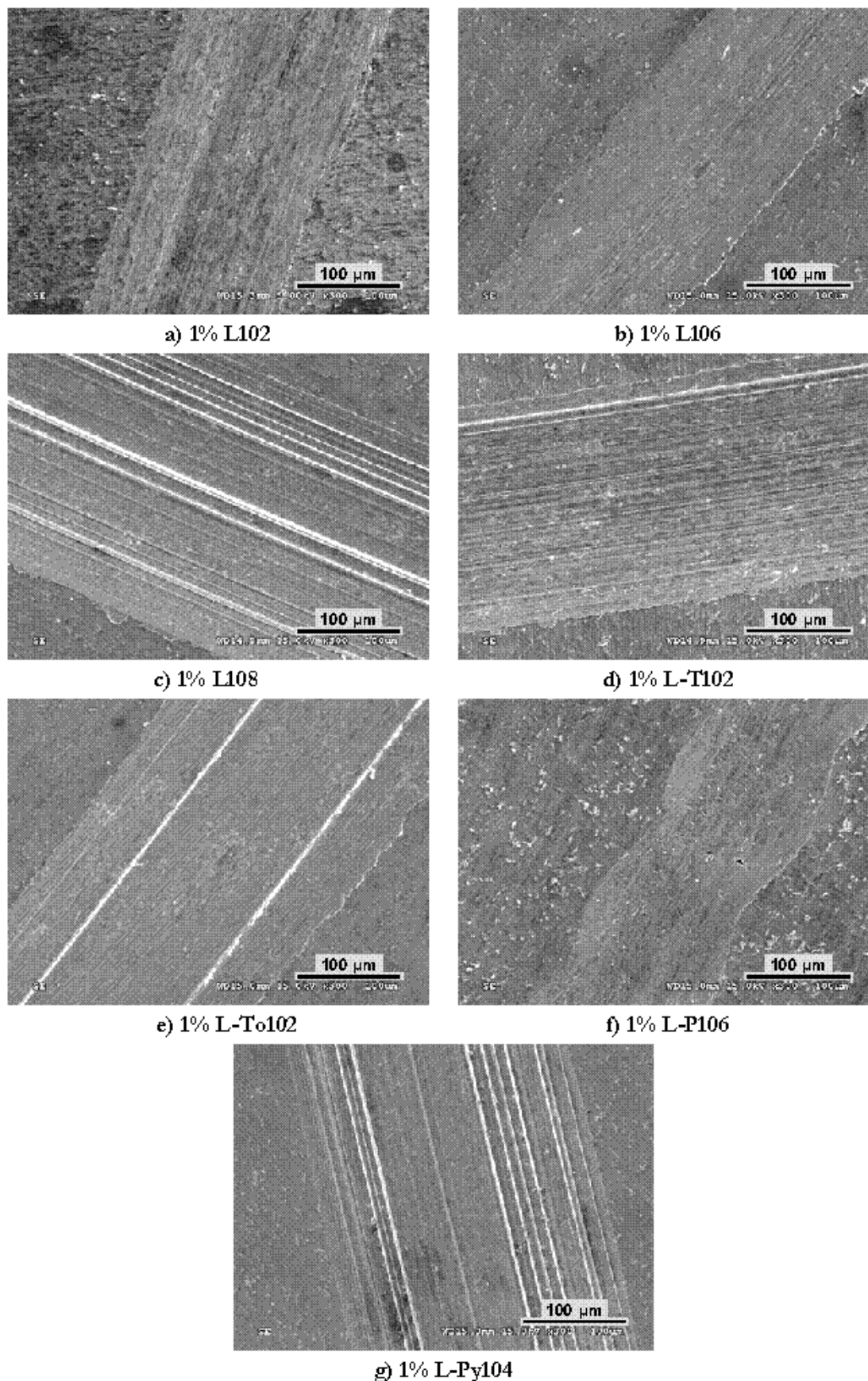


Figura 3.74. Huellas en el disco de aluminio (0,06 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

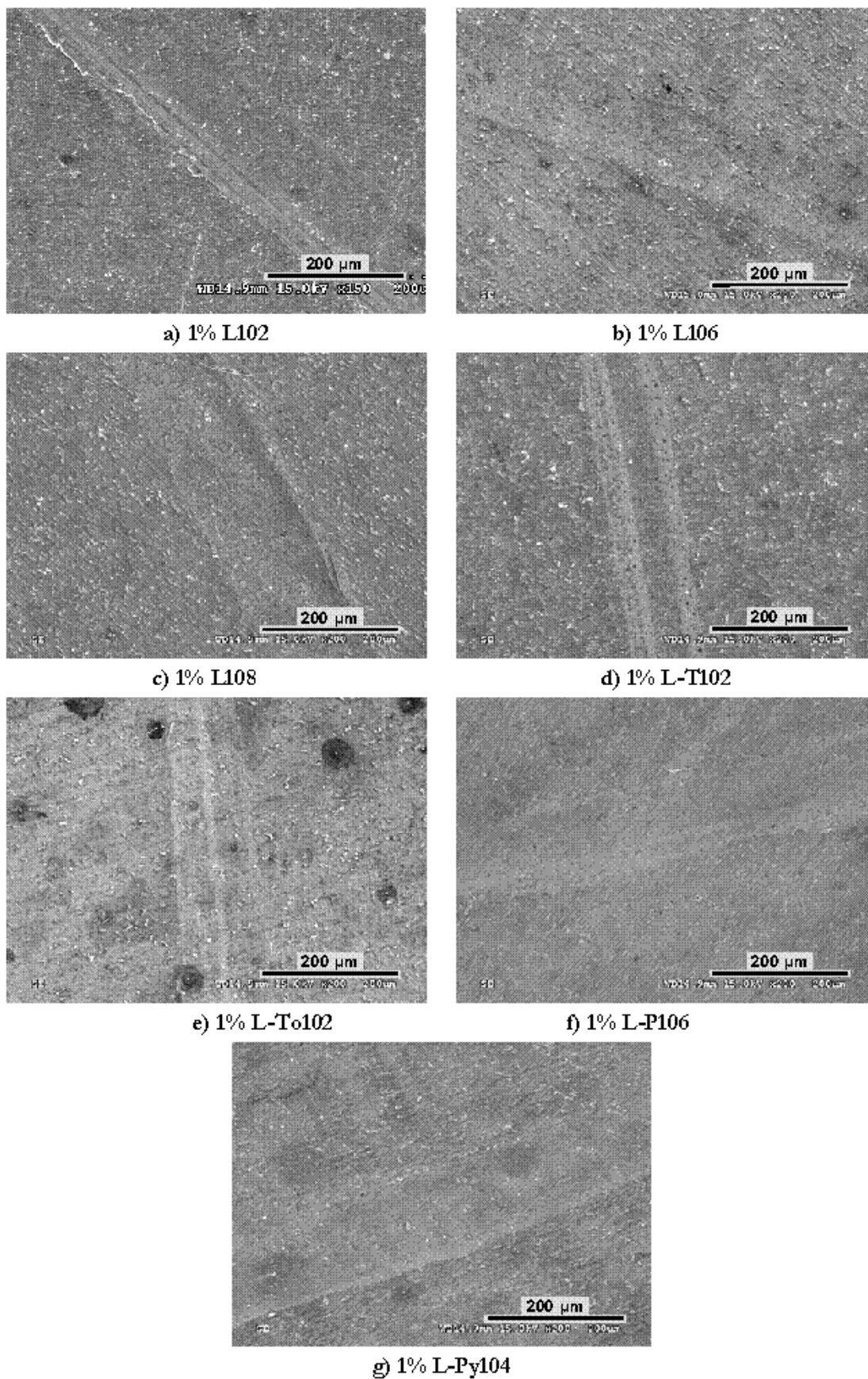


Figura 3.75. Huellas en el disco de aluminio (0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

Para la velocidad de  $0,06 \text{ ms}^{-1}$  aparecen de nuevo las marcas paralelas del desgaste abrasivo para la mayoría de aditivos, al igual que en las bolas de acero. La huella producida por el aditivo L-P106 (Figura 3.74.f) no muestra estos signos de desgaste abrasivo, coincidiendo con el menor valor de desgaste obtenido a  $0,06 \text{ ms}^{-1}$  (Figura 3.70).

Como señalamos anteriormente, al aumentar la velocidad del ensayo hasta  $0,15$  o  $0,20 \text{ ms}^{-1}$  el mecanismo de desgaste abrasivo desaparece (Figura 3.75), manteniendo las huellas de aluminio un aspecto similar a ambas velocidades.

La ausencia de los procesos de tribocorrosión que tienen lugar cuando usamos los LI puros se pone de manifiesto en que el espectro EDS realizado en el interior de las huellas del aluminio (Figura 3.76) siempre se corresponde con la composición del metal. Además, en los ensayos realizados con los LI como aditivos a cargas bajas, la cantidad de partículas de desgaste obtenidas ha sido insignificante.

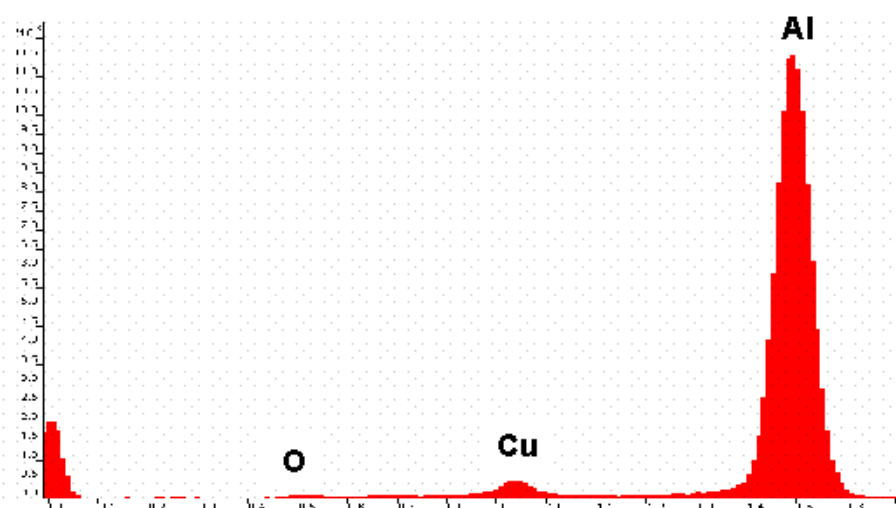


Figura 3.76. Espectro EDS tipo para el interior de la huella de aluminio de los ensayos lubricados con los aditivos LI a temperatura ambiente (2,45 N; 850 m).

### 3.3.2. Ensayos con carga normal variable

#### 3.3.2.1. Resultados de fricción

Mientras que bajo cargas bajas o moderadas es posible la formación de capas lubricantes adsorbidas, las altas presiones pueden dar lugar a efectos triboquímicos y corrosivos.

Se ha elegido la velocidad óptima de mínima fricción y desgaste de  $0,15 \text{ ms}^{-1}$  para llevar a cabo los ensayos con carga variable. En el apartado anterior, los ensayos con velocidad variable se han realizado con una carga de 2,45 N. En las Figuras 3.77 y 3.78 mostramos las gráficas de evolución de fricción para los ensayos realizados a 3,45 y 4,45 N, respectivamente.

En estas gráficas podemos apreciar cómo el fenómeno de *stick-slip* se hace más acusado al aumentar la presión, produciéndose en algunos casos (Figuras 3.78.a y 3.78.e) oscilaciones importantes de la fricción al final de los ensayos.

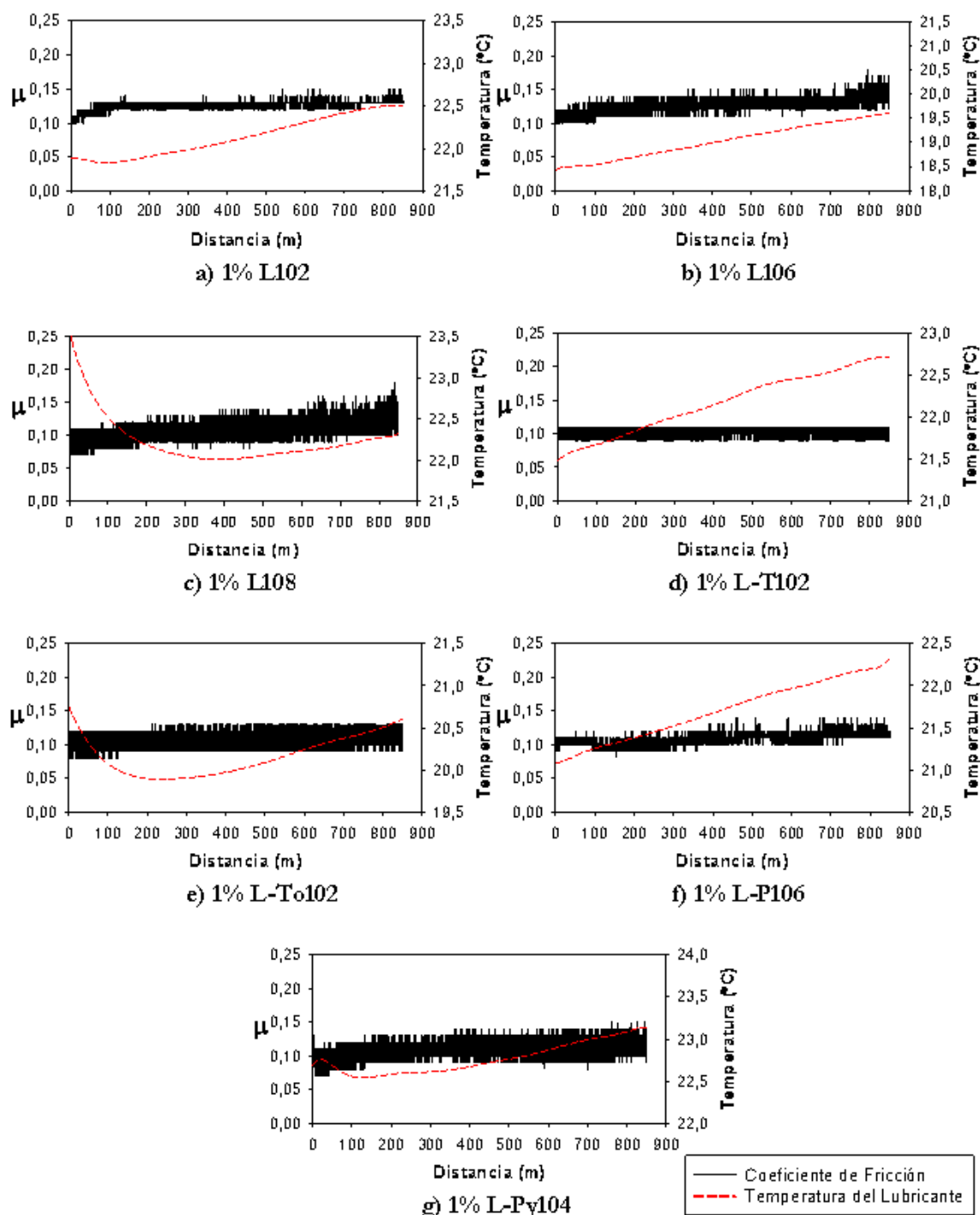


Figura 3.77. Curvas de Fricción bajo carga de 3,45 N para los aditivos LI al 1% (0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 850 m)



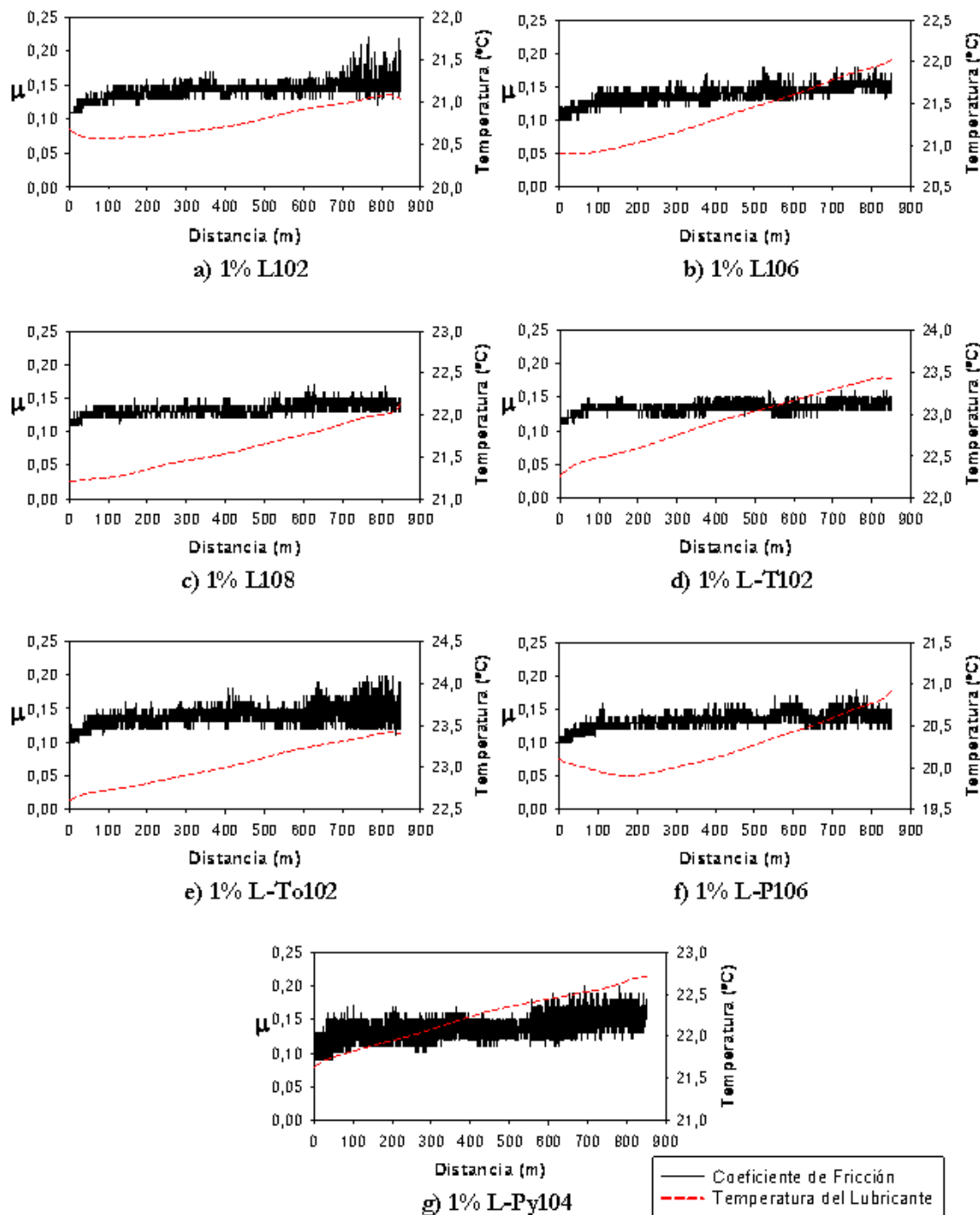


Figura 3.78. Curvas de Fricción bajo carga de 4,45 N para los aditivos LI al 1% ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 850 m)

En la [Figura 3.79](#) representamos los valores medios de fricción en función de la carga. El coeficiente de fricción aumenta con la carga, obteniéndose los máximos valores de fricción, entre 0,131 y 0,138, para la carga más alta estudiada (4,45 N).

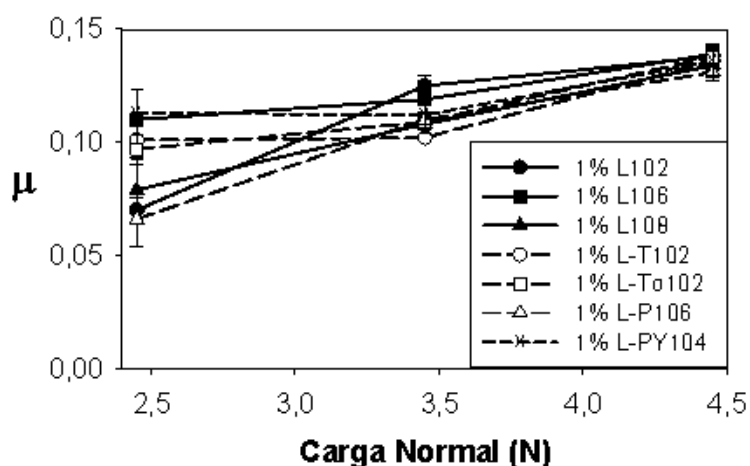


Figura 3.79. Variación del coeficiente de fricción para los líquidos iónicos como aditivos al 1% en aceite mineral ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

### 3.3.2.2. Resultados de desgaste

Las tasas de desgaste en función de la carga normal se pueden ver en la [Figura 3.80](#). Al igual que la fricción, el desgaste del aluminio aumenta al aumentar la carga, alcanzándose un desgaste muy severo ( $1,4\text{--}2,4 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1}$ ) a  $4,45 \text{ N}$  para todos los aditivos LI. Por lo tanto, podemos decir que, a partir de una carga crítica de aproximadamente  $3,45 \text{ N}$ , se produce la rotura de las capas lubricantes adsorbidas, independientemente de la composición del aditivo LI empleado.

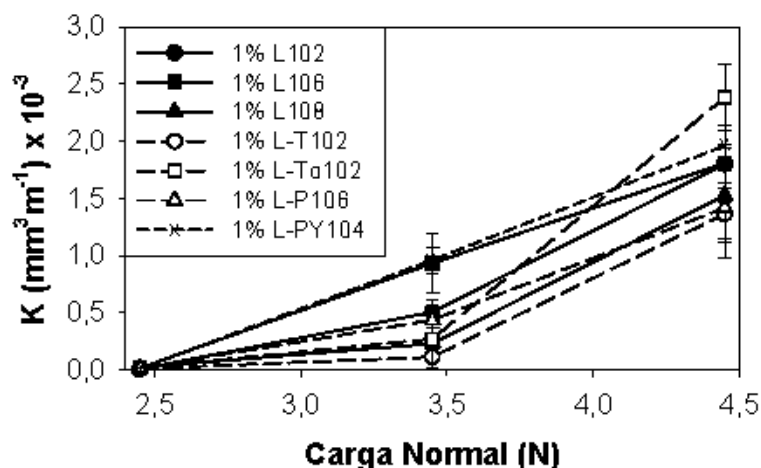


Figura 3.80. Variación de la tasa de desgaste para los líquidos iónicos como aditivos al 1% en aceite mineral ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

Dentro de este desgaste severo general, los mayores valores de desgaste a  $4,45 \text{ N}$  ([Figura 3.80](#)) corresponden a los aditivos con aniones menos reactivos (L-To102 y L-Py104). Los LI que contienen aniones reactivos con flúor o fósforo (L-P106 y L-T102) y/o con cadenas largas (L106 y L108), muestran una mejor capacidad lubricante relativa a altas cargas.

### 3.3.2.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales

#### 3.3.2.3.1. Superficie de las bolas de acero

Como ocurría a 2,45 N (Figura 3.73) las bolas de acero utilizadas a  $0,15 \text{ ms}^{-1}$  conservan una superficie prácticamente inalterada, debido a la ausencia de abrasión, a pesar de aumentar la carga hasta 4,45 N (Figura 3.81).

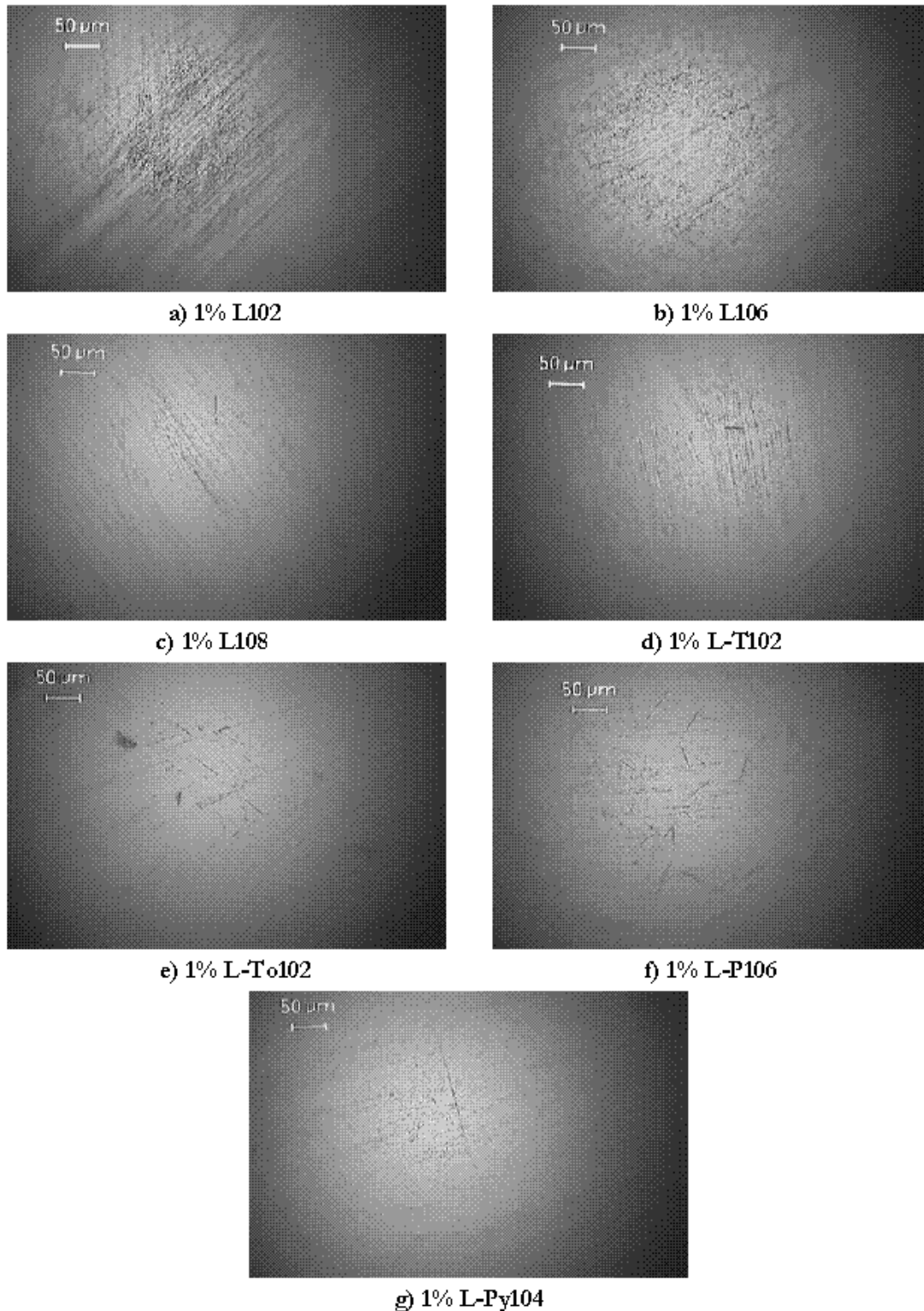


Figura 3.81. Bolas de acero después de los ensayos ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 4,45 N; 850 m).

### 3.3.2.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste

Al igual que ocurre con las bolas de acero, al aumentar la carga a 4,45 N (Figura 3.82) pero mantener la velocidad a  $0,15 \text{ ms}^{-1}$ , no aparecen signos de desgaste abrasivo, aunque sí una apreciable deformación plástica de las huella del aluminio, que aumenta al aumentar la carga.

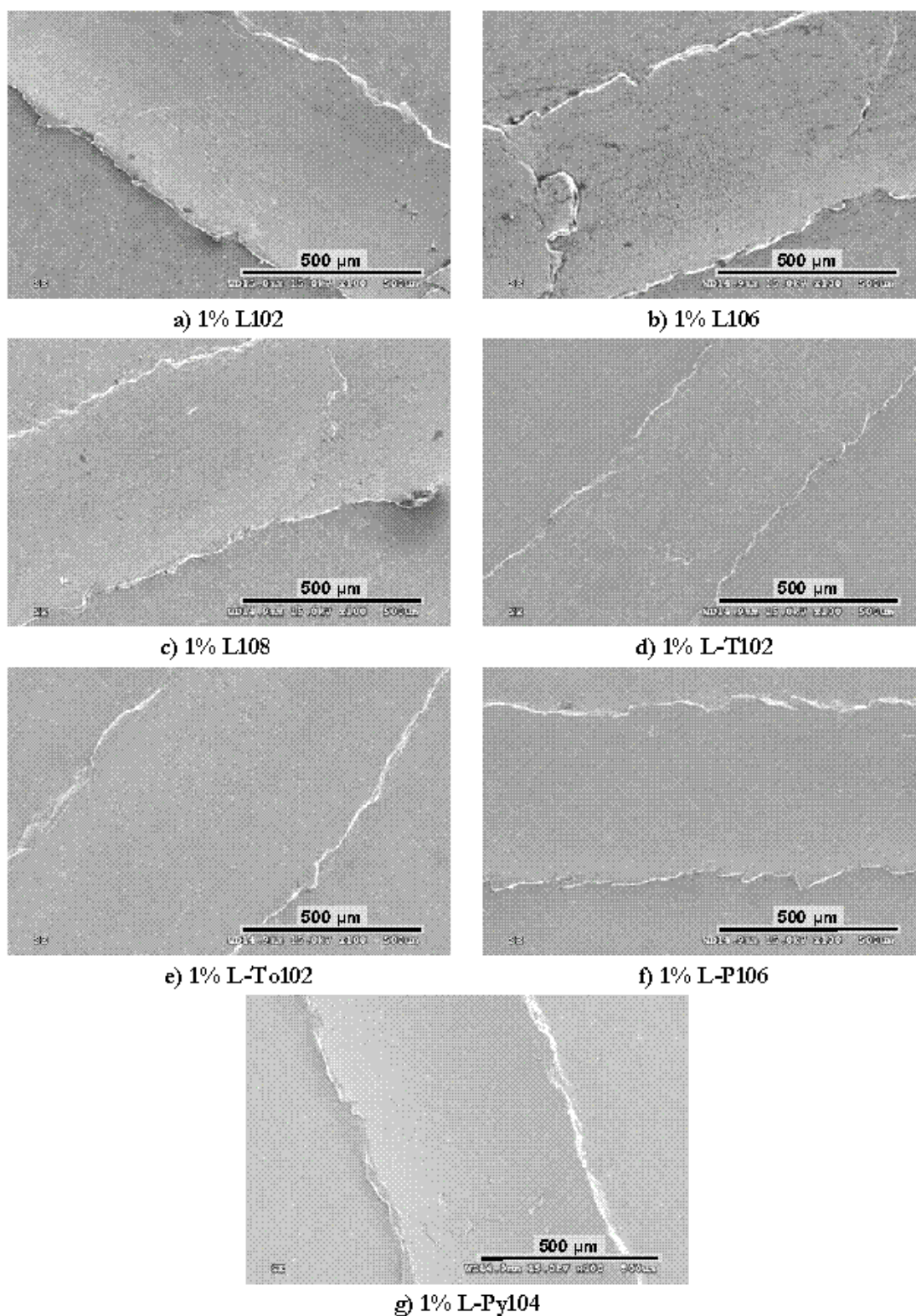


Figura 3.82. Huellas en el disco de aluminio ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $4,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

Entre todos los ensayos realizados con los LI como aditivos del aceite mineral a temperatura ambiente, únicamente se ha obtenido una cantidad significativa de partículas de desgaste al aplicar la carga más alta (4,45 N). La composición de estas partículas para los aditivos derivados del  $\text{BF}_4^-$  es, principalmente, de fluoruros de aluminio [86,89], como se puede ver en las Figuras 3.83 y 3.84, que muestran los mapas elementales por EDS para el 1% de L102 y de L106 respectivamente.

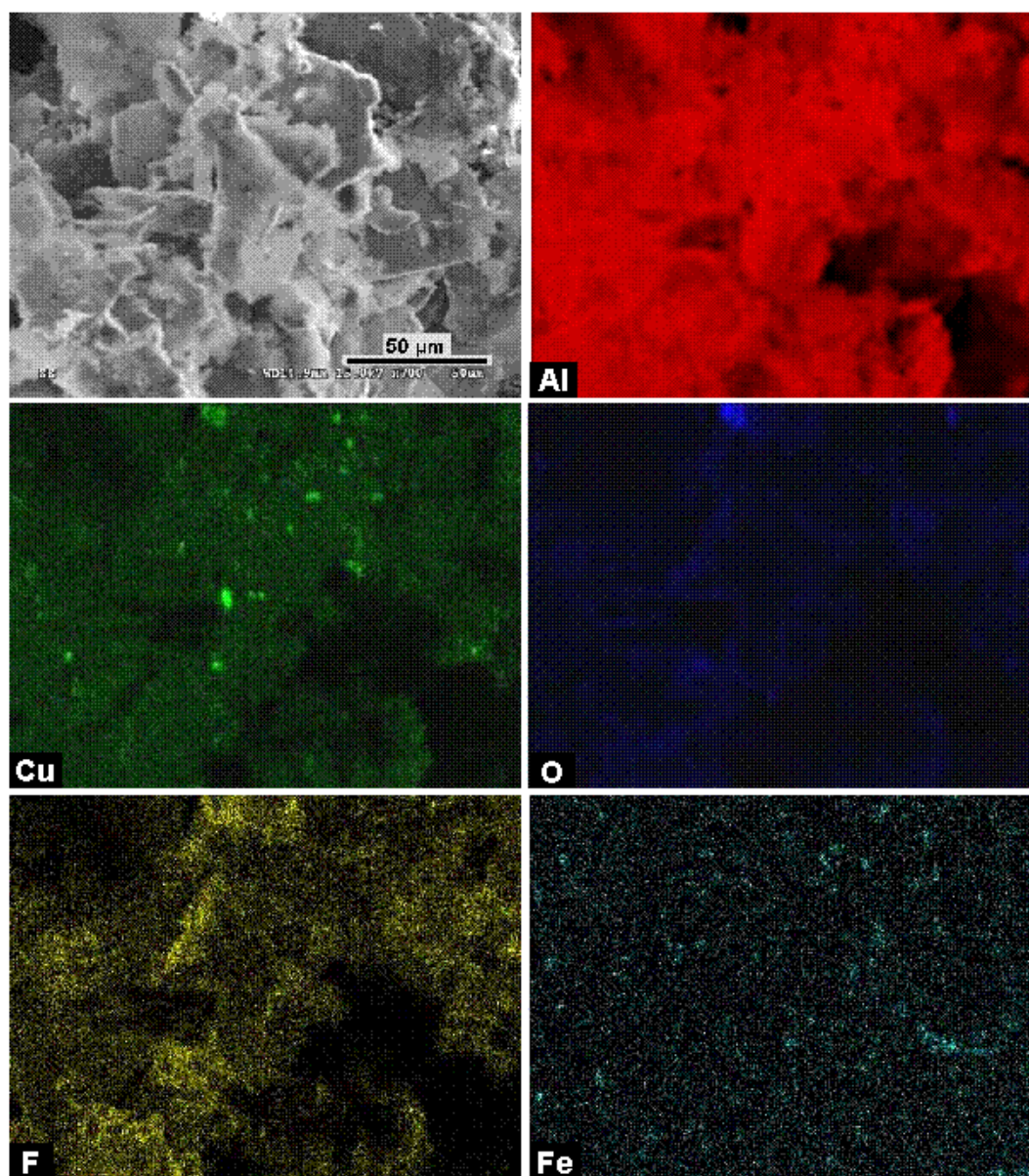


Figura 3.83. Mapa elemental y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L102;  $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $4,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

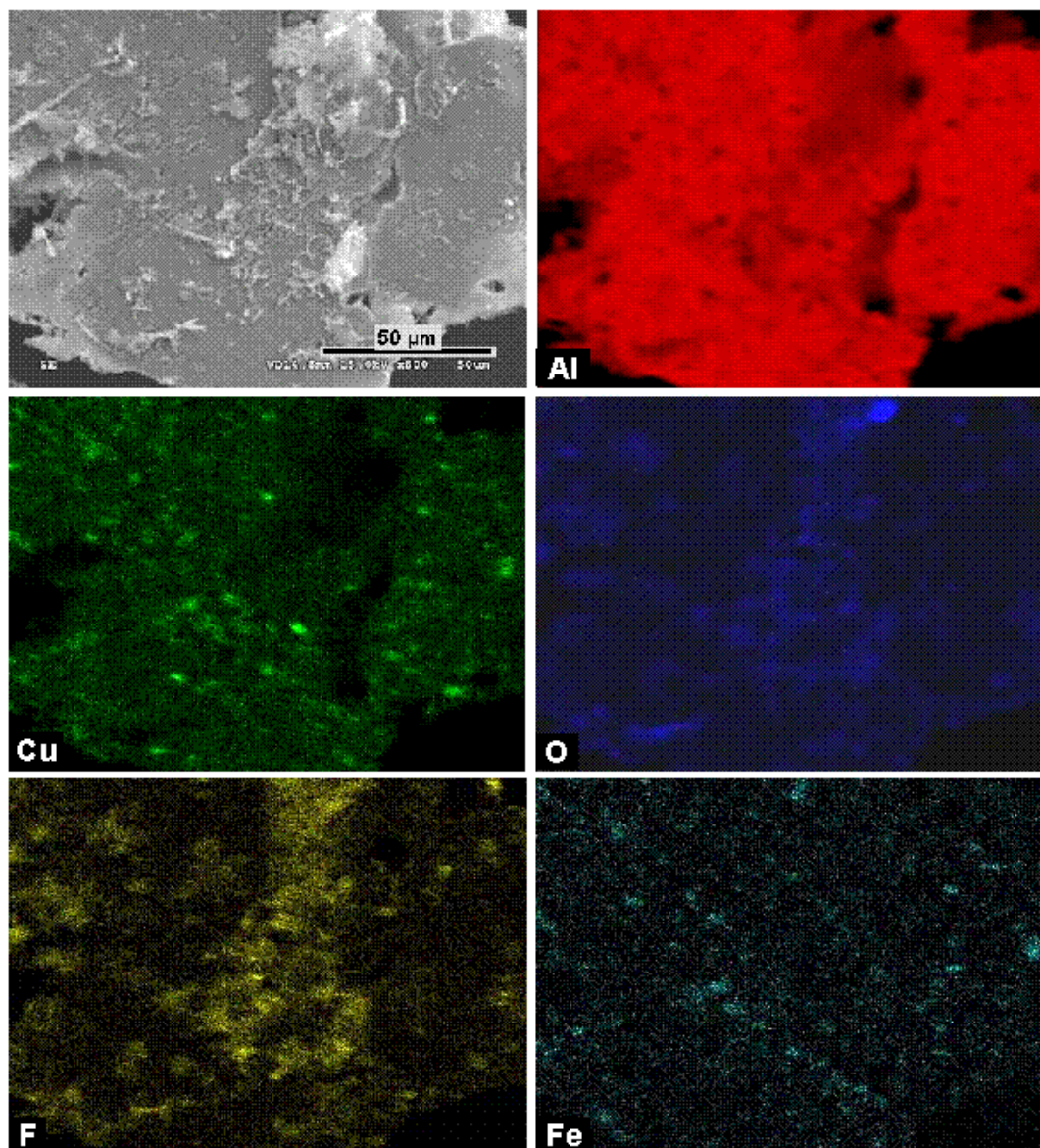


Figura 3.84. Mapa elemental y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L106; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 4,45 N; 850 m).

En la [Tabla 3.9](#) se muestran las energías de ligadura obtenidas por XPS sobre las partículas de desgaste. Para los derivados de tetrafluoroborato L102 y L106 se confirma la presencia de fluoruros o hidroxifluoruros de aluminio [90,92].

Tabla 3.9. Energías de ligadura encontradas en los análisis XPS (eV) de las partículas de desgaste y porcentaje. Ensayos con el Aceite Mineral (0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 4,45 N; 850 m)

Aditivo	Análisis de las Partículas de desgaste					
	Al 2p	Cu 2p	F 1s	O 1s	N 1s	Fe 2p
1% L102	75,6 (33,20%)	934,1 (0,98%)	687,0 (27,79%)	533,0 y 531,9 (34,21%)	401,4 (3,68%)	711,8 (0,19%)
1% L106	75,3 y 72,9 (22,88%)	933,6 (0,55%)	686,7 (7,21%)	530,1 y 532,1 (61,44%)	--	710,6 (2,04%)

Las partículas obtenidas a la carga más alta para el aditivo con el anión  $\text{PF}_6^-$  están compuestas principalmente por aluminio, flúor, fósforo y oxígeno (Figura 3.85), debido a las interacciones del aditivo con el metal base.

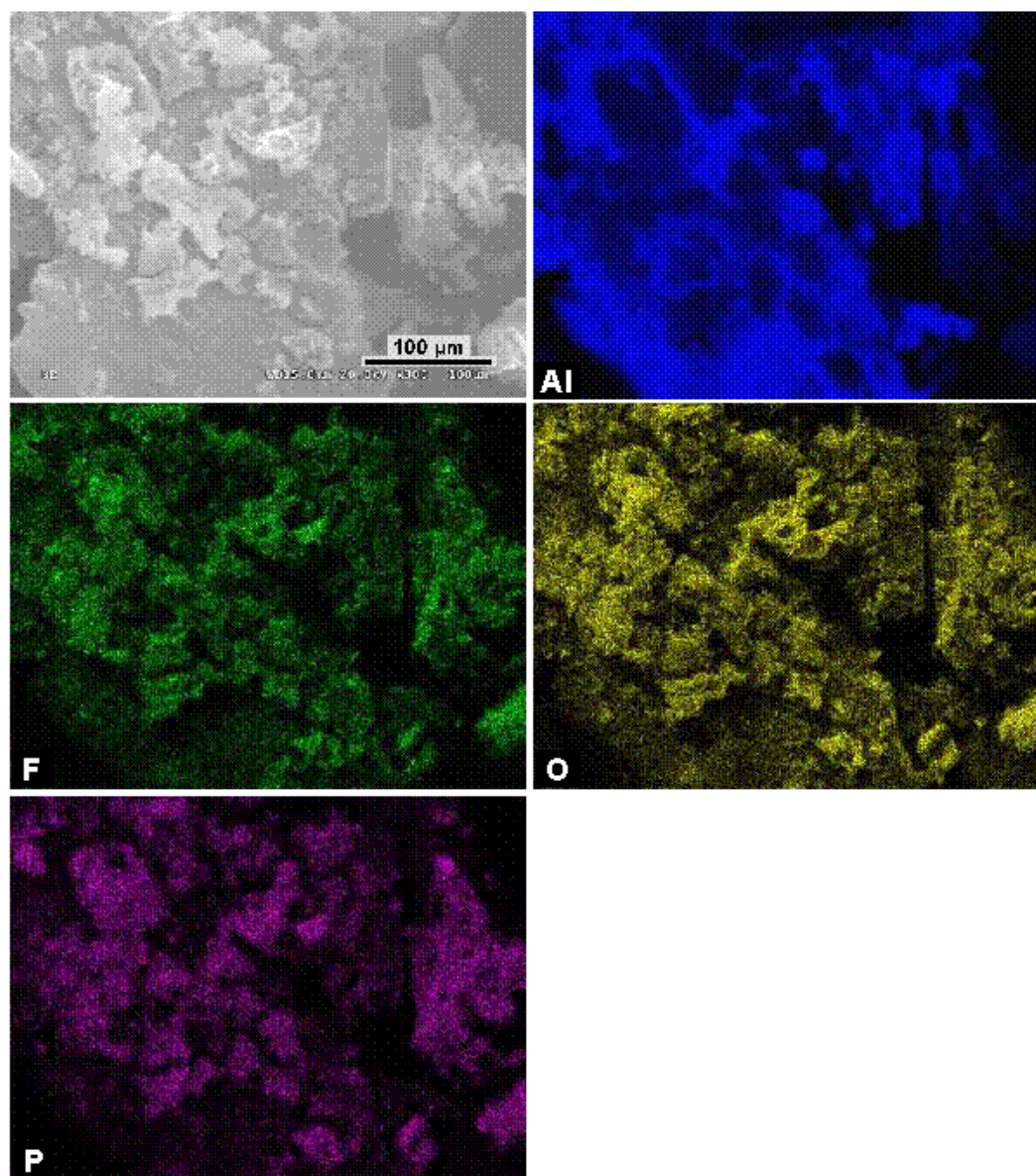


Figura 3.85. Mapa elemental y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L-P106; 0,15  $\text{ms}^{-1}$ ; 25 °C; 4,45 N; 850 m).

En cambio, para los aditivos L-T102 (Figura 3.86), L-To102 (Figura 3.87) y L-Py104 (Figura 3.88), los dos últimos con los ratios de desgaste a 4,45 N más severos, se producen partículas de desgaste compuestas principalmente por láminas de aluminio metálico.

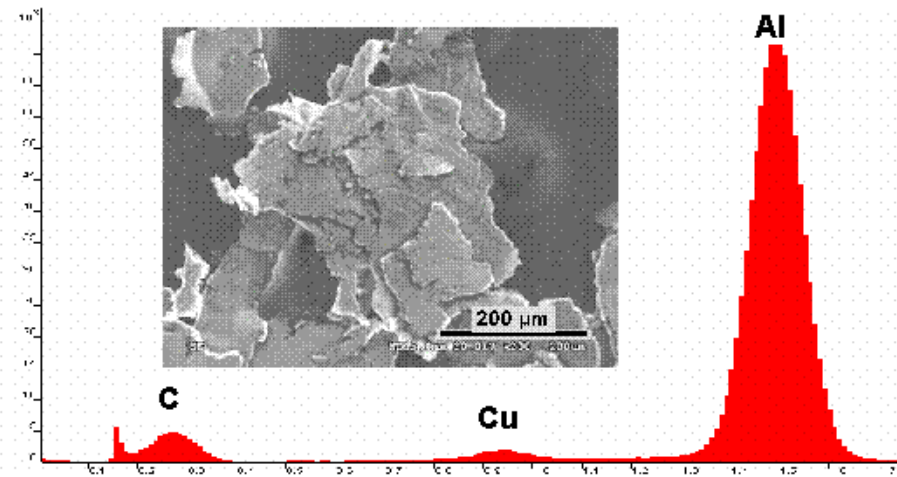


Figura 3.86. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L-T102; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 4,45 N; 850 m).

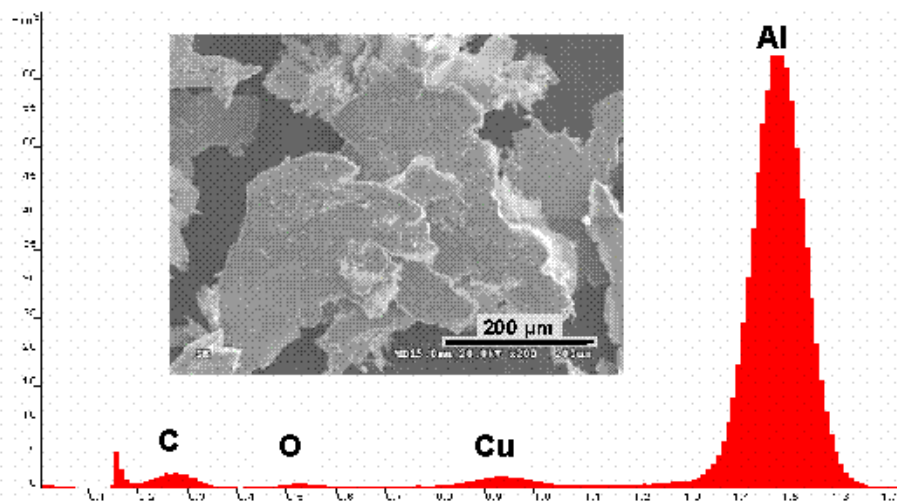


Figura 3.87. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L-T102; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 4,45 N; 850 m).

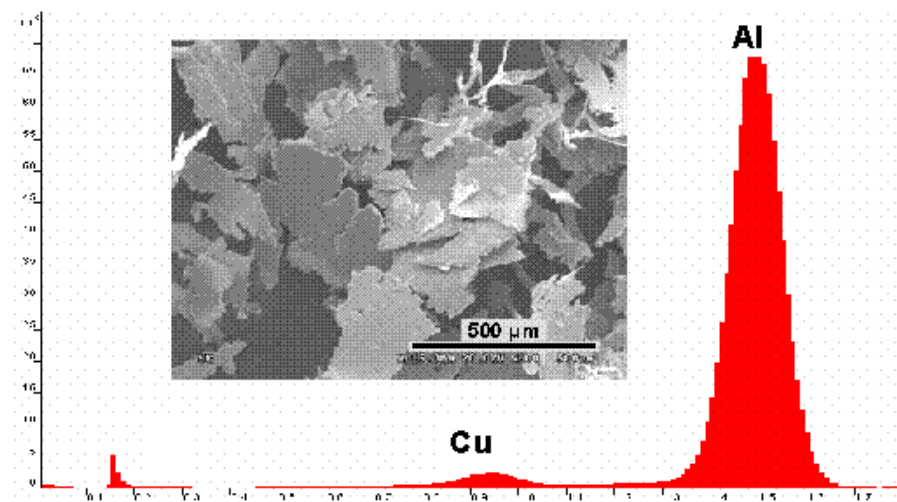


Figura 3.88. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L-Py104; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 4,45 N; 850 m).



### 3.3.3. Ensayos a temperatura variable

#### 3.3.3.1. Resultados de fricción

La [Figura 3.89](#) muestra la evolución de la fricción para los ensayos realizados a 100 °C con los aditivos LI en el aceite mineral. Para la realización de estos ensayos se ha escogido la velocidad y carga más bajas: 0,06 ms<sup>-1</sup> y 2,45 N. A diferencia de lo que ocurría a temperatura ambiente y 0,06 ms<sup>-1</sup> ([Figuras 3.65 y 3.68.a](#)), el valor de fricción se mantiene constante a lo largo de todo el ensayo.

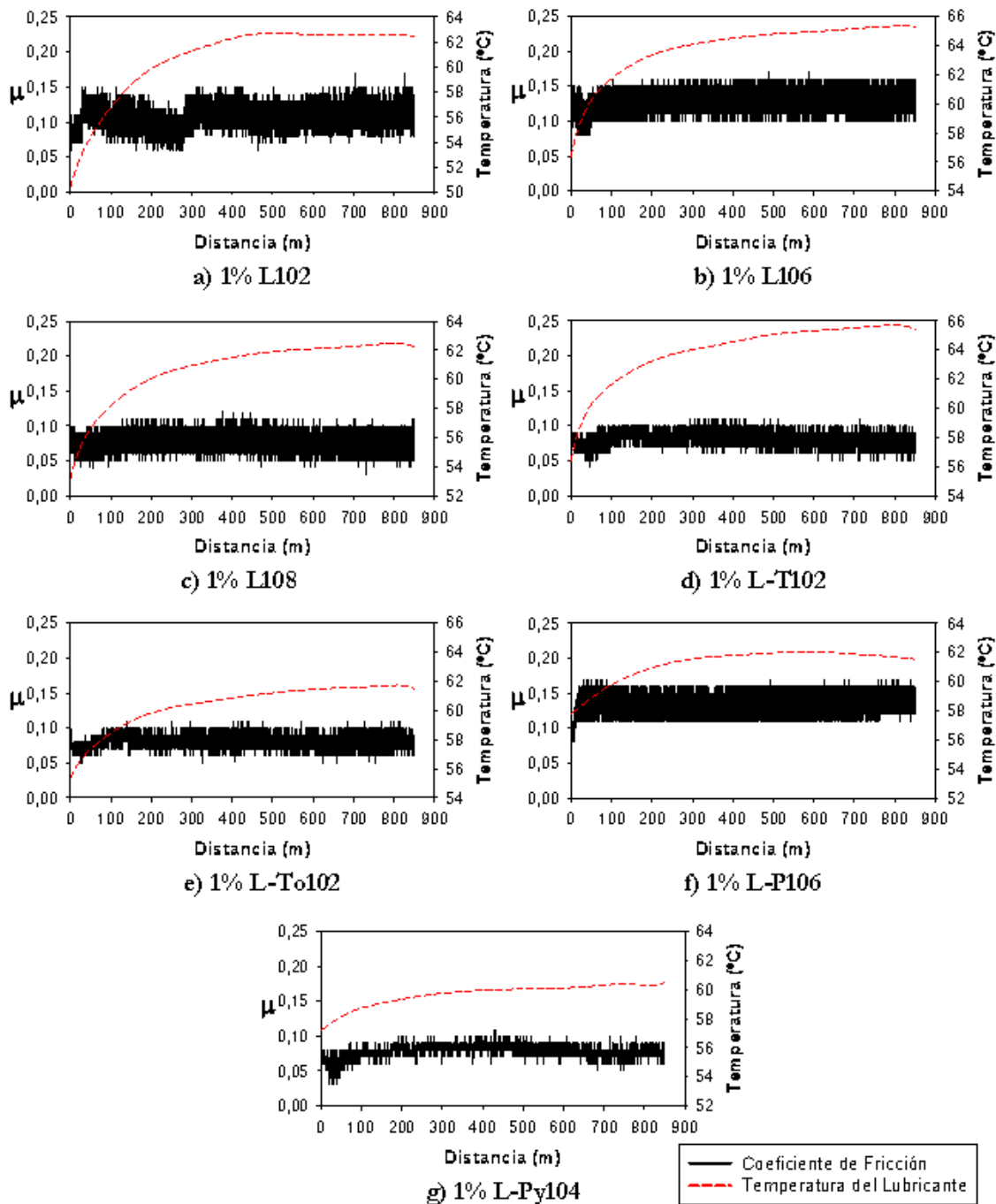


Figura 3.89. Curvas de Fricción para los aditivos LI al 1% en el aceite mineral (0,06 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Si representamos los valores medios de fricción en función de la temperatura (Figura 3.90), vemos que al aumentar la temperatura, la fricción para los distintos aditivos disminuye. Una notable excepción la encontramos en los mejores aditivos a temperatura ambiente, el L102 y el L-P106, que muestran un incremento del coeficiente de fricción a alta temperatura.

Estas diferencias de comportamiento pueden atribuirse a:

- \* La mayor reactividad tribocorrosiva del L102 y el L-P106 al aumentar la temperatura.
- \* La mejora de la miscibilidad con el aceite base y de la capacidad de adsorción para el resto de LI.

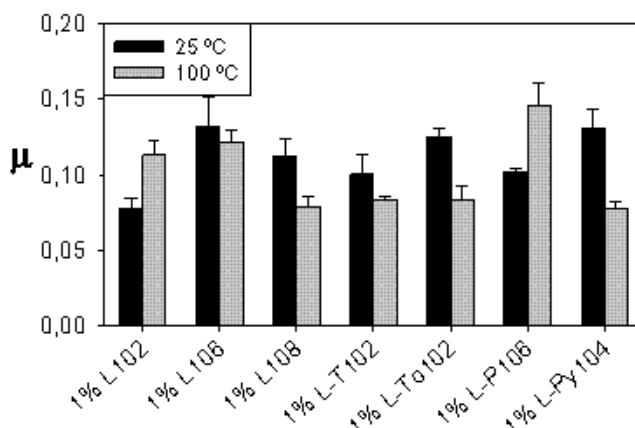


Figura 3.90. Variación del coeficiente de fricción con la temperatura para los líquidos iónicos como aditivos al 1% en aceite mineral (0,06 ms<sup>-1</sup>; 2,45 N; 850 m).

### 3.3.3.2. Resultados de desgaste

Si observamos ahora los valores medios de la tasa de desgaste en función de la temperatura (Figura 3.91), comprobamos de nuevo que los mejores aditivos a temperatura ambiente muestran incrementos en el valor de desgaste (1% L102, 1% L106 y 1% L-P106). Este aumento puede ser debido al aumento de las interacciones triboquímicas con la temperatura, como ya se describió en el Apartado 3.2 para los LI como lubricantes en estado puro. Al usar el L102 y el L-P106 como lubricantes puros a 100 °C y 0,06 ms<sup>-1</sup> (Figura 3.15) los valores de desgaste mostraban un fuerte incremento.

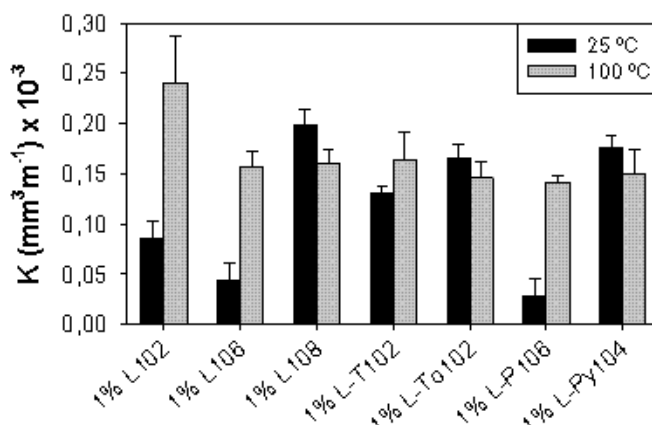


Figura 3.91. Variación de la tasa de desgaste para los líquidos iónicos como aditivos al 1% en aceite mineral (0,06 ms<sup>-1</sup>; 2,45 N; 850 m).

### 3.3.3.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales

Veamos a continuación cómo afecta la temperatura a los procesos triboquímicos que tienen lugar en el contacto aluminio-acero lubricado con los LI como aditivos al 1%.

#### 3.3.3.3.1. Superficie de las bolas de acero

Al aumentar la temperatura a 100 °C, pero mantener la velocidad de  $0,06 \text{ ms}^{-1}$ , en la superficie de las bolas de acero siguen apareciendo las marcas del mecanismo de desgaste abrasivo para todos los aditivos (Figura 3.92), de forma similar a como aparecían a temperatura ambiente (Figura 3.72).

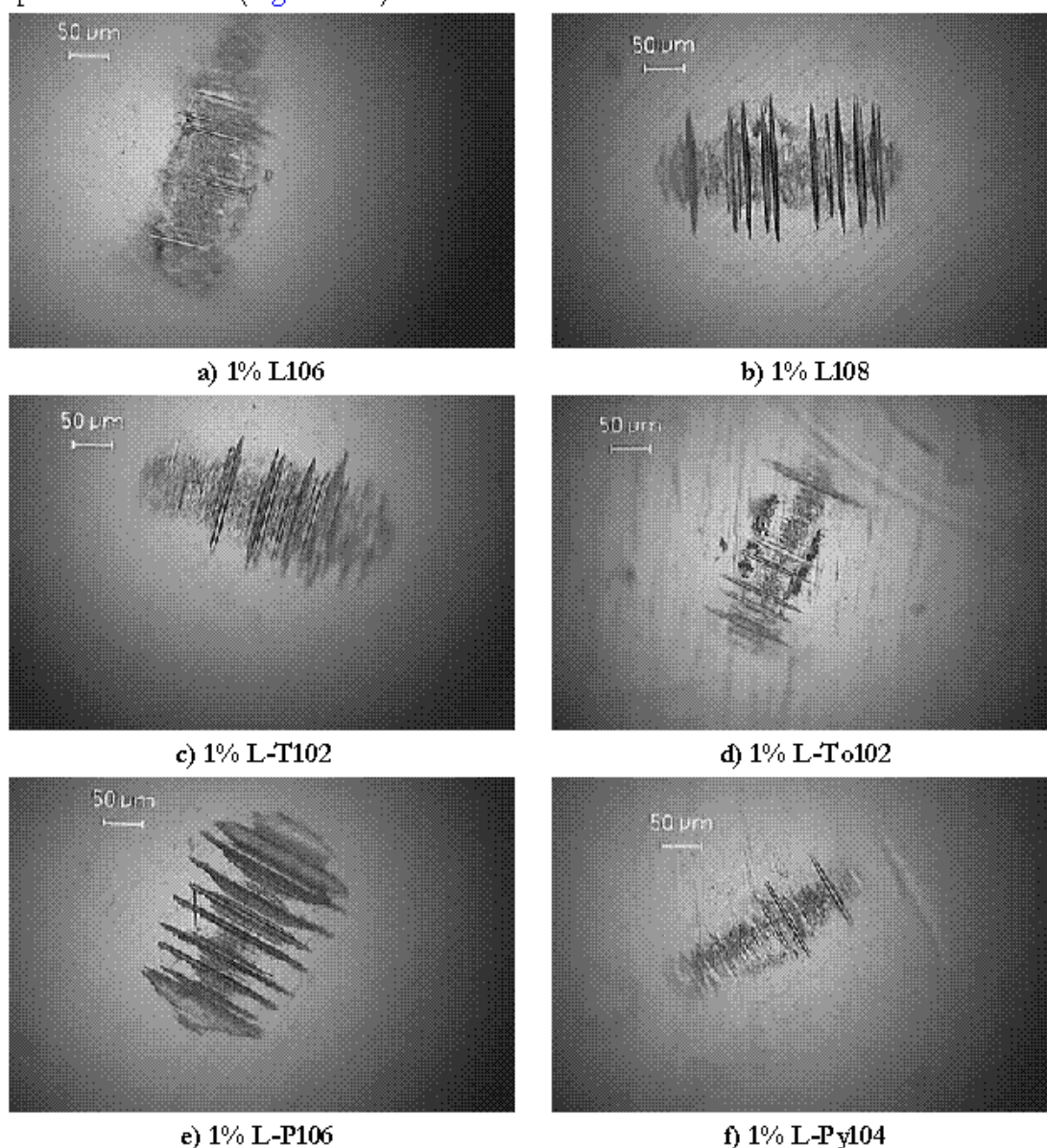


Figura 3.92. Bolas de acero después de los ensayos tribológicos ( $0,06 \text{ ms}^{-1}$ ; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Es evidente que el mecanismo de desgaste que opera en la interfase se ve muy influido principalmente por la velocidad, determinando esta variable el paso de un mecanismo a otro.

### 3.3.3.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste

En la [Figura 3.93](#) tenemos las huellas de desgaste obtenidas a  $0,06 \text{ ms}^{-1}$  y  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  para los LI al 1% en el aceite mineral.

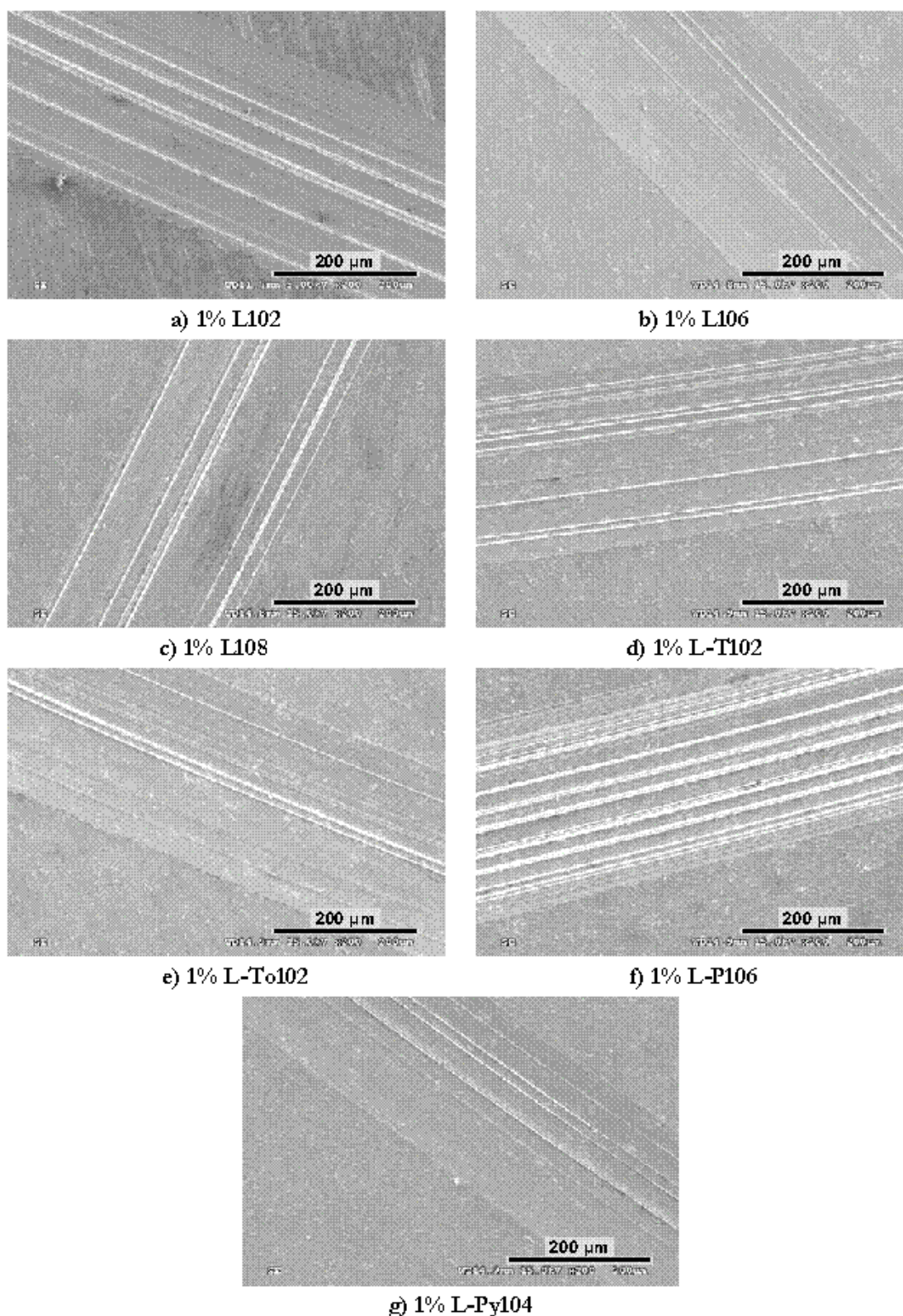


Figura 3.93. Huellas en el disco de aluminio ( $0,06 \text{ ms}^{-1}$ ;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

Igual que en la superficie de las bolas de acero, el mecanismo de desgaste abrasivo observado a temperatura ambiente para la velocidad de  $0,06 \text{ ms}^{-1}$  (Figura 3.74) se mantiene a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.93). En estas condiciones, todas las huellas lubricadas con aditivos LI muestran las marcas típicas de este tipo de mecanismo, que se desarrollan de forma paralela a la dirección de deslizamiento.

Bajo estas condiciones de alta temperatura, las partículas de desgaste que se producen son agregados de partículas de muy pequeño tamaño, compuestas principalmente por óxido de aluminio, como se puede ver en las micrografías y en los mapas elementales de las Figuras 3.94-3.97.

También se pueden observar en estos mapas elementales, la presencia de los elementos más activos de los distintos aniones:

- ★ Flúor en el caso del  $\text{BF}_4^-$  (Figuras 3.94 y 3.95 correspondientes al 1% L108 y 1% L106 respectivamente)
- ★ Azufre para el anión tosilato (Figura 3.96 correspondiente al 1% L-To102)
- ★ Azufre y flúor para el anión  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  del derivado de piridinio (Figura 3.97 para el 1% L-Py104).

La presencia de estos elementos en las partículas de desgaste es un indicio del aumento de los procesos triboquímicos al aumentar la temperatura.

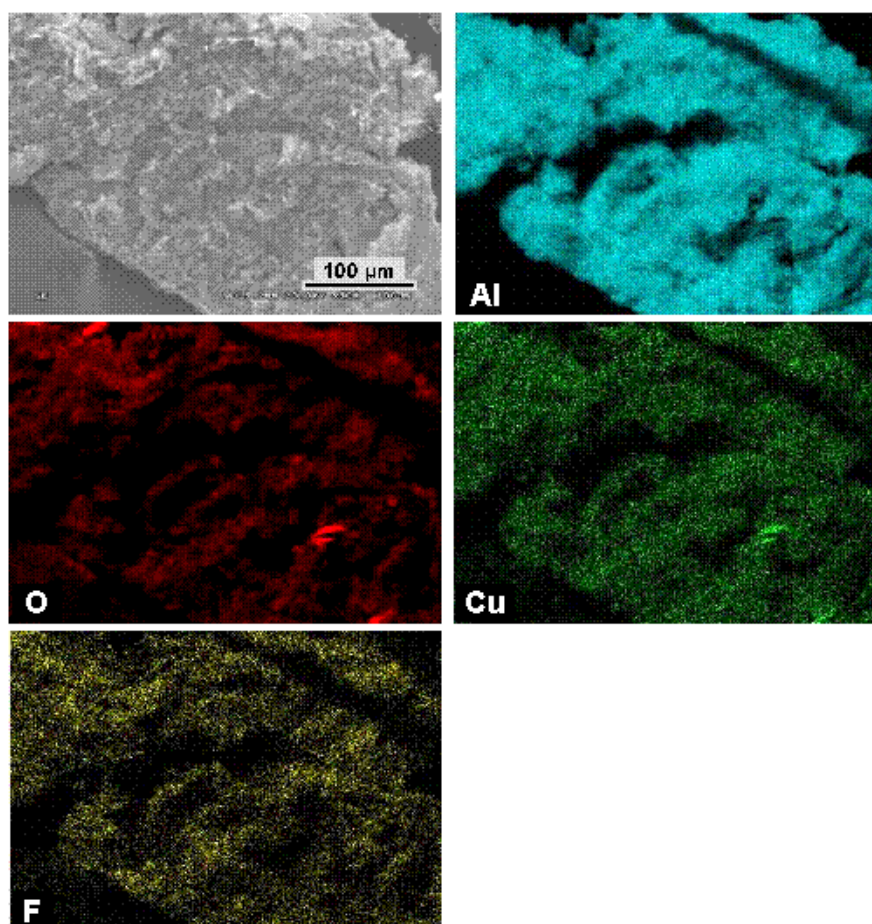


Figura 3.94. Mapa elemental y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L108;  $0,06 \text{ ms}^{-1}$ ;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

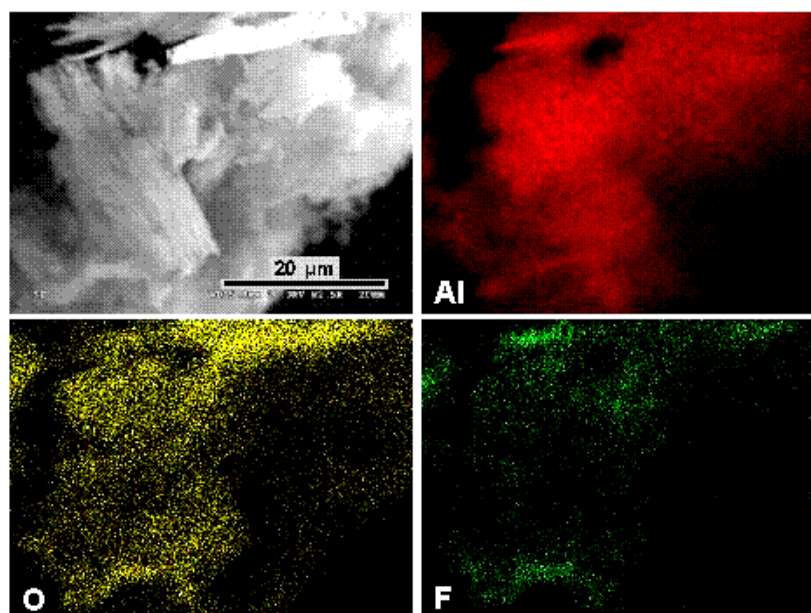


Figura 3.95. Mapa elemental y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L106; 0,06 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

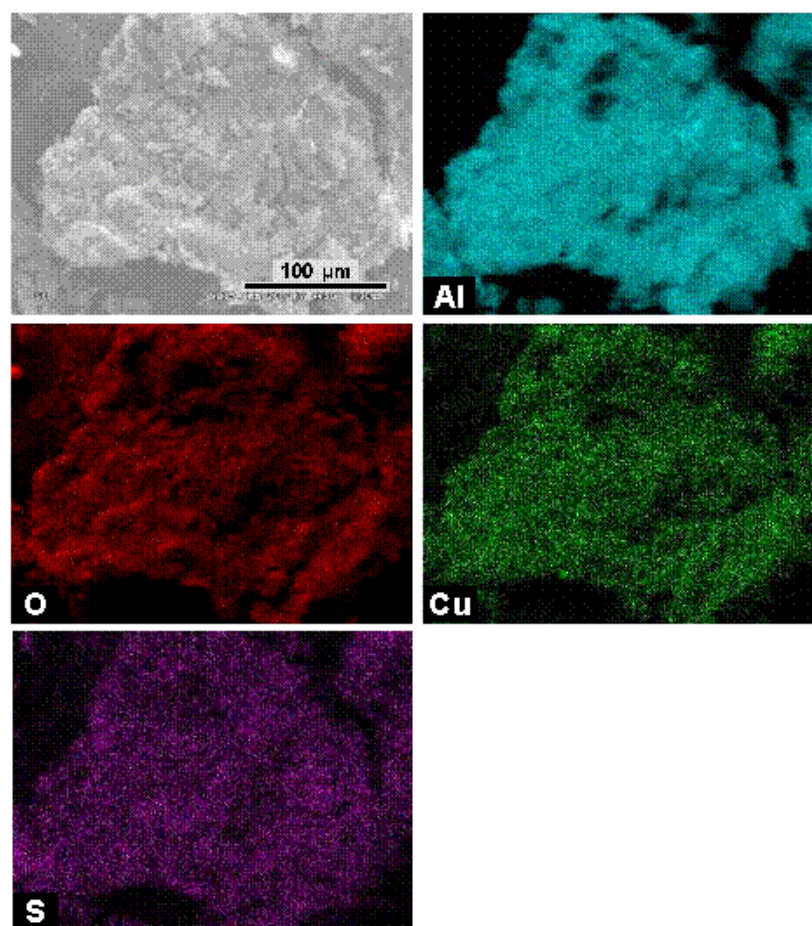


Figura 3.96. Mapa elemental y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L-Tol102; 0,06 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

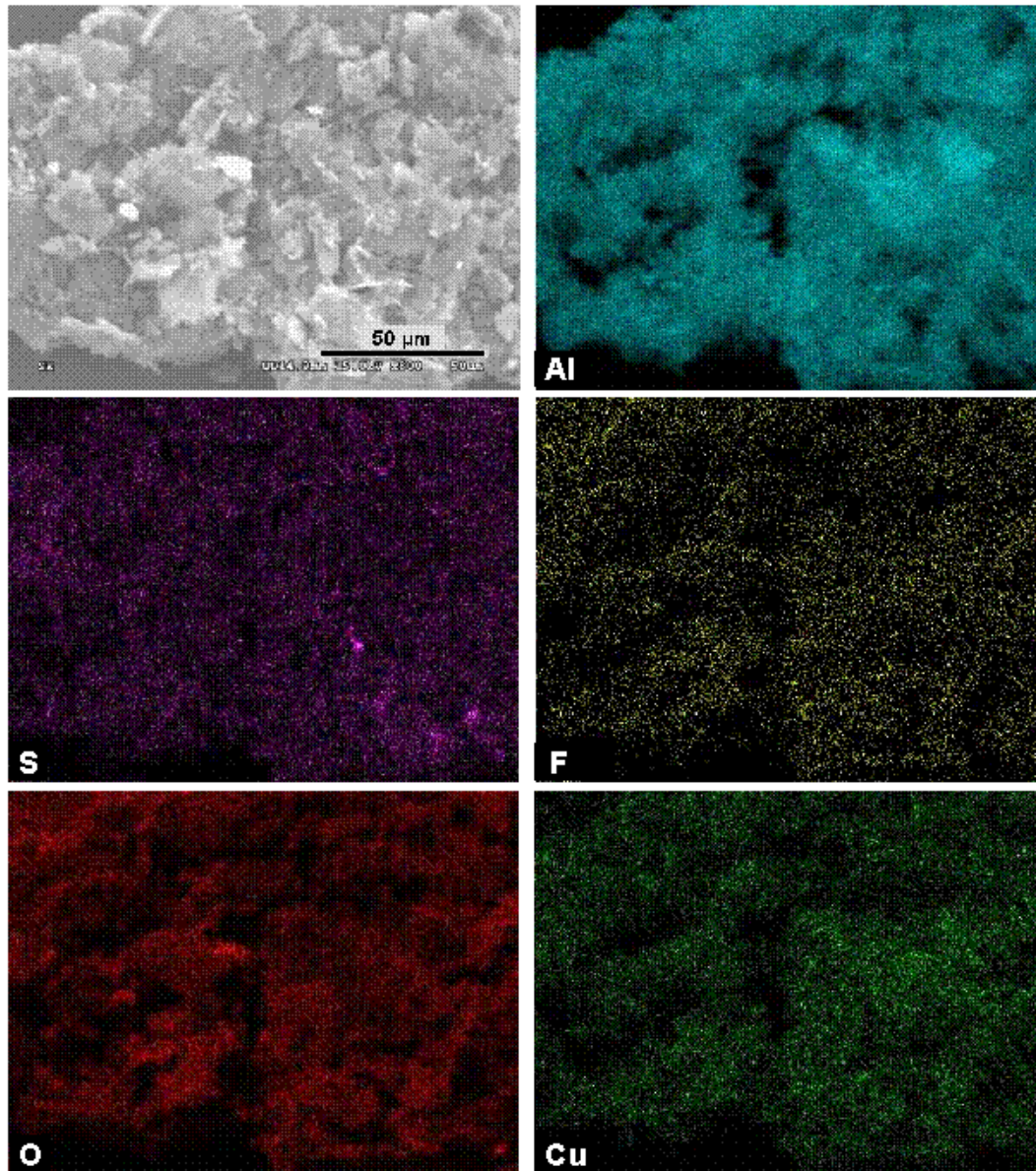


Figura 3.97. Mapa elemental y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L-Py104; 0,06 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

### 3.4. Ensayos de fricción y desgaste con lubricación mediante los líquidos iónicos como aditivos en un aceite sintético

Como ya fue comentado en la Introducción de este trabajo podemos estimar que, de la producción total de lubricantes, un 10% son productos sintéticos, y este porcentaje va en aumento. Especialmente interesantes resultan los ésteres derivados de los ácidos dicarboxílicos, por su cualidad de ser respetuosos con el medio ambiente [14].

Algunos de estos ésteres han dado buenos resultados como lubricantes efectivos en el contacto aluminio-acero en procesos de laminación [103].

Los átomos de aluminio de la superficie expuesta a la humedad ambiental, se combinan con el oxígeno para formar una capa de óxido [103]. Los lubricantes sintéticos como los alcoholes, ácidos carboxílicos y ésteres, se enlazan fuertemente con los sustratos hidrofílicos a través de enlaces de hidrógeno [104]. Como ya vimos en la Figura 3.40 el aceite base sintético propilenglicol dioleato (PGDO) es capaz de ser adsorbido sobre las superficies metálicas a través de sus grupos funcionales.

Se ha comprobado [103] que los grupos alquilo de los lubricantes sintéticos previenen el desgaste al proteger a la superficie de la fricción. Esto puede reducir el valor de fricción pero, si muchas de estas moléculas entran en contacto con la superficie del aluminio, reaccionan formando compuestos que son menos protectores que la capa de óxido. En este sentido, los aceites sintéticos pueden dar valores de desgaste mayores que los aceites minerales.

Los ésteres son moléculas inherentemente polares. Resultados previos [105] sugieren que los aditivos polares son los más efectivos en los aceites polares. Se ha demostrado que algunas sales orgánicas son capaces de reducir el desgaste al ser añadidas a ésteres polares, pero provocan reacciones de corrosión, y su estabilidad térmica es demasiado baja para su aplicación práctica.

Sin embargo, el uso de aditivos altamente polares en fluidos base que también poseen una alta polaridad puede llevar a una competencia entre el aceite base y los aditivos por el acceso a las superficies en deslizamiento [13]. Por lo tanto, se hace necesario un estudio preciso de la estructura molecular y de su relación con las propiedades tribológicas al desarrollar nuevos aceites base o aditivos.

En este apartado discutiremos las propiedades tribológicas de algunos LI usados como aditivos al 1% del PGDO en contactos aluminio-acero, y los compararemos con el comportamiento de las mezclas análogas con el aceite mineral y con el PGDO puro.

Los resultados obtenidos se discutirán en términos de procesos triboquímicos, de estabilidad térmica, estructura molecular, polaridad y viscosidad de los lubricantes.

Para la realización de las mezclas con el aceite sintético hemos elegido los cuatro aditivos LI que han dado mejores resultados con el aceite mineral: L102, L106, L-T102 y L-P106.



### 3.4.1. Ensayos a temperatura ambiente

#### 3.4.1.1. Resultados de fricción

En la [Figura 3.98](#) se puede observar cómo evoluciona la fricción a lo largo de los ensayos realizados con el aceite sintético a temperatura ambiente. Las condiciones de velocidad y carga aplicada escogidas se corresponden con las condiciones óptimas de  $0,15 \text{ ms}^{-1}$  y  $2,45 \text{ N}$  obtenidas para los aditivos en el aceite mineral en el Apartado 3.3.1.

En estas gráficas podemos comprobar cómo para el aditivo L-P106 ([Figura 3.98.e](#)), al comienzo del ensayo tenemos un coeficiente de fricción alto (alrededor de 0,10) que disminuye repentinamente hasta 0,03 manteniéndose en este valor hasta el final del ensayo. Para el aditivo L-T102 ([Figura 3.98.d](#)) se observa una disminución paulatina del coeficiente de fricción a lo largo del ensayo.

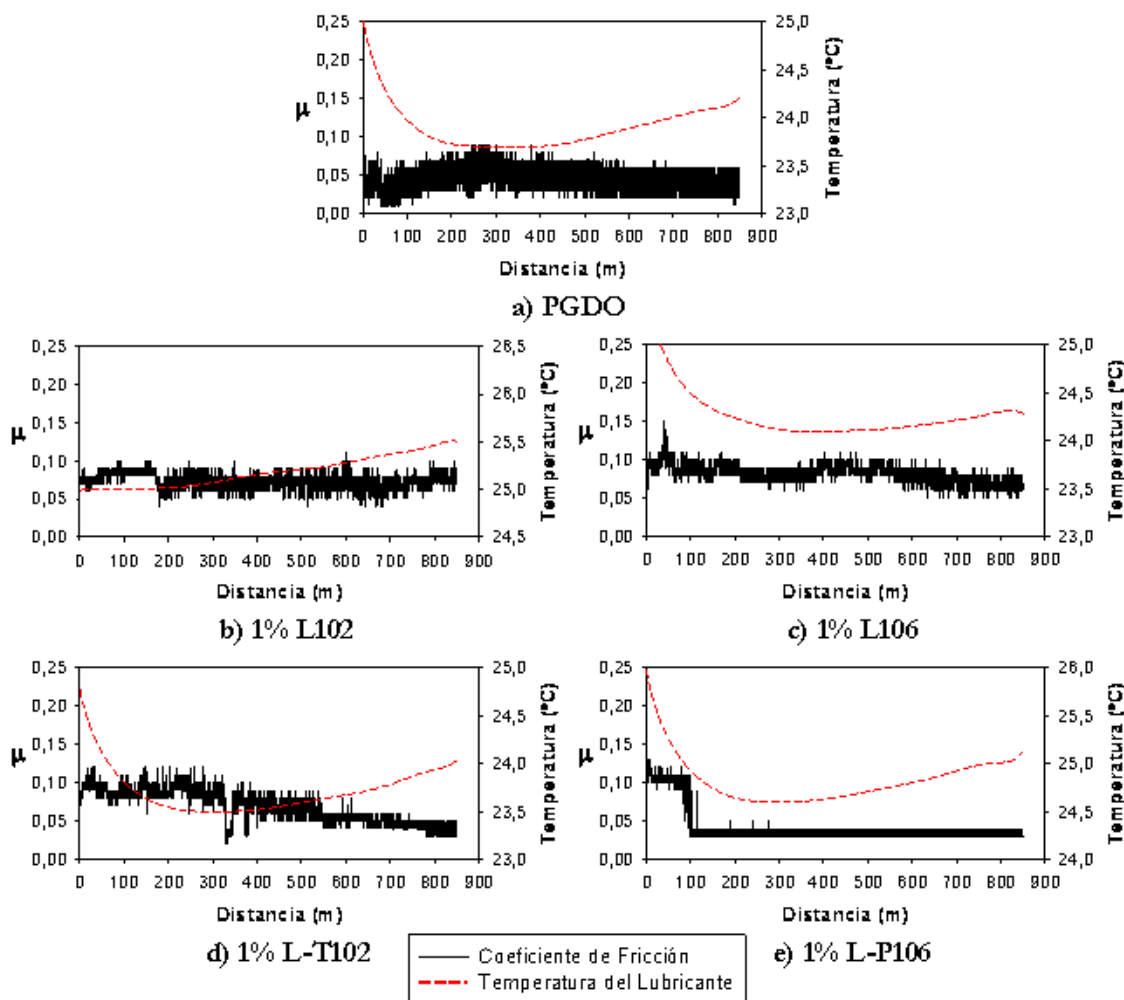


Figura 3.98. Curvas de Fricción para el aceite sintético puro y modificado por LI al 1% ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

Si representamos los valores medios de fricción obtenidos en todos los ensayos realizados a temperatura ambiente con el PGDO (Figura 3.99) podemos ver que en general los aditivos aumentan el valor de fricción obtenido, excepto en el caso del L-P106, con el que se obtiene la mínima fricción, con un valor medio de 0,03.

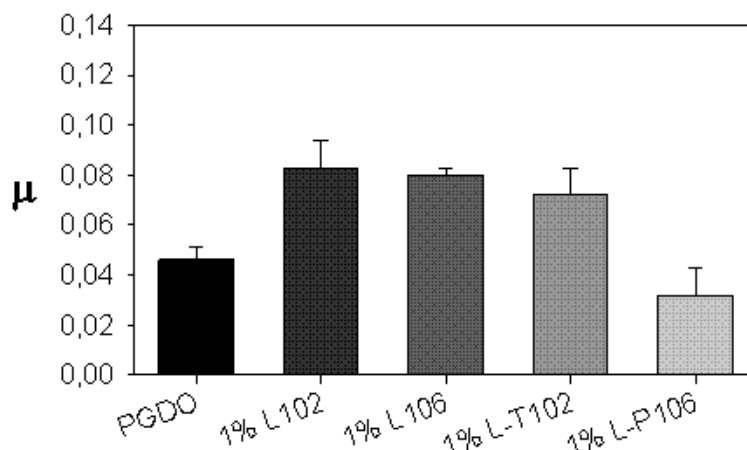


Figura 3.99. Coeficientes de fricción a temperatura ambiente para los LI como aditivos al 1% en aceite sintético (0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

### 3.4.1.2. Resultados de desgaste

En la Figura 3.100 hemos representado los valores medios de desgaste obtenidos a temperatura ambiente para los aditivos LI en el aceite sintético. Podemos ver que los dos aditivos de cadena alquímica corta, L102 y L-T102, son los que dan el menor valor para la tasa de desgaste.

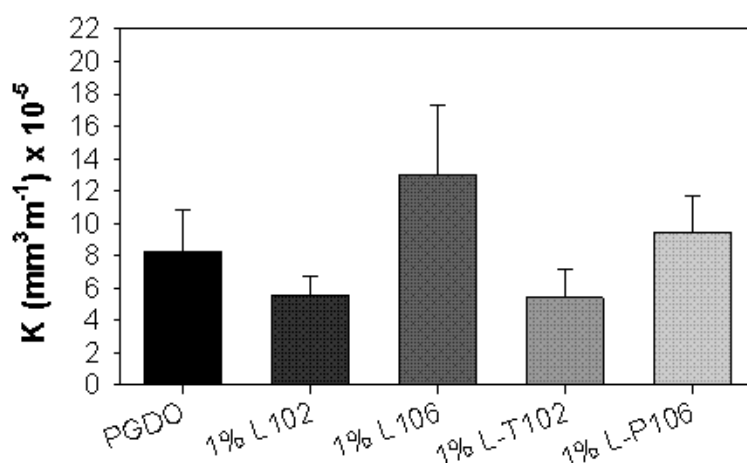


Figura 3.100. Coeficientes de desgaste para los LI como aditivos al 1% en aceite sintético (0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

Como vimos en el Apartado 1.6.2.6, la polaridad de los LI depende de la longitud de la cadena alquilo y de la naturaleza del anión. Para los LI usados como aditivos del aceite sintético la secuencia de polaridad de los aniones sería [37]: CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup> > BF<sub>4</sub><sup>-</sup> ≈ PF<sub>6</sub><sup>-</sup>.

Teniendo en cuenta también la longitud de cadena, podemos concluir que para los cuatro aditivos el orden de la polaridad molecular sería: L-T102 > L102 > L106 ≈ L-P106.

En la [Figura 3.101](#) se comparan las propiedades antidesgaste de estos cuatro aditivos LI en función de la viscosidad del aceite base y de la polaridad del aditivo. En la gráfica se han presentado, junto con los resultados obtenidos para las mezclas con el PGDO, los obtenidos para las mezclas con el aceite mineral.

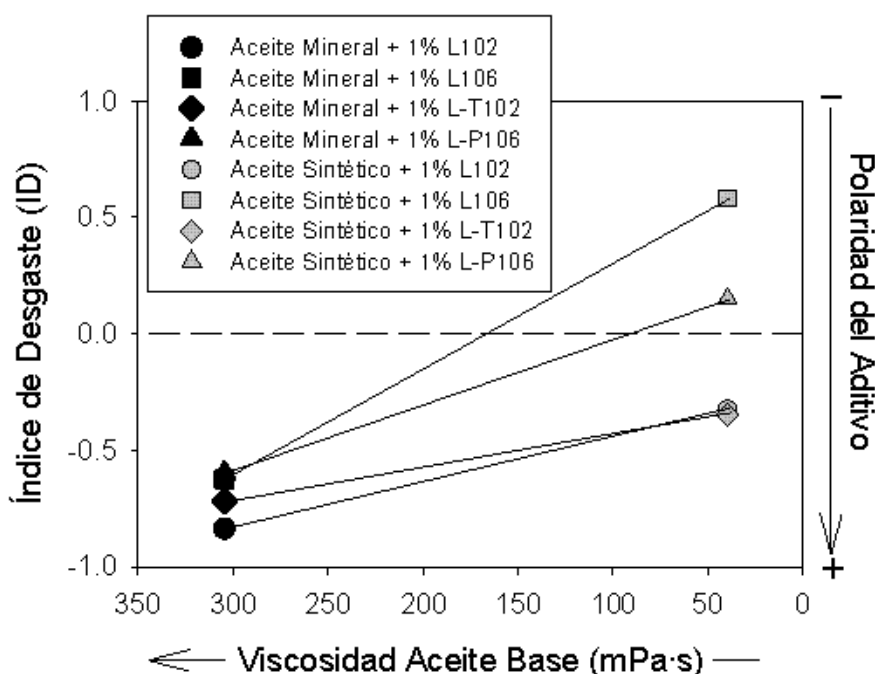


Figura 3.101. ID para los aditivos LI L102, L106, L-T102 y L-P106 en el aceite mineral y en el aceite sintético (0,15 ms<sup>-1</sup>; 25 °C; 2,45 N; 850 m).

El Índice de Desgaste (ID) [106] ha sido calculado según la siguiente ecuación:

$$ID = \frac{(\text{Desgaste para el aceite} + 1\% \text{ aditivo}) - (\text{Desgaste para el aceite base})}{(\text{Desgaste para el aceite base})} \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Por lo tanto, los aceites base puros tendrían un ID de 0, mientras que un ID negativo significa que el aditivo mejora las propiedades antidesgaste del aceite base.

En primer lugar, es importante señalar que, en todos los casos, las mezclas con el aceite mineral dan valores de desgaste menores que las correspondientes con el aceite sintético. Aunque como ya vimos en el Apartado 3.3.1, todos los aditivos mejoran el comportamiento lubricante del aceite mineral a 0,15 ms<sup>-1</sup>, las propiedades antidesgaste son mejores para los aditivos con la mayor polaridad, L102 y L-T102 ([Figura 3.101](#)).

De igual forma podemos ver que al usar los LI como aditivos en el aceite sintético, la capacidad de los aditivos para reducir el desgaste aumenta al aumentar la polaridad molecular del LI ([Figura 3.101](#)).

Los aditivos L106 y L-P106, menos polares, aumentan el desgaste del aluminio con respecto al aceite base sintético puro, debido también a su baja miscibilidad con el éster

sintético. Sin embargo, los dos aditivos más polares, el L102 y el L-T102, mejoran la capacidad antidesgaste del aceite base sintético (Figura 3.101). Es preciso tener en cuenta que los aditivos no son totalmente miscibles con el aceite sintético.

Con el fin de analizar la influencia de la solubilidad del aditivo en el aceite base, se ha utilizado como aditivo del aceite sintético el LI derivado de fosfonio L6-P14, descrito en el Apartado 2.1.4.8, que es totalmente miscible con él. En la Figura 3.102 podemos ver los resultados obtenidos para el PGDO puro, el L6-P14 puro y el PGDO con un 1% de L6-P14 en las mismas condiciones que los ensayos anteriores. Podemos observar cómo con el L6-P14 en estado puro obtenemos mejores resultados de desgaste que para el PGDO puro ( $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1}$  para el L6-P14 frente a  $8,2 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ m}^{-1}$  para el PGDO). Sin embargo, al utilizarlo como aditivo, el comportamiento tribológico de la mezcla es peor que el del PGDO puro (Figura 3.102).

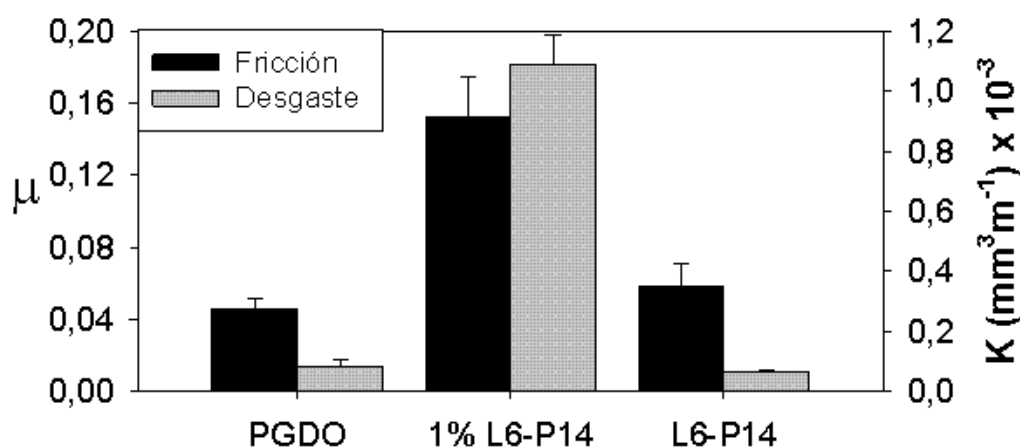


Figura 3.102. Variación del coeficiente de fricción y de la tasa de desgaste ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

Para obtener una lubricación efectiva de los aditivos LI en el aceite sintético debe producirse un equilibrio entre la solubilidad del aditivo y su capacidad para ser adsorbido por la superficie en deslizamiento [105]. Es evidente que se necesita un cierto grado de solubilidad entre el aceite base y el aditivo, pero si la disolución de las moléculas de aditivo se produce de forma preferente a su adsorción sobre la superficie metálica, puede producirse una escasez de moléculas capaces de formar capas adsorbidas [107], no llegándose a conseguir una protección efectiva frente al desgaste. Este fenómeno es el que probablemente tiene lugar al utilizar el L6-P14 como aditivo del aceite sintético (Figura 3.102), donde la solubilidad total de este LI en el PGDO da lugar a que el aditivo no sea capaz de llegar a las superficies en deslizamiento y formar capas adsorbidas que protejan frente a la fricción y al desgaste.

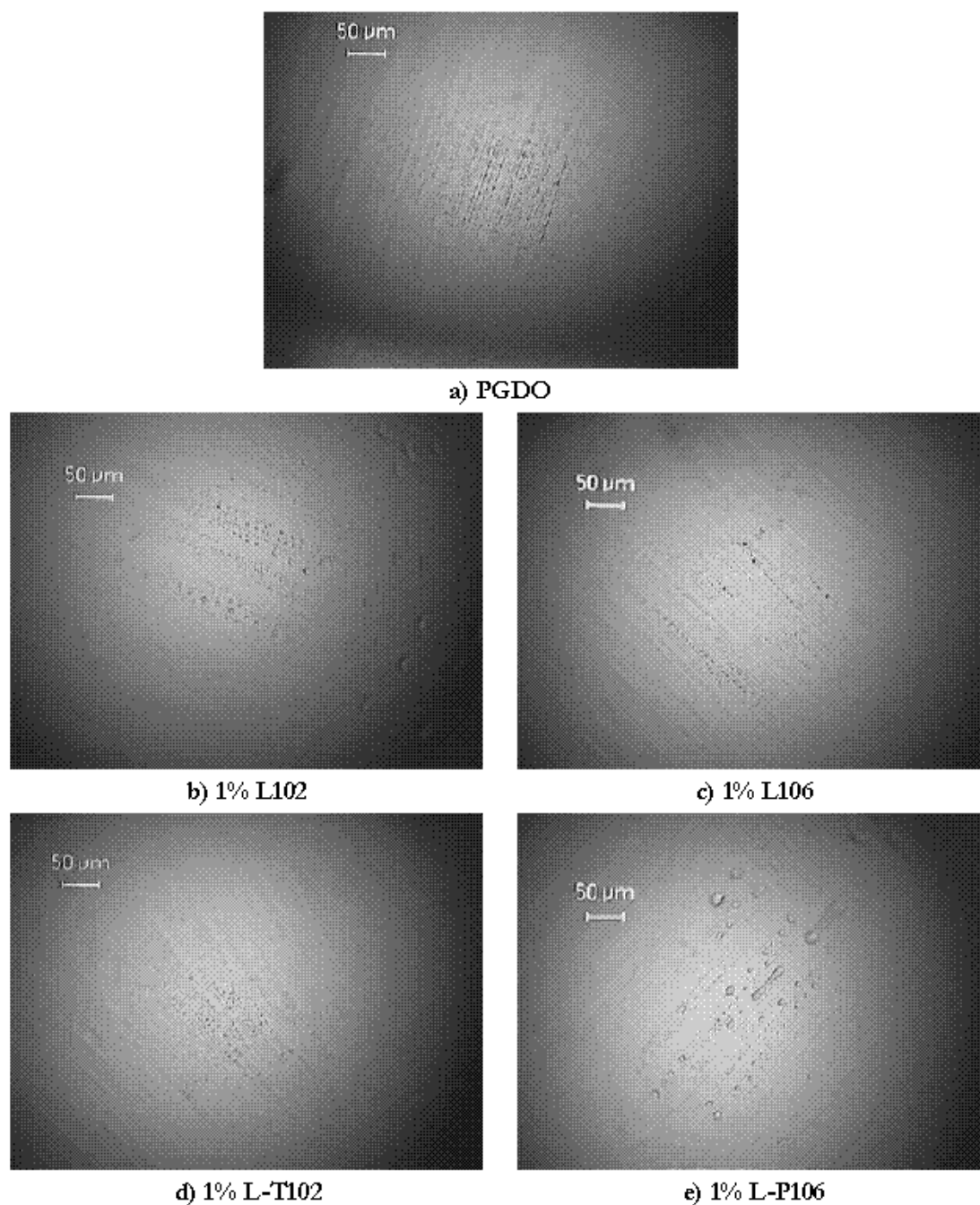
### 3.4.1.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales

A continuación examinaremos tanto la superficie de las bolas de acero como las huellas en las probetas de aluminio de los ensayos realizados a temperatura ambiente.

### 3.4.1.3.1. Superficie de las bolas de acero

En la [Figura 3.103](#) podemos ver las bolas de acero tal como quedan después de los ensayos a temperatura ambiente tanto para el aceite sintético puro como para las mezclas con los LI.

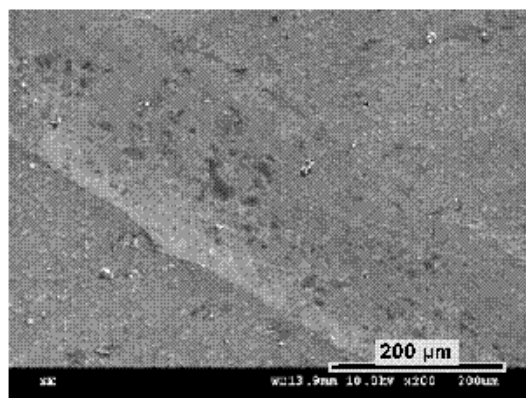
En todas ellas se puede ver una superficie sin huellas de desgaste, de forma similar a como ocurría en las mezclas con el aceite mineral a  $0,15 \text{ ms}^{-1}$  ([Figura 3.73](#)).



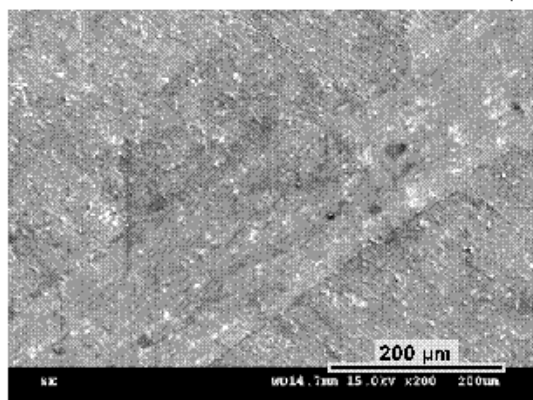
**Figura 3.103. Bolas de acero después de los ensayos tribológicos ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).**

### 3.4.1.3.2. Huellas de desgaste sobre el aluminio

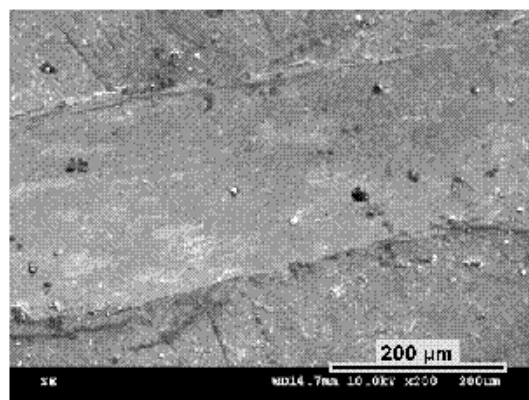
La visualización de las huellas de desgaste de los ensayos realizados a temperatura ambiente (Figura 3.104) nos permite ver una superficie pulida y sin deformación plástica, excepto para los aditivos L106 (Figura 3.104.c) y L-P106 (Figura 3.104.e), en los que se pueden apreciar pequeñas rebabas en los bordes de la huella.



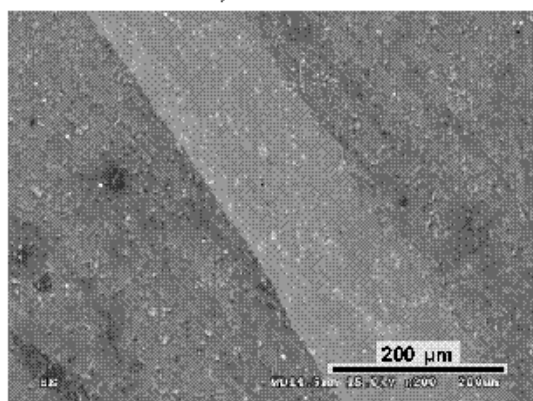
a) PGDO



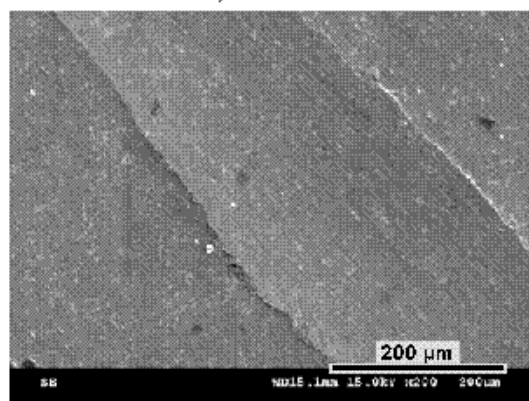
b) 1% L102



c) 1% L106



d) 1% L-T102



e) 1% L-P106

Figura 3.104. Huellas en el disco de aluminio ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

### 3.4.2. Ensayos a 100 °C

#### 3.4.2.1. Resultados de fricción

En la [Figura 3.105](#) tenemos la evolución de la fricción para los ensayos realizados a 100 °C con el PGDO puro y con un 1% de LI. Todos los aditivos dan coeficientes de fricción más bajos que el aceite sintético, con la excepción de L-P106. Si comparamos la evolución de la fricción para el aditivo L-P106 a temperatura ambiente ([Figura 3.98.e](#)) y a 100 °C ([Figura 3.105.e](#)), podemos ver que a 100 °C no se produce ninguna bajada de fricción, sino que el coeficiente se mantiene durante todo el ensayo en un valor alrededor de 0,20. Este cambio de comportamiento se puede deber al aumento de la reactividad del L-P106 con la temperatura, fenómeno que ya se observó para las mezclas con el aceite mineral (Apartado 3.3.3).

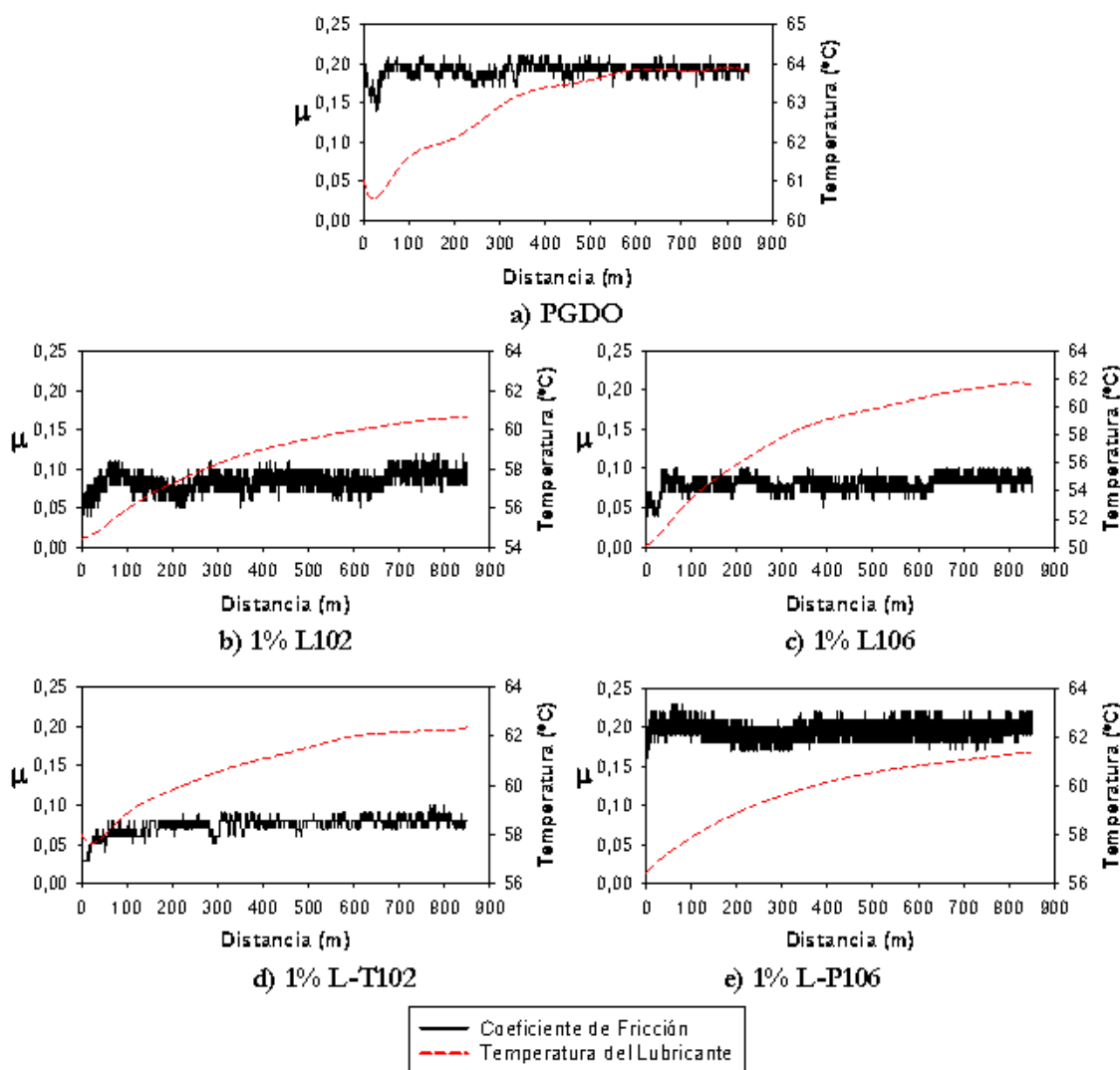


Figura 3.105. Curvas de Fricción (0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Los resultados medios de fricción a 100 °C se representan en la [Figura 3.106](#). Podemos ver cómo al aumentar la temperatura, el coeficiente de fricción obtenido con el aceite sintético aumenta enormemente su valor (de 0,05 a 0,20). La adición de los aditivos LI reduce el

coeficiente de fricción hasta 0,06 para el L-T102 (Figura 3.106). Esta mejora puede deberse a la mayor estabilidad térmica de los LI con respecto al aceite sintético, como ya quedó reflejado en los análisis termogravimétricos del Capítulo II.

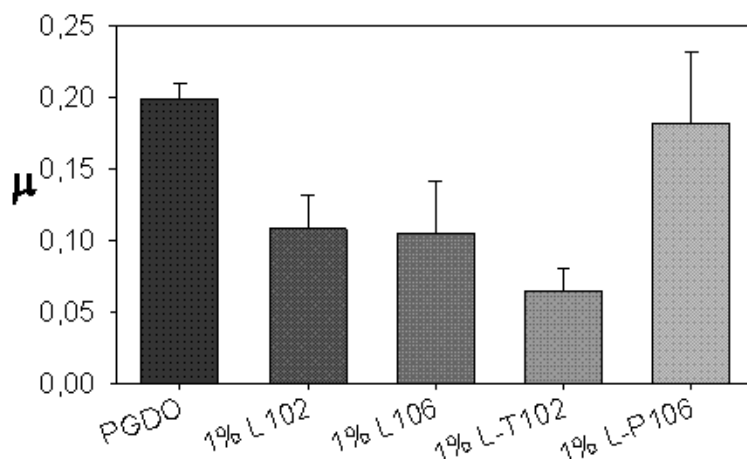


Figura 3.106. Coeficientes de fricción para los LI como aditivos al 1% en aceite sintético ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

### 3.4.2.2. Resultados de desgaste

En la Figura 3.107 vemos que también todos los aditivos mejoran el comportamiento antidesgaste del PGDO.

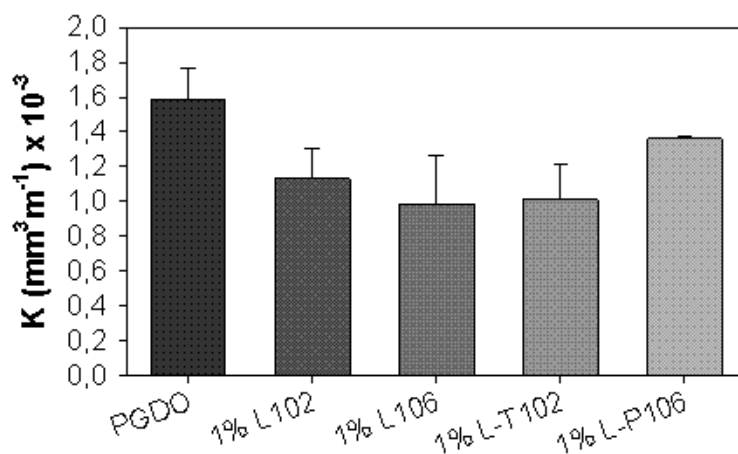


Figura 3.107. Coeficientes de desgaste para los LI como aditivos al 1% en aceite sintético ( $0,15 \text{ ms}^{-1}$ ;  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $2,45 \text{ N}$ ;  $850 \text{ m}$ ).

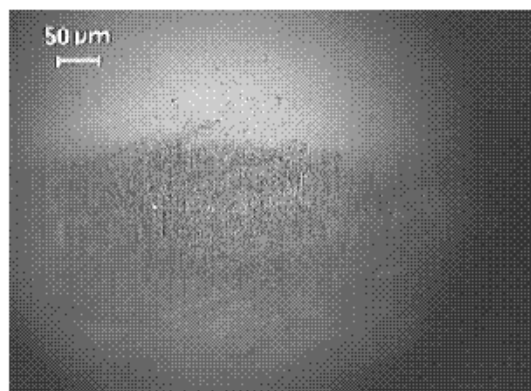
Si comparamos el gráfico de la Figura 3.107 con el de la Figura 3.100, podemos ver cómo se produce un comportamiento inverso del L106 como aditivo del aceite sintético a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  con respecto a temperatura ambiente. Esto puede deberse a una mejor adsorción de las moléculas de L106 sobre la superficie.



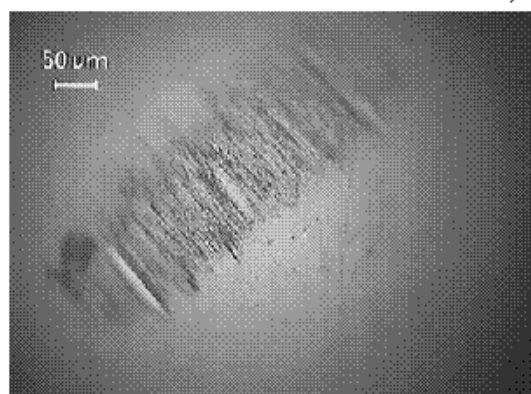
### 3.4.2.3. Procesos triboquímicos e interacciones superficiales

#### 3.4.2.3.1. Superficie de las bolas de acero

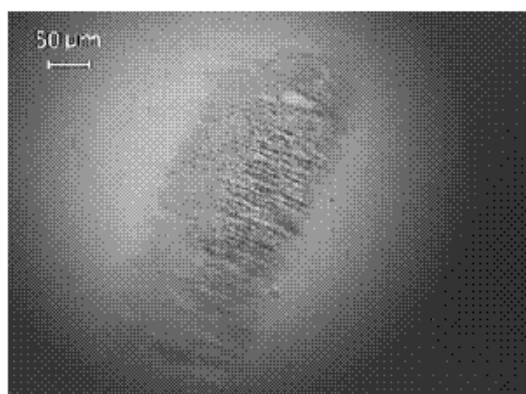
Si nos fijamos en las micrografías de las bolas de acero utilizadas en los ensayos a 100 °C (Figura 3.108), podemos ver que, a diferencia de lo observado a temperatura ambiente (Figura 3.103), aparece una huella de desgaste en la superficie del acero, con la presencia de signos de abrasión.



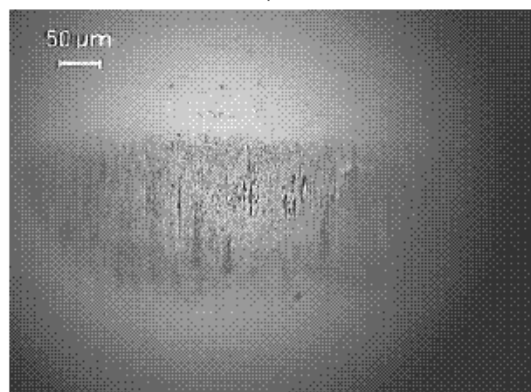
a) PGDO



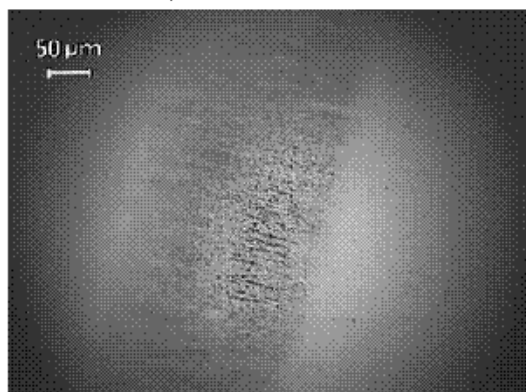
b) 1% L102



c) 1% L106



d) 1% L-T102

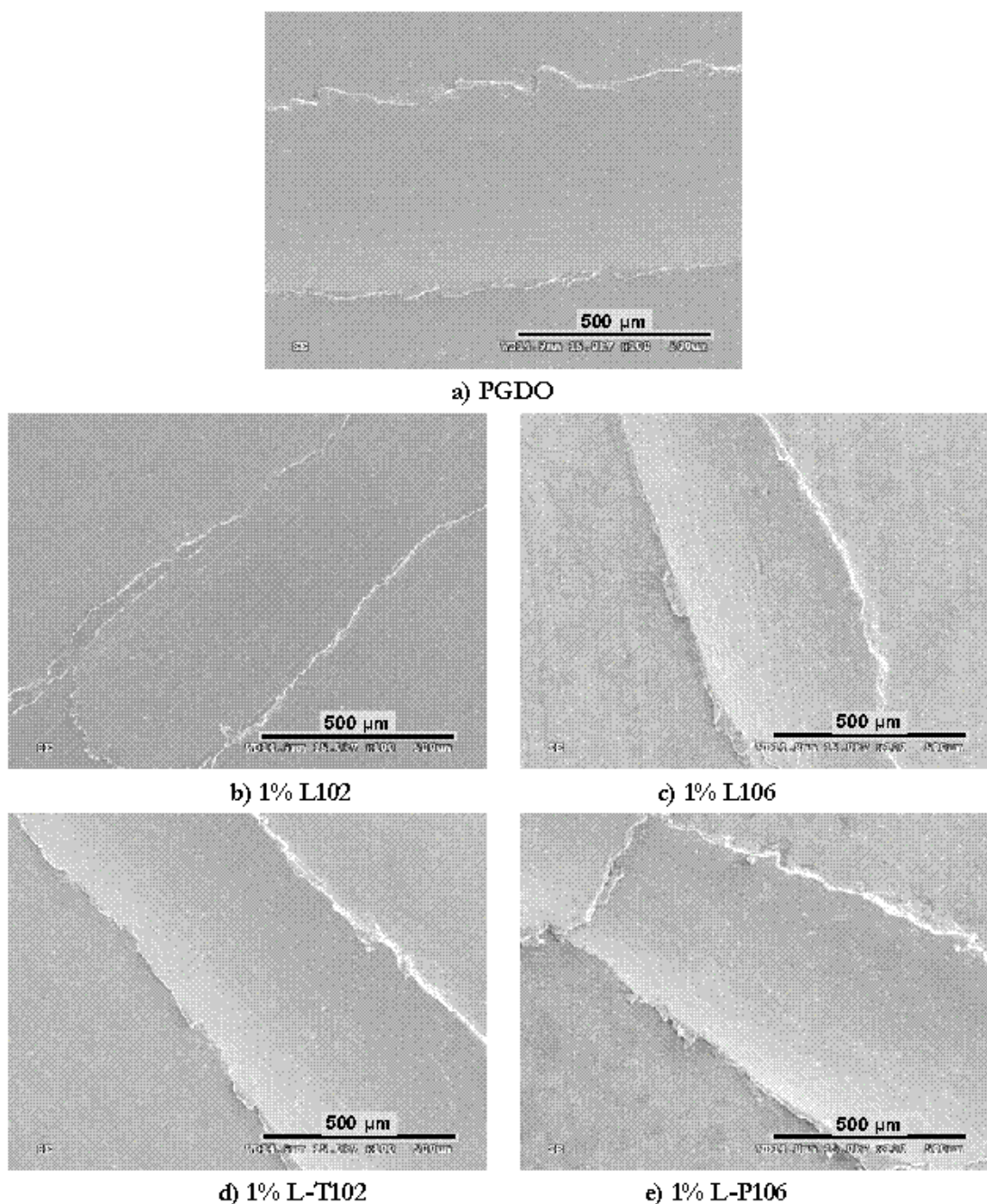


e) 1% L-P106

Figura 3.108. Bolas de acero después de los ensayos tribológicos (0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

### 3.4.2.3.2. Discos de aluminio. Huellas y partículas de desgaste

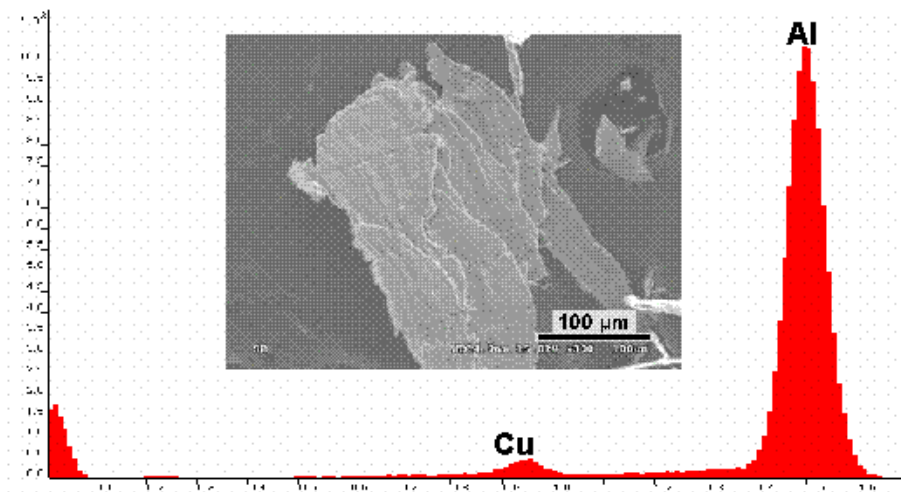
La [Figura 3.109](#) nos muestra las huellas de desgaste producidas en el aluminio por el PGDO puro y modificado por los LI en los ensayos realizados a 100 °C.



**Figura 3.109. Huellas en el disco aluminio (0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).**

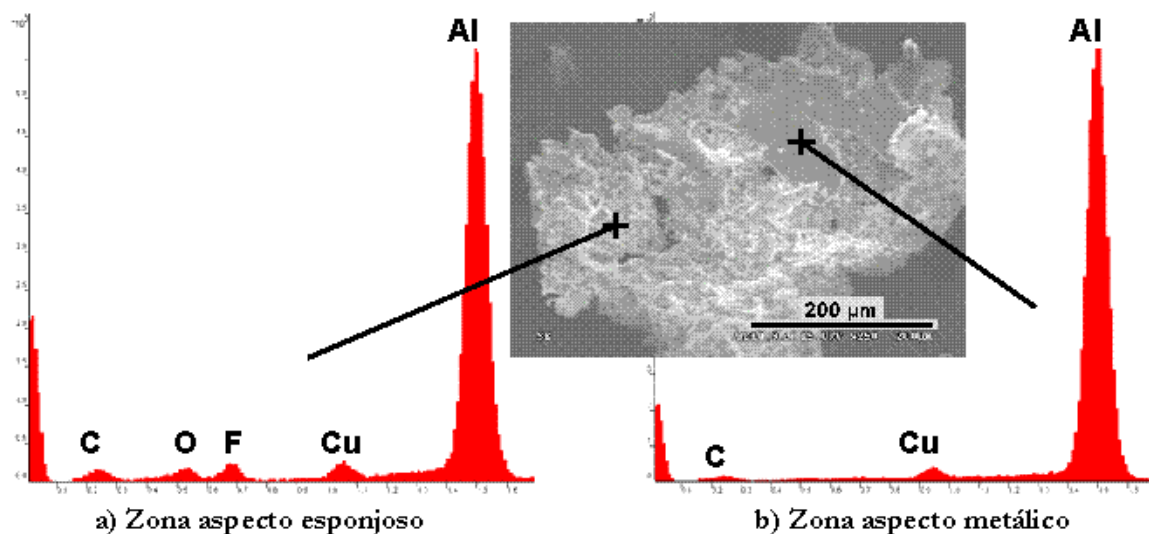
Todas las huellas muestran signos de deformación plástica, con rebabas en los bordes de la huella. En estas condiciones se han obtenido suficientes partículas de desgaste para ser analizadas, encontrándose diferencias tanto en la composición como en la morfología de las mismas.

Las partículas obtenidas de los ensayos realizados con el PGDO puro son láminas planas compuestas por el aluminio metálico de las probetas, como muestran la micrografía y el espectro EDS de la [Figura 3.110](#).



**Figura 3.110.** Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (PGDO; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

Sin embargo, en los ensayos realizados con los aditivos que contienen el anión  $\text{BF}_4^-$  ([Figuras 3.111 y 3.112](#)), estas partículas están compuestas principalmente por fluoruros de aluminio, como confirma el análisis por XPS mostrado en la [Tabla 3.10](#). En la [Figura 3.111](#) podemos ver que además de fluoruros, las partículas producidas con el aditivo L102 están compuestas por láminas planas de aluminio metálico, mientras que las del L106 ([Figura 3.112](#)) son en su mayoría compuestos de aspecto esponjoso correspondiente a fluoruros de aluminio ([Tabla 3.10](#)).



**Figura 3.111.** Micrografía SEM y espectro EDS de las partículas (1% L102; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

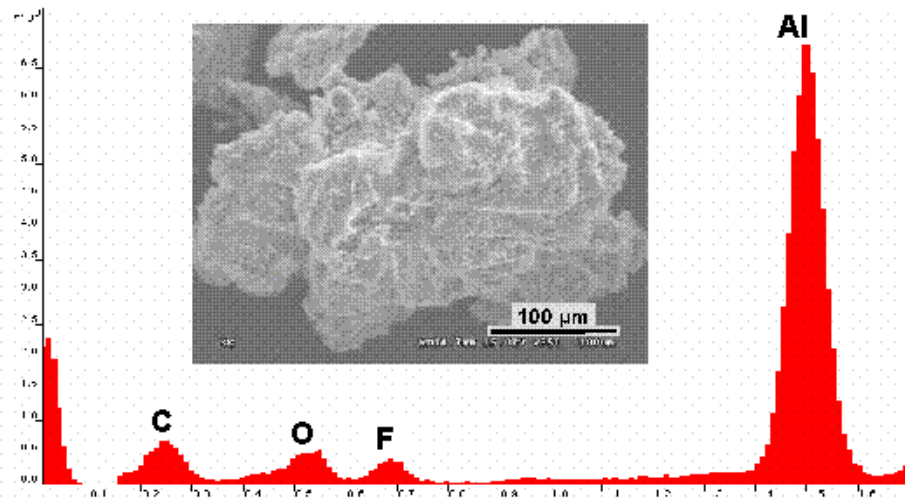


Figura 3.112. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% LI06; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

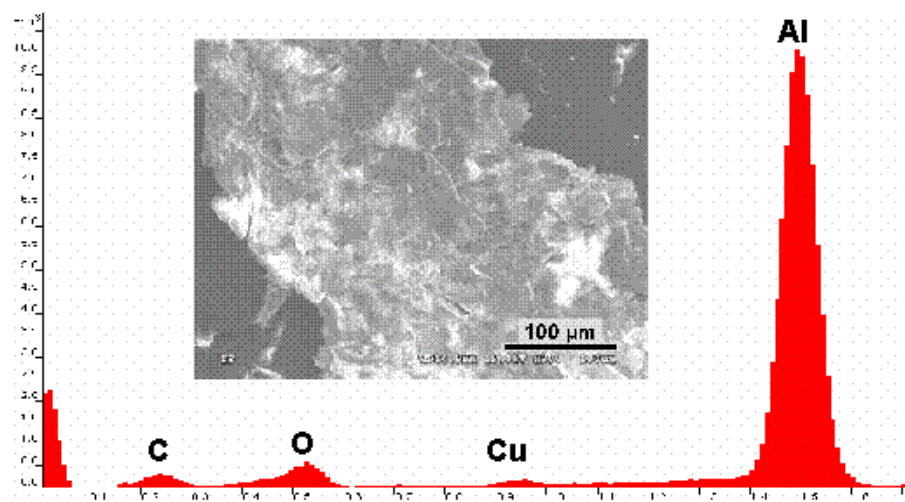


Figura 3.113. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L-T102; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

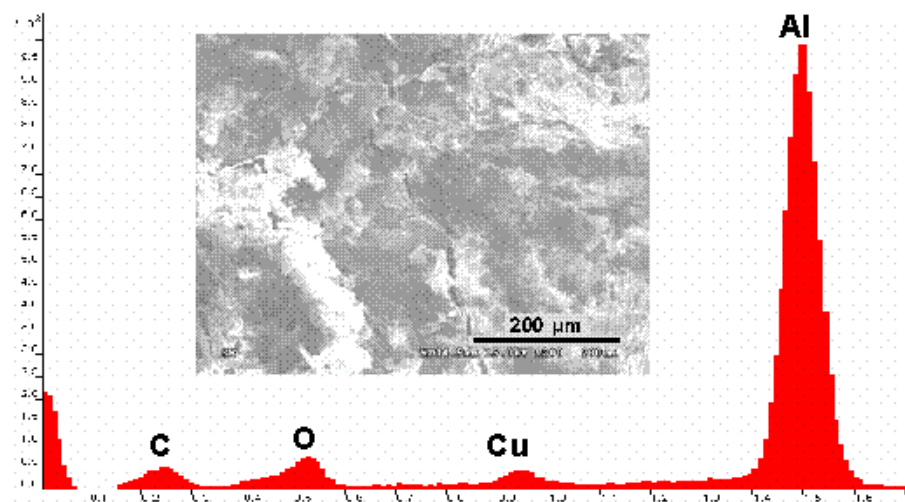


Figura 3.114. Espectro EDS y micrografía SEM de las partículas de desgaste (1% L-P106; 0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m).

El pico de oxígeno que aparece en el espectro EDS de la [Figura 3.112](#) para el L106 podría asociarse no sólo al óxido de aluminio, sino a óxidos de boro [92], como muestra el valor de 192,3 eV que se obtiene para el B 1s en el análisis por XPS ([Tabla 3.10](#)).

Finalmente, tanto las partículas obtenidas con el aditivo L-T102 ([Figura 3.113](#)) como las del aditivo L-P106 ([Figura 3.114](#)) están compuestas por óxidos de aluminio (74,6 eV) y aluminio metálico (72,1 eV), como confirma el análisis por XPS de la [Tabla 3.10](#).

**Tabla 3.10. Energías de ligadura encontradas en los análisis XPS (eV) de las partículas de desgaste y porcentaje. Ensayos con el PGDO (0,15 ms<sup>-1</sup>; 100 °C; 2,45 N; 850 m)**

Aditivo	Análisis de las Partículas de desgaste					
	Al 2p	Cu 2p	F 1s	O 1s	N 1s	B 1s
1% L102	72,2 y 75,1 (26,33%)	932,7 (0,53%)	686,0 (17,92%)	532,0 (50%)	400,7 (2,44%)	--
1% L106	75,3 (15,04%)	--	686,0 y 687,3 (9,00%)	531,9 y 532,6 (61,42%)	400,3 (4,43%)	192,3 (6,18%)
1% L-T102	72,1 y 74,6 (35,75%)	931,6 (0,26%)	685,7 (1,08%)	531,6 (62,38%)	--	--
1% L-P106	72,1 y 74,6 (35,19%)	--	685,6 (1,30%)	531,5 (62,27%)	--	--

Los resultados descritos hasta aquí ponen de manifiesto que la mejor lubricación con LI precisa de la formación de capas moleculares adsorbidas estables frente a los incrementos de velocidad o temperatura.

La formación de estas capas depende de:

- \* La polaridad de las moléculas y la reactividad del anión.
- \* La longitud de las cadenas laterales móviles.
- \* La miscibilidad con los lubricantes base.

La reactividad de las superficies metálicas por inmersión en los LI, y en particular del aluminio, en un LI altamente polar como el L102, así como la influencia de la presencia de agua, se analizarán en el siguiente apartado.

## 3.5. Estudios de corrosión con líquidos iónicos

Como ya hemos comentado en el Apartado 1.6.6, a pesar de la importancia de los procesos superficiales y de las reacciones entre los LI y los materiales en contacto, los estudios de corrosión que podemos encontrar en la literatura son muy limitados (Tabla 1.3).

En estos estudios, las aleaciones de aluminio han demostrado una buena resistencia a la corrosión en LI puros [77-79,86,89], apareciendo procesos de pasivación en algunos casos [77,78]. En general, la excelente resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio se debe a la película de óxido que se encuentra fuertemente adherida a su superficie y que, en el caso de ser dañada, se auto-regenera inmediatamente en la mayoría de ambientes [108].

En un medio como el agua de alta pureza, usada en los ensayos comentados en los siguientes apartados, las aleaciones de aluminio han demostrado durante años una óptima resistencia a la corrosión [108].

Se han llevado a cabo tres tipos de ensayos:

- Ensayos de inmersión de larga duración
- Ensayos de inmersión con agitación.
- Ensayos de erosión-corrosión.

La descripción y condiciones de estos ensayos se encuentran recogidas en el Apartado 2.3.2. Para realizar los ensayos de erosión-corrosión, se ha escogido el L102, ya que, como se ha visto en los apartados anteriores, es el LI con mayor capacidad reactiva para producir un ataque triboquímico en el contacto de los estudiados en el presente trabajo.

### 3.5.1. Ensayos de inmersión de larga duración en LI puros

Durante un periodo de 30 días y en condiciones ambientales, se han mantenido sumergidas en los distintos LI puros estudiados las bolas de acero 52100 y probetas de aluminio 2011. En la Tabla 3.11 se puede ver el peso de las probetas antes y después de los ensayos que, como puede apreciarse, se mantiene prácticamente constante en todos los casos.

En la Figura 3.115 se muestra el aspecto de las bolas de acero después de los ensayos. La pérdida de peso despreciable se corresponde con la superficie libre de ataque corrosivo que muestran las probetas de acero AISI 52100.

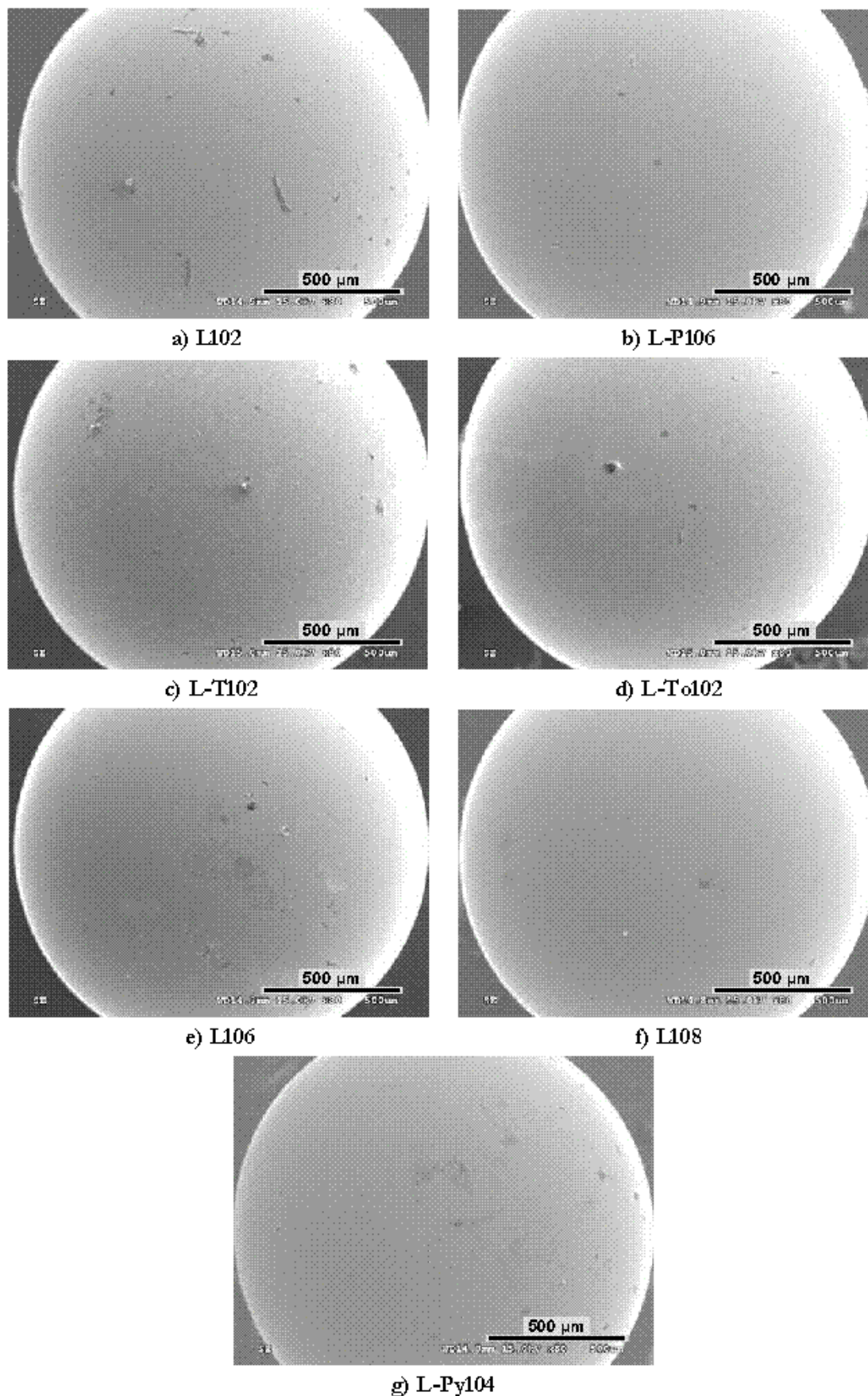


Figura 3.115. Bolas de acero después de los ensayos de inmersión (25 °C; 30 días).

Tabla 3.11. Resultados del ensayo de inmersión de larga duración

Medio	Acero AISI 52100		Aluminio 2011	
	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)
L102	0,0162	0,0163	0,1983	0,1984
L106	0,0162	0,0163	0,2683	0,2684
L108	0,0164	0,0163	0,1229	0,1228
L-T102	0,0163	0,0163	0,2341	0,2343
L-To102	0,0163	0,0164	0,1575	0,1577
L-P106	0,0162	0,0162	0,1453	0,1453
L-Py104	0,0163	0,0163	0,1730	0,1729

En el caso de las probetas de aluminio (Figura 3.116), tampoco aparecen signos de ataque por corrosión en la superficie de las probetas, excepto por la aparición de partículas sobre las probetas sumergidas en L-T102 (Figura 3.116.c) y L-To102 (Figura 3.116.d).

El espectro EDS de las partículas que aparecen sobre la superficie del Al 2011 sumergido en L-T102 (Figura 3.117) muestra que son depósitos compuestos principalmente por óxido de aluminio, aunque también se detecta flúor y azufre, principales componentes del anión del L-T102.

De igual forma, el espectro EDS de las partículas encontradas sobre la superficie de la probeta sumergida en L-To102 (Figura 3.118) indica la presencia de flúor y azufre, además del óxido de aluminio, por lo que también podrían tratarse de restos del anión tosilato.

Debemos indicar que la aparición de partículas sobre la superficie del aluminio sumergido en L-T102 (Figura 3.116.c) y L-To102 (Figura 3.116.d) se corresponde con un ligero aumento de peso de las probetas, como se puede ver en la Tabla 3.11.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que los materiales ensayados presentan una buena resistencia a la corrosión por inmersión en los siete LI ensayados en estado puro. Esto está de acuerdo con resultados previos [79] en los que se había observado una elevada resistencia a la corrosión para diversos metales en líquidos iónicos libres de agua, especialmente para las aleaciones de aluminio.

Por lo tanto, podemos decir que las reacciones observadas en el Apartado 3.2 en la interfase acero/LI/aluminio son procesos triboquímicos favorecidos por las condiciones del contacto tribológico.



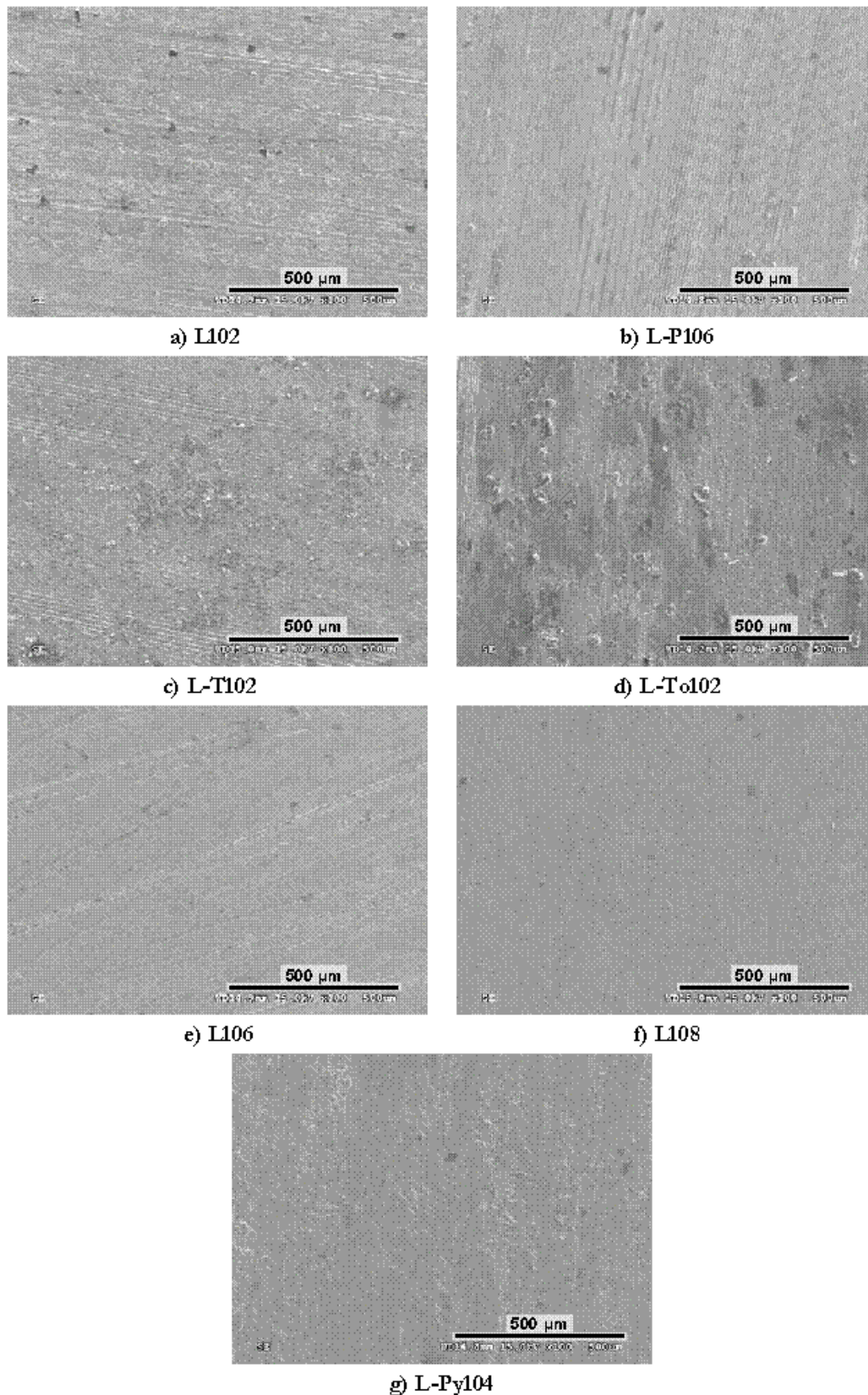


Figura 3.116. Superficie del aluminio después de los ensayos de inmersión (25 °C; 30 días).

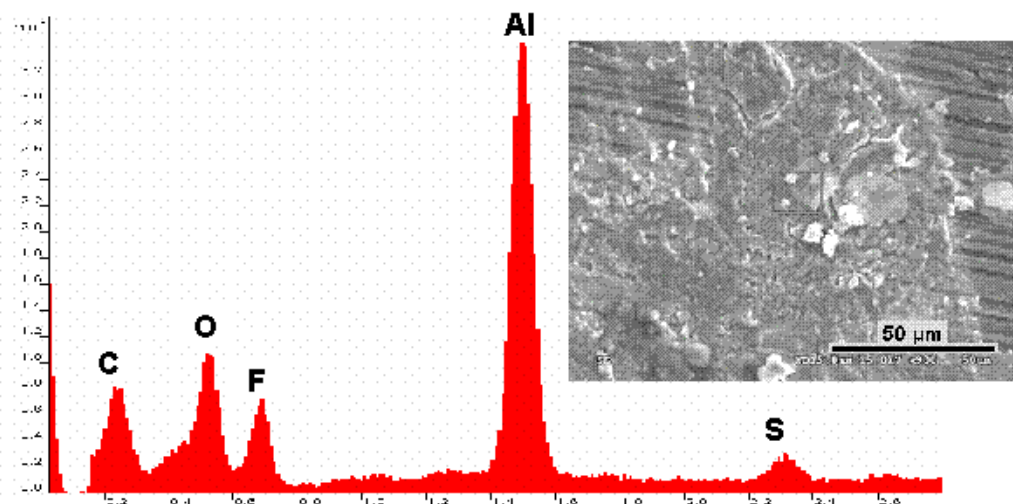


Figura 3.117. Espectro EDS y micrografía SEM de la superficie del aluminio (Inmersión en L-T102; 25 °C; 30 días).

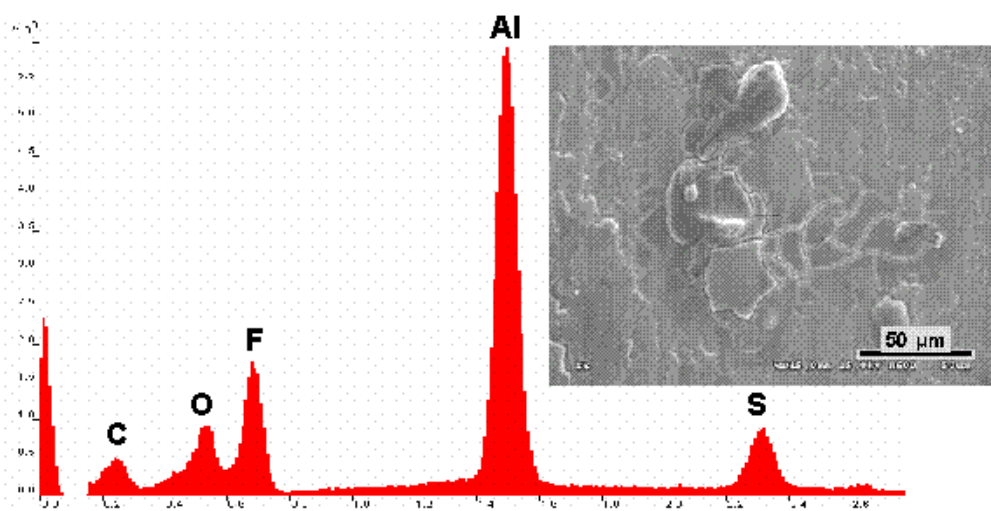


Figura 3.118. Espectro EDS y micrografía SEM de la superficie del aluminio (Inmersión en L-To102; 25 °C; 30 días).

### 3.5.2. Ensayos de inmersión en L102 puro con agitación

Se han realizado ensayos de inmersión en L102 puro con agitación para la aleación de Al 2011, según el procedimiento descrito en el Apartado 2.3.2.2. Transcurridas las 96 horas de ensayo se ha comprobado que las probetas (Figura 3.119) no sufren ataque superficial ni pérdida de peso significativos, como muestran los valores de peso y rugosidad de las Tablas 2.25 y 2.26 del Apartado 2.3.2.2.

Debemos indicar, no obstante, que se han observado algunos precipitados adheridos en puntos localizados de la superficie de la probeta, cuyo mapa elemental (Figura 3.120) pone de manifiesto que contienen flúor. En estudios anteriores [78] realizados sobre aleaciones de aluminio también se ha detectado la deposición sobre la superficie de este tipo de productos que, como en este caso, podrían deberse a la combinación del aluminio y de los elementos activos del anión.

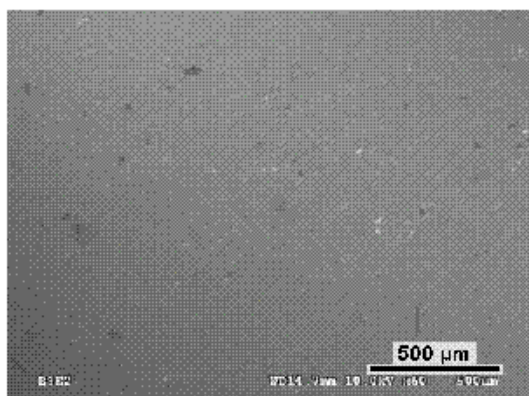


Figura 3.119. Micrografía SEM de la superficie del aluminio (Inmersión en L102 puro; 25 °C; 96 horas).

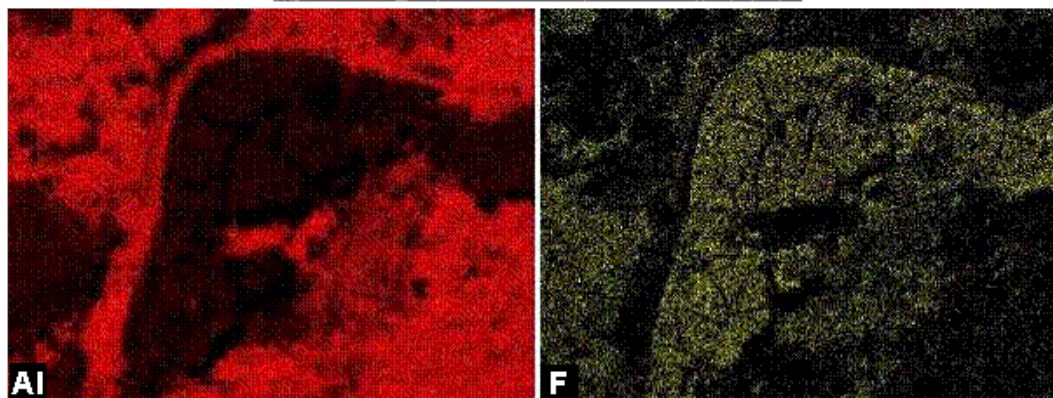
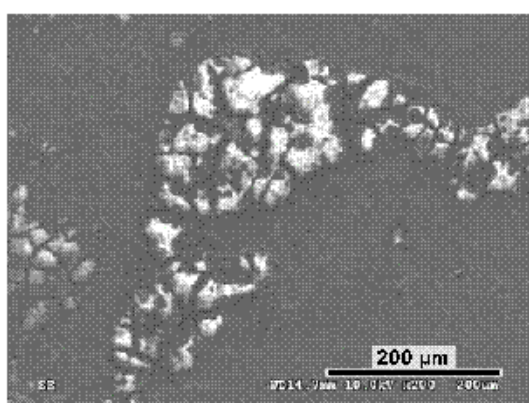


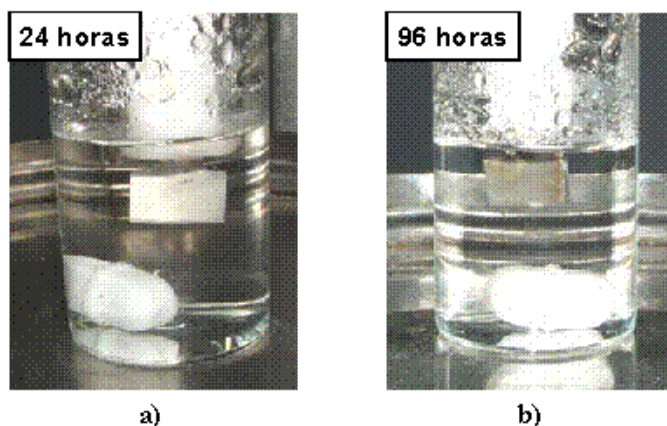
Figura 3.120. Mapa elemental de los depósitos sobre la superficie de la probeta de aluminio. (Inmersión en L102 puro; 25 °C; 96 horas).

### 3.5.3. Ensayos de inmersión en disoluciones diluidas de L102 en agua con agitación

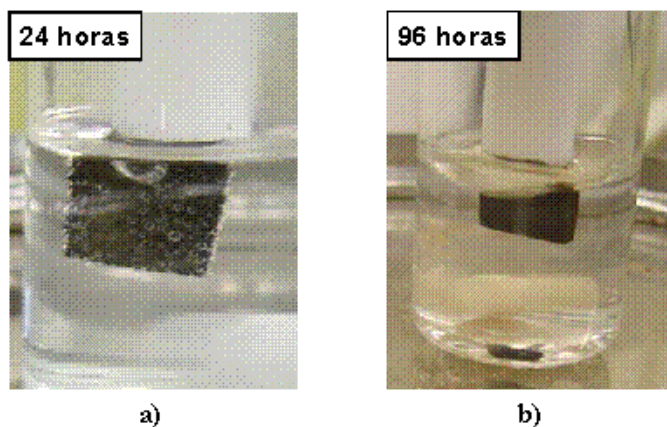
En estudios previos [79,86] se ha comprobado que la adición de únicamente un 10% de agua a los LI puede aumentar el grado de corrosión metálica de forma significativa. Los efectos negativos de diluir los LI con agua se deben a la posible hidrólisis de los aniones, como el tosilato y el dimetilfosfato, produciéndose la aparición de ácidos fuertes y causando, por lo tanto, corrosión ácida.

Por este motivo se han realizado ensayos de inmersión con Al 2011 en disoluciones de L102 al 1% y al 5% en agua, según el procedimiento descrito en el Apartado 2.3.2.2.

Durante la realización de los ensayos, se ha observado un comportamiento diferenciado entre las dos disoluciones de LI.



**Figura 3.121.** Ensayos de inmersión con agitación en disolución de L102 al 1% en agua:  
a) Aspecto a las 24 horas de ensayo; b) Aspecto a las 96 horas de ensayo.



**Figura 3.122.** Ensayos de inmersión con agitación en disolución de L102 al 5% en agua:  
a) Aspecto a las 24 horas de ensayo; b) Aspecto a las 96 horas de ensayo.

En los ensayos realizados con el L102 al 5%, a las 24 horas del transcurso del ensayo se ha apreciado una reacción superficial en el aluminio con liberación de gas que se mantiene durante un intervalo de 2 a 3 horas, como ponen de manifiesto las burbujas que se observan en la superficie de la probeta (Figura 3.122.a). Esta liberación de gas no es observada en el caso de los ensayos con el L102 al 1% (Figura 3.121). También se debe señalar que, mientras la superficie de las probetas inmersas en la disolución al 5% se oscurece (Figura 3.122), en el caso de la disolución al 1% las probetas mantienen su aspecto metálico (Figura 3.121).

En la Figura 3.123 mostramos las pérdidas de peso registradas en los ensayos anteriormente comentados. Además de los datos obtenidos para las disoluciones con L102 al 1% y al 5% en agua, también se ha representado la pérdida de peso obtenida al realizar los ensayos en L102.

Como se puede ver en la gráfica, y como ya comentamos en el apartado anterior, al usar L102 puro se produce una pérdida de peso prácticamente nula (Figura 3.123). Sin

embargo, en disoluciones de LI, sí se produce pérdida de peso, aumentando al aumentar el porcentaje de L102 (Figura 3.123). Como hemos comentado anteriormente, el L102 sólo reacciona con el aluminio en presencia de agua [79], debido a la mencionada inestabilidad química en agua de los LI con aniones altamente polares. Las burbujas de gas observadas en la disolución de L102 al 5% (Figura 3.122.a) serían el resultado de la hidrólisis del anión tetrafluoroborato, que causaría la liberación de hidrógeno y la formación de fluoruros de aluminio.

En la Figura 3.124 se puede ver el ratio de corrosión para los ensayos de inmersión con agitación realizados en L102 puro y disoluciones de L102 en agua.

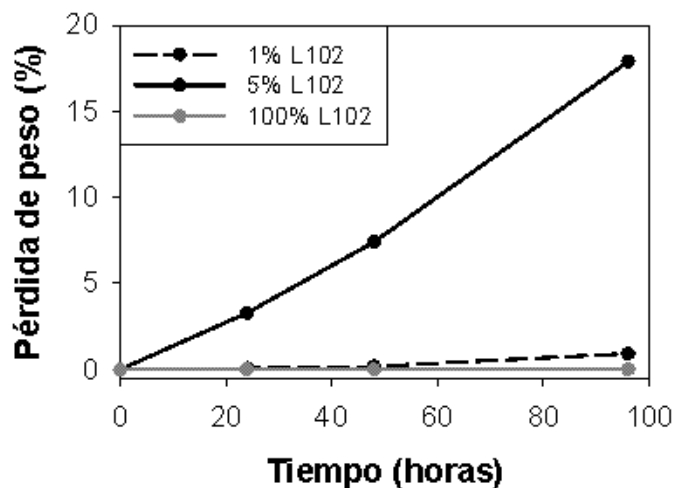


Figura 3.123. Pérdida de peso en los ensayos de inmersión con agitación para la aleación Al 2011.

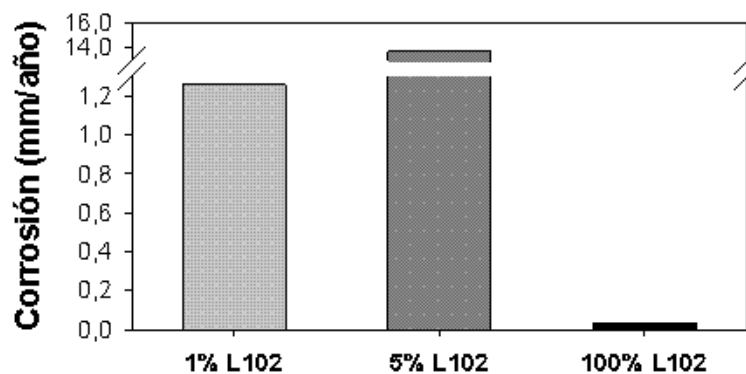


Figura 3.124. Ratio de corrosión para los ensayos de inmersión con agitación para la aleación Al 2011.

El aspecto superficial de las probetas sometidas al ensayo de corrosión en disoluciones de L102 una vez transcurridas las 96 horas del ensayo se puede observar en la Figura 3.125. Aunque en ambas superficies se puede ver el efecto corrosivo del L102, para la disolución al 5% el efecto es mucho mayor, observándose grandes cavidades superficiales, así como gran cantidad de depósitos en la superficie del aluminio.

A diferencia de lo ocurrido con el medio de L102 puro, la variación de rugosidad de las probetas de aluminio 2011 es significativa cuando se usan las disoluciones al 1% y al 5% en agua (Tabla 2.26 del Apartado 2.3.2.2), pasando de un valor inicial de  $R_a$  menor de  $0,30 \mu\text{m}$  a poco más de  $0,40 \mu\text{m}$  para el L102 al 1%, y a más de  $6 \mu\text{m}$  para la disolución de L102 al 5%.

Esta diferencia de la rugosidad superficial de las probetas se encuentra de acuerdo con las pérdidas de peso y el ratio de corrosión observado (Figuras 3.123 y 3.124).

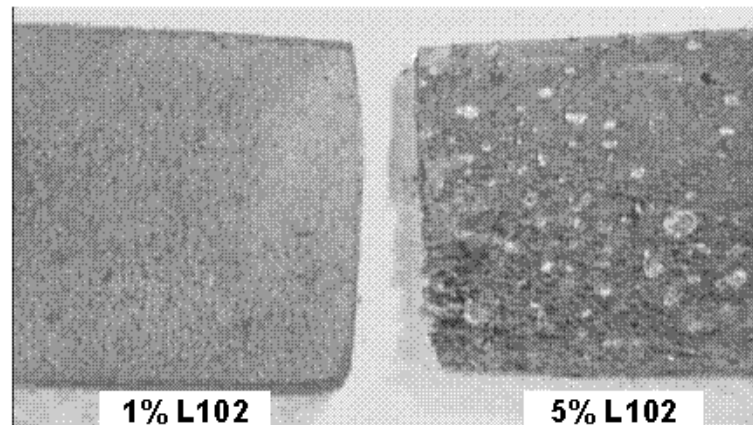


Figura 3.125. Aspecto de las probetas de Al 2011 después de 96 horas de ensayo.

Sobre la superficie de ambas probetas se producen depósitos, uno de estos depósitos sobre la probeta ensayada con L102 al 1% y su análisis se presenta en la Figura 3.126. En la Figura 3.127 podemos ver el análisis a lo largo de una línea sobre la superficie de esta probeta. Se puede observar cómo el contenido en flúor y oxígeno aumenta al tiempo que la proporción de aluminio disminuye.

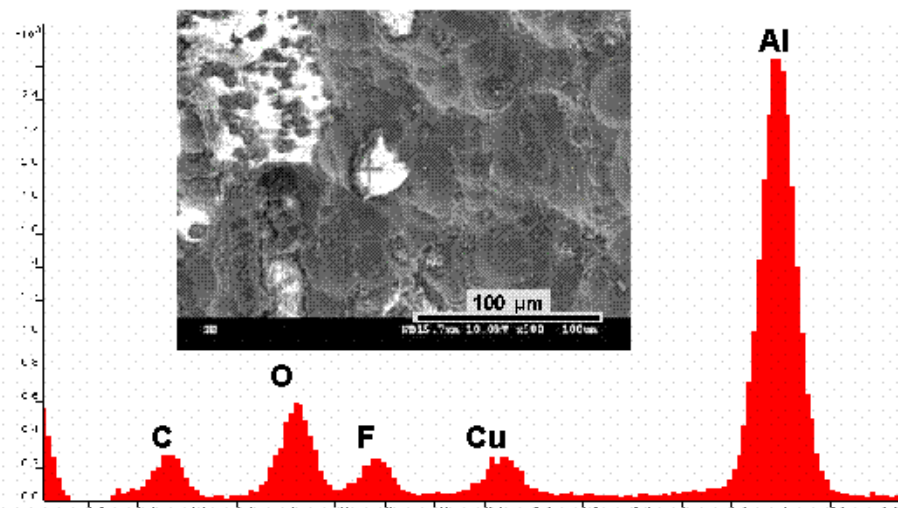


Figura 3.126. Espectro EDS y micrografía SEM de la superficie de Al 2011 (Inmersión en disolución al 1% L102 en agua;  $25^\circ\text{C}$ ; 96 horas).

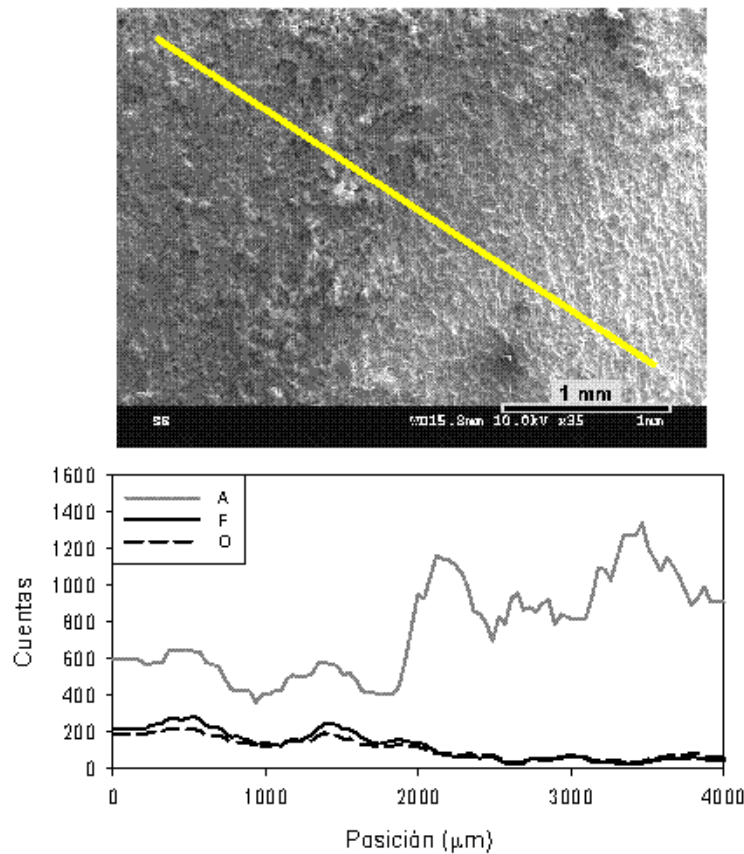


Figura 3.127. Análisis en línea de la superficie de Al 2011 (Inmersión en disolución al 1% L102 en agua; 25 °C; 96 h)

La probeta sumergida en la disolución de L102 al 5% en agua muestra una corrosión generalizada en toda la superficie con grandes cavidades (Figura 3.125) y abundancia de depósitos. El análisis de esta superficie (Figura 3.128) muestra de nuevo la presencia de oxígeno y flúor, en mayor proporción que para la probeta sumergida en la disolución al 1% L102 en agua (Figura 3.126).

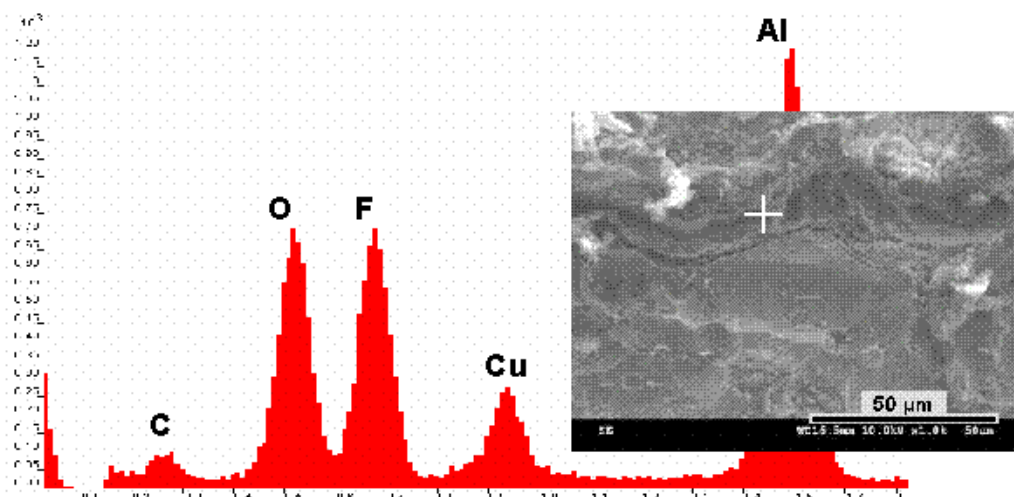


Figura 3.128. Espectro EDS y micrografía SEM de la superficie de Al 2011 (Inmersión en disolución al 5% L102 en agua; 25 °C; 96 horas).

A la vista de los resultados obtenidos para estos ensayos podemos afirmar que el Al 2011 es resistente a la corrosión en un medio de L102 libre de agua, produciéndose un aumento considerable de la corrosión al usar disoluciones diluidas del LI [79,86], ya que se produce la hidrólisis del anión  $\text{BF}_4^-$ , y la consiguiente corrosión ácida. Sin embargo, es necesaria una concentración mínima del anión, ya que si reducimos la proporción de LI del 5% al 1%, el ratio de corrosión del Al 2011 se reduce considerablemente.

### 3.5.4. Ensayos de erosión-corrosión en disolución concentrada de L102 en agua

Es bien conocido [109,110] que incluso en materiales con óxidos protectores como las aleaciones de aluminio, la pérdida de material debida a la corrosión puede verse significativamente incrementada cuando la capa pasivante se rompe debido a factores mecánicos.

La erosión-corrosión (Apartado 1.2.1) se puede definir [8] como la interacción simultánea de erosión y corrosión, incluyendo cavitación y erosión por fluidos. Como resultado de esta sinergia el grado de pérdida de material puede incrementarse significativamente por encima de los valores debidos exclusivamente a erosión o a corrosión.

En medios no corrosivos, las aleaciones de aluminio con una mayor resistencia mecánica serán las más resistentes a la erosión-corrosión. Sin embargo, en medios corrosivos, la componente debida a la corrosión se convierte en el factor dominante, por lo que las aleaciones más resistentes a la corrosión serán las más adecuadas, incluso aunque tengan una resistencia mecánica menor [108].

Por este motivo hemos realizado ensayos de erosión-corrosión con tres aleaciones de aluminio con distinta composición y resistencia mecánica, descritas en el Apartado 2.1.1, como son: Al 2011, Al 7075 y Al 6061. Dos de ellas, el Al 2011 y el Al 7075, con distinto contenido en cobre (Al 2011 > Al 7075) y una libre de cobre (Al 6061).

El procedimiento para la realización de estos ensayos se describe en el Apartado 2.3.2.3. Como ya hemos comprobado más arriba, la adición de agua a los LI aumenta su reactividad, por lo que en esta ocasión hemos utilizado como medio una disolución de L102 al 90% en agua, a la que se le ha añadido un abrasivo.

Las Figuras 3.129 y 3.130 recogen, respectivamente, la pérdida de peso y el grado de corrosión para los tres materiales ensayados. Como puede observarse, en todos los casos, el grado de corrosión está por debajo de los 0,2 mm/año. Sin embargo, la influencia del contenido en cobre es muy clara, aumentando la corrosión al aumentar el porcentaje de este elemento en la aleación, mientras que la aleación libre de cobre, Al 6061, muestra incluso un ligero incremento de peso.



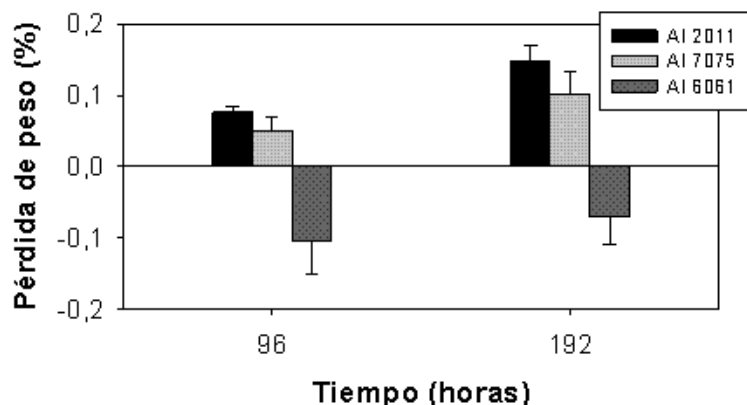


Figura 3.129. Pérdida de peso durante los ensayos de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

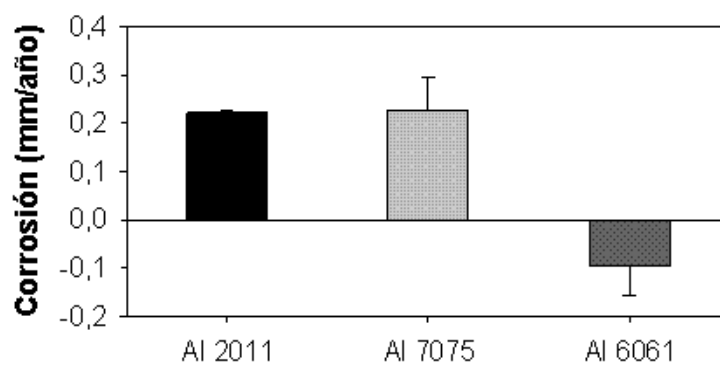


Figura 3.130. Ratio de corrosión para los ensayos de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

Cuando se observa la superficie de las probetas después de los ensayos mediante el microscopio electrónico y el microanálisis, es posible apreciar el mecanismo general que actúa y las diferencias entre las distintas aleaciones.

La [Figura 3.131](#) muestra la micrografía electrónica y el mapa elemental sobre la superficie del Al 2011 después del ensayo de erosión-corrosión. Las características más importantes que cabe destacar son las siguientes:

- \* La presencia de huellas de abrasión ([Figura 3.131](#)).
- \* La presencia de flúor en toda la superficie ([Figura 3.131](#)), y
- \* La presencia de partículas ricas en cobre ([Figura 3.132](#)).

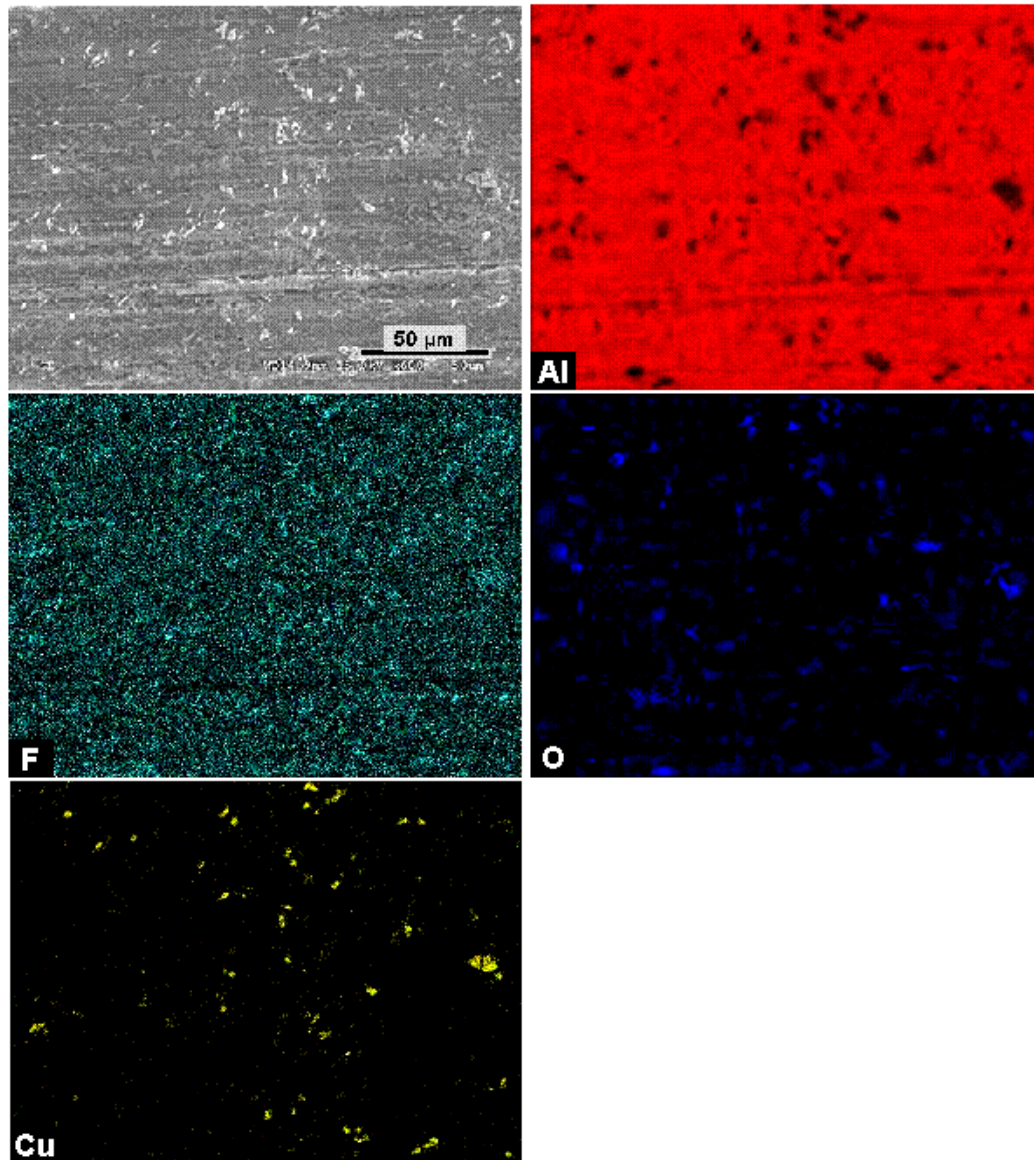


Figura 3.131. Mapa elemental de las probetas de aluminio 2011 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

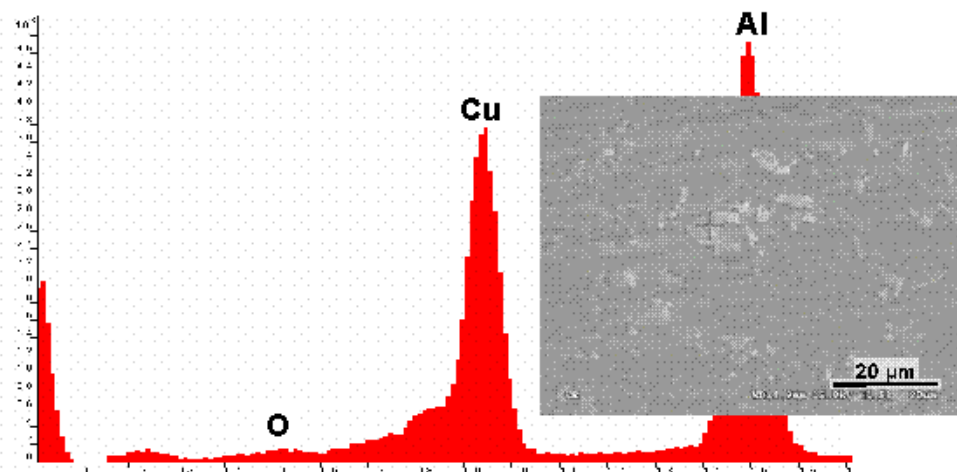
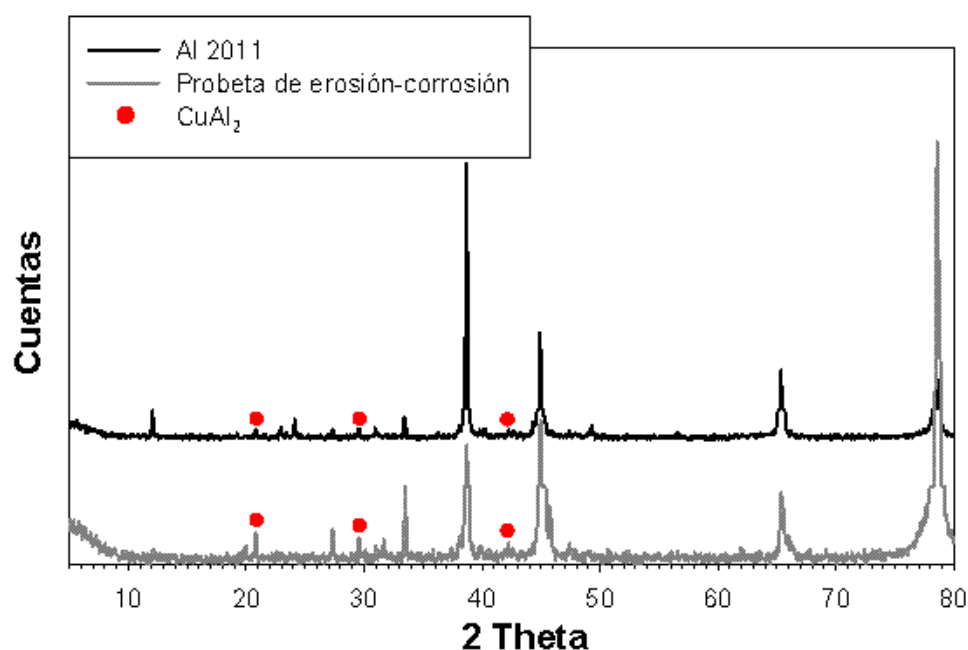


Figura 3.132. Micrografía y espectro EDS de las partículas sobre la superficie del aluminio 2011 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

En la [Figura 3.133](#) se muestran los difractogramas de rayos X para las probetas de Al 2011 antes y después de los ensayos. Como se puede observar, no aparecen picos nuevos en el difractograma de la probeta, indicativo de que no se ha formado ninguna fase cristalina nueva, aunque sí ha aumentado la intensidad de los picos correspondientes a algunas de las fases presentes en la aleación, como los de  $\text{CuAl}_2$  ([Figura 3.133](#)). Esta fase de  $\text{CuAl}_2$  se corresponde con las partículas ricas en cobre encontradas sobre la superficie del Al 2011 mediante la técnica EDS ([Figura 3.132](#)).

Las aleaciones de aluminio ricas en cobre, como el Al 2011, suelen ser las menos resistentes a la corrosión debido a la presencia de este elemento [\[108\]](#).



**Figura 3.133.** Difractogramas de las probetas de Al 2011 antes y después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

En el caso de la aleación 7075, la [Figura 3.134](#), pone de manifiesto las marcas paralelas debidas a la abrasión, así como la presencia de partículas.

Un análisis general de la superficie ([Figura 3.135](#)) muestra la presencia de flúor y oxígeno, lo que indica que ha tenido lugar una reacción entre el anión de  $\text{BF}_4^-$  y el aluminio. Los difractogramas realizados en las muestras de Al 7075 ([Figura 3.136](#)) nos indica la aparición de hidroxifluoruro de aluminio hidratado en las probetas de erosión-corrosión.

En el mapa elemental de la superficie ([Figura 3.137](#)), vemos que aparece una película de flúor, oxígeno y aluminio, correspondiente al hidroxifluoruro de aluminio hidratado detectado por difracción de rayos X ([Figura 3.136](#)), observándose también otros elementos de aleación minoritarios como cobre, zinc y magnesio distribuidos por toda la superficie.

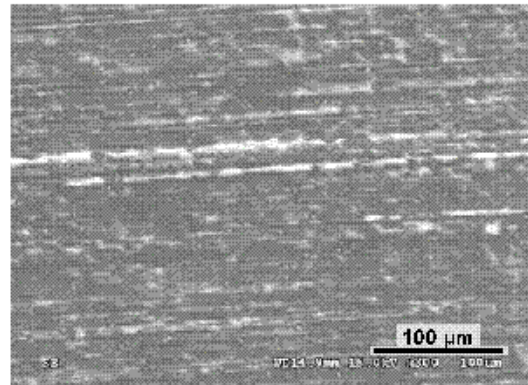


Figura 3.134. Superficie del aluminio 7075 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

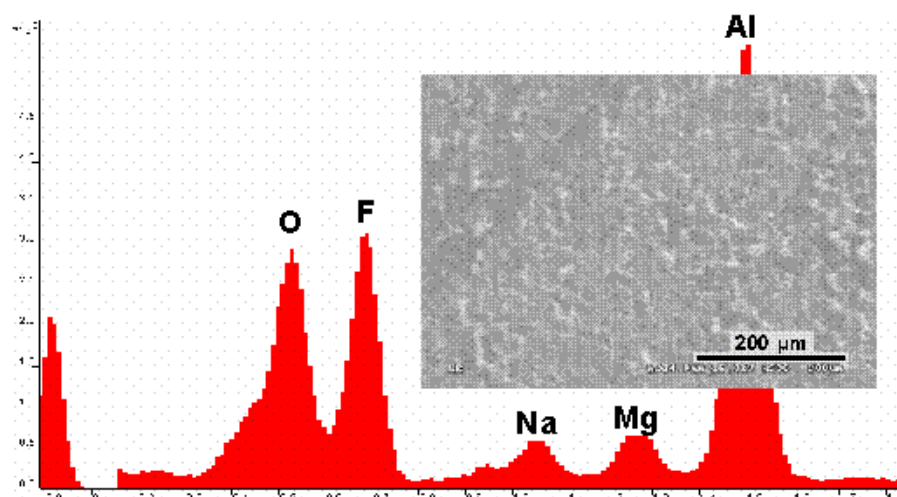


Figura 3.135. Análisis de la superficie de Al 7075 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

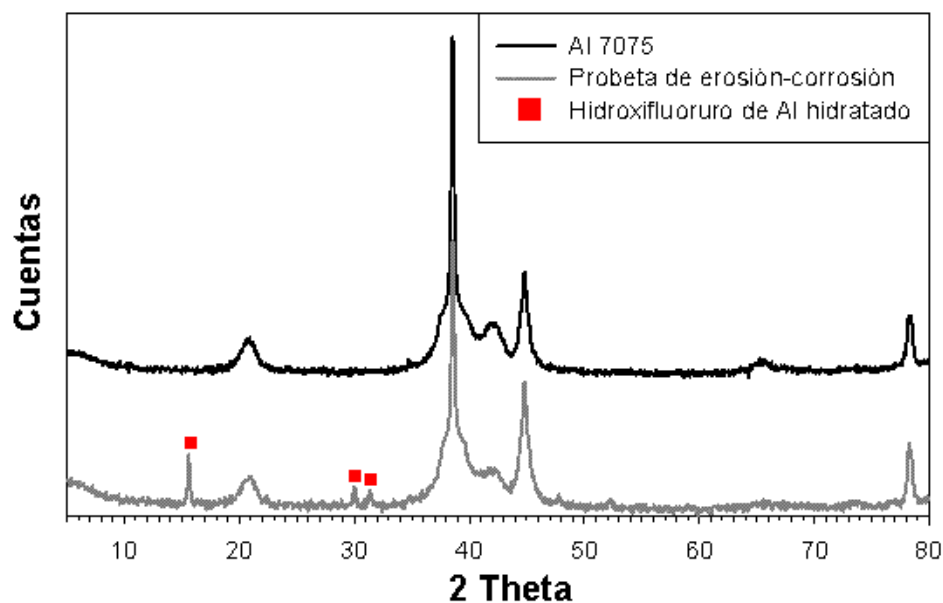


Figura 3.136. Difractogramas de las probetas de Al 7075 antes y después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

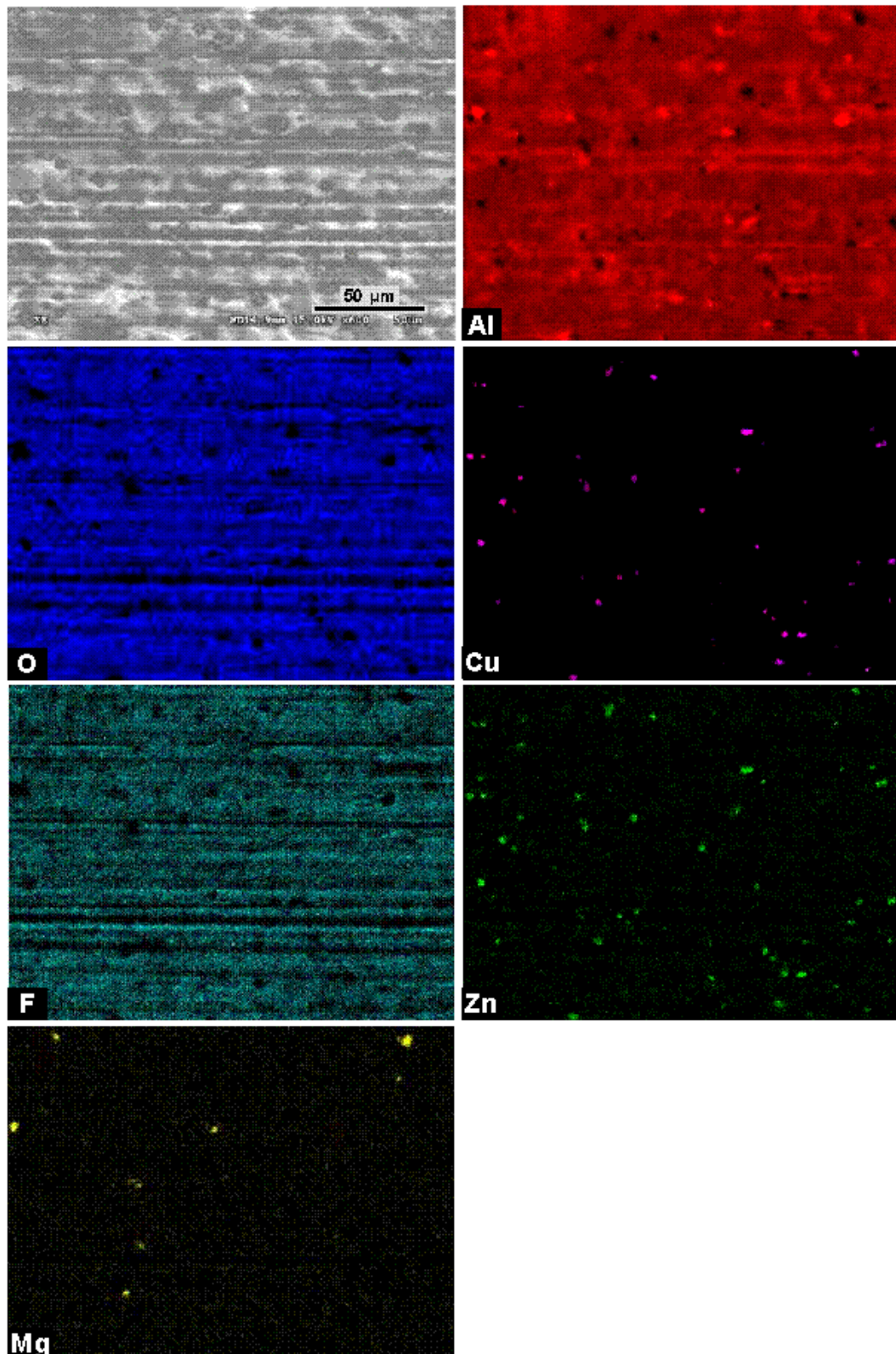


Figura 3.137. Mapa elemental de las probetas de aluminio 7075 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

Sin embargo, un análisis localizado (Figura 3.138) muestra la presencia de precipitados de pequeñas partículas ricas en cobre, en un mecanismo similar al observado para el caso del Al 2011.

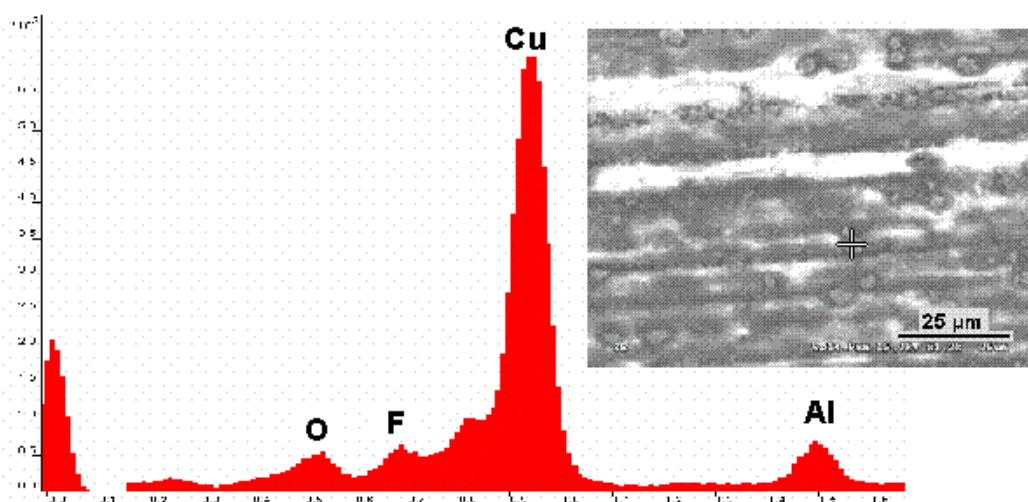


Figura 3.138. Micrografía y espectro EDS de las partículas en la superficie del aluminio 7075 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

En el caso de la aleación 6061, el examen de la superficie (Figura 3.139.a) no revela daños superficiales significativos, con excepción de las regiones situadas en los bordes de la probeta (Figura 3.139.b), en los que se pueden apreciar huellas de abrasión y presencia de partículas.

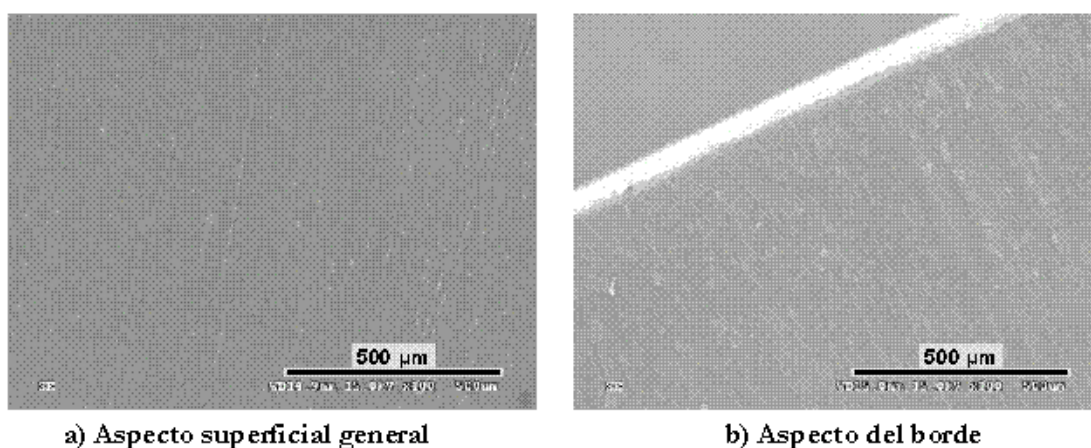


Figura 3.139. Superficie del aluminio 6061 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

El espectro EDS de la superficie del Al 6061 (Figura 3.140) revela un ligero contenido de flúor y oxígeno. El mapa de elementos (Figura 3.141), nos muestra que la distribución de flúor y oxígeno es uniforme en toda la superficie. Al igual que para el Al 7075, el análisis por difracción de rayos X (Figura 3.142) nos indica la presencia de picos que podrían atribuirse a la formación del hidroxifluoruro de aluminio hidratado en las probetas de erosión-corrosión.

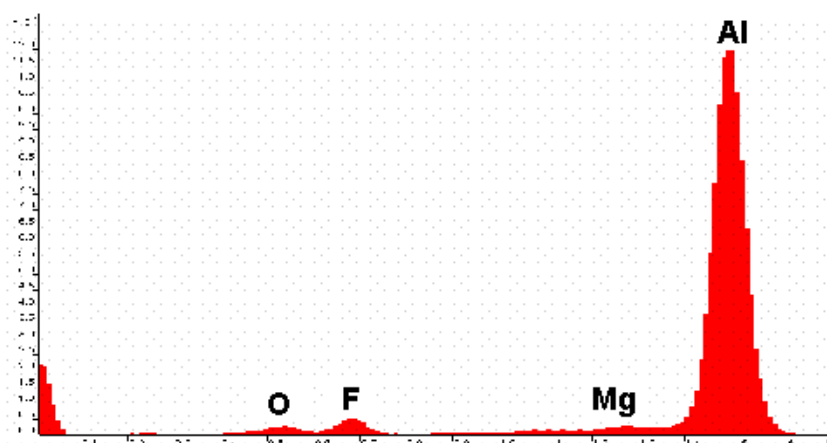


Figura 3.140. Espectro EDS de la superficie de la probeta de Al 6061 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

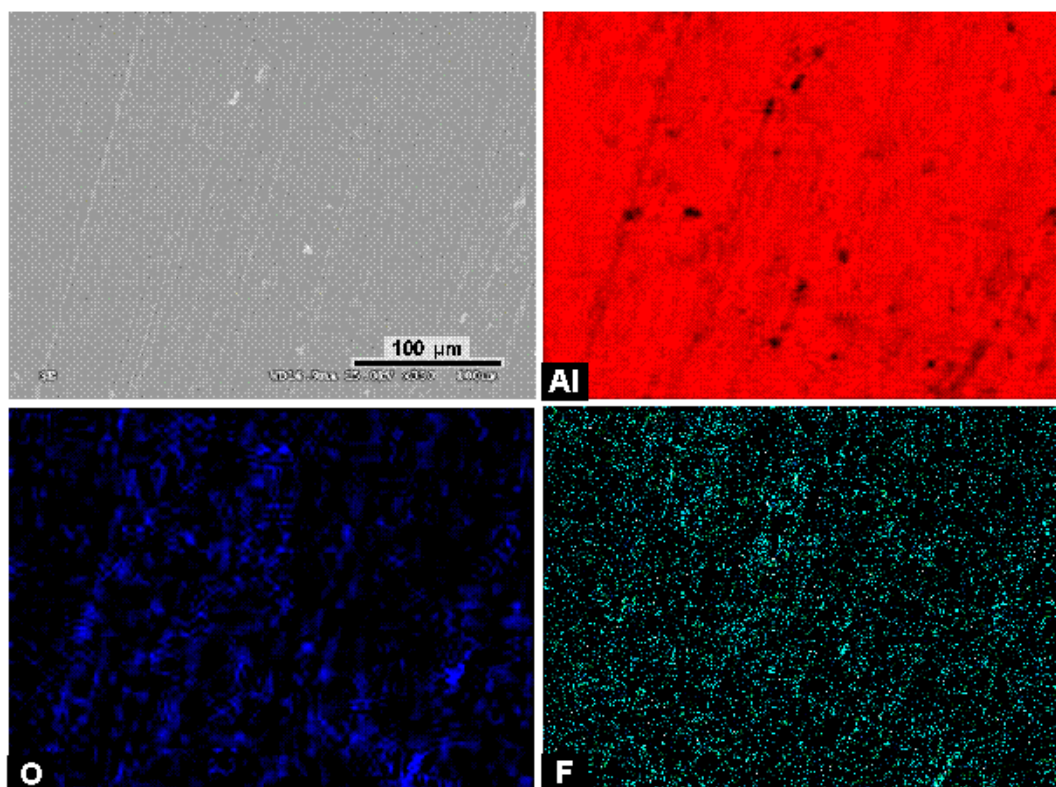


Figura 3.141. Mapa elemental de las probetas de aluminio 6061 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

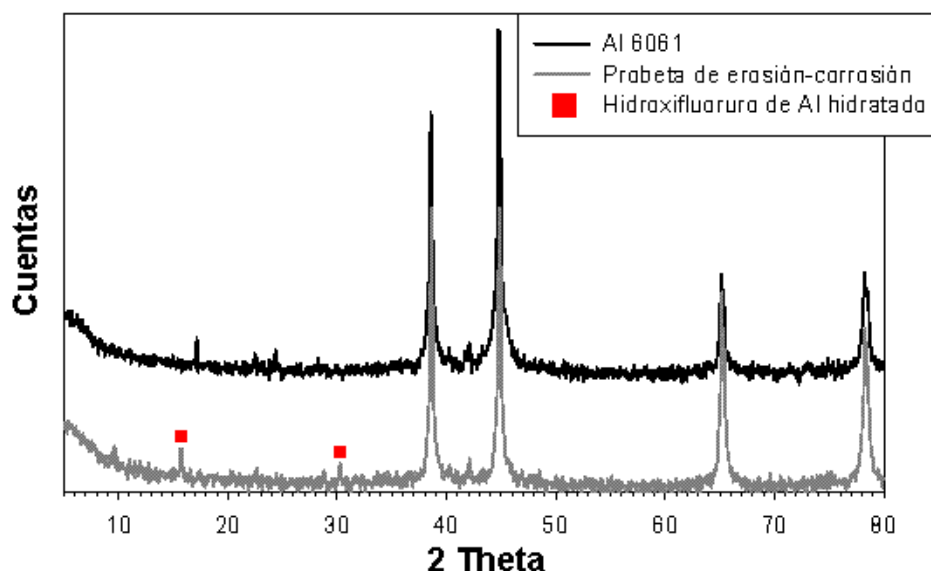


Figura 3.142. Diffractograma de la superficie de las probetas de aluminio 6061 después del ensayo de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua.

Finalmente, con el fin de conocer la composición de la capa superficial, se han realizado análisis por XPS de la superficie de las probetas de erosión-corrosión (Tabla 3.12). En el caso del Al 6061, el análisis corresponde a la zona cercana al borde que presenta signos de corrosión (Figura 3.139.b).

Aunque en todos los casos hemos visto la presencia de óxidos y fluoruros, para los análisis del Al 2011, la energía de ligadura del Al 2p 74,5 eV (Tabla 3.12) es asignable al óxido de aluminio [90-93], mientras que la energía de 685,6 eV del F 1s se puede atribuir al LI adsorbido [65,97]. En cambio, las energías de ligadura para el Al 2p obtenidas para las aleaciones Al 7075 y Al 6061 (75,1 y 75,5 eV respectivamente), junto con los valores de 686,3 y 686,4 eV encontrados para el F 1s (Tabla 3.12), podrían corresponder a fluoruros o hidroxifluoruros de aluminio [89], que habrían sido eliminados de la superficie de Al2011.

Tabla 3.12. Energías de ligadura encontradas en los análisis XPS (eV) de las probetas de aluminio y porcentaje. Ensayos de erosión-corrosión en disolución de L102 al 90% en agua

Tipo de aleación	Energías de ligadura (eV)					
	Al 2p	F 1s	O 1s	N 1s	Cu 2p	B 1s
Al 2011	74,5 (25,62%)	685,6 (10,17%)	531,8 (55,88%)	399,6 (5,58%)	932,8 (0,53%)	191,9 (2,21%)
Al 7075	75,1 (22,34%)	686,3 (18,35%)	532,3 (53,02%)	399,8 (3,98%)	932,7 (0,49%)	192,3 (1,42%)
Al 6061	75,5 (22,46%)	686,4 (27,35%)	532,1 (40,23%)	399,8 (5,21%)	--	--

Como conclusión podemos decir que las tres aleaciones de aluminio Al 2011, Al 7075 y Al 6061 muestran una buena resistencia a la erosión-corrosión en disoluciones concentradas de L102 en agua.



## **IV. Conclusiones**

---

## IV. Conclusiones

1. Se ha estudiado el comportamiento lubricante para el contacto aluminio-acero de ocho líquidos iónicos, seis derivados del catión imidazolio, un derivado de piridinio y un derivado de fosfonio.
2. En estado puro, a temperatura ambiente, los valores más bajos de fricción y desgaste se obtienen para los tetrafluoroboratos derivados del imidazolio con cadena lateral larga, de seis u ocho átomos de carbono.
3. Líquidos iónicos con un anión reactivo (tetrafluoroborato o hexafluorofosfato) o una cadena lateral corta, de dos eslabones, dan lugar a reacciones de tribocorrosión que incrementan el desgaste debido a la formación de fluoruro de aluminio como producto principal en la composición de las partículas de desgaste.
4. Los tiempos de reacción para los procesos triboquímicos se han determinado por los súbitos incrementos en los coeficientes de fricción registrados durante los ensayos y son más cortos a temperaturas elevadas.
5. El amplio rango de estabilidad térmica de los líquidos iónicos permite su empleo como lubricantes en condiciones extremas de baja y alta temperatura. Las mejores prestaciones desde  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  hasta  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  se obtienen para tetrafluoroborato de 1-octil, 3-metilimidazolio que presenta alta estabilidad térmica y ausencia de tribocorrosión. Sólo la presencia de humedad y la formación de hielo incrementan el desgaste a baja temperatura.
6. Cuando los líquidos iónicos se utilizan como aditivos de un aceite mineral, las reacciones de tribocorrosión se reducen, sin que se observen incrementos de fricción a lo largo de los ensayos. De ahí que algunos líquidos iónicos den lugar a menores valores de fricción y desgaste cuando se emplean como aditivos que en estado puro.
7. Las condiciones, tanto de óptima lubricación como de fallo del lubricante, para los aditivos en el aceite mineral, son comunes a todos ellos y dependen de la velocidad de deslizamiento. A baja velocidad predomina un régimen de desgaste severo por abrasión que pasa a un mecanismo adhesivo más suave cuando se incrementa la velocidad.
8. Para la velocidad óptima, tanto los coeficientes de fricción como el grado de desgaste para los líquidos iónicos como aditivos del aceite mineral, se incrementan al aumentar la carga aplicada o la temperatura, sin que se observen cambios en el mecanismo de desgaste.

9. Cuando se utiliza como aceite base el éster sintético propilenglicol dioleato, la baja miscibilidad de los líquidos iónicos hace que sólo reduzcan tanto la fricción como el desgaste en los ensayos realizados a 100 °C. A temperatura ambiente, sólo los aditivos más polares son capaces de reducir el grado de desgaste del aluminio con respecto al lubricante puro.
10. El comportamiento lubricante de los líquidos iónicos como aditivos depende de la polaridad de sus moléculas, de su solubilidad en el aceite base y de la viscosidad del mismo. Los aditivos parcialmente solubles se comportan mejor como aditivos del éster sintético que los totalmente solubles, probablemente debido a la competición entre los procesos de solvatación y adsorción.
11. Tanto el acero 52100 como el aluminio 2011 muestran una buena resistencia a la corrosión por inmersión en los líquidos iónicos puros.
12. Cuando la aleación de aluminio 2011 se sumerge en una disolución del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio al 5% en agua se produce el ataque corrosivo debido a la hidrólisis del líquido iónico y la formación de fluoruro de aluminio. El grado de corrosión disminuye al aumentar la dilución hasta el 1%.
13. Diferentes aleaciones de aluminio presentan una buena resistencia a la erosión-corrosión en tetrafluoroborato de 1-etil, 3-metilimidazolio al 90% en agua en presencia de partículas abrasivas, aunque esta resistencia es menor cuanto mayor es el contenido en cobre de la aleación.

## **V. Bibliografía**

---

## V. Bibliografía

1. H. P. Jost, "Lubrication (Tribology) Education and Research ("Jost Report")", Department of Education and Science, HMSO. Reino Unido, (1966).
2. H. P. Jost, "The Tasks of Tribology Societies on a Changing World", Opening Address, 2nd World Tribology Congress. Viena, (2001).
3. "Standard Terminology Relating to Wear and Erosion", ASTM G40-05, (2005).
4. J. B. Adams, L. G. Hector, D. J. Siegel, H. L. Yu, J. Zhong, "Adhesion, Lubrication and Wear on the Atomic Scale", *Surface and Interface Analysis*, 31 (2001) 619-626.
5. I. M. Hutchings (Ed.), "Friction, Lubrication and Wear of Artificial Joints". Wiley (2003).
6. J. A. Williams, "Wear and Wear Particles--Some Fundamentals", *Tribology International*, 38 (2005) 863-870.
7. S. Das, Y. L. Saraswathi, D. P. Mondal, "Erosive-Corrosive Wear of Aluminum Alloy Composites: Influence of Slurry Composition and Speed", *Wear*, 261 (2006) 180-190.
8. ASM Handbook, "Friction, Lubrication and Wear Technology", vol. 18, (1992).
9. S. M. Hsu, "Molecular Basis of Lubrication", *Tribology International*, 37 (2004) 553-559.
10. R. I. Taylor, "Car Lubricants: Fact or Friction", *Tribology & Lubrication Technology*, 60 (2004) 34-42.
11. S. Andersson, A. Söderberg, S. Björklund, "Friction Models for Sliding Dry, Boundary and Mixed Lubricated Contacts", *Tribology International*, 40 (2007) 580-587.
12. C. H. Zhang, "Research on Thin Film Lubrication: State of the Art", *Tribology International*, 38 (2005) 443-448.
13. A. Pettersson, "High-Performance Base Fluids for Environmentally Adapted Lubricants", *Tribology International*, 40 (2007) 638-645.
14. S. Gryglewicz, M. Stankiewicz, F. A. Oko, I. Surawska, "Esters of Dicarboxylic Acids As Additives for Lubricating Oils", *Tribology International*, 39 (2006) 560-564.
15. L. R. Rudnik, "Lubricant Additives. Chemistry and Applications". CRC (2003).

16. H. Yanhong, L. Weimin, "Tribological Properties of Alcohols As Lubricating Additives for Aluminum-on-Steel Contact", *Wear*, 218 (1998) 244-249.
17. Y. Wan, Q. J. Xue, L. L. Cao, "Boundary Lubrication of Aluminum Alloy With Cl-Containing Antiwear and Extreme Pressure Additives", *Wear*, 208 (1997) 57-60.
18. L. T. Hu, J. M. Chen, W. M. Liu, Q. J. Xue, C. Kajdas, "Investigation of Tribochemical Behavior of Al-Si Alloy Against Itself Lubricated by Amines", *Wear*, 243 (2000) 60-67.
19. Y. Wan, W. Liu, Q. Xue, "Effects of Diol Compounds on the Friction and Wear of Aluminum Alloy in a Lubricated Aluminum-on-Steel Contact", *Wear*, 193 (1996) 99-104.
20. H. Xue, R. Verma, J. M. Shreeve, "Review of Ionic Liquids With Fluorine-Containing Anions", *Journal of Fluorine Chemistry*, 127 (2006) 159-176.
21. E. F. Smith, J. Villar, D. Briggs, P. Licence, "Ionic Liquids in Vacuo; Solution-Phase X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *Chemical Communications*, (2005) 5633-5635.
22. R. Hagiwara, Y. Ito, "Room Temperature Ionic Liquids of Alkylimidazolium Cations and Fluoroanions", *Journal of Fluorine Chemistry*, 105 (2000) 221-227.
23. H. Olivier, "Recent Developments in the Use of Non-Aqueous Ionic Liquids for Two-Phase Catalysis", *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 146 (1999) 285-289.
24. P. Wasserscheid, T. E. Welton (Eds.), "Ionic Liquids in Synthesis". Wiley (2003).
25. M. J. Earle, K. R. Seddon, "Ionic Liquids. Green Solvents for the Future", *Pure and Applied Chemistry*, 72 (2000) 1391-1398.
26. H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, "Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids", *Thermochimica Acta*, 357-358 (2000) 97-102.
27. I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingartner, "Why Are Ionic Liquids Liquid? A Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies", *Journal of the American Chemical Society*, 128 (2006) 13427-13434.
28. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "Ionic Liquids", *Clean Products and Processes*, 1 (1999) 223-236.
29. J. D. Holbrey, K. R. Seddon, "The Phase Behaviour of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborates; Ionic Liquids and Ionic Liquid Crystals", *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions*, (1999) 2133-2139.

30. K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, "Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures", *Australian Journal of Chemistry*, 57 (2004) 145-147.
31. K. R. Harris, L. A. Woolf, M. Kanakubo, "Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50 (2005) 1777-1782.
32. O. O. Okoturo, T. J. VanderNoot, "Temperature Dependence of Viscosity for Room Temperature Ionic Liquids", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 568 (2004) 167-181.
33. J. A. Widegren, A. Laesecke, J. W. Magee, "The Effect of Dissolved Water on the Viscosities of Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquids", *Chemical Communications*, (2005) 1610-1612.
34. T. Umecky, M. Kanakubo, Y. Ikushima, "Effects of Alkyl Chain on Transport Properties in 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates", *Journal of Molecular Liquids*, 119 (2005) 77-81.
35. J. Vila, P. Gines, J. M. Pico, C. Franjo, E. Jimenez, L. M. Varela, O. Cabeza, "Temperature Dependence of the Electrical Conductivity in EMIM-Based Ionic Liquids - Evidence of Vogel-Tamman-Fulcher Behavior", *Fluid Phase Equilibria*, 242 (2006) 141-146.
36. U. Domanska, A. Marciniak, "Solubility of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons", *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48 (2003) 451-456.
37. C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingartner, "How Polar Are Ionic Liquids? Determination of the Static Dielectric Constant of an Imidazolium-Based Ionic Liquid by Microwave Dielectric Spectroscopy", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 17028-17030.
38. A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed, "Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts With Inert Carborane Anions", *Journal of the American Chemical Society*, 122 (2000) 7264-7272.
39. C. J. Dymek, D. A. Grossie, A. V. Fratini, W. W. Adams, "Evidence for the Presence of Hydrogen-Bonded Ion-Ion Interactions in the Molten-Salt Precursor, 1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride", *Journal of Molecular Structure*, 213 (1989) 25-34.

40. C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. Mcmath, D. T. Bowron, A. K. Soper, "Structure of Molten 1,3-Dimethylimidazolium Chloride Using Neutron Diffraction", *Journal of Chemical Physics*, 118 (2003) 273-278.
41. J. N. A. C. Lopes, A. A. H. Padua, "Nanostructural Organization in Ionic Liquids", *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 3330-3335.
42. J. Dupont, "On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids", *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15 (2004) 341-350.
43. C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, R. A. Burrow, D. H. Farrar, A. J. Lough, W. Loh, L. H. M. da Silva, J. Dupont, "Identification of 1,3-Dialkylimidazolium Salt Supramolecular Aggregates in Solution", *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 4341-4349.
44. K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, S. Kohara, K. Suzuya, "Structural Analysis of 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bifluoride Melt", *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 199 (2003) 29-33.
45. J. Bowers, M. C. Vergara-Gutierrez, J. R. P. Webster, "Surface Ordering of Amphiphilic Ionic Liquids", *Langmuir*, 20 (2004) 309-312.
46. K. Matsumoto, R. Hagiwara, Z. Mazej, P. Benkic, B. Zemva, "Crystal Structures of Frozen Room Temperature Ionic Liquids, 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate (EMImBF<sub>4</sub>), Hexafluoronioate (EMImNbF<sub>6</sub>) and Hexafluorotantalate (EMImTaF<sub>6</sub>), Determined by Low-Temperature X-Ray Diffraction", *Solid State Sciences*, 8 (2006) 1250-1257.
47. U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, "Water-Induced Accelerated Ion Diffusion: Voltammetric Studies in 1-Methyl-3-[2,6-(S)-Dimethylocten-2-yl]Imidazolium Tetrafluoroborate, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Ionic Liquids", *New Journal of Chemistry*, 24 (2000) 1009-1015.
48. M. Kanakubo, T. Umecky, T. Aizawa, Y. Kurata, "Water-Induced Acceleration of Transport Properties in Hydrophobic 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquid", *Chemistry Letters*, 34 (2005) 324-325.



49. P. Bonhote, A. P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel, "Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts", *Inorganic Chemistry*, 35 (1996) 1168-1178.
50. H. Zhao, "Innovative Applications of Ionic Liquids As "Green" Engineering Liquids", *Chemical Engineering Communications*, 193 (2006) 1660-1677.
51. R. G. Reddy, Z. J. Zhang, M. F. Arenas, D. M. Blake, "Thermal Stability and Corrosivity Evaluations of Ionic Liquids As Thermal Energy Storage Media", *High Temperature Materials and Processes*, 22 (2003) 87-94.
52. P. Yu, Y. Q. Lin, L. Xiang, L. Su, J. Zhang, L. Q. Mao, "Molecular Films of Water-Miscible Ionic Liquids Formed on Glassy Carbon Electrodes: Characterization and Electrochemical Applications", *Langmuir*, 21 (2005) 9000-9006.
53. W. Lu, A. G. Fadeev, B. H. Qi, E. Smela, B. R. Mattes, J. Ding, G. M. Spinks, J. Mazurkiewicz, D. Z. Zhou, G. G. Wallace, D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, M. Forsyth, "Use of Ionic Liquids for Pi-Conjugated Polymer Electrochemical Devices", *Science*, 297 (2002) 983-987.
54. C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. Seddon, "Ionic Liquid Crystals: Hexafluorophosphate Salts", *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 2627-2636.
55. S. N. Baker, E. B. Brauns, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, "Fluorescence Quenching Immunoassay Performed in an Ionic Liquid", *Chemical Communications*, (2006) 2851-2853.
56. C. B. Jones, R. Haiges, T. Schroer, K. O. Christe, "Oxygen-Balanced Energetic Ionic Liquid", *Angewandte Chemie-International Edition*, 45 (2006) 4981-4984.
57. M. Deetlefs, K. R. Seddon, M. Shara, "Neoteric Optical Media for Refractive Index Determination of Gems and Minerals", *New Journal of Chemistry*, 30 (2006) 317-326.
58. M. Freemantle, "BASF's Smart Ionic Liquid", *Chemical & Engineering News*, 81 (2006) 9.
59. B. Jastorff, K. Molter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stormann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thoming, "Progress in Evaluation of

Risk Potential of Ionic Liquids-Basis for an Eco-Design of Sustainable Products”, *Green Chemistry*, 7 (2005) 362-372.

60. P. J. Scammells, J. L. Scott, R. D. Singer, “Ionic Liquids: The Neglected Issues”, *Australian Journal of Chemistry*, 58 (2005) 155-169.

61. M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, “The Distillation and Volatility of Ionic Liquids”, *Nature*, 439 (2006) 831-834.

62. B. Yu, F. Zhou, Z. Mu, Y. Liang, W. Liu, “Tribological Properties of Ultra-Thin Ionic Liquid Films on Single-Crystal Silicon Wafers With Functionalized Surfaces”, *Tribology International*, 39 (2006) 879-887.

63. C. Pinilla, M. G. Del Popolo, R. M. Lynden-Bell, J. Kohanoff, “Structure and Dynamics of a Confined Ionic Liquid. Topics of Relevance to Dye-Sensitized Solar Cells”, *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 17922-17927.

64. C. F. Ye, W. M. Liu, Y. X. Chen, L. G. Yu, “Room-Temperature Ionic Liquids: a Novel Versatile Lubricant”, *Chemical Communications*, (2001) 2244-2245.

65. W. Liu, C. Ye, Y. Chen, Z. Ou, D. C. Sun, “Tribological Behavior of Sialon Ceramics Sliding Against Steel Lubricated by Fluorine-Containing Oils”, *Tribology International*, 35 (2002) 503-509.

66. W. M. Liu, C. F. Ye, Q. Y. Gong, H. Z. Wang, P. Wang, “Tribological Performance of Room-Temperature Ionic Liquids As Lubricant”, *Tribology Letters*, 13 (2002) 81-85.

67. C. Ye, W. Liu, Y. Chen, Z. Ou, “Tribological Behavior of Dy-Sialon Ceramics Sliding Against  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Under Lubrication of Fluorine-Containing Oils”, *Wear*, 253 (2002) 579-584.

68. R. A. Reich, P. A. Stewart, J. Bohaychick, J. A. Urbanski, “Base Oil Properties of Ionic Liquids”, *Lubrication Engineering*, 59 (2003) 16-21.

69. Q. M. Lu, H. Z. Wang, C. F. Ye, W. M. Liu, Q. J. Xue, “Room Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Hexylimidazolium-Bis(Trifluoromethylsulfonyl)-Imide As Lubricant for Steel-Steel Contact”, *Tribology International*, 37 (2004) 547-552.

70. H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, Z. Cui, “Friction and Wear Behaviors of Ionic Liquid of Alkylimidazolium Hexafluorophosphates As Lubricants for Steel/Steel Contact”, *Wear*, 256 (2004) 44-48.

71. P. Iglesias, "Propiedades tribológicas de materiales base aluminio", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cartagena, (2003).
72. M. D. Bermúdez, G. Martínez-Nicolás, F. J. Carrión-Vilches, "Tribological Properties of Liquid Crystals As Lubricant Additives", *Wear*, 212 (1997) 188-194.
73. P. Iglesias, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "Friction and Wear of Aluminium-Steel Contacts Lubricated With Ordered Fluids-Neutral and Ionic Liquid Crystals As Oil Additives", *Wear*, 256 (2004) 386-392.
74. Z. G. Mu, W. M. Liu, S. Zhang, "Functional Room-Temperature Ionic Liquids As Lubricants for an Aluminum-on-Steel System", *Chemistry Letters*, 33 (2004) 524-525.
75. Z. Mu, F. Zhou, S. Zhang, Y. Liang, W. Liu, "Effect of the Functional Groups in Ionic Liquid Molecules on the Friction and Wear Behavior of Aluminum Alloy in Lubricated Aluminum-on-Steel Contact", *Tribology International*, 38 (2005) 725-731.
76. X. Liu, F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, "Tribological Performance of Phosphonium Based Ionic Liquids for an Aluminum-on-Steel System and Opinions on Lubrication Mechanism", *Wear*, 261 (2006) 1174-1179.
77. J. Qu, J. J. Truhan, S. Dai, H. Luo, P. J. Blau, "Ionic Liquids With Ammonium Cations As Lubricants or Additives", *Tribology Letters*, 22 (2006) 207-214.
78. W. Garcia, M. Armand, "Aluminium Corrosion in Room Temperature Molten Salt", *Journal of Power Sources*, 132 (2004) 206-208.
79. M. Uerdingen, C. Treber, M. Balsler, G. Schmitt, C. Werner, "Corrosion Behaviour of Ionic Liquids", *Green Chemistry*, 7 (2005) 321-325.
80. I. Perissi, U. Bardi, S. Caporali, A. Lavacchi, "High Temperature Corrosion Properties of Ionic Liquids", *Corrosion Science*, 48 (2006) 2349-2362.
81. U. Bardi, S. P. Chenakin, A. Lavacchi, C. Pagura, A. Tolstogouzov, "Sputter Depth Profiling by Secondary Ion Mass Spectrometry Coupled With Sample Current Measurements", *Applied Surface Science*, 252 (2006) 7373-7382.
82. "Standard Test Method for Wear Testing With a Pin-on-Disk Apparatus", ASTM G99-05, (2000).

83. "Determination of Roughness Parameters Ra, Rz, Rmax by Means of Stylus Instruments, Terms, Measuring Condition", DIN 4768, (1990).
84. ASM Handbook, "Materials Characterization", vol. 10, (1992).
85. "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals", ASTM G31-72, (2004).
86. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "Room Temperature Ionic Liquids As Lubricant Additives in Steel-Aluminium Contacts: Influence of Sliding Velocity, Normal Load and Temperature", *Wear*, 261 (2006) 347-359.
87. S. M. Hsu, J. Zhang, Z. F. Yin, "The Nature and Origin of Tribochemistry", *Tribology Letters*, 13 (2002) 131-139.
88. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, "Surface Interactions and Tribochemical Processes in Ionic Liquid Lubrication of Aluminium-Steel Contacts", *International Journal of Surface Science and Engineering*, en prensa.
89. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, P. Iglesias, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, "1-N-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids As Neat Lubricants and Lubricant Additives in Steel-Aluminium Contacts", *Wear*, 260 (2006) 766-782.
90. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer (1992).
91. V. Demange, J. W. Andereg, J. Ghanbaja, F. Machizaud, D. J. Sordelet, M. Besser, P. A. Thiel, J. M. Dubois, "Surface Oxidation of Al-Cr-Fe Alloys Characterized by X-Ray Photoelectron Spectroscopy", *Applied Surface Science*, 173 (2001) 327-338.
92. NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps/>.
93. P. M. A. Sherwood, "Introduction to Studies of Aluminum and Its Compounds by XPS", *Surface Science Spectra*, 5 (1998) 1-3.
94. J. S. Zabinski, B. S. Phillips, R. A. Mantz, P. C. Trulover, "Surface Chemistry and Tribological Behavior of Ionic Liquid Boundary Lubrication Additives in Water", *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 226 (2003) U628.

95. R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, "Ionic Liquids Are Not Always Green: Hydrolysis of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphate", *Green Chemistry*, 5 (2003) 361-363.
96. C. M. Jin, C. F. Ye, B. S. Phillips, J. S. Zabinski, X. Q. Liu, W. M. Liu, J. M. Shreeve, "Polyethylene Glycol Functionalized Dicationic Ionic Liquids With Alkyl or Polyfluoroalkyl Substituents As High Temperature Lubricants", *Journal of Materials Chemistry*, 16 (2006) 1529-1535.
97. A. E. Jiménez, M. D. Bermúdez, "Ionic Liquids As Lubricants for Steel-Aluminum Contacts at Low and Elevated Temperatures", *Tribology Letters*, en prensa.
98. T. Koddermann, C. Wertz, A. Heintz, R. Ludwig, "The Association of Water in Ionic Liquids: A Reliable Measure of Polarity", *Angewandte Chemie-International Edition*, 45 (2006) 3697-3702.
99. T. Sheiretov, W. VanGlabbeek, C. Cusano, "The Effect of Dissolved Water on the Tribological Properties of Polyalkylene Glycol and Polyolester Lubricants", *Lubrication Engineering*, 52 (1996) 463-473.
100. J. J. Nainaparampil, B. S. Phillips, K. C. Eapen, J. S. Zabinski, "Micro-Nano Behaviour of DMBI-PF6 Ionic Liquid Nanocrystals: Large and Small-Scale Interfaces", *Nanotechnology*, 16 (2005) 2474-2481.
101. B.S. Phillips, J.S. Zabinski, "Ionic Liquid Lubrication Effects on Ceramics in a Water Environment", *Tribology Letters*, 17 (2004) 533-541.
102. G. Yu, F. Zhou, W. Liu, Y. Liang, S. Yan, "Preparation of Functional Ionic Liquids and Tribological Investigation of Their Ultra-Thin Films", *Wear*, 260 (2006) 1076-1080.
103. S. Igari, S. Mori, Y. Takikawa, "Effects of Molecular Structure of Aliphatic Diols and Polyalkylene Glycol As Lubricants on the Wear of Aluminum", *Wear*, 244 (2000) 180-184.
104. P. Zhang, Q. Xue, Z. Du, Z. Zhang, "The Tribological Behaviors of Ordered System Ultrathin Films", *Wear*, 254 (2003) 959-964.
105. I. Minami, S. Mori, "Antiwear Additives for Ester Oils", *Journal of Synthetic Lubrication*, 22 (2005) 105-121.

106. I. Minami, K. Hirao, M. Memita, S. Mori, "Investigation of Anti-Wear Additives for Low Viscous Synthetic Esters: Hydroxyalkyl Phosphonates", *Tribology International*, 40 (2007) 626-631.
107. H. Kamimura, T. Kubo, I. Minami, S. Mori, "Effect and Mechanism of Additives for Ionic Liquids As New Lubricants", *Tribology International*, 40 (2007) 620-625.
108. ASM Handbook, "Corrosion", vol. 13, (1992).
109. M. D. Bermúdez, F. J. Carrión, G. Martínez-Nicolás, R. López, "Erosion-Corrosion of Stainless Steels, Titanium, Tantalum and Zirconium", *Wear*, 258 (2005) 693-700.
110. A. Neville, B. A. B. McDougall, "Erosion- and Cavitation-Corrosion of Titanium and Its Alloys", *Wear*, 250 (2001) 726-735.