

# Estudio tribológico del contacto acero-zafiro lubricado con una base comercial con aditivos iónicos y grafeno

(Recibido: 05/05/2016; Aceptado: 11/07/2016)

Espinosa, T.<sup>1</sup>; Giménez, A.<sup>1,2</sup>; Bermúdez, M.D.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, Universidad Politécnica de Cartagena,

Campus Muralla del Mar, C/ Doctor Fleming, S/N, 30202 Cartagena (Spain)

<sup>2</sup>Iberian Lube Base Oil Company (ILBOC), Valle de Escombreras, Cartagena (Spain)

Teléfono: 0034 868 07 11 79

Email: [tulia.espinosa@upct.es](mailto:tulia.espinosa@upct.es)

**Resumen.** Los líquidos iónicos son fluidos compuestos por iones que presentan unas excelentes propiedades que los hacen útiles en numerosas aplicaciones. Su capacidad para modificar nanofases derivadas de carbono se ha utilizado para desarrollar nuevos nanofluidos iónicos capaces de actuar como lubricantes y como aditivos antidesgaste. Se ha estudiado el comportamiento tribológico en el contacto acero-zafiro, usando una base lubricante comercial y aditivos formados por líquidos iónicos y grafeno. Se ha demostrado la capacidad de la dispersión de la base lubricante con líquido iónico y grafeno para reducir la fricción y el desgaste con respecto a la base sin aditivos.

**Palabras clave.** Grafeno; Líquidos Iónicos; Lubricación; Tribología.

**Abstract.** Ionic liquids are fluids that consist of ions and are stable at low temperature. They present a wide variety of properties that make them interesting for many applications. Its ability to modify carbon derived nanophases has been used to develop new ionic nanofluids that act as lubricants and as antiwear additives. In this work, the tribological behaviour of a commercial lubricating base with ionic liquids and graphene as additives is studied. The ability of the dispersion of the base with ionic liquid and graphene to reduce friction and wear has been proved.

**Keywords.** Graphene; Ionic Liquids; Lubrication; Tribology.

## 1. Introducción

Los líquidos iónicos, compuestos por iones y estables en un amplio rango de temperaturas (Minami, 2009), presentan una gran variedad de propiedades como su amplio rango electroquímico, alta estabilidad térmica, alta conductividad eléctrica, baja volatilidad e inflamabilidad, que los hacen útiles para un creciente número de aplicaciones.

### 1.1. Líquidos iónicos en ingeniería de superficies

Uno de los campos en los que los líquidos iónicos están experimentando un gran crecimiento es en el de ciencia de materiales e ingeniería de superficies.

Los líquidos iónicos han mostrado un excelente comportamiento como lubricantes y aditivos de lubricantes (Bermúdez, 2009), modificadores de nanofases (Saurín, 2016), electrolitos (Galinski, 2006), inhibidores de la corrosión (Tüken, 2012) o como agentes para la formación de recubrimientos protectores (Espinosa, 2014).

### 1.2. Lubricantes ecológicos

Los aceites lubricantes minerales y sintéticos que se utilizan actualmente para reducir la fricción de mecanismos de máquinas y dispositivos contienen

sustancias tóxicas como hidrocarburos aromáticos policíclicos. Los numerosos tipos de aditivos que es preciso añadir para modificar sus propiedades pueden ser incluso más tóxicos y contaminantes. La normativa europea ya prohíbe el uso de plomo o compuestos clorados y prevé reducir progresivamente la presencia de fósforo y azufre en la formulación de lubricantes. Uno de los principales objetivos en el desarrollo de nuevos lubricantes es la formulación de fluidos ecológicos y biocompatibles capaces de mantener unas excelentes prestaciones tribológicas por lo que se hace interesante el uso de los líquidos iónicos en aplicaciones de lubricación.

### 1.3. Modificación de nanofases con líquidos iónicos

El estudio del grafeno, material formado por capas de carbono  $sp^2$  de un átomo de espesor (Suarez, 2012), está experimentando en la actualidad un crecimiento debido a su extraordinario interés científico y técnico. Del mismo modo, hay un aumento en el estudio de sus aplicaciones en tribología e ingeniería de superficies (Penkov, 2014). Existen diversos métodos de preparación y, por tanto, diferentes calidades.

Los líquidos iónicos han mostrado una buena capacidad para modificar nanopartículas y nanofases

derivadas de carbono (Liu, 2012) y reducir fricción y desgaste en diferentes contactos (Khare, 2013).

En un trabajo previo (Saurín, 2016) se demuestra cómo la adición de un bajo porcentaje de grafeno a un líquido iónico derivado del catión imidazolio permite obtener una buena dispersión que reduce la fricción y el desgaste respecto al líquido iónico puro para diferentes contactos. En el presente trabajo se ha utilizado esta dispersión como aditivo de una base lubricante comercial y se ha estudiado el comportamiento tribológico del contacto acero-zafiro lubricado con mezclas formadas con diferentes combinaciones de la base, el líquido iónico y el grafeno.

## 2. Materiales, equipos y procedimiento experimental

### 2.1. Preparación de las dispersiones

En primer lugar se han llevado a cabo pruebas de miscibilidad con diferentes líquidos iónicos en la base comercial en porcentajes inferiores al 5% en peso.

Para la obtención de las dispersiones se ha empleado una base lubricante comercial (B) hidrocraqueada isoparafínica con un porcentaje de saturación de más del 90% y de muy bajo contenido en azufre (<0,03 ppm), perteneciente al grupo III (ILBOC).

Se van a presentar los resultados obtenidos con un líquido iónico aprótico (LI), comercialmente disponible (Iolitec, 99% de pureza). Este líquido iónico ha demostrado un excelente comportamiento lubricante en trabajos previos (Bermúdez, 2009) y combina una alta estabilidad térmica con la capacidad de formar capas adsorbidas en la superficie metálica. El grafeno (G) también está comercialmente disponible (Iolitec, grafeno de 1-10 capas).

Se han preparado 3 dispersiones: B+LI, B+G y B+LI+G. Los resultados se han comparado con los obtenidos para la base sin aditivos y con los resultados previos obtenidos con el líquido iónico y su dispersión con grafeno.

Para la dispersión, las mezclas se someten a agitación por medio de ultrasonidos (100%A y 30°C) durante una hora y posteriormente se agitan con un agitador durante 30 segundos (1600 rpm). Finalmente se ha medido la viscosidad de las mezclas resultantes.

### 2.2. Ensayos tribológicos

Los ensayos tribológicos se han llevado a cabo bajo la configuración punzón-sobre-disco en un tribómetro ISC 200-PC en atmósfera de laboratorio. Los discos de acero inoxidable AISI 316L (dureza de 200HV, módulo de Young de 197 GPa, coeficiente de Poisson

de 0,27 y rugosidad superficial menor a 0,1 μm) de 25 mm de diámetro y 5 mm de espesor se han ensayado frente a bolas de zafiro (99,9% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dureza de 2750 HV, módulo de Young de 445 GPa y coeficiente de Poisson de 0,24) de 1,5 mm de diámetro bajo una carga normal de 0,98 N (presión media en el contacto de 1,3 GPa), con una velocidad de giro de 0,1 m/s y un radio de giro de 9 mm durante 500 m. En el contacto se adicionan 0,5 ml de lubricante previamente agitado. Los coeficientes de fricción se registran por el tribómetro frente a la distancia de ensayo.

Posteriormente, se han determinado las tasas de desgaste con un microperfilómetro óptico de no contacto (Talysurf CLI) y se ha observado la superficie de la huella generada en los discos con el microscopio óptico (Leica DMRX) y con el microscopio electrónico de barrido (Hitachi S-3500N). Se han analizado las diferencias en composición entre el interior y el exterior de la huella de desgaste mediante un analizador por energías dispersivas de rayos X (Bruker) determinando de este modo las interacciones superficiales que tienen lugar en el contacto para poder establecer una relación con el comportamiento tribológico.

## 3. Resultados

### 3.1. Obtención de dispersiones

Debido al carácter apolar de la base lubricante, no ha sido posible obtener dispersiones estables en el tiempo con otros líquidos iónicos más polares estudiados. La Tabla 1 muestra el aspecto de las dispersiones obtenidas con la base (B), el líquido iónico (LI) y grafeno (G) en el instante inicial de preparación y tras 24 horas.

Frente a la buena dispersión del grafeno en el líquido iónico o en la base, se puede observar que en las muestras que contienen la mezcla de aceite base y líquido iónico, éste se deposita en la parte inferior transcurrido un tiempo.

La Tabla 2 recoge los valores de viscosidad a 25°C para las diferentes dispersiones estudiadas. Las nuevas dispersiones tienen valores de viscosidad mayores que los de la base comercial pura.

Tabla 1. Fotografías de las dispersiones en el instante inicial de preparación y transcurridas 24 horas.

Líquido	Inicial	Final
B		
B+LI		



Tabla 2. Valores de viscosidad a 25°C.

Líquido	Viscosidad (Pa·s) (desviación)
B	0,043 (0,003)
B+LI	0,046 (0,002)
B+G	0,047(0,001)
B+LI+G	0,049 (0,002)
LI	0,202 (0,004)

### 3.2. Fricción y desgaste

La Fig.1 muestra la evolución de los coeficientes de fricción con la distancia para los ensayos tribológicos realizados con la base lubricante (B), la base con el líquido iónico (B+LI), la base con grafeno (B+G) y la base con la dispersión de líquido iónico y grafeno (B+LI+G), así como la comparación con los resultados obtenidos previamente con el líquido iónico puro (LI) y la dispersión de éste con grafeno (LI+G). Por otro lado, la Fig.2 muestra el perfil tridimensional de un sector de las huellas de desgaste en los discos de acero (Fig.2a) y el perfil bidimensional medio de las huellas (Fig.2b).

La adición de grafeno al líquido iónico (Saurín, 2016) producía una mejora respecto al ya excelente comportamiento tribológico del líquido iónico puro debido a la reducción del periodo transitorio inicial de alta fricción gracias a la presencia de grafeno que permitía la formación de capas adsorbidas estables de moléculas de líquido iónico entre las superficies en contacto.

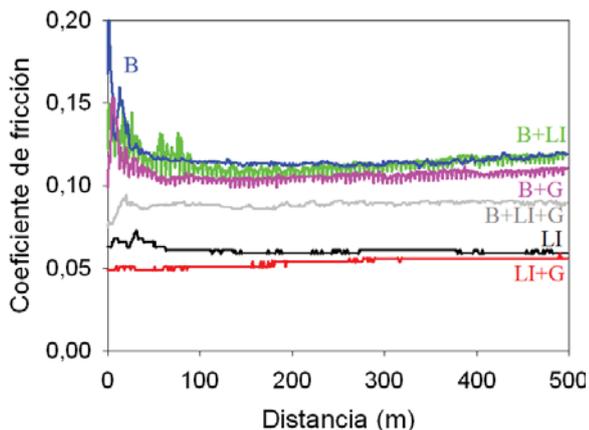


Fig. 1. Evolución de los coeficientes de fricción con la distancia de deslizamiento en los ensayos tribológicos.

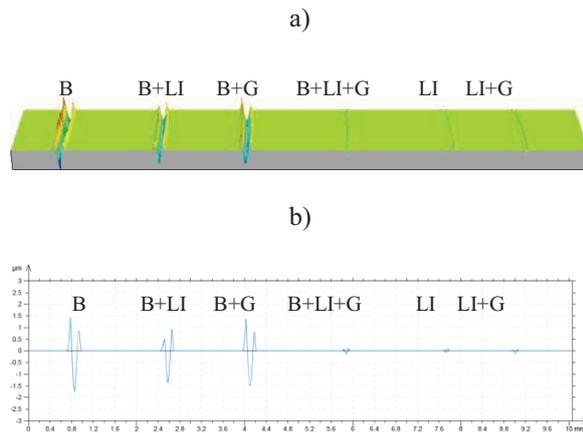


Fig. 2. (a) Perfil topográfico tridimensional y (b) bidimensional de las huellas de desgaste en el disco de acero AISI 313L para los diferentes ensayos tribológicos.

En cuanto a los resultados obtenidos con la base lubricante, se puede observar que tanto la adición de líquido iónico como la de grafeno, de manera independiente, no producen mejoras significativas en el comportamiento tribológico en el contacto acero-zafiro. Las curvas de fricción presentan un periodo transitorio inicial de alta fricción hasta estabilizarse en valores similares en torno a 0,12.

Sin embargo, la adición de la dispersión de líquido iónico con grafeno a la base lubricante produce una reducción significativa en los valores de fricción y desgaste, obteniéndose huellas en el disco similares a las obtenidas con el líquido iónico puro y con el líquido iónico con grafeno. La curva de fricción en este caso ya no presenta ese periodo de alta fricción inicial y el periodo transitorio queda reducido. Esta mejora en el comportamiento tribológico cuando se usa esta dispersión frente al comportamiento del resto de dispersiones se puede atribuir a que el grafeno reduce el periodo transitorio inicial y permite la formación de capas protectoras en el contacto.

El efecto exfoliante del líquido iónico sobre el grafeno ayuda a la formación de tribocapas protectoras y previene la formación de aglomerados que tienen un efecto perjudicial sobre el comportamiento tribológico.

### 4. Conclusiones

Se ha estudiado el comportamiento tribológico en el contacto acero inoxidable-zafiro, usando una base lubricante comercial y aditivos formados por líquidos iónicos y grafeno.

Se ha comprobado que cuando se utilizan el líquido iónico o el grafeno como aditivos de manera independiente en la base comercial, no se producen mejoras significativas en el comportamiento tribológico.

Sin embargo, la adición de la dispersión de líquido iónico con grafeno a la base lubricante produce una

reducción significativa en los valores de fricción y desgaste. Esta mejora en el comportamiento tribológico cuando se usa esta dispersión frente al comportamiento del resto de dispersiones se puede atribuir a que el grafeno reduce el periodo transitorio inicial y permite la formación de capas protectoras entre las superficies en contacto.

[10] Tüken, T., Demir, F., Kicir, N., Sigircik, G., Erbil, M. (2012) "Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion". *Corrosion Science*, pp. 110-118, vol. 59.

## Agradecimientos

Este trabajo es resultado del proyecto de investigación 19877/GERM/15 financiado por la Fundación Séneca-Agencia de Ciencia y Tecnología de la Región de Murcia en el marco del PCTIRM 2011-2014 y del proyecto financiado por el Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2014-55384-P). T. Espinosa agradece al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte la Beca del Programa de Formación del Profesorado Universitario, referencia AP2010-3485.

## Referencias

- [1] Bermúdez, M.D., Jiménez, A.E., Sanes, J., Carrión, F.J. (2009) "Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids". *Molecules*, pp. 2888-2908, vol. 14.
- [2] Espinosa, T.; Jiménez, A.E.; Martínez-Nicolás, G.; Sanes, J. Bermúdez, M.D. (2014) "Abrasion resistance of magnesium alloys with surface films generated from phosphonate imidazolium ionic liquids". *Applied Surface Science*, pp. 267-273, vol. 320.
- [3] Galinski, M., Lewandowski, A., Stepniak, I. (2006) "Ionic liquid as electrolytes". *Electrochim. Acta*, pp. 5567-5580, vol. 51.
- [4] Khare, V., Pham, M.Q., Kumari, N., Yoon, H.S., Kim, C.S., Park, J.I., Ahn, S.H. (2013) "Graphene-Ionic Liquid Based Hybrid Nanomaterials as Novel Lubricant for Low Friction and Wear". *ACS Applied Materials and Interfaces*, pp. 4063-4075, vol. 5.
- [5] Liu, J., Tang, J., Gooding, J. (2012) "Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene". *Journal of Materials Chemistry*, pp. 12435-12452, vol. 22.
- [6] Minami, I. (2009) "Ionic liquids in tribology". *Molecules*, pp. 2286-2305, vol. 14.
- [7] Penkov, O., Kim, H.J., Kim, D.E. (2014) "Tribology of Graphene: A Review". *INTERNATIONAL JOURNAL OF PRECISION ENGINEERING AND MANUFACTURING*, pp. 577-585, vol 15.
- [8] Saurin, N., Sanes, J., Bermúdez, M.D. (2016) "New graphene/ionic liquid nanolubricants". *Proceedings of the International Conference on Diamond and Carbon Materials. Materials Today: Proceedings*, pp. S227-S232, vol. 3S.
- [9] Suarez, I., Grobert, N., Ewels, C.P. (2012) "Nomenclature of sp(2) carbon nanoforms". *Carbon*, pp. 741-747, vol. 50.