



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica,
Marina y Radioelectrónica Naval

Tesis Doctoral

***Estudio tribológico del empleo de líquidos
iónicos en la formulación de lubricantes
biodegradables***

Marco Sernaglia

Gijón, 2020



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica,
Marina y Radioelectrónica Naval

Tesis Doctoral

***Estudio tribológico del empleo de líquidos
iónicos en la formulación de lubricantes
biodegradables***

Por:

Marco Sernaglia

Presentada en cumplimiento de los requisitos para la obtención del
Grado de Doctor

Directora de Tesis:

Prof. Dra. D^a. Marlene Bartolomé Sáez

Gijón, 2020



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Estudio tribológico del empleo de líquidos iónicos en la formulación de lubricantes biodegradables.	Inglés: Tribological study of the use of ionic liquids in the formulation of biodegradable lubricants.
2.- Autor	
Nombre: Marco Sernaglia	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Programa de Doctorado en Ingeniería Náutica, Marina y Radioelectrónica Naval	
Órgano responsable: Comisión Académica del Programa de Doctorado	

RESUMEN (en español)

Se realizó un estudio tribológico sobre el empleo de líquidos iónicos en la formulación de lubricantes biodegradables, intentado dar una respuesta más verde a la demanda de lubricantes más eficaces, que prevean un buen balance entre las necesidades tribológicas y la minimización del impacto medioambiental. Se obtuvieron líquidos iónicos derivados de ácidos grasos (FAILs) libres de fósforo, azufre y halógenos, más respetuosos con el medio ambiente, para su uso como lubricantes puros y como en aditivos en un aceite base de base poliéster en varias concentraciones.

Las diferentes pruebas y ensayos que se realizaron fueron orientadas hacia cuatro direcciones principales: primero la confirmación de la estructura química, segundo el análisis del material de síntesis, desde el punto de vista químico y físico, tercero el estudio de fricción y desgaste para comprobar que los lubricantes obtenidos fueran capaces de resolver los retos tribológicos y cuarto el análisis de las superficies de desgaste.

La síntesis de estos compuestos iónicos se concibió a través de una reacción de doble sustitución a partir de un líquido iónico de bromuro de tetraexilamonio y los ácidos octanoico y hexadecanoico de origen natural, mientras la confirmación de la estructura química se logró gracias a técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear (RMN) y de Rayos Infrarrojos de la Transformada de Fourier (FTIR).

La determinación de las características físicas y químicas se obtuvo a través de una serie de exámenes instrumentales que permitieron determinar el valor de densidad, viscosidad, estabilidad térmica e índice de corrosión, empleando un viscosímetro, un analizador termogravimétrico y técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

El estudio tribológico en sí tuvo lugar a través de dos tribómetros distintos un Mini Traction Machine MTM (PCS Instruments) y un tribómetro UMT-3 (Bruker Corporation) capaces de analizar el comportamiento de los compuestos iónicos en distintos regímenes de lubricación. Se obtuvieron los valores de fricción y de resistencia eléctrica de contacto (ECR) tanto manteniendo la relación de deslizamiento-rodadura (SRR) fija como variándola; se realizaron ensayos de fricción en configuración bola sobre disco recíprocante en varias condiciones de carga y temperatura. Cada muestra se



ensayó varias veces para evitar el error en la medida. Para el cálculo del volumen de desgaste de las probetas procedentes del segundo tribómetro se utilizó un microscopio confocal con interferómetro.

Finalmente, para el análisis de las superficies de desgaste se usó un microscopio de barrido electrónico (SEM) con la unidad de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y un espectroscopio fotoeléctrico de rayos X (XPS).

Al final de la investigación se pudo concluir que los FAILs sintetizados no son corrosivos, mejoran en algunos casos el comportamiento tribológico de un aceite base de base polioléster en mezcla y al derivar de ácidos grasos de origen vegetal son más verdes que los lubricantes tradicionales permitiendo allí donde se vayan a emplear un aumento de la eficiencia energética y una disminución de las emisiones dañinas.

RESUMEN (en Inglés)

A tribological study of the use of ionic liquids in the formulation of biodegradable lubricants was carried out with the purpose of giving a greener answer to the quest of seeking a better kind of lubricants capable of permitting a fair balance between the tribological aspects and the environmental impact.

In order to do so it was of paramount importance the manufacture of ionic liquids derived from fatty acids (FAILs) free from phosphorus, sulphur and halogens, more eco-friendly for their use both as pure lubricant and as additive to a polyester base oil in different concentrations.

Four main categories of tests were carried out: firstly the confirmation of the structure of the newly synthesized materials, secondly the chemical and physical properties classification, thirdly the tribological study of friction and wear and fourthly the surface analysis.

The synthesis of the ionic substances was performed through a double substitution reaction between ionic liquid of tetrahexylammonium bromide and octanoic and hexadecenoic organic acids, while the confirmation of their chemical structure was achieved through NMR (Nuclear Magnetic Resonance) and FTIR (Fourier Transformed Infrared Rays) spectroscopy techniques.

The chemical and physical properties investigation was obtained by a series of instrumental tests that allowed to evaluate their density, viscosity, thermal stability and corrosion index using a rotational viscosimeter, a thermogravimetric analyzer and scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) techniques.

The tribological evaluation instead was completed using two different tribometers a Mini Traction Machine MTM (PCS Instruments) and a UMT-3 tribometer (Bruker Corporation) able to examine the frictional and wear behavior of the ionic substances in different lubrication regimes. Obtaining with the former friction and electric contact resistance (ECR) values both maintaining the sliding-rolling ratio (SRR) fixed both varying it; with the latter friction figures in a ball on disk reciprocating configuration under different load and temperature conditions through multiple repetitions to avoid the dispersion of the data due to the errors. For the calculation of the wear volume on the specimens employed in the second tribometer a confocal microscopy with interferometry was used.



Universidad de Oviedo
Universidá d'Uviéu
University of Oviedo

Finally, for the characterization of the wear surfaces scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) as well as X-rays photoelectric spectroscopy (XPS) techniques were applied.

At the end of the research it was possible to conclude that the FAILs are non-corrosive, that in some circumstances improve the tribological behaviour of the base oil a polyester when used as additives and that deriving from natural fatty acids are greener than traditional lubricants and that allow an improvement of energy efficiency and a lowering of emissions were applied.

Agradecimientos

Mil gracias de corazón a todo el mundo que estuvo a mi alrededor y tuvo la paciencia de aguantar y soportar durante estos mis últimos años irrequietos en los que estuve con demasiados proyectos de vida a la vez y sin embargo me formaron mucho profesional y espiritualmente. Un agradecimiento especial a mi directora de tesis Marlene y a mi tutor Rubén gracias a los cuales hoy estoy aquí que al ser marinos comprendieron la necesidad de navegar a la vez que investigar y me apoyaron siempre. El mérito del logro de llevar a cabo este trabajo se lo reconozco totalmente, fueron capaces de animarme y empujarme un poco más cuando lo necesitaba. También fue de grandísima ayuda todo el soporte de los miembros del grupo de investigación de tribología de la universidad en particular a Antolín por la meritoria obra de coordinación del proyecto y de sustento teórico y a David sin el cual no hubiese podido entender algunos aspectos fundamentales de la indagación y por su agradabilísima asistencia en el laboratorio. También les doy las gracias a todo el personal que forma parte de la Escuela de Marina Civil que desde que vine de Erasmus en 2014 prácticamente me adoptaron y me enamoraron de Gijón. Gracias a todos los profesores de la Escuela que a lo largo de mi recorrido académico me hicieron sentir como en casa dándome por lo menos la mitad de lo que sé acerca del mar y que lo hicieron siempre con gran talento, sabiduría y un trato amistoso. Estuve afortunadísimo al tener a mi lado mis mejores amigos Enol y Lucia que además de un inestimable sostén psicológico y también técnico me tuvieron en su casa durante todo el tiempo que necesité para los ensayos, tengo una deuda enorme hacia ellos espero un día poderla devolver. A mi Dani le va el gracias más mastodóntico que exista para seguir queriéndome a pesar de que casi no tuve el tiempo para verle y por todo lo que me dio y me sigue dando, espero solo que 2021 sea mejor año para nosotros y para todo el mundo. Finalmente, soy cociente de que el amor de los padres no tiene límite, pero los míos, en este periodo de mi vida, fueron absolutamente extraordinarios no solo por aceptar el hecho que desgraciadamente no tuve mucho tiempo para dedicarles, pero también por toda la fuerza, el coraje y la voluntad de seguir adelante y de no rendirme nunca que me enseñaron y me infundieron.

Gracias.

Resumen

Se realizó un estudio tribológico sobre el empleo de líquidos iónicos en la formulación de lubricantes biodegradables, intentado dar una respuesta más verde a la demanda de lubricantes más eficaces, que prevean un buen balance entre las necesidades tribológicas y la minimización del impacto medioambiental. Se obtuvieron líquidos iónicos derivados de ácidos grasos (FAILs) libres de fósforo, azufre y halógenos, más respetuosos con el medio ambiente, para su uso como lubricantes puros y como en aditivos en un aceite base de base polioléster en varias concentraciones.

Las diferentes pruebas y ensayos que se realizaron fueron orientadas hacia cuatro direcciones principales: primero la confirmación de la estructura química, segundo el análisis del material de síntesis, desde el punto de vista químico y físico, tercero el estudio de fricción y desgaste para comprobar que los lubricantes obtenidos fueran capaces de resolver los retos tribológicos y cuarto la análisis de las superficies de desgaste.

La síntesis de estos compuestos iónicos se concibió a través de una reacción de doble sustitución a partir de un líquido iónico de bromuro de tetraexilamonio y los ácidos octanoico y hexadecanoico de origen natural, mientras la confirmación de la estructura química se logró gracias a técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear (RMN) y de Rayos Infrarrojos de la Transformada de Fourier (FTIR).

La determinación de las características físicas y químicas se obtuvo a través de una serie de exámenes instrumentales que permitieron determinar el valor de densidad, viscosidad, estabilidad térmica e índice de corrosión, empleando un viscosímetro, un analizador termogravimétrico y técnicas de microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

El estudio tribológico en sí tuvo lugar a través de dos tribómetros distintos un Mini Traction Machine MTM (PCS Instruments) y un tribómetro UMT-3 (Bruker Corporation) capaces de analizar el comportamiento de los compuestos iónicos en distintos regímenes de lubricación. Se obtuvieron los valores de fricción y de resistencia eléctrica de contacto (ECR) tanto manteniendo la relación de deslizamiento-rodadura (SRR) fija como variándola; se realizaron ensayos de fricción en configuración bola sobre disco recíprocante en varias condiciones de carga y temperatura. Cada muestra se ensayó varias veces para evitar el error en la medida. Para el cálculo del volumen de desgaste de las probetas procedentes del segundo tribómetro se utilizó un microscopio confocal con interferómetro.

Finalmente, para el análisis de las superficies de desgaste se usó un microscopio de barrido electrónico (SEM) con la unidad de espectroscopia de dispersión de energía (EDS) y un espectroscopio fotoeléctrico de rayos X (XPS).

Al final de la investigación se pudo concluir que los FAILs sintetizados no son corrosivos, mejoran en algunos casos el comportamiento tribológico de un aceite base de base polioléster en mezcla y al derivar de ácidos grasos de origen vegetal son más verdes que los lubricantes tradicionales permitiendo allí donde se vayan a emplear un aumento de la eficiencia energética y una disminución de las emisiones dañinas.

Abstract

A tribological study of the use of ionic liquids in the formulation of biodegradable lubricants was carried out with the purpose of giving a greener answer to the quest of seeking a better kind of lubricants capable of permitting a fair balance between the tribological aspects and the environmental impact.

In order to do so it was of paramount importance the manufacture of ionic liquids derived from fatty acids (FAILs) free from phosphorus, sulphur and halogens, more eco-friendly for their use both as pure lubricant and as additive to a polyester base oil in different concentrations.

Four main categories of tests were carried out: firstly the confirmation of the structure of the newly synthesized materials, secondly the chemical and physical proprieties classification, thirdly the tribological study of friction and wear and fourthly the surface analysis.

The synthesis of the ionic substances was performed through a double substitution reaction between ionic liquid of tetrahexylammonium bromide and octanoic and hexadecenoic organic acids, while the confirmation of their chemical structure was achieved through NMR (Nuclear Magnetic Resonance) and FTIR (Fourier Transformed Infrared Rays) spectroscopy techniques.

The chemical and physical proprieties investigation was obtained by a series of instrumental tests that allowed to evaluate their density, viscosity, thermal stability and corrosion index using a rotational viscosimeter, a thermogravimetric analyzer and scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) techniques.

The tribological evaluation instead was completed using two different tribometers a Mini Traction Machine MTM (PCS Instruments) and a UMT-3 tribometer (Bruker Corporation) able to examine the frictional and wear behavior of the ionic substances in different lubrication regimes. Obtaining with the former friction and electric contact resistance (ECR) values both maintaining the sliding-rolling ratio (SRR) fixed both varying it; with the latter friction figures in a ball on disk reciprocating configuration under different load and temperature conditions through multiple repetitions to avoid the dispersion of the data due to the errors. For the

calculation of the wear volume on the specimens employed in the second tribometer a confocal microscopy with interferometry was used.

Finally, for the characterization of the wear surfaces scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) as well as X-rays photoelectric spectroscopy (XPS) techniques were applied.

At the end of the research it was possible to conclude that the FAILs are non-corrosive, that in some circumstances improve the tribological behaviour of the base oil a polyester when used as additives and that deriving from natural fatty acids are greener than traditional lubricants and that allow an improvement of energy efficiency and a lowering of emissions were applied.

Índice

1	Introducción y estado del arte	8
1.1	Fricción	11
1.1.1	Los antecedentes	11
1.1.2	Las teorías de la fricción en contacto seco	12
1.1.3	Contradicciones con las leyes clásicas	15
1.1.4	Las teorías de lubricación	16
1.1.5	Fricción por rodadura	17
1.2	Desgaste	17
1.2.1	Causas del desgaste	18
1.2.2	Efectos del desgaste	19
1.2.3	Mecanismos de desgaste	19
1.3	Lubricación	30
1.3.1	Mecanismos de lubricación	31
1.3.2	Lubricantes	34
1.3.3	Características de los lubricantes	36
1.3.4	Viscosidad y lubricantes no newtonianos	38
1.3.5	Aditivos	39
1.3.6	Lubricantes iónicos	42
1.3.7	Sostenibilidad medioambiental	60
2	Objetivos	63
2.1	Objetivo general	63
2.2	Objetivos específicos	63
3	Procedimiento experimental	64
3.1	Síntesis	65
3.2	Identificación	66
3.3	Propiedades físico-químicas (densidad, viscosidad, estabilidad térmica solubilidad y corrosión)	67
3.4	Ensayos tribológicos	69

3.5	Análisis superficial	71
4	Discusión de los resultados	73
4.1	Identificación.....	73
4.2	Propiedades físico-químicas.....	74
4.3	Ensayos tribológicos.....	78
4.4	Análisis superficial	85
5	Conclusiones y las líneas futuras.....	93
5.1	Conclusiones	93
5.2	Líneas futuras.....	94
6	Bibliografía.....	96
7	Artículos publicados.....	117
7.1	Two tetrahexylammonium fatty acid anion-based ionic liquids - Part I: Physicochemical properties and tribological behavior as neat lubricant	117
7.2	Two tetrahexylammonium fatty acid anion-based ionic liquids - Part II: Effectiveness as an additive to a polyol ester.....	127

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: Distintos valores de Rugosidad Cuadrática Promedio (R_q) y Rugosidad Media (R_a).....	9
Ilustración 2: Curva de Stribeck.	10
Ilustración 3: Frotándose las manos se nota la resistencia al movimiento debido a la fricción.	11
Ilustración 4: Adhesión y deformación plástica.....	12
Ilustración 5: Desgaste abrasivo.	20
Ilustración 6: Abrasión entre dos y tres cuerpos.....	21
Ilustración 7: Desgaste adhesivo.	22
Ilustración 8: Desgaste por arco eléctrico de un contacto.	23
Ilustración 9: Desgaste corrosivo.	24
Ilustración 10: Desgaste por fatiga superficial.	25
Ilustración 11: Desgaste por fretting.....	26
Ilustración 12: Desgaste por impacto: erosión y percusión.....	26
Ilustración 13: Desgaste cavitativo.	27
Ilustración 14: Desgaste por líquidos (escorrentía).	28
Ilustración 15: Desgaste erosivo por partículas solidas.	29
Ilustración 16: Erosión alveolar.	29
Ilustración 17: Desgaste por percusión.	30
Ilustración 18: Evaporador rotativo.....	65
Ilustración 19: Espectrómetro Bruker Serie Avance AV600 y Espectrofotómetro FTIR.	66
Ilustración 20: Viscosímetro Stabinger TM SVM3001.	67
Ilustración 21: Analizador termogravimétrico SDT Q600 TA Instruments.	67
Ilustración 22: Agitador de ultrasonidos Bandelin Sonoplus HD2200.....	68
Ilustración 23: Tribómetro Mini Traction Machine y Tribómetro Bruker UMT-3.	70
Ilustración 24: Microscopio confocal Leica 3D DCM.....	71
Ilustración 25: Microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV y Espectrómetro SPECS (XPS).....	72
Ilustración 26: Espectro FTIR de los FAILs con asignación de los picos.	74
Ilustración 27: Comportamiento termogravimétrico de los FAILs	76
Ilustración 28: Imágenes SEM a 100x de corrosión.	78
Ilustración 29: Coeficientes de fricción (curvas de Stribeck) y resistencia eléctrica de contacto (ECR) en test a distintas temperaturas.	79
Ilustración 30: Evolución de la fricción de los $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ y $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ a distintas temperaturas y valores variables de SRR.	80

Ilustración 31: Coeficientes de fricción y resistencia eléctrica de contacto (ECR) en test a distintas temperaturas del aceite base.....	81
Ilustración 32: Coeficientes de fricción y resistencia eléctrica de contacto (ECR) en test a distintas temperaturas.....	81
Ilustración 33: Coeficientes de fricción y resistencia eléctrica de contacto (ECR) en test a distintas temperaturas.....	82
Ilustración 34: Coeficiente de fricción en los test tribológicos de 30 minutos.....	83
Ilustración 35: Coeficiente de fricción y volumen de desgaste en los test tribológicos de 30 minutos a 25 °C del aceite base y las mezclas. (IL1: [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}], IL2: [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}]).	83
Ilustración 36: Coeficiente de fricción y volumen de desgaste en los test tribológicos de 30 minutos a 100 °C del aceite base y las mezclas. (IL1: [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}], IL2: [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}]).	84
Ilustración 37: Volumen de desgaste en los test tribológicos de 30 minutos.	85
Ilustración 38: Superficies de desgaste tras los ensayos tribológicos a 25 °C.....	86
Ilustración 39: Superficies de desgaste tras los ensayos tribológicos a 100 °C.....	87
Ilustración 40: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con aceite puro a 30 y 50 N.....	88
Ilustración 41: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con mezclas de [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}] y [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] a 25 °C y 30 N.....	89
Ilustración 42: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con mezclas de [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}] y [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] a 25 °C y 50 N.....	89
Ilustración 43: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con mezclas de [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}] y [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] a 100 °C y 30 N.....	90
Ilustración 44: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con mezclas de [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}] y [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] a 100 °C y 50 N.....	91

Índice de Tablas

Tabla 1: Características principales de las probetas empleadas en los ensayos tribológicos.	70
Tabla 2: Densidad y viscosidad de los FAILs.	75
Tabla 3: Densidad y viscosidad del aceite base y de las mezclas con FAILs.	75
Tabla 4: Propiedades térmicas de los FAILs.	76
Tabla 5: Análisis EDS de la superficie de los discos tras los test de corrosión.	78
Tabla 6: Análisis EDS tras los test tribológicos de 30 minutos.	91
Tabla 7: Bandas XPS del Fe _{2p3/2} (Temp.: 100 °C).	92

Abreviaturas

AFM: microscopio de fuerza atómica.

AW: aditivos anti desgaste.

BCN: carbonitrilo de boro.

COV: compuestos orgánicos volátiles.

DLC: diamond like carbon.

ECR: resistencia eléctrica de contacto

EDS: espectroscopia de dispersión de energía.

EP: aditivos de extrema presión.

FAILs: líquidos iónicos a partir de ácidos grasos.

FFM: microscopio de la fuerza de fricción.

FTIR: espectroscopia de Rayos Infrarrojos de la Transformada de Fourier.

GTL: gas to liquid.

ILs: líquidos iónicos.

MAC: multialquílate ciclopentanos.

MoDTC: molibdeno ditiocabramato.

MTM: Mini Traction Machine.

PAO: poli alfa olefina.

PEEK: polietereterketono.

PEG: polietilenglicol.

PILs: líquidos iónicos próticos.

POE: poliéster.

QAILs: líquidos iónicos a partir de amonio cuaternario.

RMN: resonancia magnética nuclear.

RSM: resonancia de la fuerza de corte.

SAM: alquilsilano mono capa.

SEM: microscopio electrónico de barrido.

SRR: relación de deslizamiento-rodadura.

TGA: análisis termogravimétrico.

XPS: espectroscopia fotoeléctrica de rayos X

ZDDP: dialquiditiofosfato de zinc.

1 Introducción y estado del arte

En este apartado se hace un resumen de la labor de documentación y estudio teórico previa a la de laboratorio. Para introducir exhaustivamente esta tesis, primero se describirán los conceptos fundamentales que constituyen la base teórica de este trabajo además de recordar brevemente el camino que permitió al doctorando alcanzar el nivel actual de comprensión de la materia. Las siguientes definiciones elementales [1] ayudarán a entender algunos aspectos relativos a la investigación de campo que se llevó a cabo:

Tribología

Del griego τρίβω (frotar) y λογία (ciencia) es el término utilizado para denominar a la ciencia que estudia la fricción, la lubricación y el desgaste entre superficies en contacto sometidas a una carga y que tienen una velocidad relativa. La referencia a esta materia como una rama del conocimiento aparte apareció por primera vez en 1966 en el denominado "Informe Jost" [2], un compendio redactado por Peter Jost en el que se tomaban en consideración los impactos económicos en el Reino Unido por la interacción entre superficies de partes mecánicas en movimiento relativo. Se estimó un ahorro de más de medio millar de libras esterlinas al año mejorando los sistemas tribológicos empleados en la industria del país con la tecnología del tiempo. La mitad de este ahorro era debido a la disminución de los gastos de mantenimiento y de repuestos. Otros puntos que contribuían grandemente a dicho ahorro era la disminución de roturas y la conservación de la maquinaria aumentando su vida útil, la reducción energética por la disminución de la fricción, la reducción de inversiones por la compra de maquinaria a sustituir, la disminución de uso de lubricantes y finalmente se tomó en consideración el impacto sobre el empleo por la reducción de la mano de obra.

La tribología a diferencia de otras ciencias tiene la característica empírica de que la medida del valor de fricción se asume como un parámetro estadístico obtenido de la propia investigación de campo y nunca como un valor fijo. Aunque se repita el mismo ensayo una y otra vez, nunca se llega a un valor constante, no obstante, sí se puede obtener un valor medio y una variación estadística que son los que realmente se tienen en cuenta. Si se entienden los mecanismos de fricción que tienen lugar entre superficies en interacción, se puede evitar un excesivo desgaste y consecuentemente aumentar la vida útil de un mecanismo. Además, una mejora tribológica permite un ahorro en términos energéticos y consecuentemente económicos, que se traduce en una disminución del nivel de contaminación medioambiental. De todas formas, en algunas aplicaciones resulta conveniente controlar los mecanismos de fricción a través de un estudio tribológico, por ejemplo, en el caso de los frenos de un vehículo, lo necesario es que haya menos deslizamiento y más fricción.

Coeficiente de fricción (μ)

El coeficiente de fricción (μ) o de rozamiento es una propiedad del sistema tribológico a estudiar y varía si cambia cualquier parámetro como temperatura, composición de los materiales, rugosidad superficial, dureza, etc. Por esto es difícil quedarse con un valor de referencia estándar. Se calcula dividiendo la fuerza paralela al plano de deslizamiento F (necesaria para desplazar una superficie sobre la otra) entre la fuerza normal N , por lo tanto, es un parámetro adimensional (Ecuación 1). En general el coeficiente de fricción estático resulta mayor que el dinámico, eso significa que una vez arrancado un sistema tribológico necesita menos energía para mantenerlo en movimiento. Además, se ha demostrado que con la formación de una película de lubricación fina o gruesa se puede reducir el coeficiente de fricción decenas o centenas de veces respectivamente [3].

$$\mu = \frac{F}{N}$$

Ecuación 1: Coeficiente de fricción.

Rugosidad superficial

Se entiende por rugosidad superficial la desviación vertical respecto a una superficie escogida como referencia. En general es mejor tomar el valor medio de la raíz cuadrada de la rugosidad superficial (R_q) en vez de la rugosidad superficial media (R_a) porque la primera penaliza mayormente una superficie con picos más acentuados, obteniendo valores más altos que la segunda (Ilustración 1) [1]. Finalmente, el valor de rugosidad superficial no es invariable, sino que cambia a lo largo del tiempo de funcionamiento de una maquinaria.

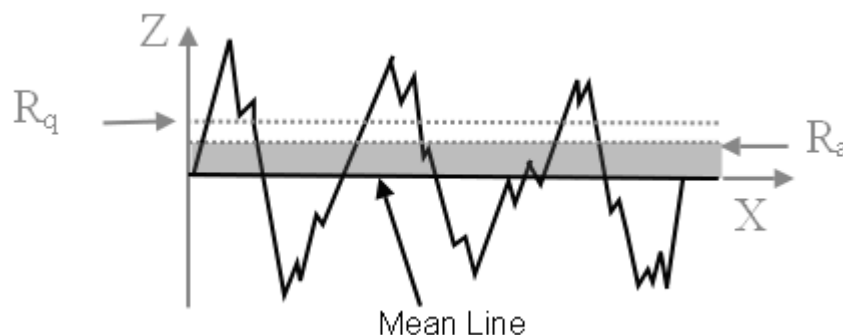


Ilustración 1: Distintos valores de Rugosidad Cuadrática Promedio (R_q) y Rugosidad Media (R_a).

Parámetro específico de espesor de película (λ)

El parámetro específico de espesor de película (λ) es la relación entre la separación de dos superficies y la rugosidad superficial compuesta de las mismas (resultante del conjunto de las asperezas de ambas). λ es importante para la evaluación del régimen de lubricación que está actuando en cada momento.

Regímenes de lubricación

En la gráfica denominada curva de Stribeck (Ilustración 2) que representa el coeficiente de fricción (μ) frente al parámetro específico de espesor de película (λ) se pueden identificar cuatro mecanismos de lubricación:

1. El primero de los mecanismos es la llamada lubricación límite, que tiene lugar cuando el espesor de película es casi nulo ($\lambda < 1$).
2. En el siguiente mecanismo hay una lubricación parcial conocida como lubricación mixta ($1 < \lambda < 3$).
3. El tercero en orden es la lubricación elastohidrodinámica donde no hay contacto entre las asperezas, pero sí hay una deformación elástica de las mismas ($3 < \lambda < 5$).
4. Mientras que en el último mecanismo llamado hidrodinámico no se experimenta ninguna deformación de la superficie ($\lambda > 5$).

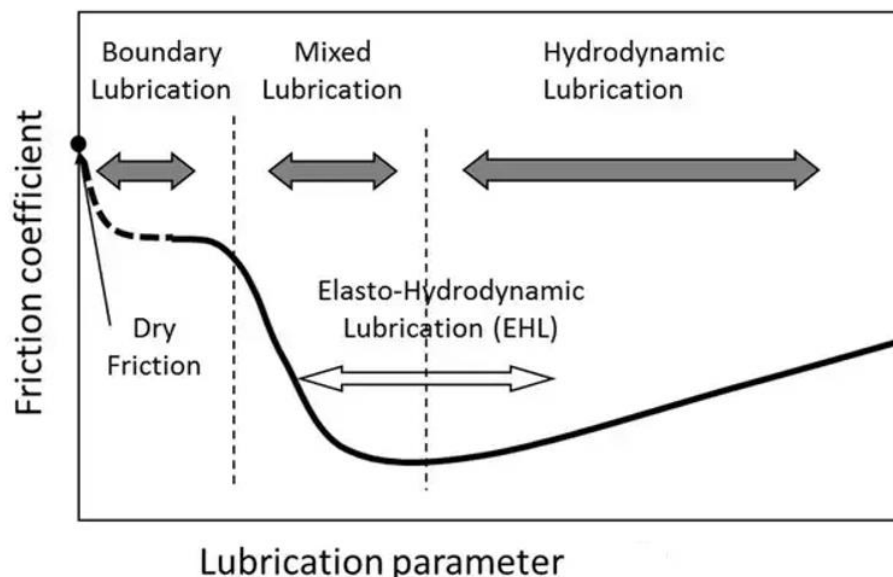


Ilustración 2: Curva de Stribeck.

1.1 Fricción

El concepto principal y más evidente del campo de la tribología es la fricción, fuerza que frena el movimiento y que se debe vencer para poder seguir adelante, pero que también puede resultar una incidencia benigna.

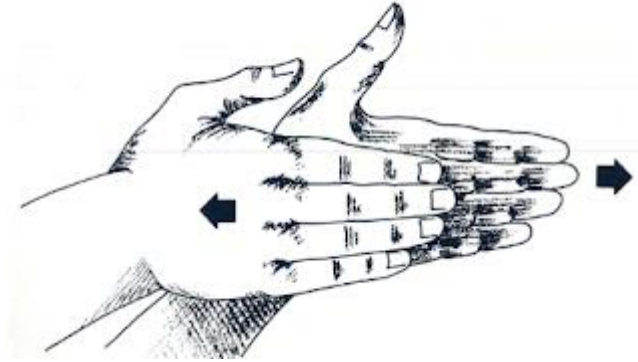


Ilustración 3: Frotándose las manos se nota la resistencia al movimiento debido a la fricción.

1.1.1 Los antecedentes

A pesar de ser un fenómeno al alcance de todos, el primer estudio sistemático de la fuerza de fricción que se conoce data del siglo XVI, cuando Leonardo Da Vinci realizó una serie de ensayos que le permitieron demostrar que la fricción no depende de la superficie de contacto, sino de la carga aplicada y del peso de los componentes. Estos dos enunciados son las dos primeras leyes de la fricción redescubiertas y publicadas por el francés Guillaume Amontons en 1699. Otra contribución importante al estudio de la fricción es la aportación de otro físico francés: Charles-Augustin Coulomb, que en 1781 demostró que la fuerza de fricción cinética no depende de la velocidad de deslizamiento, estableciendo así la tercera ley de la fricción. Coulomb distingue entre fuerza de fricción cinética y estática notando como a nivel microscópico hay contacto puntual entre materiales que produce la fricción. Para explicarlo, demuestra que cuando no hay deformaciones plásticas al mover un componente hacia arriba en un plano inclinado, se requiere una energía, la cual viene liberada al soltarlo cuando se vuelve a deslizar hacia abajo. No obstante, no siempre alcanza la posición inicial, porque no toda la energía necesaria para moverlo se devuelve a causa de una pérdida de histéresis debida a la fricción. Coulomb también llegó a teorizar que la fricción no depende del área de contacto, sino de la velocidad relativa superficial pero tomada solo en el momento del arranque del movimiento, influyendo sobre el coeficiente de fricción estático y no dinámico. Desde los estudios de Coulomb en adelante cada nueva teoría sobre la fricción debió de confrontarse con las tres leyes que se resumen sucesivamente:

1. La fuerza de fricción es directamente proporcional a la carga aplicada.
2. La fuerza de fricción es independiente de la superficie de contacto (aparente).
3. La fricción cinética es independiente de la velocidad de desplazamiento.

Estas tres leyes clásicas se complementaron con el tiempo con otras dos [3]:

4. La fuerza de fricción es independiente de la temperatura (límite).
5. La fuerza de fricción es independiente de la rugosidad superficial (metales).

En 1929 Tomlinson planteó una teoría basada en la atracción molecular que, a través de una amplia experimentación, le permitió llegar a unas ecuaciones empíricas. Según su teoría, el valor del coeficiente de fricción dependía de la dureza del material. Valores de coeficientes de fricción altos se correspondían con materiales más blandos y por ende sujetos a una deformación plástica mayor, lo que causa una mayor disipación de energía.

1.1.2 Las teorías de la fricción en contacto seco

Amontons y Coulomb que fueron los primeros que describieron el mecanismo de la fricción, atribuían este fenómeno al contacto microscópico entre las asperezas de las superficies en contacto [4]. No obstante, de pronto se observó que la teoría de la interacción mecánica era imprecisa porque no se tomaba en cuenta la fracción de energía disipada en el movimiento deslizante de superficies en contacto siendo la transformación total de la energía potencial en energía cinética durante el trabajo realizado para subir una aspereza y volverla a bajar, así que se abandonó. Para intentar comprender el origen de la fricción se han tenido en cuenta dos modelos científicos: uno basado en el fenómeno de adhesión molecular y otro en el de deformación plástica (Ilustración 4).

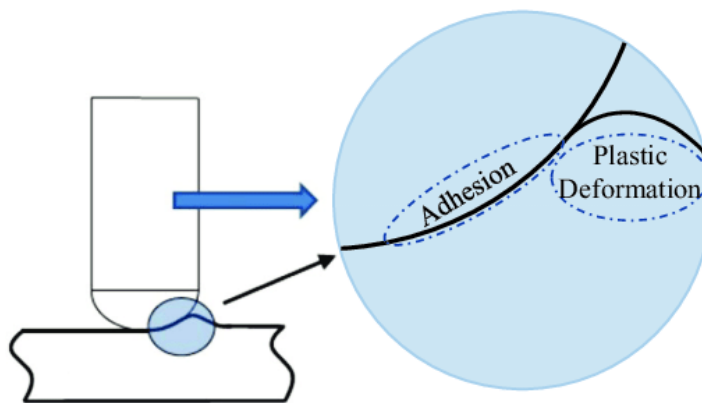


Ilustración 4: Adhesión y deformación plástica.

El primero describe como se necesita una parte de la energía que sirve para realizar un movimiento entre las superficies para vencer la adhesión que se haya creado entre las asperezas, el otro explica cómo otra parte de energía se pierde a romper las asperezas que debido a la alta presión se sueldan entre ellas. Si por simplicidad se asume que la interacción entre adhesión y deformación sea negligible se puede decir que la fuerza de fricción intrínseca total es la suma de la fuerza necesaria para vencer la adhesión más la fuerza necesaria para romper la deformación. Debido a la influencia de las propiedades químico-físicas de las superficies en contacto, de la carga, la velocidad de deslizamiento, la temperatura, etc., hay una continua interacción entre estos dos componentes.

La adhesión es un fenómeno que tiene lugar cuando dos superficies nominalmente lisas son sometidas a una carga en contacto recíproco. Se forma entonces una unión adhesiva discreta causada por causas físicas o químicas entre algunas zonas cuya suma define el área real de contacto y que normalmente representa una parte solo de la aparente. Cuando se intenta poner en movimiento relativo el par tribológico, hay que vencer los enlaces adhesivos presentes en la interfaz, que se reconstruirán inmediatamente después en otros puntos y deberán de ser superados posteriormente. Las fuerzas adhesivas que se generan pueden llegar a ser tan enérgicas como las moleculares y consecuentemente las interfaces pueden ser tan resistentes como el material puro. En este caso la fuerza de fricción depende de la fuerza de corte del propio material. La fuerza de adhesión se consigue reducir, disminuyendo el área real de contacto, tanto si se comprime físicamente la misma, como si se introducen contaminantes o lubricantes que facilitan el corte del contacto.

La deformación plástica es el mecanismo dominante de disipación de energía en los metales y los materiales cerámicos, solo una pequeña parte de la dispersión energética se debe a la deformación elástica. En la deformación plástica hay dos tipos de interacción: puede que las asperezas del material más duro deformen el material más blando "arándolo" si supera su fuerza de corte, o que lo desgaste debido a la fracturación. El surco lo pueden generar también partículas sueltas presentes en la interfaz, que a veces asumen tamaños mayores a las propias asperezas. El arado puede generar un volumen variable de deformación dependiendo de la rugosidad superficial, de la dureza relativa de los materiales y del tamaño del elemento abrasivo. Para reducir la componente de deformación plástica de la fricción, se puede ir disminuyendo la rugosidad superficial y la presencia de partículas sueltas en la interfaz e igualando la dureza de los materiales.

Una forma particular de deformación llamada histéresis, tiene lugar especialmente en los polímeros, donde las deformaciones elásticas representan una mayor fuente de disipación de energía. En el desplazamiento, el material es inicialmente sometido a tensión y ésta se relaja

a medida que el desplazamiento continúa y el punto de contacto avanza. No obstante, no toda la energía se devuelve, hay una pérdida que se define de histéresis porque los materiales no son perfectamente elásticos.

En el siglo XX se desarrollaron las teorías del contacto en seco. La teoría adhesiva propuesta por Desaguliers se aplicó con gran éxito en los casos de contacto metal – metal en los estudios de Bowden y Tabor [5]. Desaguliers en 1734 planteó el hecho de que la adhesión fuera un elemento fundamental a tener en consideración para explicar los procesos de fricción. Como la propuesta de Desaguliers estaba en contra del principio de que la fuerza de fricción no depende del área de contacto, fue rechazada y la atención cambió hacia la teoría de interconexión de las asperezas (fricción causada por deformación plástica). Solo con Bowden y Tabor en 1954 se llega a una reconciliación entre el modelo adhesivo de la fricción y la segunda ley de Amontons, con la introducción de un nuevo concepto, el del área real de contacto. El área real de contacto está formada por un gran número de pequeñas regiones de contacto llamadas asperezas donde tiene lugar un contacto a nivel atómico. Ellos demostraron que la fuerza de fricción estática entre dos superficies en deslizamiento depende fuertemente del área real de contacto. Es muy importante el resultado de su trabajo que desembocó en la teoría de la fricción debida al contacto entre asperezas analizado desde el punto de vista plástico y elástico. En el desgaste adhesivo (en contraste con el desgaste abrasivo que hay cuando una superficie dura desliza en contacto con otra más blanda), la unión entre asperezas deforma plásticamente las superficies por encima de la fuerza de corte crítica de las superficies en contacto (que depende de las fuerzas de adhesión). Es importante destacar que durante un proceso de fricción por deslizamiento en el que haya una situación de flujo plástico total de todas las asperezas, la fricción varía de manera lineal a la carga aplicada, tal y como se ha enunciado en la primera ley de Amontons. Bowden y Tabor investigaron el fenómeno de la fricción también desde una perspectiva de deslizamiento puramente elástico. Usaron un modelo de contacto de aspereza singular basado en la teoría elástica de Hertz y se encontraron una relación entre la fricción F y la carga aplicada L no lineal (Ecuación 2) en clara contradicción con la primera ley de Amontons.

$$F = L^{\frac{2}{3}}$$

Ecuación 2: Relación no lineal entre fricción y carga (modelo elástico de Bowden y Tabor).

Fue Archard en 1953, quién al reconocer que no había contradicción entre el modelo elástico de contacto de aspereza singular y la primera ley de Amontons, describe una situación en la que hay múltiple contacto entre asperezas. En vez de tomar un número constante de

asperezas como hacían Bowden y Tabor, Archard asumió que el número de asperezas dependía de la carga aplicada reconciliando la teoría elástica de múltiples asperezas con la primera ley de Amontons.

Greenwood y Williamson mejoraron posteriormente el método, con una distribución Gaussiana y exponencial de las asperezas y finalmente con la invención del microscopio de fuerza atómica AFM (atomic force microscope) y del microscopio de fuerza de fricción FFM (friction force microscope) se pudo verificar experimentalmente la teoría de Bowden y Tabor de contacto elástico de aspereza singular [6].

1.1.3 Contradicciones con las leyes clásicas

El primer modelo que propusieron Bowden y Tabor asume que todos los efectos de la fricción sean debidos al contacto entre asperezas y que la fuerza de fricción total tenga dos componentes: una de adhesión y otra de deformación plástica. La primera está asociada con el área de contacto real a nivel de asperezas, la segunda con la fuerza necesaria de las asperezas de la superficie más dura para penetrar en la más blanda. Estos supuestos son suficientes para explicar porque algunos materiales parece que contradigan las leyes clásicas de la fricción: en un contacto metal – metal la deformación a nivel de asperezas es casi exclusivamente plástica, eso significa que el área real de contacto si es proporcional a la carga. Al aumentar la carga se incrementan los contactos entre asperezas más que incrementarse el área de contacto media de las asperezas; más asperezas se ponen en juego para sostener la mayor carga aplicada. Por este hecho, el incremento en la profundidad de penetración de las asperezas es mínimo y dado que la componente deformante de la fricción es función de la profundidad de penetración, dicha componente no depende tanto de la carga aplicada.

Por el contrario, la componente de adhesión es proporcional al área real de contacto así que la fricción total en este tipo de contacto es efectivamente proporcional a la carga (mientras que sobre los metales no se forme una superficie de óxido o sus asperezas estén tratadas con procedimientos de endurecimiento). Comparados a los contactos metal – metal, los pares de metal con cerámico o con polímeros, tienden a tener un aumento de la deformación elástica a nivel de asperezas. En los materiales cerámicos este hecho es debido a la alta dureza y en los polímeros a la baja relación entre el módulo de elasticidad (de Young) y la dureza. Esto comporta que la fuerza de fricción disminuya al aumentar la carga, pero solo en el supuesto en que la contraparte metálica tenga una superficie muy lisa donde predomina la fricción por adhesión.

Por último, parece que la temperatura no influye significativamente sobre la fricción en un contacto metal – metal mientras sea moderada, sin embargo, a elevadas temperaturas puede que haya cambios en las características de los materiales que al modificar las puntas de las asperezas o fundir parte de las superficies de contacto varían la fricción observada. En caso de polímeros, el módulo de elasticidad (de Young) disminuye drásticamente al aumentar la temperatura, llevando a un incremento del área de contacto y de la fricción debido a la adhesión.

Al final, dando un simple vistazo a la gráfica que represente la curva de Stribeck de un par tribológico se puede observar como las leyes clásicas no se puedan aplicar en caso en que el contacto sea lubricado.

1.1.4 Las teorías de lubricación

Las leyes clásicas de la fricción son válidas solamente en el caso de contacto en seco. Como se conoce desde la antigüedad la lubricación es capaz de modificar significativamente las propiedades tribológicas de un conjunto. No obstante, hasta finales del siglo XIX el impacto de la lubricación era considerado a partir de fórmulas pragmáticas y no basado en un estudio sistemático. Nikolai Pavlovich Petrov y Osborne Reynolds alrededor del 1880 fueron los pioneros en reconocer la naturaleza hidrodinámica de la lubricación e introdujeron una teoría de la misma de película fluida y la ecuación de la lubricación de película fluida de Reynolds donde la fuerza de fricción F es directamente proporcional tanto a la velocidad del flujo v como a su viscosidad η e inversamente proporcional al espesor de película h (Ecuación 3). La ecuación de Reynolds es válida en el régimen de lubricación hidrodinámica con un espesor de película mayor que un micrómetro, sin embargo, esta teoría no funciona por debajo de un espesor crítico demarcado en la curva de Stribeck.

$$F \propto \frac{v * \eta}{h}$$

Ecuación 3: Ecuación de la lubricación de película fluida de Reynolds.

Las teorías de Reynolds se basan firmemente en el hecho de que no hay deslizamiento entre las interfaces de fluido. La condición de no deslizamiento, que se describe como absorción física, causada por un comportamiento sólido de los lubricantes en espesores de películas ultrafinos (de grosor molecular), llevaron a W.B. Hardy en 1919 a la idea de un régimen de lubricación mixta [1]. En la mayor parte de los casos hay desgaste causado por una cobertura no uniforme de las superficies siendo el espesor de película muy fino que actúa como un lubricante sólido.

1.1.5 Fricción por rodadura

Un caso aparte de fuerza de fricción es la rodadura en superficies casi perfectamente lisas, en las que actúa un movimiento rodante en lugar de uno deslizante. Los valores del coeficiente de fricción por rodadura comparados con los del coeficiente de fricción por deslizamiento son generalmente menores y se indica con μ_r que resulta ser igual a la fuerza necesaria para mantener una rodadura constante partida por la carga aplicada al par tribológico. Por este motivo, desde la antigüedad siempre que sea posible, y con la intención de ahorrar energía, se prefieren mecanismos que permitan la rotación en lugar del deslizamiento. De forma similar a la fricción por deslizamiento, la fricción por rodadura depende de la dureza de los materiales, cuanto más alta sea ésta, menor será el coeficiente de fricción, ya que tienen lugar menos deformaciones plásticas siendo la profundidad de penetración menor. Asimismo, las deformaciones elásticas disminuyen determinando una menor pérdida de energía por histéresis. Materiales blandos en contacto rotativo entre sí tienen pérdidas energéticas muy grandes. La fricción por rodadura es debida a cuatro mecanismos principales:

- Micro deslizamientos entre superficies.
- Deformaciones elásticas.
- Deformaciones plásticas.
- Variaciones debidas a cambios de temperatura.

Contrariamente a lo que pasa en un contacto deslizante, en la rodadura no influye significativamente la lubricación como medio para reducir la fricción, de hecho, apenas hay adhesión entre superficies y una capa de lubricante fluye sin poder separar totalmente las mismas ni absorber los productos de la deformación. Además, la carga de contacto es generalmente mucho mayor que en el caso de deslizamiento y como la deformación es sobre todo de tipo elástico, la lubricación no tiene ningún rol activo útil en disminuir la fricción. Finalmente, en el supuesto de que un material más duro rueda sobre uno más blando el grado de deformación determina la magnitud de la fuerza de fricción, pero tampoco en este caso la lubricación puede reducir las deformaciones elásto-plásticas.

1.2 Desgaste

El desgaste es una pérdida progresiva de espesor de una superficie en la que hay un deterioro de los materiales que implica una pérdida de rendimiento debido a la remoción indeseada de la capa externa de una superficie en contacto tribológico en movimiento. Respecto a la fricción

el impacto del desgaste es más marcado y al revés mientras que una óptima mejora mecánica puede que consiga reducir hasta 20 veces el coeficiente de fricción, al mismo tiempo, puede que sea capaz de disminuir hasta 100.000 veces el desgaste. En un nuevo par tribológico, el desgaste tiene un comportamiento típico respecto al tiempo: al principio suele haber un rodaje en el que los niveles de desgaste son muy altos debido a las importantes deformaciones plásticas en acción, a partir de allí lentamente disminuye y el deterioro de las asperezas sirve para rellenar los huecos de los valles aplanando las superficies y llevando la rugosidad del sistema a niveles despreciables hasta alcanzar una condición fija. Después de una cierta duración, vuelve a incrementar al finalizar la vida útil del par tribológico. Por lo tanto, se distinguen dos tipos de desgaste, el desgaste inicial que es beneficioso porque permite una mejora del rendimiento del par tribológico, y el desgaste a lo largo del tiempo que es medible y es bueno conocer su procedencia. También se puede destacar que nunca se observará un fallo total repentino de un componente mecánico debido al desgaste por el hecho de que es un proceso gradual, pero si puede pasar un límite en que empiece a haber pérdidas de energías considerables, donde haya pérdidas de fricción y puede que se genere un desgaste posterior perjudicando grandemente y más rápidamente de lo esperado el sistema tribológico, como una especie de reacción en cadena. Otro síntoma de que el desgaste haya pasado un límite de tolerabilidad es un consumo de lubricante anormal, esto podría deberse al hecho que, al desgastarse el material, se forman fugas por las cuales el aceite fluye, pero también al hecho de que, al alcanzar temperaturas superiores, parte del lubricante se quema. Indirectamente el desgaste se puede traducir en un coste si hay que reemplazar frecuentemente el lubricante o sustituir una pieza para salvar un mecanismo o directamente, al producir una pérdida energética, el desgaste supone un precio mayor para mantener en movimiento el par tribológico.

1.2.1 Causas del desgaste

El desgaste puede tener una causa sólida o fluida. Cuando derive de otra superficie en contacto directo, sería sólida y en este caso los parámetros que les afectan son la carga, la velocidad, el ambiente físico y las características de los materiales. Una alta carga aplicada suele causar mucho desgaste sin embargo una carga pequeña conlleva un alto nivel de vibraciones y habrá que aumentarla para evitar dichas vibraciones. Una velocidad mayor igualmente crearía más desgaste excepto en el régimen hidrodinámico. En cuanto a la temperatura, si es muy extrema puede aportar también variaciones significativas mientras que un material bien compacto (mayor dureza) padece menos el desgaste.

Cuando el desgaste está producido por una causa fluida los parámetros que le afectan son la velocidad relativa y la presión inducida del flujo. Los materiales capaces de absorber las fugas de energía debidas al desgaste duran más tiempo, pero eso no significa que a una mayor dureza corresponda mayor durabilidad ya que no va junto a la capacidad de absorción y resistencia al desgaste por fluido. A menudo materiales duros fallan mucho antes respecto a otros más blandos.

1.2.2 Efectos del desgaste

Debido al desgaste los sistemas tribológicos están sujetos a deformaciones, agrietamiento y pérdida de espesor. Unos micrómetros de pérdida de tolerancia pueden significar mucho a nivel de prestaciones: un cambio de régimen de lubricación podría llevar a un fallo definitivo del sistema. También los micro movimientos inducidos por las vibraciones, aunque no haya velocidad relativa, dan lugar a fenómenos de micro deslizamiento que pueden dañar el material. Asimismo, las partículas que se puedan despegar debido al desgaste, se pueden trabar en zonas que perjudiquen el correcto funcionamiento del sistema, o vagar sueltas aumentando el deterioro de las superficies al rozar con ellas.

1.2.3 Mecanismos de desgaste

Se conocen más de una treintena de mecanismos de desgaste distintos. Estos se pueden agrupar en siete grandes grupos distintos producidos por:

- Abrasión.
- Adhesión.
- Arco eléctrico.
- Corrosión.
- Fatiga.
- Fretting.
- Impacto.

1.2.3.1 Abrasión

Algunos de los ejemplos de desgaste por abrasión son el “polishing” abrillantado, “scouring” fregado, “scratching” rascado, “grinding” molido, “gouging” rasgado, “ploughing” arado, etc.

La causa principal de este mecanismo es el paso de asperezas o partículas relativamente duras encima de una superficie que puede dar lugar a:

- Micro cortes ocurridos por el impacto con partículas o asperezas duras.
- Micro fracturas creadas por la unión de pequeñas grietas debido a que la superficie desgastada es frágil.
- Micro fatiga. Cuando un material dúctil es desgastado por partículas poco afiladas difícilmente hay corte, sin embargo, se desgasta al repetirse los ciclos de carga y descarga.
- Remoción de trozos de material sobre todo en materiales cerámicos cuando, debido a los enlaces débiles, se despegan trozos enteros desde las superficies.

Dependiendo de si el material es blando o si es frágil la física de la interacción variará un poco haciendo que ocurra uno u otro fenómeno de los anteriores. Las partículas duras, se pueden soltar debido a las deformaciones plásticas y luego formar una pasta abrasiva junto con los restos del material más débil que puede que aumente el desgaste al ir quitándose capas posteriores o puede que disminuya al formar una película protectora.

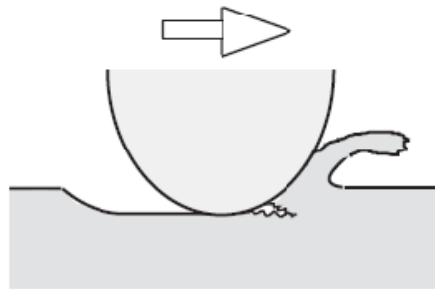


Ilustración 5: Desgaste abrasivo.

Otros dos mecanismos que tienen unas semejanzas al del desgaste abrasivo son el de desgaste erosivo que es debido al impacto de partículas sobre una superficie sólida y el causado por cavitación debido a la implosión de las partículas de fluido en proximidades de una superficie sólida. No obstante, se estudian por separado porque son distintas: en el mecanismo de desgaste abrasivo hay un contacto de deslizamiento entre sólidos y sobre todo a velocidades relativas más bajas.

Finalmente, el mecanismo de desgaste abrasivo se divide en dos dependiendo de que la abrasión esté producida por las asperezas (abrasión entre dos cuerpos) o que esté producida por unas partículas sueltas (abrasión entre tres cuerpos) (Ilustración 6).

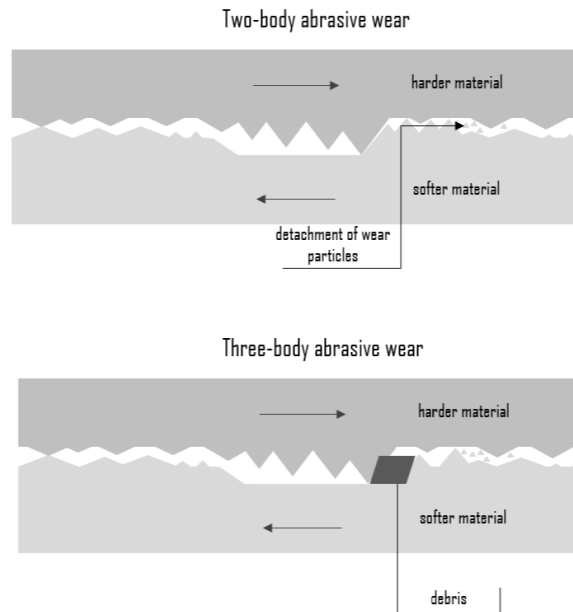


Ilustración 6: Abrasión entre dos y tres cuerpos.

1.2.3.2 Adhesión

La adhesión es un fenómeno típico de los contactos metálicos y está relacionada con la fricción adhesiva. Cuando dos materiales entran en contacto se forman unos enlaces, que pueden llegar a ser tan fuertes de resistir la fuerza de corte dando lugar a la adhesión. Por otro lado, si hay incompatibilidad química entre las superficies, o si hay una capa de lubricante es más fácil que se consigan separar sin que la fuerza de contacto prevalezca sobre la fuerza de corte y por lo tanto no haya adhesión. Durante la adhesión puede tener lugar un fenómeno llamado de micro soldadura en frío, cuando partes de una superficie vienen transferidas a la otra. El desgaste se podría ver como una remoción gradual de partículas discretas de la superficie por la acción mecánica ejercida sobre ella.

Los pasos en que el desgaste adhesivo progresa pueden ser resumidos de la siguiente forma:

- Deformación de las asperezas en contacto.
- Fragmentación de la película protectora de óxido.
- Formación de uniones adhesivas que crean un endurecimiento del material alrededor de la unión debido a las mayores fuerzas cohesivas.
- Ruptura de las superficies y transferencia de material.
- Modificación de los fragmentos de material transferido.

- Remoción del material transferido y creación de partículas sueltas que en el caso de que tengan una dureza mayor puede producir desgaste abrasivo.

Es probable que a partir de una situación de desgaste adhesivo se alcance una modalidad mixta entre adhesión y abrasión o se llegue a una casi totalidad de abrasión siendo un mecanismo más dominante. Otro mecanismo que tiene semejanzas al adhesivo es el corrosivo que se parece porque también está relacionado con la naturaleza química de los elementos, pero la evolución es distinta, aunque el despegue sea debido a la acción mecánica.

Hay que puntualizar que, aunque el mecanismo adhesivo básico permanezca el mismo, no obstante, se pueden registrar diferentes comportamientos causados, por ejemplo, por una variación de temperatura o de propiedades de los materiales. Se distinguen dos tipos distintos de adhesión en base a la magnitud de la adhesión, cuando ésta sea baja o sea alta, porque las relaciones cambian. Cuando el cizallamiento tiene lugar en la misma interfaz existe una unión débil mientras que cuando tiene lugar a una cierta distancia de la superficie de contacto hay una unión fuerte, es decir, un alto nivel de desgaste.

Para prevenir el desgaste adhesivo hay que intentar que nunca alcance regímenes altos eligiendo un par tribológico formado por materiales distintos. Si eso no fuera posible, se elegirán los que tengan mayor dureza. Si no se pudiera conseguir bajar los niveles de adhesión entonces lo único que quedaría sería un mantenimiento rutinario de la maquinaria.

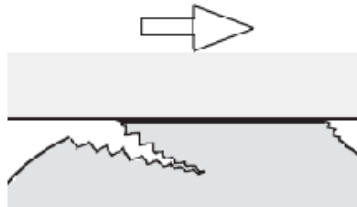


Ilustración 7: Desgaste adhesivo.

1.2.3.3 Arco eléctrico

Si en un tribopar está presente un potencial eléctrico y las superficies están separadas por una pequeña capa de aire puede que tenga lugar una descarga dieléctrica con la formación de arcos de potencia relativamente altos muy concentrados y de breve duración. Debido al efecto Joule hay un bombardeo de iones que crea un calentamiento superficial, que produce una fusión y sucesiva solidificación, corrosión, cambios de dureza, ablación del material o cambios de fase. Este tipo de desgaste deja unos largos cráteres que tras el deslizamiento

tienden a romper los bordes o fracturarlos produciendo partículas sueltas que incrementan posteriormente la abrasión.

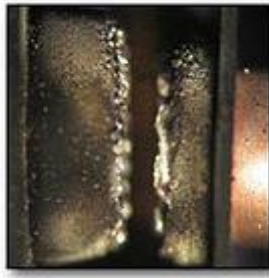


Ilustración 8: Desgaste por arco eléctrico de un contacto.

1.2.3.4 Corrosión

El desgaste por corrosión es debido a la combinación de una acción química que incrementa la porosidad de la superficie y de una acción mecánica que provoca la remoción del material.

La corrosión se debe a la propia naturaleza química de un par tribológico, pero hay factores que pueden favorecer la corrosión como por ejemplo la lubricación, la presencia de vapores corrosivos y también las vibraciones que ayudan a que las capas más superficiales se despeguen, dejando desprotegida la parte más profunda que al no haber sido tratada con procedimientos de endurecimiento y a falta de su película de óxido protectora es más porosa. También, la temperatura actúa como agente catalizador cuando se produce una fricción excesiva o cuando aumentan las interacciones químicas que producen más óxido como igualmente lo es una carga excesiva. No obstante, es importante subrayar que si no hay remoción de material por medios mecánicos solo hay corrosión de las superficies, pero no desgaste. Las fases del proceso corrosivo son:

- La interacción entre las superficies y el ambiente (humedad, vapores, ácidos, etc.).
- La creación de un producto de reacción (óxido, cloritos, sulfitos, etc.).
- La remoción de dichos productos en forma de partículas sueltas.
- Las partículas sueltas que se generan pueden causar desgaste por abrasión.

En un sistema tribológico el fenómeno de la corrosión puede tener dos comportamientos generales: puede que se mantenga constante a lo largo del tiempo o puede que tras un brote inicial decrezca hasta llegar a un estado fijo debido a que el proceso corrosivo vaya disminuyendo hasta alcanzar un equilibrio.

Las capas corroídas crecen hasta un límite y si no hay causas externas que exterioricen nuevo material puede que no evolucione más. La fragilidad de las capas es función del espesor, cuanto más externas más débiles. A diferencia de otros tipos de mecanismos de desgaste el hecho de que el espesor inicial se mantenga no es buen síntoma pues significa que la corrosión está actuando, llevando al exterior capas que no aguantan la carga a los que están sometidos y se deterioran soltando partículas que van a generar más desgaste todavía. Hay que procurar entonces que la corrosión no ataque el material más allá de un límite crítico. Por el contrario, una capa de corrosión pequeño puede preservar la superficie en el caso en que el material puro tenga altos niveles de fricción, de adhesión o de desgaste mientras su óxido sea más resistente y manifieste mejores características. Por eso, una vez comprendido el mecanismo de corrosión se puede utilizar como estrategia para reducir la fricción y el desgaste como si fuera una capa de lubricante. Existen unos aditivos llamados de extrema presión (EP) que actúan aumentando la actividad de los lubricantes haciendo que reaccionen con la superficie. Estos aditivos tienen aplicación en rangos de altas temperaturas y se encargan de corroer las capas más superficiales para crear una película lubricante de sacrificio que mejora el comportamiento tribológico del sistema impidiendo que haya adhesión y valores de desgaste y fricción inaceptables.

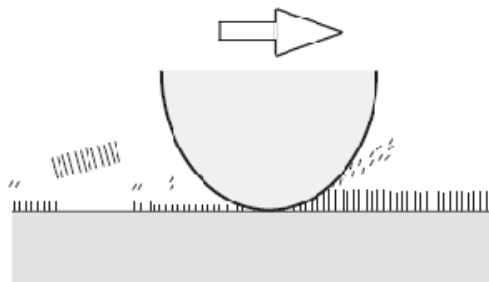


Ilustración 9: Desgaste corrosivo.

1.2.3.5 Fatiga

El desgaste por fatiga es debido a la aplicación cíclica de una carga sobre una superficie que provoca su delaminación. Casi todos los mecanismos de desgaste están relacionados con la fatiga, En la mayoría de los casos se verifica una constante alteración de presiones en el contacto entre superficies debido al movimiento de repetición y con el paso del tiempo estas presiones no permanecen constantes haciendo que la carga aplicada tenga efectos inestables. Hay dos teorías para intentar predecir el final de la vida útil de una pieza sujeta a rodadura o deslizamiento continuo, la teoría de la flexión y la teoría de contacto de Hertz, aunque sea ésta última la causa principal de fatiga. Si se aplica un deslizamiento en la parte

superior de una superficie lo que pasa es que se produce una presión en la parte superior del material, que es mucho menor cuanto más sea la profundidad hasta anularse. Esto es debido a que las capas superiores deben de sostener el esfuerzo máximo siendo el fenómeno superficial, mientras que los capas intermedios e inferiores apenas se ven afectados. El material superior todavía padecerá una deformación elástica, siendo más libre de desplazarse mientras que el inferior no seguirá esta deformación. Debido a esta descompensación la superficie empezará a estar afectada por zonas de vacíos internos que, al producir grietas tras muchas repeticiones del proceso deformante, se fracturará. Las presiones en el contacto también pueden producir vacíos internos que, al aumentar en número y en tamaño pueden dar lugar a desconchamientos de la superficie en bloques. En resumen, el resultado de la fatiga es una fragmentación del material que puede ser acelerada por la aplicación no intencional de cargas excesivas, por problemas de desalineamiento, por problemas de ensamblaje de los componentes del sistema tribológico, por defectos de fabricación donde los vacíos producen fisuras que aceleran la delaminación del material o por vibraciones. Las vibraciones que afectan más el desgaste por fatiga son las de baja amplitud y alta frecuencia con una baja intensidad energética.

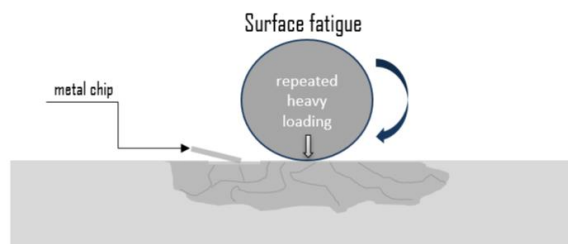


Ilustración 10: Desgaste por fatiga superficial.

1.2.3.6 Fretting

El desgaste por fretting (termino creado por Tomlinson en 1927) es causado por mínimas oscilaciones en sistemas tribológicos muy concretos (remaches, bulones, tornillos, cables de metal, etc.) y para que tenga lugar, con que haya vibraciones, no hace falta que las superficies estén puestas en movimiento relativo entre ellas. Las oscilaciones están provocadas por vibraciones a altas frecuencias y de baja amplitud con alta intensidad, que ejercen una función de desgaste entre las uniones debido a que hay micro deslizamiento entre superficies. Dicho micro deslizamiento genera micro y nano partículas sueltas que deterioran los materiales en

contacto por abrasión y hacen que las superficies desgastadas sujetas a vibraciones continuas se empiecen a desacoplar con una amplitud de oscilación siempre más amplia.

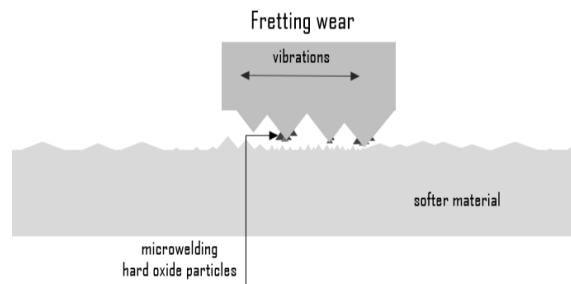


Ilustración 11: Desgaste por fretting.

1.2.3.7 Impacto

El desgaste por impacto se divide en dos fenómenos principales: la erosión y la percusión. La primera es ocasionada por unas corrientes aceleradas de burbujas en fluidos, de gotas de líquido o de partículas sólidas sobre las superficies, mientras que la segunda es causada por repetidos impactos que producen la pérdida progresiva de material sólido.

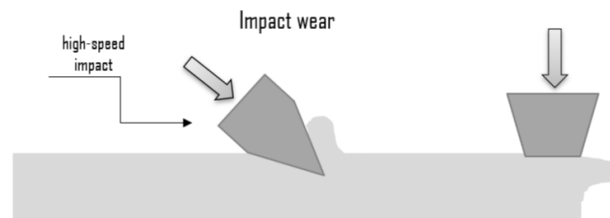


Ilustración 12: Desgaste por impacto: erosión y percusión.

Erosión por cavitación

La cavitación es un fenómeno de desgaste definido también como la repetida nucleación que interesa los sólidos a contacto con burbujas aceleradas en un fluido en movimiento que implonando arrastran consigo el líquido el cual impacta con la superficie dañándola. En general es un proceso de desgaste lento aunque se puedan generar presiones localizadas de hasta 1.5 GPa en la superficie [7]. El desgaste por cavitación actúa de formas distintas dependiendo de la dureza del material. Sobre superficies duras tiende a crear rupturas y a astillarla mientras que las blandas son erosionadas. Las capas débiles se pueden destruir y

los pequeños huecos pueden hacer que en el substrato se cree una estructura porosa. Se puede reducir la cavitación evitando fluctuaciones de presión del fluido transportador de las burbujas a lo largo de las superficies sólidas, porque la implosión ocurre donde hay un repentino aumento de presión. También se consiguen buenos resultados usando líquidos con una tensión superficial menor porque en base a ésta se crean burbujas más o menos grandes, es decir más o menos explosivas y dañinas. Asimismo, eligiendo una superficie elástica se puede reducir el desgaste porque disipa mejor la energía. Si hay partículas sueltas en el fluido al desgaste por cavitación puede que se sume el de erosión.

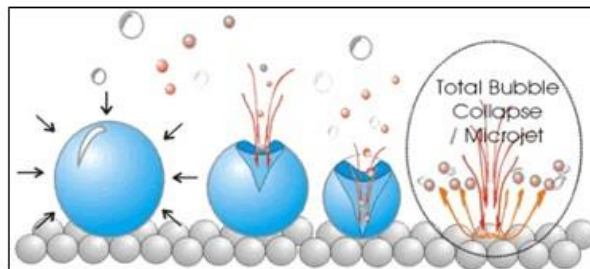


Ilustración 13: Desgaste cavitativo.

Erosión por líquidos

Cuando unas gotas de líquido impactan contra la superficie de un sólido a alta velocidad hay una subida de presión que puede superar la fuerza de cohesión molecular de muchos materiales y depende sobre todo del ángulo de impacto de las gotas y de su velocidad. En materiales dúctiles un impacto intenso puede producir una depresión central con un anillo de deformaciones plásticas alrededor que pueden generar el despegue de partículas, mientras que en materiales frágiles alrededor del punto de impacto es más probable que se formen rupturas circunferenciales causadas por ondas de presión que se propagan en la superficie. En impactos sucesivos el interior de la superficie se puede astillar debido a las presiones de compresión.

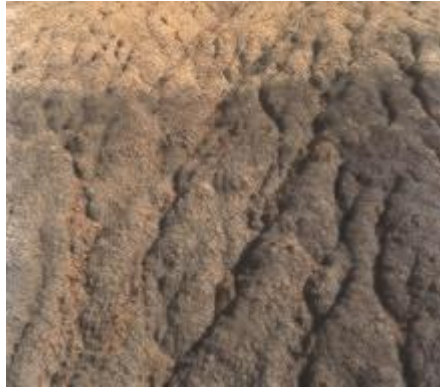


Ilustración 14: Desgaste por líquidos (escorrentía).

Erosión por sólidos y erosión alveolar (pitting)

Se debe a la acción de partículas sólidas contenidas en un fluido que impactan sobre una superficie sólida a alta velocidad relativa. Es la energía cinética de las partículas la que crea la erosión, así que se puede concluir que los factores de las partículas de los que depende son:

- La velocidad.
- La masa.
- El ángulo de impacto.

La velocidad tiene un gran impacto sobre la energía cinética al estar en relación cuadrática, la masa es proporcional a la energía y finalmente el ángulo de impacto es el que decide cuanta energía viene transferida a la superficie sólida. De hecho, si el ángulo entre la trayectoria de la partícula inmediatamente anterior al impacto y la superficie es bajo prevalece el desgaste por corte y un material duro lo soporta mejor. Si es grande prevalece el desgaste por fatiga y un material blando puede que lo soporte mejor. La cantidad de desgaste erosivo depende entonces de la probabilidad de formar partículas de un material K , de la función del ángulo de impacto α , de la función de la velocidad v y del tamaño de las partículas M (Ecuación 4).

$$V_e \propto K * f(\alpha) * g(v) * M$$

Ecuación 4: Volumen de desgaste erosivo por partículas sólidas.

Es interesante ver como para evitar altos niveles de desgaste erosivo debido sobre todo al ángulo de impacto en los codos de las tuberías en que pasan fluidos acelerados, se emplean soluciones ingeniosas como filtros mecánicos, barreras físicas o hasta campos

electromagnéticos que atrapan las partículas ferromagnéticas en el codo formando un cojinete protector.

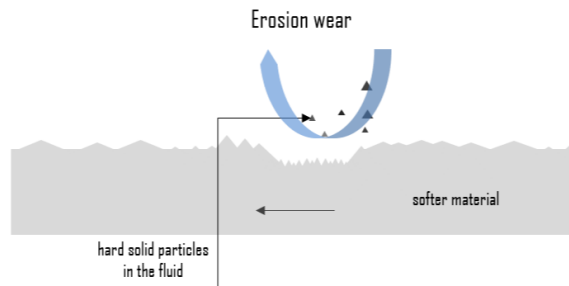


Ilustración 15: Desgaste erosivo por partículas sólidas.

Un caso especial de erosión es la alveolar o pitting que tiene lugar en superficies que al cargarse y descargarse cíclicamente se agrietan y cuando muchas grietas se juntan formando una única se despegan partes del material y se forman unos alveolos. Una gran presencia de alveolos produce niveles altos de ruido, discontinuidades en el movimiento mecánico o también cambios indeseados de rodadura a deslizamiento y consecuentes incrementos de fricción.

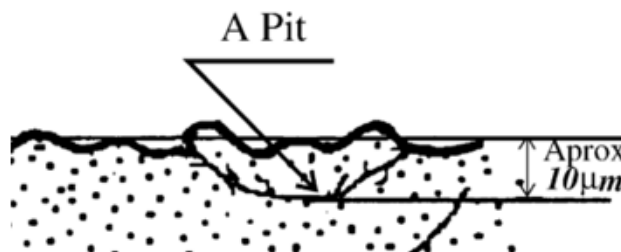


Ilustración 16: Erosión alveolar.

Percusión

El desgaste por percusión tiene lugar por un repetitivo impacto de sólidos que en la mayoría de las aplicaciones prácticas da lugar también a un deslizamiento y si se descompone este impacto compuesto en su componente normal y tangencial se puede estudiar los efectos por separado. De hecho, este mecanismo reúne abrasión, adhesión, fatiga superficial, etc. y es proporcional al factor de deslizamiento porque la mayoría del desgaste ocurre en el momento de movimiento paralelo relativo inmediatamente sucesivo a la percusión. Si el factor de deslizamiento es bajo, impactos repetidos dan lugar más fácilmente a fracturas y a desgaste

por fatiga mientras que si es mayor, es más probable que haya abrasión o adhesión. En materiales duros, sin embargo, la contribución del desgaste por fatiga superficial es negligible [4].

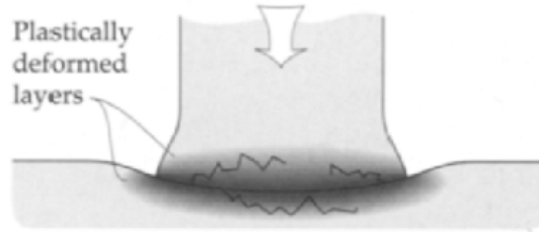


Ilustración 17: Desgaste por percusión.

1.3 Lubricación

El aspecto más interesante de la lubricación es su capacidad de disminuir en gran medida el desgaste y algo menos también la fricción entre superficies en movimiento con velocidad relativa. El lubricante es una sustancia que interpuesta entre dos superficies sólidas disminuye la fuerza de corte de la interfase haciendo que haga falta menos fuerza tangencial para que haya desplazamiento (consecuentemente reduce la fuerza de fricción y el desgaste), además reduce las concentraciones de presiones extendiéndolas sobre toda la superficie de manera más uniforme (consecuentemente reduce la fatiga), reduce las posibilidades de fallo de la maquinaria protegiéndola de niveles de carga excesivos, elevadas temperaturas, etc. y abate el desgaste adhesivo hasta que llegue casi a cero.

El espesor de la capa de lubricante es variable con el tiempo (si no se repone se puede marchar, quemarse o desgastarse), pero también con la velocidad del contacto, la carga y la temperatura. Dependiendo del espesor se puede distinguir la lubricación de película espesa y de película fina que se rigen y se explican a partir de diferentes teorías. Se le llama lubricación de película fina cuando el contacto no es separado del todo, pero el lubricante se pega y despega en un proceso dinámico, ese tipo es muy sensible a las condiciones de operación, a las variaciones ambientales y al contacto entre asperezas duras que disturban el mecanismo de lubricación. Al revés, la teoría que gobierna la lubricación de película espesa es la teoría de Reynolds que en 1886 publicó un artículo científico cuyos resultados experimentales demostraban como si se provee una capa de lubricante capaz de separar completamente dos superficies se puede reducir el nivel de desgaste a cero. No obstante, no es cierto que cuanto más lubricante se añada mejores comportamientos tribológicos se

obtienen, puesto que hay un punto donde aumentar el espesor de lubricación no tiene efectos o empeora el par tribológico, así que hay que buscar el valor óptimo de lubricación.

Una lubricación incorrecta es la principal causa de fallo de la máquina en los buques según el P&I Sueco [8] y también la que conlleva un coste de reparación mayor. La gestión inadecuada de los aceites lubricantes junto con la presencia de partículas abrasivas son una combinación explosiva para que ocurran daños irreparables y solo manteniendo los circuitos de lubricación limpios y eficientes se evita el excesivo desgaste de la máquina.

Según los primeros resultados de la indagación [9] de la Autoridad de Investigación de Accidentes Noruega (AIBN) la causa de la recién casi-varada del crucero Viking Sky a finales de marzo 2019 cerca de Hustad Noruega, es una falta de lubricante en los generadores que conllevó un apagón que dejó el buque a la merced de las olas con poco menos de 1400 personas a bordo entre tripulación y pasajeros.

1.3.1 Mecanismos de lubricación

Como se ha visto anteriormente hay cuatro regímenes distintos de lubricación que se pueden distinguir fácilmente en una gráfica de la curva de Stribeck donde frente al coeficiente de fricción se puede poner tanto el parámetro adimensional de espesor de película (λ) como a velocidad de deslizamiento del lubricante por la viscosidad sobre unidad de carga. Los mecanismos son distintos y se van a detallar a continuación.

1.3.1.1 Lubricación límite

El término lubricación límite fue introducido por Hardy en 1922 porque indica un régimen marginal entre el contacto seco y el principio de la lubricación; hay una película fina (casi molecular) de lubricante en la superficie, pero no lo suficiente como para reducir substancialmente la fricción y el desgaste. Difícilmente es una condición fija de por sí, sino que se da frecuentemente en el arranque de una maquinaria o puede ser una fase de transición cuando las condiciones de empleo varíen, por ejemplo, si se aumenta la carga o la temperatura de un sistema o también en un tribopar nuevo cuando la dureza superficial sea muy alta. Los mecanismos que actúan en este dominio son dos: uno debido a la permanencia física del lubricante sobre la superficie, otro debido a la atracción química del lubricante respecto a la superficie. El primero llamado de absorción física es debido a la característica propia tanto de los lubricantes minerales como de los sintéticos de permanecer agarrados a

las superficies (por vía de las fuerzas de Van Der Waal) y funciona de protección por ella a condición de que la carga y la temperatura permanezcan bajas, pero cuando una de las dos o ambas se elevan, la película se despegando dejando desabrigado el contacto. La polaridad de algunos lubricantes o de algunos aditivos permite la creación de una alfombra protectora que adhiriendo a la superficie se dobla al soportar la carga y vuelve a la posición inicial al quitarse de la misma y consigue reducir la fuerza de corte en el interfaz y por lo tanto la fricción. Por esto se intenta cortar el lubricante principal con otros que tengan una mayor concentración de moléculas polares todavía, generalmente no se necesita una concentración superior al 10% para reducir significativamente la fricción ósea para que se genere un film protector eficaz. Esta película de unos pocos nanómetros además tiene la ventaja que no modifica la composición química de la superficie, sin embargo, pasada una temperatura crítica se rompen los entrelaces polares y la fricción vuelve a subir. De hecho, debajo de este punto crítico, un aumento de temperatura es positivo, porque disminuyendo la viscosidad la fricción disminuye, pero más allá de este el lubricante se despegando hasta dejar totalmente descubiertas porciones de la superficie. Otro tipo de estrado protector es el que se forma naturalmente al mantener expuesta la superficie al ambiente externo el óxido que forma una capa superior al del lubricante y tiene funciones protectoras, todavía en este caso el material si sufre cambios químicos. Mecanismo similar a este último es el segundo llamado de absorción química relacionado al fenómeno de la corrosión porque crea un estrado de sacrificio modificando la estructura de la superficie que la defiende del desgaste. La energía de enlace en el caso de la absorción química es más alta que la física, lo que permite a los lubricantes estar mucho más agrupados en las superficies donde tiene lugar la reacción que permite la cohesión. Esta acción química es posible si hay por lo menos un grupo activo, un material superficial reactivo y que estén en contacto entre ellos (por ejemplo, que no haya una capa de absorción física por el medio, condición que a veces se alcanza solo cuando se supera la temperatura crítica y la capa se despegando). Como es una forma de corrosión puede llegar a modificar la estructura superficial, que la puede descomponer o hacer que fusione a altas temperaturas. Ese proceso de modificación es dinámico, es decir que a cada contacto se despegando la capa de sacrificio protector y se vuelve a formar, lo que implica por un lado una eficaz barrera al desgaste, por otro una fuerte agresión de las superficies, algo a tener en cuenta a la hora de elegir un lubricante o un aditivo adecuado. Este mecanismo no es tan bueno como el de absorción física y requiere un remplazo frecuente del lubricante o aditivo para que siga siendo activo respecto al sistema, sin exagerar para evitar una excesiva corrosión. Por lo visto hasta ahora el mecanismo de absorción química no respectan las leyes de Archard del contacto seco, porque no hay una relación lineal entre desgaste y el deslizamiento entre superficies, sino que la corrosión lo incrementa con el paso del tiempo. Todavía, el volumen de desgaste es menor en un contacto lubricado con lubricación limite que a seco.

1.3.1.2 Lubricación mixta

La lubricación mixta es el mecanismo más real, porque siempre se da una mezcla entre distintos regímenes de lubricación, aunque se le nombre en función del que prevalece. En este régimen no hay un comportamiento único, puede que haya contacto seco de algunas asperezas, que haya lubricación limite en algunos puntos y a la vez lubricación de fluido espeso. Todos interactúan entre sí y el resultado no se puede explicar ni con las teorías que rigen el mecanismo de lubricación limite ni con las que rigen el de lubricación hidrodinámica. Para calcular el coeficiente de fricción se aproxima con la expresión $\mu = \tau_y / 2 (\tau_y^2 - \tau_l^2)^{1/2}$ donde τ_y es la fuerza de corte de la superficie y τ_l es la fuerza de corte del lubricante y se calcula a partir de la viscosidad del mismo en cada uno de los regímenes de lubricación. Calcular el desgaste al revés es imposible de hacer por vía teórica siendo la suma del desgaste por abrasión, por adhesión, por fatiga, por corrosión y por la interacción entre fatiga y adhesión y fatiga y corrosión. Si se puede evitar que haya desgaste adhesivo y reducir el abrasivo, pero la fatiga sigue siendo el factor dominante en este mecanismo de lubricación.

1.3.1.3 Lubricación elastohidrodinámica

Entre la lubricación mixta y la hidrodinámica pura se describe la lubricación elastohidrodinámica como mecanismo separado visible sobre todo donde hay contactos a altas cargas. Si se intenta aplicar las teorías hidrodinámicas el espesor de película que nos esperamos debería de ser inferior, sin embargo, esto no pasa. La superficie sujeta a carga se deforma de manera elástica a nivel nanométrico, cuando se levanta puede que empuje el lubricante hacia el interfaz haciendo que la presión del mismo aumente. Debido a la alta presión las moléculas del fluido se acercan provocando un aumento de la viscosidad que crea resistencia mayor a fluir (la ecuación de Barus explica como la viscosidad crezca de razón exponencial en función de la presión), y las moléculas tardan bastante en responder a nuevas variaciones de presión.

1.3.1.4 Lubricación hidrodinámica

La lubricación hidrodinámica permite la separación total de las superficies lo que significa un nivel de desgaste nulo. Además, tiene que haber un lubricante en el medio para no confundirla con el mecanismo de levitación magnética que, si permite una separación total, pero en seco. Este mecanismo fue descrito por Tower que con una serie de experimentos pudo observar

cómo en este dominio el coeficiente de fricción asume valores muy bajos, sin todavía poder dar valores muy acurados debido al método de medición. Otro descubrimiento hecho por Tower, en contradicción con la ley de Coulomb es que al incrementar la velocidad de deslizamiento aumenta la resistencia friccional y no son independientes. Además, observó como al aumentar la temperatura disminuye la resistencia friccional. A partir de estos hallazgos concluyó que, en un contacto totalmente bañado, las leyes para determinar la resistencia friccional son la de la fricción entre fluidos y no entre sólidos, que una superficie flota encima de la otra en la película de aceite sin que haya contacto, que la presión del lubricante en el centro de un contacto es mucho mayor de la presión media y que el valor de la resistencia friccional es inestable probablemente debido a la falta de lubricante. Este último punto se demostró erróneo por el sistema de medida empleado ya que solo se podía obtener un valor de coeficiente de fricción aproximado. Hoy en día sabemos que es estable a diferencia del régimen de lubricación limite y mixta donde suele tomarse un valor estadístico con su desviación estándar. Estas conclusiones tuvieron un gran impacto en la comunidad científica que se ocupó de tratar de entender los efectos de distintos parámetros sobre la generación de la presión en la película del fluido.

Existe un mecanismo hidrodinámico distinto llamado de película comprimida gobernado por variaciones de presión en el sentido del flujo o variaciones de la carga en el sentido normal. En este mecanismo, la viscosidad también tiene mucha importancia.

Para completar hay que mencionar que existe también un mecanismo de lubricación de película fluida que no es dinámico, de hecho, se llama lubricación hidrostática donde las superficies se mantienen separadas aportando una alta presión del fluido lubricante.

1.3.2 Lubricantes

Los lubricantes del latín *lubricum* (resbaladizo) son sustancias que sirven para controlar el coeficiente de fricción y disminuir el desgaste de un sistema tribológico adhiriendo a las superficies. Se pueden clasificar en sólidos, semi sólidos, líquidos y gaseosos. Al disminuir la carga aplicada y al aumentar la velocidad los lubricantes gaseosos tienen mejor comportamiento. Por el contrario, al invertirse los parámetros son mejores los sólidos. Los lubricantes en estado sólido tienen una baja fuerza de corte y pueden soportar cargas extremadamente altas. Las grasas son efectivas en reducir el ruido, la vibración y el impacto medio ambiental, tienen la capacidad de absorción del desgaste adhesivo desviando la carga de las superficies, sin embargo, no son buenas disipadoras de temperatura. Los lubricantes más en uso todavía son los líquidos de menor viscosidad con bajas pérdidas de fricción por

fluido y consecuentes baja generación de calor. Al aumentar la presión el calor se disipa mejor y se permite la total separación de las superficies. Se dividen en base a su origen en naturales (de fuentes vegetales y animales), minerales y sintéticos.

Los aceites naturales son bastante fáciles de encontrar y económicos, aunque no tan baratos como los minerales, además, son menos estables térmicamente y respecto a la oxidación y cuando se degradan debido a la temperatura dejan depósitos atrás. Hay una serie de buenos aditivos en régimen de lubricación limite a partir de grasas animales el mayor problema es que su empleo está reducido por los gobiernos según unas normas más estrictas. Los aceites minerales se suelen mezclar con aditivos EP (extrema presión) gracias a su mayor rango de funcionamiento. Los aceites naturales no se volatilizan a menos que no se descompongan en sustancias gelatinosas, proceso noto como de secado, están compuestos por ácidos grasos y grupos alcohólicos y se les añaden a los aceites minerales para la formación de películas.

Los aceites minerales provienen del petróleo y son muy versátiles porque en ellos se disuelven varios aceites vegetales y sintéticos o aditivos para obtener lubricantes con mejores características. Están constituidos mayoritariamente por carbonos e hidrógenos que forman cadenas largas de hidrocarburos, pero también contienen azufre, oxígeno y nitrógeno. En particular la cantidad de azufre tiene que ser controlada para evitar una contaminación peligrosa. Se dividen en aceites:

- Parafínicos.
- Nafténicos.
- Aromáticos.

Los primeros tienen una buena resistencia a la oxidación, aunque en caso de presencia de oxígeno crean ácidos, quemados dejan depósitos carbonáceos duros, tienen una buena estabilidad térmica, baja volatilidad, alto índice de viscosidad y alto punto de inflamación, pero respecto a los demás aceites minerales su punto de coagulación es más alto. Los segundos tienen menor resistencia a la oxidación, no obstante, quemados dejan unos depósitos más blandos y lodosos, son menos abrasivos, tienen un índice de viscosidad y un punto de inflamación más bajos, sin embargo, congelan a una temperatura más baja. Finalmente, los aromáticos presentan bajo índice de viscosidad y mayor volatilidad, por eso no se emplean comúnmente, no obstante el proceso de desaromatizado permite aumentar el índice de viscosidad [10], disminuir el contenido en azufre y rebajar el punto de congelación.

La mayoría de los lubricantes minerales en uso son multigrado, es decir poseen una aditivación polimérica, lo que hace que trabajen mejor en regímenes de temperatura alta y baja.

Finalmente, la tercera categoría de lubricantes líquidos está representada por los sintéticos que son muy buenos, aunque se utilicen solo si no queda otra opción debido a que son muy caros. Se emplean en lugar de los aceites minerales, cuando a éstos tienen una tendencia a la oxidación, a la pérdida de viscosidad, a la inflamación o a la solidificación. Siempre debido al alto coste de diseño y producción es preferible emplearlos mezclados en aceites minerales antes que puros y también por el hecho de que se pueden sintetizar para mejorar cualquiera aplicación. En general tienen un índice de viscosidad más alto y están formados por cadenas carbónica cortas haciéndolos más propensos a soportar mejor la presión y el calor sobre todo a altas velocidades. Hay cinco categorías de aceites sintéticos:

- Poliglicolicos.
- Esteres.
- Siliconicos.
- Perfluoropolialkileteres.
- Perfluoropolieteres.

Los primeros originalmente usados como líquido de frenos tienen una buena capacidad de absorción del agua, se emplean donde haya posibilidad de alcanzar altas temperaturas y no se quiera que tenga lugar la creación de depósitos carbonáceos. Los segundos reaccionan con los alcoholes y los ácidos inorgánicos, son mejores respecto a los aceites minerales en reducir la fricción, resistir a la oxidación, prolongar el periodo de drenado y tienen menor volatilidad sin tener un coste mucho mayor. Los siliconicos son malos lubricantes en régimen de lubricación límite y en aplicaciones masivas debido a su alto coste de producción todavía son inertes químicamente debido a su baja solubilidad. Los perfluoropolialkileteres tienen buena estabilidad térmica y oxidativa, no obstante, no tanto como los perfluoropolieteres y a diferencia de estos últimos que tienen baja tensión superficial cosa que les permite ser químicamente interesantes, se usan sobre todo en vacío por lubricación de película fina.

1.3.3 Características de los lubricantes

Las principales características deseadas de un buen lubricante [11] son una efectiva reducción de fricción y desgaste, una resistencia de película adecuada, estabilidad térmica, buena

adhesión a la superficie, pureza de contaminantes, carácter no corrosivo, buenas propiedades de sellado respecto a pérdidas, alto índice de viscosidad y mínima volatilidad. El primer paso en la elección de un lubricante apto es la búsqueda de su cumplimiento con la normativa medioambiental y que sea adecuado para las condiciones de ejercicio, lo siguiente es el coste inmediato y a largo plazo (debido al replazo o las dificultades estructurales para el repostaje), luego se ensaya y según los resultados obtenidos se aportan las medidas oportunas (si ha ocurrido un cambio de dominio de lubricación debido a velocidad, carga o temperatura excesivas del sistema o si hay demasiados escombros). Finalmente, si hay un sistema complejo de mecanismos hay que preferir un único lubricante que valga para todo, para evitar fallos debidos al uso de un lubricante no adecuado y optimizar el aprovisionamiento. De forma general, en caso de que la velocidad sea mayor de la esperada se puede optar por un aceite menos viscoso, un lubricante gaseoso o también un sistema de circulación del aceite que fluya más rápidamente. Si la temperatura va a ser más alta de lo estimado, es aconsejable utilizar aceites de alto índice de viscosidad con aditivos antioxidantes, lubricantes sólidos, o también aumentar el flujo del aceite. Si se nota demasiado residuo se puede poner un filtro en la circulación del sistema y si hay más carga de la proyectada se puede superar el problema con aceites más viscosos, lubricantes sólidos o el uso de aditivos EP (extrema presión). Finalmente, si se quiere aumentar la vida útil de un par tribológico además de aditar el lubricante principal, se puede prever sustituciones más frecuentes del mismo.

1.3.3.1 Características de un lubricante de película fina

Las características específicas de un buen lubricante de película fina son la presencia de moléculas de cadena larga con el grupo activo al final para que se pueda enlazar con la superficie y crear una capa protectora, que sea compatible químicamente con la mayoría de los aceites minerales y aditivos y que tenga una buena estabilidad térmica (los ácidos grasos pierden su efectividad a partir de los 200 °C debido a la descomposición). Hardy en sus experimentos descubrió que el peso molecular y el coeficiente de fricción son inversamente proporcionales y que las cadenas largas de hidrocarburos son mejores en separar las superficies sólidas bajando la fricción. Por temas de optimización, hoy en día se diseñan componentes más pequeños de tamaño micrométrico o nanométrico lo que implica que también los lubricantes tienen que adaptarse a esta exigencia.

En particular los lubricantes empleados en régimen límite son muy importantes a altas cargas porque, aunque existe una capa de óxido en las superficies. Cuando ésta sea fracturada son capaces de soportar la carga antes de que afecte directamente el material. Tienen que resistir

a la penetración de las asperezas (por esto son mejores alcoholes y ácidos grasos), tener baja fuerza de corte, alta temperatura de fusión y capacidad de formar jabones protectores con las partículas sueltas.

1.3.3.2 Características de un lubricante de película espesa

El parámetro fundamental de un lubricante de película espesa, dado que en estos regímenes el coeficiente de fricción es muy bajo de por sí, es la viscosidad que debe de ser lo suficientemente alta para soportar la carga y separar las superficies, pero al mismo tiempo lo más baja posible debido a que la fricción en estos dominios es debida a la fuerza de corte del líquido. Los problemas ocurren cuando el aceite no es capaz de separar las superficies ocasionando contacto directo entre ellas debido al corrimiento del líquido. Para mantener un nivel de desgaste lo más próximo a cero hay que definir una viscosidad máxima y mínima y elegir el lubricante en dicho rango.

1.3.4 Viscosidad y lubricantes no newtonianos

La viscosidad es una propiedad física de los fluidos que indica las atracciones de las moléculas en ellos contenidas midiendo su resistencia al fluir. La viscosidad y la fuerza de corte de un fluido están relacionados de dos formas opuestas. Por los fluidos newtonianos la fuerza de corte y las presiones de corte están en proporción, cuando los segundos aumentan la primera aumenta. Al aumentar de la velocidad la fuerza de corte causa siempre menos presión provocando el fenómeno del afinamiento del líquido debido al corte. Todavía, en algunos fluidos con el aumento de la velocidad existe a la posibilidad de que en vez de reducirse el espesor aumente. No hace falta que el líquido esté en movimiento, puede ser una causa externa que lleva un impacto a alta velocidad y produzca este fenómeno, es el caso de los líquidos no newtonianos. Los líquidos utilizados como lubricantes todavía generalmente siguen el principio del afinamiento. Sin embargo, hay una categoría intermedia de líquidos y grasas llamados de Bingham que se comportan como si no hubiese alguna deformación de corte al principio (como los sólidos) y cuando esta comienza, trabajan como si fueran líquidos newtonianos normales, por lo tanto, se le trata como líquidos semisólidos.

La viscosidad también está relacionada con la temperatura, puesto que al aumentar de la segunda la primera decrece. La razón de este comportamiento es que con el aumento de la agitación molecular se distancian y se intentan separar entre ellas. El ritmo al cual decrece

cambia mucho de un fluido a otro y es el parámetro que se expresa en términos de índice de viscosidad.

1.3.5 Aditivos

Los lubricantes necesitan tener un gran número de propiedades distintas a la vez, así que normalmente se le añaden unos aditivos para suplir sus faltas. En un motor de combustión interna, normalmente hay aditivos para que el aceite no se desgaste debido a las temperaturas, para que no oxide las superficies, para remover partículas sueltas y para que no se congele a bajas temperaturas (aditivos estacionales). La característica principal que une todos los aditivos es la capacidad de disolverse en los lubricantes principales sin la cual no servirían de mucho ya que si flotaran en ellos harían que solo partes de las superficies gozaran de sus efectos benéficos mientras la mayoría no. Según la acción que cumplen podemos distinguir entre aditivos:

- Detergentes y dispersantes.
- EP aditivos de extrema presión.
- Anti desgaste.
- Modificadores de fricción.
- Antiespumantes.
- Antioxidantes.
- Aditivos para bajar el punto de congelación.

Los **detergentes** forman una protección respecto a las superficies y previenen el depósito de lodos y escombros provenientes de la combustión del lubricante que puedan crear oxidación. El funcionamiento sigue dos prototipos distintos: el primero prevé que se forme una capa protectora encima de la superficie impidiendo el contacto físico, mientras el segundo que el detergente atrape las partículas sueltas envolviéndolas e impidiendo su crecimiento, frustrando entonces su poder abrasivo. Este tipo de aditivos se filtran fácilmente al termine de su trabajo cuando no quedan directamente en suspensión. No dañan las superficies y tienen una formulación similar a las de los jabones de gran peso molecular para tener una mayor fuerza atrayente.

Los **dispersantes** actúan en conjunción con los detergentes para quitar partículas sueltas en suspensión dañinas para el sistema tribológico cumpliendo una acción de aislamiento entre las mismas y facilitando así el trabajo de remoción de los jabones. Su formulación más habitual es la de una larga cadena de hidrocarburos con un apéndice polar, la cola sirve para

disolverse en el aceite, mientras que la cabeza tiene el grupo funcional que atrae los contaminantes y los escinde impidiéndoles volver a juntarse. No crean películas protectoras así que directamente no impiden el desgaste abrasivo, pero indirectamente si reducen el tamaño de las partículas que rozan sobre las superficies.

Dependiendo del tipo de residuo que se pretende encapsular y eliminar se usa un tipo de aditivo u otro (agua, restos de combustible, lodos, óxidos, restos de lubricante exhaustos, partículas sólidas producidas por el sistema, etc.).

Los **aditivos EP (extrema presión)** sirven para reducir la fricción y el desgaste en condiciones especiales en las que los lubricantes normales son ineficaces. Los EP reaccionan químicamente con los metales y no aportan nada a baja carga y temperatura, sin embargo, al empeorar las condiciones, forman una película de lubricante en las superficies que las fortalece reduciendo el desgaste. El problema principal de estos aditivos es su naturaleza cancerígena y su alto nivel de peligrosidad para el medio ambiente. Además, se emplean unas técnicas costosas para quitar los compuestos del azufre que dejan en los lubricantes minerales. Funcionan corroyendo la superficie para pegarse a ella y formar una sutil capa protector de sacrificio e insoluble que impide la corrosión posterior y resiste al desgaste. Estos aditivos contienen compuestos solubles de clorito de azufre o clorito de fosforo o benzil-disulfito, no obstante, el más común es el ZDDP dialquilditiofosfato de zinc ya que es un elemento muy bueno para reducir el desgaste en los metales.

Los aditivos **anti desgaste** crean una película fina entre el tribopar y previene el contacto directo de las superficies disminuyendo el desgaste, también reduce la fricción permitiendo un roce más suave. A diferencia de los EP estos aditivos tienen un rango de funcionamiento más bajo tanto a nivel de carga como de temperatura, porque no alcanzan la misma fuerza de enlace con el material.

Los aditivos **modificadores de fricción** generalmente son sólidos que necesitan un vector fluido para depositarse donde haya necesidad reduciendo la fricción. Los más conocidos son el disulfito de molibdeno, la plata, el grafito y el teflón.

Pasa a menudo en un mecanismo que cuando un líquido en presión pasa a través de una región convergente se producen burbujas que debido a la tensión superficial permanecen en dicha forma creando una espuma que reduce la capacidad de bombeo del líquido interactuando con el flujo, además este burbujeo puede que oxide la superficie debido a que transporta oxígeno con lo cual aumenta las posibilidades de corrosión y finalmente empeora las capacidades termo absorbentes del líquido siendo que el espesor de burbujas dificulta la transferencia de calor. Este comportamiento está acentuado por los detergentes y

dispersantes y para evitar esto se usan los **antiespumantes** que tienen una función desplomante respecto a las burbujas antes de que alcancen el material; sobre todo se usan aditivos a base de silicona.

La categoría de los **antioxidantes** está formada por los antioxidantes clásicos cuya función es encapsular el oxígeno presente en el líquido y los inhibidores de oxidación que neutralizan los productos indeseados que pueden generar oxidación. El problema principal de la corrosión es la formación de un capa espesa, poroso, blando y frágil que reduce la interfaz entre superficies, cambia la física y los mecanismos de desgaste y en general produce fallos indeseados del sistema. También los aditivos anti desgaste y los EP corren las superficies, pero el capa que forman es mucho menor, más duro y con características protectoras. Los antioxidantes se desgastan al remover el oxígeno presente en un líquido uniéndose a él o reduciendo su reactividad química, por lo tanto, para aumentar la vida de ejercicio de un lubricante, hay que reponerlos a menudo. Los más comúnmente usados son los aditivos a base de zinc que también son buenos anti desgastantes, así que su empleo tiene un dúplice beneficio. Los inhibidores de oxidación tienen una acción neutralizante respecto a los ácidos que se forman en la oxidación y reaccionan químicamente con el metal ferroso de las superficies para formar un film protector; los más comunes son los sulfonatos de metal, los ácidos grasos y los fosfatos. Los aditivos que se usan para evitar la corrosión de materiales no ferrosos se les llama inhibidores de corrosión y tienen un funcionamiento parecido.

Los aditivos que se emplean para **bajar el punto de congelación** tienen la clara función de evitar que un lubricante se congele llegado a temperaturas bajas, por ejemplo, se emplean en maquinaria que tiene que estar mucho tiempo parada en condiciones climáticas adversas o también en sistemas refrigerantes donde a menudo se alcanzan temperaturas mucho más bajas de 0 °C. No solo evitan la cristalización impidiendo la aglomeración de cristalitos y separándolos entre ellos, sino que también permitan a los líquidos fluir a bajas temperaturas reduciendo la viscosidad; los más utilizados son los derivados de polímeros de metalacrilato.

1.3.5.1 Interacción entre aditivos

Hay que tener en cuenta que aditivar un aceite con muchas sustancias a la vez puede provocar unas mezclas peores que el aceite base. Por ejemplo, es conocido como la acción combinada de detergentes y de inhibidores de óxido suprime significativamente la eficacia lubricante del ZDDP. Asimismo, se conoce como los inhibidores de corrosión si vienen en contacto con amoníaco producen un fallo del sistema. Finalmente, cuando se usan

dispersantes hay que tener en cuenta su acción acelerante de la oxidación, por eso hay que incluir antioxidantes al utilizarlos.

1.3.6 Lubricantes iónicos

Los líquidos iónicos (ILs) son sales fundidas a temperatura ambiente que poseen unas propiedades fisicoquímicas únicas y han demostrado su gran potencial en muchas aplicaciones entre las cuales la lubricación es una de las más prometedoras. Los ILs consisten en grandes moléculas formadas por una larga cadena orgánica asimétrica como catión y comúnmente por un anión inorgánico. Debido a la naturaleza química de los grupos aniónicos y a la distancia entre los dipolos, hay numerosas cargas iónicas no alineadas. Esto genera bajas fuerzas electrostáticas orientadas, que junto con la propia asimetría estructural, hace que no se forme una estructura cristalina regular, razón por la cual están en forma líquida a temperatura ambiente [12]. La primera preparación de un líquido iónico a temperatura ambiente de que se tenga constancia data 1914 por P. Walden un químico que sintetizó el IL nitrato de ethylamonio [13]. En 2001 Ye et al. [14] fueron los primeros en experimentar el empleo de líquidos iónicos como lubricantes a partir de allí empezó una gran investigación internacional en este sentido con la síntesis de ILs de variada naturaleza.

Las características generales que implican buenos resultados a nivel de lubricación presente en la mayoría de los ILs (aunque no en la totalidad de ellos) son:

- Polaridad intrínseca siendo compuestos iónicos.
- Alto nivel de absorción superficial.
- Baja inflamabilidad.
- Alta estabilidad térmica.
- Baja influencia de las condiciones ambientales sobre su capacidad reductora de fricción y desgaste comparados a los aceites comúnmente usados.
- Cuando son usados como aditivos a menudo forman películas protectoras eficaces sobre el área de contacto.
- Alto nivel de personalización del diseño y de posibilidades de futura búsqueda de ILs a medida, ya que su comportamiento depende mucho de los aniones y cationes seleccionados.

Generalmente los ILs con cationes de cadenas más largas y simétricas tienen valores de viscosidad mayor, aunque no siempre se cumple esta condición. Además, la corrosión es un problema en los ILs que contienen alógenos, aunque la mayoría de los ILs solubles al no tener

alógenos no atacan las fundiciones de hierro. También se han realizado estudios en superficies no metálicas. Para aplicaciones específicas [13] de lubricación a menudo se busca que tengan:

- Propiedades refrigerantes gracias a la alta capacidad térmica.
- Conductibilidad térmica específica.
- Alta lubricidad.
- Solubilidad con otros tipos de lubricantes.
- Altos puntos de inflamabilidad y explosión.
- Invulnerabilidad frente a la oxidación.
- Mínima interacción con el agua.
- Alta biodegradabilidad.
- No toxicidad.

Los ILs muestran mejoras ventajosas respecto a aceites tradicionales en aplicaciones manufactureras e industriales [13] como lubricantes para circuitos refrigerantes, motores, circuitos hidráulicos, turbinas de aviones, zonas a alta temperatura, o para la formación de grasas, aceites de corte, fluidos supercríticos (FSC) y nanofluidos.

No obstante, sus posibilidades infinitas encontraron un gran límite respecto a su explotación: el elevado coste. En general compuestos iónicos y moléculas no polares son inmiscibles porque los primeros son atraídos por enlaces iónicos o puentes hidrógeno mientras las segundas se juntan por fuerzas de Van Der Waals más débiles por lo que se espera una sustancial inmiscibilidad de los ILs con aceites [15], sin embargo, se conocen varios ILs que si son solubles en determinados aceites base dentro de un rango concreto de concentración y de temperatura. Hasta el 2012 con las investigaciones de Qu J. [16] y Yu B. [17] se desconocía la solubilidad de algunos de ellos en aceites lubricantes no polares tradicionales de base hidrocarbonada. A partir de entonces comenzó un arduo trabajo de investigación en el uso de los mismos como aditivos, permitiendo volver a resultar comercialmente atractivos. En base a la literatura de hoy en día [15] no se logró demostrar que los ILs usados como aditivos a mayores concentraciones produzcan mejores resultados.

A veces a la sigla "ILs" se le antepone otras letras para indicar unos compuestos siempre iónicos, pero con unas características especiales que se desea destacar las más conocidas son: FAILs, PILs y QAILs.

Los primeros, los FAILs (líquidos iónicos a partir de ácidos grasos) son la unión entre un catión iónico y aceites de origen vegetal o animal abundantes en la naturaleza. Hay algunos FAILs

que debido a la baja o nula toxicidad de la parte iónica se pueden considerar a pleno título lubricantes verdes, es decir respetuosos con el medioambiente. Las capacidades lubricantes de los FAILs se ha analizado en el último decenio por distintos grupos de investigación y posible aplicaciones, consiguiendo lubricantes con altos niveles de biodegradabilidad y baja toxicidad [18,19]. Una de las primeras síntesis de FAILs de las que se tiene constancia fue realizada por dos instituciones holandesas para su uso como extractores de sales metálicas [20]. No se deben confundir con ILs mezclados con aceites biodegradables, ya que los FAILs tienen la parte de ácido graso en su propia estructura iónica.

La investigación sobre las posibilidades de los ILs como lubricante últimamente se ha dirigido también hacia el estudio de los PILs líquidos iónicos prácticos [21–23], es decir compuestos polares formados al menos por un hidrón (catión hidrogeno) disociable. Tienen una presión de vapor extremadamente baja, alta viscosidad, alta conductividad iónica y térmica, no inflamabilidad, estabilidad térmica y química y baja toxicidad. Pueden ser construidos según las exigencias teniendo en cuenta que pequeñas modificaciones del anión y del catión producen cambios perceptibles a nivel fisicoquímico.

Finalmente, los QAILs son líquidos iónicos de base amonio cuaternario efectivos y de relativamente bajo coste [24].

A continuación, se presenta una selección de artículos y publicaciones científicas sobre el empleo de compuestos iónicos como lubricantes en orden cronológico y agrupados en la medida de lo posible según el grupo de investigación.

1.3.6.1 Primer quinquenio

En la primera experimentación sobre ILs [14] fueron empleados líquidos iónicos de base alquilimidazol tetrafluoroborato y sirvieron como lubricantes también en un segundo trabajo que se publicó unos meses más tardes por el mismo grupo [25] proponiendo su uso en condiciones de vacío neumático o en el espacio al tener buena lubricidad y menor volatilidad respecto a los lubricantes disponibles para este sector siendo además capaces de formar películas protectoras ferrosa y bóricas que consienten bajos niveles de fricción y desgaste. A mayores, se quiso comparar dos de los ILs sintetizados con un aceite parafínico aditivado al 1% en peso con ZDDP en un ensayo tribológico en configuración de 4 bolas descubriendo que estos lubricantes de nueva formulación conseguían reducir la fricción significativamente y moderadamente también el desgaste. El grupo del Instituto de químico-física de Lanzhou China, continuó comparando los ILs por ellos investigados con mezclas de ZDDP en aceites

parafínicos al 2% en peso en términos de reducción de la fricción y capacidad de soportar cargas en un contacto acero/acero demostrando nuevamente unas prestaciones mejores respecto al aceite habitual [26]. También se contrastó un IL de base alquilimidazol tetrafluoroborato con lubricantes de altas temperaturas consiguiendo encontrar mejores capacidades anti desgaste y de suportación de carga [27].

Estados Unidos a través de los laboratorios de investigación de la Aviación (Directorado de Materiales y Fabricación) junto con una empresa de I+D comienzan a investigar los efectos de lubricación por líquidos iónicos de base alquilimidazol tetrafluoroborato y de imidazol fosfato disueltos en agua en materiales cerámicos [28], demostrando buenas potencialidades como aditivos en lubricación límite y reduciendo el desgaste.

El primer país europeo en investigar las potencialidades de los ILs fue España con el grupo de investigación de la Universidad Politécnica de Cartagena [29] que tan solo un año después de los primeros resultados en China de Ye et al. [14] utilizaba cristales de IL de cloruro de amonio como aditivo para un aceite base en proporciones del 1% en peso consiguiendo reducir tanto la fricción como el desgaste en los ensayos de bola sobre disco entre acero y aluminio, además de descubrir que un lubricante aditivado tanto por cristales líquidos iónicos como apolares obtenían mejores resultados que las mezclas de cada uno con el aceite base por separado. Las posibilidades del empleo de cristales líquidos para la lubricación fueron investigadas por el grupo desde hace tiempo [30]. En una publicación posterior del grupo [31] se realiza un estudio del comportamiento tribológico de otros ILs de base alquilimidazol tanto puros como aditivos al 1% en peso siguiendo el camino de otra investigación anterior del equipo chino de Liu et al. [32]. Los ensayos de bola sobre disco en contacto aluminio/acero indicaron que dichos ILs poseen buenas características de lubricación, siendo capaces de prevenir fenómenos de tribocorrosión. Éste es uno de los primeros estudios en tener en cuenta este último aspecto muy importante presente en los artículos sobre lubricantes iónicos hasta el día hoy. En un sucesivo empleo de ILs de base alquilimidazol y de otra imida [33] en test similares a los anteriores, el Grupo de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica murciano concluye que la formación de películas de lubricación eficaces depende de la longitud de cadena y la composición aniónica de los ILs y también de la miscibilidad con el aceite base y la humedad ambiental no pudiendo derivar directamente las propiedades de lubricación de los ILs mezclados con los propios líquidos. Las características tribológicas de los ILs utilizados como aditivos se habían demostrado mejores respecto al uso como puros para todos los ILs solubles. Éste mismo grupo liderado por María Dolores Bermúdez investigó sobre ILs a base imidazol [34] como alternativas a un aceite mineral y a un éster sintético de propileno glicol di oleato en ensayos tribológicos de bola sobre disco en contacto aluminio/acero en un rango

muy amplio y extremo de temperaturas donde los ILs respondieron mejor y demostrando más estabilidad térmica. Alternativamente en un empleo sucesivo de otros ILs de imidazol en contacto aluminio/acero en uso como aditivos a un éster sintético de propileno glicol di oleato se obtuvieron mejores éxitos cuanto más alta la solubilidad, sin embargo ninguno de los ILs resultó totalmente soluble y los resultados de desgaste mejoraron solo a altas temperaturas debido a la estabilidad térmica de los aditivos, mientras que en condiciones ambientales se registró un empeoramiento de la fricción y desgaste debido a la disputa entre los procesos de disolución y absorción [35].

1.3.6.2 Segundo quinquenio

El grupo de investigación chino liderado por Liu, estudió en ensayos de contacto aluminio/acero, ILs de base alquilimidazol con el grupo funcional fosfonilo [36] y confirmó que respecto a los ILs empleados anteriormente (que carecían de dicho grupo funcional), al tener unas viscosidades mayores se conseguían coeficientes de fricción levemente más altos. Además se sintetizaron y evaluaron una serie de ILs de base tetralquifosfonio asimétricos que mostraron excelentes propiedades como lubricantes en contacto aluminio/acero [37] y acero/acero [38].

Del otro lado del océano en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge en Tennessee (EE.UU.) se investigaba a través de ensayos recíprocos acero/aluminio, lubricantes a base de ILs para su posible uso en cojinetes tanto puros como en mezcla a un aceite mineral al 10% en volumen encontrando resultados alentadores. El test que ensayaba más de una quincena de ILs de base imidazol y amonio, demostró la eficacia de los ILs para lubricar dichas superficies eliminando el desgaste adhesivo común en el aluminio [39]. Siempre en la misma dirección se ensayaron distintas aleaciones de aluminio en contacto con acero observando que los ILs de base amonio e imidazol empleados mostraban resultados de lubricación muy disparados dependiendo del tipo de material lo que demostraba la importante correlación entre la estructura química física del contacto y las componentes catiónicas y aniónicas de los ILs utilizados [40].

Una novedad en los materiales de prueba fue introducida por el grupo de Cartagena con el uso de un nailon (Poliamida 6) en contacto con acero en dos trabajos siempre lubricados por ILs de base imidazol variando el tipo de acero y empleando también polystyrene al principio [41] y modificando la temperatura en un segundo momento [42].

El grupo chino anteriormente mencionado propuso la lubricación a través de ILs en superficies de cobre gracias al añadir a los ILs de imidazol un aditivo anti corrosión específico permitiendo conseguir buenos resultados tribológicos frente a una corrosión asumible [43]. Otro empleo de ILs como lubricantes sin precedentes es en películas ultrafinas, concretamente de ILs de base piridinio tetrafluoroborato en láminas de silicón en contacto con acero obteniendo las mejores prestaciones a bajas carga y demostrando su eficacia lubricante también en este campo [44]. En dos trabajos sucesivos se amplía el conocimiento sobre el efecto del anión de ILs de base imidazol depositados en películas ultrafinas y nanométricas encima de silicón en láminas normal y modificado consiguiendo durabilidad y resultados tribológicos distintos en base más a la composición química que según el tipo de silicón empleado [45,46]. Las láminas de silicón modificadas se examinan posteriormente con ILs de base alquilimidazol a escala nanométrica deduciendo las características micro y macro tribológicas consintiendo en ver las diferencias según la escala de enfoque [47]. De una cooperación entre el grupo de Lanzhou y la Universidad de Shenyang (China) se aplican ILs de base imidazol en contacto acero inoxidable, plasma nitrato y acero SAE52100 consiguiendo buenos resultados como lubricantes [48].

Dentro de la investigación internacional en el campo de la lubricación por ILs entra otro país: Japón, con el equipo de la Universidad de Iwate, que disuelve ácidos carboxílicos en ILs de base alquilimidazol al fin de evitar la corrosión triboquímica de los ILs y los ensaya en test de péndulo y de bola sobre disco, obteniendo mejor solubilidad cuanto mayor sea la cadena alquílica y demostrando la bondad del uso del ácido carboxílico como aditivo anti corrosión en ILs [49]. Se propone también investigar la estabilidad térmica y oxidativa en ILs de base alquilimidazol viendo mejoras respecto a lubricantes sintéticos [50]. A partir de allí empieza un trabajo de estudio sobre cómo mejorar el comportamiento de los ILs, estudiándolos mezclados con aditivos convencionales y comparándolos con aceites sintéticos tradicionales que lleva a la conclusión de que también otras clases catiónicas de ILs se pueden utilizar como lubricantes como los de base piridinio y amonio [51]. Posteriormente se investigan las características de ILs de base imidazol con aniones fosfatos comparadas con ILs de base imida convencionales demostrando mejores capacidades tribológicas [52]. A la investigación en este campo se dedica otra institución nipona: el Instituto de Ingeniería de Tokio que amplía la búsqueda de ILs de base imidazol para su uso en el espacio, confirmando sus buenas características tribológicas en vacío [53]. Similar a un estudio anterior, el grupo de Iwate en conjunto con la Universidad de Agricultura y Tecnología de Tokio propone la aditivación de ILs de base imidazol con agentes reductores de fricción y desgaste derivados de ácido aspártico, consiguiendo una mejora en la lubricidad [54,55]. A continuación se siguió modificando los ILs con tecnología aditiva también con derivados de ácido glutámico sin

conseguir reducir la fricción pero evitando el desgaste [55]. El Instituto de Investigación de Fabricación Avanzada Japonesa realizó ensayos de ILs de base piperidina y amonio en aleaciones de acero molibdeno demostrando la eficacia en reducir el desgaste de los ILs junto a este tipo de superficies respecto al acero puro o al molibdeno puro gracias a la formación de compuestos reductores de fricción derivados de la interconexión química entre los compuestos iónicos y el material de contacto [56].

De manera parecida el grupo de Lanzhou en colaboración con la Academia de Ciencias de la capital china propuso utilizar un IL de base imidazol con un aditivo anti desgaste mejorando su comportamiento tribológico [57]. Esta empresa conjunta estudió una forma de aditivación que preveía la composición de ILs de base imidazol con nanotubos de carbono multi capa en concentraciones de peso muy bajas cuya comportamiento como aditivo se oponía al uso del ILs como único aditivo mejorándolo [58]. También se estudió el uso de ILs de base bis imidazol en mezcla con polietilenglicol (PEG) como aditivos de altas temperaturas anti desgaste para contactos acero/acero demostrando como el anión tenía una gran influencia respecto a la solubilidad en el aceite base y las mejoras tribológicas [59].

Otras contribuciones al conocimiento de la materia están representadas por las indagaciones de la Universidad de del Estado del Ohio (EE.UU.) sobre el uso de ILs para la formación de películas ultrafinas resistentes al desgaste en sistemas micro/nano electromecánicos por su excelentes propiedades térmicas y eléctricas. Empleando ILs de base imidazol sobre silicón y analizando las interacciones de los ILs con la superficie a través de un microscopio de fuerza atómica AFM se consiguieron resultados parecidos en fricción, desgaste y duración a los de un lubricante sintético tradicional [60,61]. La búsqueda de los efectos del catión en lubricación de películas ultrafinas con ILs de base imidazol, fosfonio y piridinio sobre superficies de silicón aditivado con fósforo en sistemas micro/nano electromecánicos fue continuada por el primer equipo chino de Ye et al. que concluyó con la importancia de la estructura química como determinante de los efectos tribológicos comparables con un lubricante tradicional a escala nanométrica [62].

El contacto acero/nitruro de silicio lubricado por ILs de base imidazol fue perfeccionado por el grupo de Lanzhou, modificando la estructura química con unos sustituyentes inertes para mejorar posteriormente sus prestaciones a altas temperaturas demostrando como los ILs permiten una alta customización para responder a distintas exigencias [63]. El equipo se interesó también por recubrimientos de níquel de grano grueso o nano cristalinos sometidos a lubricación por ILs de base imidazol pudiendo concluir que los ILs mejoraban las características tribológicas del conjunto sobre todo en los recubrimientos de níquel en forma nano cristalina [64]. En una indagación sobre superficies de níquel nano cristalino y bronce de

fosforo tanto con un IL de base imidazol como con una polialfaolefina (PAO) con molibdeno ditiocabramato (MoDTC) demostraron como no hay un lubricante iónico óptimo para todas las superficies. Sin embargo en determinadas condiciones se pueden elegir lubricantes que con ese tipo de superficie se comporten mejor que otros [65]. Una investigación sucesiva estudió la aplicación de unas películas de carbonitrilo de boro (BCN) en capas de silicón lubricados por ILs de base imidazol y concluyó que las características lubricantes de los ILs mejoraban el comportamiento tribológico de las películas [66].

Desde Japón llega uno de los primeros trabajos de organización de la materia con una revisión de todos los estudios sobre ILs en tribología conocidos hasta entonces que tiene el gran valor de ordenar y sintetizar los aspectos principales de varias investigaciones con comparativas, tablas y gráficas ejemplificativas [67]. De la misma Universidad se surge otro trabajo de síntesis sobre los efectos de varios aditivos incluidos algunos de base iónica sobre la descomposición triboquímica de hidrocarburos en contacto con superficies de acero emergentes [68]. Posteriormente se analiza la triboquímica de varios ILs de base fosfonio haciendo una comparativa entre ellos [69].

En la Universidad de Idaho (EE.UU.) se juntan los esfuerzos con los laboratorios de investigación de la Aviación (Directorado de Materiales y Fabricación) para considerar ILs de doble catión de imidazol como lubricantes para altas temperaturas demostrando sus buenas características tribológicas [70], siguiendo el camino de un trabajo anterior de la aviación sobre ILs que contenían flúor en contacto con superficies de acero a elevadas temperaturas [71]. Mientras que de Tennessee llega el primer estudio de empleo de ILs de base amonio e imidazol como lubricantes puros y aditivos para la lubricación de motores Diesel en un contacto entre un aro de pistón cromado real y una superficie de acero consiguiendo unos resultados muy prometedores para el empleo de ILs en este campo [72]. En el mismo Estado pero en otra institución se indagan los efectos de un IL de base imidazol en un contacto entre alquilsilano mono capa (SAM) y óxido de silicio por primera vez puntualizando que el IL no solo a partir de una dada fuerza aplicada reduce el coeficiente de fricción en el tribopar sino que también se incorpora en las zonas dañadas de las cadenas de SAM reestableciendo las propiedades tribológicas [73]. Una universidad de Kansas llevó a cabo una modelización molecular de los ILs en interacción con superficies de silicón usando métodos semi empíricos demostrando la formación de películas protectoras [74].

Un equipo nipón de proveniencia mixta entre la universidad de Iwate y la de Tottori produjo un diseño de ILs para lubricación de base alquilsulfato que con cationes de fosfonio dio buenos resultados [75]. Mientras que desde la Sony Chemicals llega una investigación inédita sobre

el uso de ILs próticos y sales de amonio como lubricantes para películas finas magnéticas obteniendo coeficientes de fricción menores respecto a un lubricante tradicional [76].

1.3.6.3 Tercer quinquenio

En España otros investigadores se unen a la búsqueda internacional de lubricantes iónicos para distintas aplicaciones. El grupo de tribología de la Universidad de Oviedo estudia el comportamiento tribológico de dos ILs de base imidazol para su uso en una mezcla en un aceite mineral al 1% en peso en contacto acero/acero [77]. Se estudiaron las características lubricantes de un IL de base pirrolidina en contacto con superficies recubiertas de nitruro de cromo, nitruro de titanio y DLC tanto puro que en mezcla al 1% con una polialfaolefina (PAO) obteniendo resultados mejores en uso como puros, pero en todos casos consiguiendo mejorar el aceite base [78] y las de un IL de base amonio en contacto con superficies recubiertas de nitruro de cromo tanto puro que en mezcla al 1% en peso con una poli alfa olefina (PAO) también, comparado con el ZDDP consiguiendo una disminución de la fricción sin poder mejorar respecto al aditivo convencional. Sin embargo el aspecto interesante de este descubrimiento es que los ILs más amigables con el medio ambiente, aunque no son tan buenos como los aditivos tradicionales se comportan muy bien a nivel tribológico [79]. Igualmente se investiga el uso de un IL de base amonio como aditivo al 1% en peso con una polialfaolefina (PAO) en la lubricación de superficies recubiertas por nitruro de titanio sin poder igualar las prestaciones del más contaminante ZDDP, pero suponiendo una mejora medioambiental [80]. Otro trabajo en lubricación de superficies con recubrimientos mediante un IL de amonio puro o en mezcla al 1% en peso con una poli alfa olefina (PAO) consigue rebajar la fricción en todos los casos, sin embargo se observa un despegue del recubrimiento a altas presiones de la mezcla [81].

En Lanzhou se empleó un tribómetro oscilante en configuración bola sobre disco para analizar fricción y desgaste en un contacto acero/acero lubricado con ILs de base imidazol confirmando su eficacia junto a sus propiedades anticorrosión [82]. Además se ensayaron ILs de base imidazol de tipo corona como lubricantes en contacto acero/acero que manifestaron excelentes propiedades tribológicas gracias a la formación de películas protectoras en la superficie [83]. Posteriormente se introdujo una serie de antioxidantes novedosos de ILs de base imidazol en mezcla con un polietilenglicol (PEG) que catalizaron la formación de películas protectoras que implicaron una disminución de la fricción y del desgaste [84].

Otro actor que se añade a esta exploración tribológica es el centro de tribología austriaco que junto con la Universidad de Viena publica un estudio acerca de la efectividad de varios ILs

seleccionados como aditivos de extrema presión (EP) y anti desgaste (AW) para una polialfaolefina (PAO) como posibles alternativa al empleo de ZDDP que contiene zinc, fosforo y azufre en compuestos dañinos para el medio ambiente consiguiendo que un IL forme películas protectoras incluso a temperatura ambiente [85].

También la sección de tribología del Imperial College de Londres se interesa por la capacidad de formar películas lubricantes de los ILs de base imidazol que con un ensayo tribológico mixto de deslizamiento rodadura a temperatura ambiente distingue la disminución de fricción comparado a un aceite mineral aditivado [86]. Además participa junto con otras dos instituciones inglesas a la estratificación de un IL de base imidazol en nano películas entre superficies de mica para el estudio de sus propiedades contra la fuerza de corte consiguiendo fuerzas de fricción menores respecto a lubricantes a partir de moléculas no polares atribuyendo este fenómeno a su geometría y a las características de las cargas [87].

A finales de la primera década del tercer milenio se empieza a ver los ILs como sustitutos más verdes para la lubricación ya que los aditivos tradicionales no son muy buenos en ese aspecto. El grupo de la Universidad de Ohio (EE.UU.) propone una revisión de los ILs conocidos como lubricantes en nanotecnologías demostrando como ya se podía pensar en una sustitución de los compuestos tradicionales y que los aspectos de corrosión de algunos se podían franquear aditivándolos [88].

Un equipo mixto de Austria y Malaysia evalúan una quincena de ILs distintos como lubricantes en comparación con cuatro aceites estándar a distintas temperaturas [89].

En un trabajo conjunto entre dos Universidades chinas (Bejín y Shanghái) se caracterizan tribológicamente varias superficies de silicón lubricadas por ILs de base imidazol y piridinio demostrando que el coeficiente de fricción disminuye con la velocidad de deslizamiento [90].

Una cooperación sueco-australiana presentan la síntesis y la caracterización tribológica de una clase novedosa de ILs de base fosfonio libres de halógenos para su uso industrial medioambientalmente compatible comparándolos con un aceite formulado para motores en contacto aluminio/acero y consiguiendo mejorarlo [91].

El grupo universitario de Cartagena realizó un estudio sobre la lubricación de superficies de titanio, aluminio y aleaciones de ambos con un IL de base imidazol desde la temperatura ambiente hasta 200 °C. , La evolución del comportamiento del lubricante a mayor temperatura depende de las interacciones triboquímicas [92].

Con el objetivo de ver aplicadas metodologías y materiales más verdes en tribología, en la Universidad de Wisconsin se realiza un análisis sobre el comportamiento de ILs de base fosfonio e imidazol respetuosos con el medio ambiente pudiendo comprobar como los ILs tuvieron menor fricción y desgaste que muchos aceites naturales y de uso común a temperatura ambiente [93].

En los laboratorios de materiales de Henan (China) se investiga el comportamiento tribológico de cristales de IL de imidazol puro y como aditivo a una parafina en contacto acero/acero siendo capaz de mejorar la parafina [94].

El grupo de Lanzhou investiga un IL de imidazol con propiedades antioxidantes y anticorrosión en mezcla en un polietilenglicol (PEG) para contactos acero/acero, obteniendo buenas características tribológicas [95] y posteriormente estudia ILs de base litio en en mezclas con poliéter, poliéster y grasa de poliurea mejorando fricción y desgaste [96]. Otra aplicación de ILs de base fosfonio como lubricantes puros y aditivados a multialquílate ciclopentanos (MAC) en vacío demostró una reducción de la fricción y una función anti desgaste [97].

De una unión de fuerzas entre el centro de tribología de Austria y la Universidad de Liubliana (Eslovenia) se estudian ILs de base pirrolidina y amonio en contacto acero/acero como aditivos para un glicerol y puros a 100 °C, encontrando que una concentración más alta de IL conseguía disminuir la fricción sino que aumentaba el desgaste [98]. Del mismo equipo sale un estudio sobre la influencia del anión y catión de ILs verdes usados para lubricar demostrando como el impacto del primero es mucho mayor y más previsible que del segundo [99].

Dos trabajos que marcan un paso importante sobre el conocimiento en la materia elaborados por el grupo mixto del laboratorio de Oak Ridge, Tennessee y de General Motors evalúan ILs de fosfonio como aditivos no corrosivos disueltos en aceites apolares hidrocarbonados y concluyen que hay un gran potencial del uso de ILs como aditivos en aceites formulados [16,17]. Mas entusiasmaste todavía, son los resultados de un test con piezas reales de un motor lubricadas con un IL de base fosfonio versus ZDDP en mezcla al 1% en peso con una polialfaolefina (PAO), siendo el primero capaz de imitar las prestaciones del segundo a temperatura ambiente y de mejorarle tanto de evitar rajaduras a 100 °C [100].

De una colaboración indo-australiana llega un estudio sobre ILs de base fosfonio, imidazol y pirrolidina como aditivos anti desgaste en aceite base en superficies acero/aluminio que encontrando como a altas cargas hace falta una cantidad de IL mayor para reducir significativamente el desgaste [101].

En España se añade una pieza al puzzle de búsqueda internacional con la investigación de la Universidad de Santiago de Compostela sobre las propiedades anti fricción y desgaste de ILs de base imidazol y fosfonio. También demostraron que en condiciones de carga más bajas se obtuvieron mejores resultados que en los aceites de referencia [102]. En Cartagena se estudiaron PILs de base amonio en superficies de cobre comparándolos con una polialfaolefina (PAO) y a ILs de base imidazol aprotico obteniendo mejores resultados de fricción respecto al aceite sintético y desgaste casi nulo [103]. Desde Asturias se continua el trabajo con ILs de base sobre recubrimientos DLC en comparación con ZDDP sin poder mejorarle en un primer intento [104]. Otro estudio con ILs de base fosfonio en mezcla al 2 y 4 % en peso lubricando un contacto acero/acero demuestra buenos resultados anti fricción y desgaste [105].

Otro trabajo de recopilación de estudios es realizado por dos instituciones australianas que con la ayuda de tablas y gráficas hacen un resumen de setentena estudios publicados hasta entonces [12].

India aparece en el cuadro de investigación con el Instituto Indiano del Petróleo con un par de trabajos sobre ILs de base imidazol y amonio libres de alógenos como aditivos para altas prestaciones en un caso [106] y para una lubricación más verde y energéticamente eficiente en otro [107], consiguiendo buenas cualidades tribológicas en las mezclas con un hidrogenado glicerol pálmate (PEG 200) y confirmando el menor impacto ecológico. También, junto con colaboradores australianos se dedican a ensayar un par de ILs de base fosfonio en el uso como aditivos anti desgaste para lubricantes biodegradables comparados con uno tradicional demostrando sus mejores propiedades [108]. Sucesivamente se emplean ILs libres de halógenos y fósforo en mezcla con un hidrogenado glicerol pálmate (PEG 200) estudiando el efecto del anión encontrando diferencias en cuanto a prestaciones según la formulación de este último [109].

Desde Lanzhou llega una alternativa interesante a los ILs que contienen halógenos, los QAILs (ILs de amonio cuaternario) de bajo coste, que no son corrosivos y son solubles en polialfaolefinas (PAO) marcando un progreso importante hacia el descubrimiento de ILs benignos para el medio ambiente [24]. En el mismo lugar se produce una búsqueda sobre las mejoras tribológicas de ILs de base fosfato como aditivos para contacto acero/aluminio consiguiendo mejorar los aceites base [110].

El grupo de Santiago de Compostela hizo un estudio sobre ocho ILs de base fosfonio como lubricantes puros o aditivos para un contacto acero/acero consiguiendo disolver solo un par

de ellos sin embargo descubriendo que como puros podían tener una aplicación a muy bajas temperaturas [111].

De distintas colaboraciones entre el laboratorio de Oak Ridge, Tennessee y otras entidades internacionales se investigan ILs de base fosfonio como aditivos sin producir corrosión sobre el acero y mejorando el comportamiento de los aceites bases [112,113]. Finalmente se realizar una comparativa entre las propiedades tribológicas de lubricación de contactos acero/acero y cerámico/acero a través de un IL versus ZDDP ambos aditivados a aceites bases comerciales siendo el IL mejor aditivo anti desgaste del ZDDP [114].

1.3.6.4 Cuarto quinquenio

En Japón se estudian las propiedades lubricantes de ILs de base amonio en superficies de sílice (vidrio) a través de medición con resonancia de la fuerza de corte (RSM) observando que para escalas nanométricas se obtenían recubrimientos persistentes [115].

Una cooperación entre estudiosos suecos, estadounidenses y chinos ensayó lubricantes verdes no corrosivos formados por ILs de base aminoácidos en enlace hidrógeno con lignina obteniendo resultados distintos en base al material del contacto y suficientemente buenos para considerar la lignina como un posible aditivo [116].

En China se profundiza en el empleo de QAILs en polialfaolefina (PAO) demostrando mejores características anti desgaste a extremas presiones (EP) en comparación con el ZDDP y tribofilms más uniformes y homogéneamente distribuidos [117]. Además se propone un nuevo IL de base fosfato para la doble función de catalizador de síntesis y aditivo anti desgaste para la creación de bio lubricantes mejorando significativamente el aceite base [118].

Alemania participa con un grupo mixto en la síntesis y caracterización tribológica de ILs de base fosfonio y amonio solubles en aceites y libres de halógenos, obteniendo buenos resultados de baja fricción y desgaste y demostrando que los ILs de base fosfonio crean un tribofilm más rápidamente que los de base amonio probablemente debido a la distinta descomposición química del contacto [119].

A partir de dos colaboraciones entre la Universidad de Oviedo y otras instituciones internacionales se estudia la posibilidad de usar ILs como aditivos para lubricar sistemas reales como turbinas eólicas y motores Diesel consiguiendo una leve mejora de eficiencia en el primer caso [120] que no obstante significa un ahorro energético importante a largo plazo y un comportamiento mejorado respecto a un aceite motor usado en el segundo [121].

El grupo de Cartagena en colaboración internacional trabajó en recubrimientos de aleaciones de magnesio con ILs de base fosfonato con éxitos muy buenos respecto a la disminución de la fricción y aun mejores del desgaste [122].

Desde el Instituto Tecnológico de Rochester (estado de Nueva York – EE.UU.) se emplean ILs de base fosfonio aditivados a aceite de cascara de café en contacto acero/acero obteniendo resultados comparables a los un aceite comercial [123] mientras que de Tejas (EE.UU.) se estudia el mecanismo de formación de tribofilm en ILs que contienen fósforo y azufre logrando conseguir efectos similares a los del ZDDP [124].

En los laboratorios de Oak Ridge (Tennessee) se comienza a emplear una mezcla de ZDDP e ILs como aditivos para un aceite motor formulado [125], un aceite GTL (gas to liquid) [126] y en superficies no metálicas [127] demostrando mejorar el ZDDP usado solo. También se comparan ILs de base fosfonio con ZDDP en contactos con DLC buscando en la base química de los aditivos la causa de un excesivo desgaste [128].

En Oviedo se estudia la efectividad como lubricantes de ILs de base fosfonio en uso como aditivos comparados con mezclas de ZDDP con la misma concentración de fósforo y con el aceite base mejorando los resultados [129]. Varios de estos ILs también se ensayaron como lubricantes puros comparándolos entre ellos, indicando actividad de corrosión en algunos [130] además se estudió su mojabilidad [131]. También se trabaja con un IL puro de base imida para contacto acero/acero probándolo a distintas cargas y duración para ver la influencia de estos factores respecto al desgaste sin que se manifestaran variaciones importantes en el rango examinado [132]. En Cartagena se sintetizó un IL de base tiazol por primer a vez para su uso como lubricante para contactos de acero/zafiro [133].

En Rochester se busca lubricar engranajes de turbinas eólicas con ILs como aditivos y se descubre como superficies demasiado pulidas no ayudan a la formación de tribocapa [134].

Desde otra cooperación austriaca-eslovena se examina la influencia de la variación de longitud de cadena de unos ILs de base imidazol como aditivos en un glicerol en contacto acero/acero consiguiendo mejorar el aceite base y viendo como a cadenas más largas corresponde menor volumen de desgaste [135].

El grupo del Instituto Indiano del Petróleo se empeña en investigar aditivos para lubricantes renovables, respetuosos con el medioambiente de alta prestaciones y libres de halógeno y como solución adopta FAILs [136].

En una investigación fruto de una colaboración sueca-australiana se estudian las diferentes lubricidades de un IL de base fosfonio como aditivo de un hexadecano orientados primero por cationes y luego por aniones a través de un potenciómetro en placas de oro desmontando como la orientación por catión es más lubricante y por ende obteniendo mejores valores de fricción [137]. En otra liderada por Somers se investiga los efectos positivos de añadir un IL de base fosfonio a aceites bases tanto a micro como a macro escala en contactos de silicón viendo como a bajas concentraciones de lubricante en la superficie, a altas cargas se rompe la tribocapa protectora a nivel nanométrico, comportamiento que igualmente se mantiene a escala normal ya que mezcla no tiene propiedades tribológicas tan buenas como el IL puro [138].

En un trabajo conjunto chino-sueco se estudian ILs libres de halógenos para lubricar un contacto polietereterketono (PEEK) acero a elevadas temperaturas demostrando óptimas propiedades tribológicas y anti corrosión, mejorando ILs con contenido de halógenos [139].

En Suecia el objeto de investigación es un PIL no corrosivo a partir de material biodegradable compuesto solo por carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno superando el aceite de colza un aceite mineral en test tribológicos [116].

De los laboratorios de Oak Ridge (Tennessee) proceden una revisión bibliográfica del uso de ILs como aditivos para la lubricación, además [15], se estudian QAILs e ILs de amonio fosfato terciario siempre como aditivos manifestando los ILs próticos mejor solubilidad con moléculas de aceites apolares [140].

Un equipo de Xi'an (China) estudian el comportamiento de un IL de base imidazol con micropartículas de cobre como aditivo en un aceite de girasol demostrando excelentes propiedades tribológicas y anti desgaste [141].

En Lanzhou (China) se usan ILs de base ibuprofeno como aditivos en un glicol líquido de agua y etileno consiguiendo mejorar un lubricante comercial y poder ser una alternativa más verde a los ILs de base halogenada [142]. Se trabajan además mezclas entre un IL y puntos cuánticos de carbono obteniendo buenas mejoras tribológicas [143]. También se hacen mezclas entre ILs y una polialfaolefina (PAO) obteniendo buenos resultados [144].

De colaboración entre otras instituciones chinas llega un estudio sobre las interacciones y sinergias entre ZDDP y un IL verde de base polisobutileno como aditivos en aceite de hidrocarburo obteniendo reducciones de volúmenes de desgaste muy altas [145].

Mientras, en Xuzhou (China) se ensaya tribológicamente el bisulfito de wolframio en combinación con un IL como aditivos viendo como la influencia de este último es buena de cara a mejorar la lubricación [146].

En Malaysia se estudia aceite vegetal de jatrofa (planta) modificado en conjunción con un IL que contiene azufre probando ser buen líquido para maquinaria en vez de aceites minerales [147] y como aceite para maquinaria de corte en un trabajo sucesivo [148].

En varias instituciones de Brasil los estudios de tribología se concentran sobre PILs de base amonio como lubricantes verdes para contactos acero/aluminio y los efectos de la longitud de cadena aniónica sin todavía poder mejorar un lubricante comercial en cuanto a fricción y casi alcanzándolo como desgaste viendo todavía que a mayor longitud de cadena menor coeficiente de fricción [21].

Desde Oporto llega un compendio sobre el impacto medioambiental de los ILs resumiendo los datos reportados sobre toxicidad y biodegradabilidad de los ILs de otros estudios [149].

En Oviedo se producen estudios tribológicos sobre ILs de base amonio como aditivos en aceites polares observando cómo cambian los resultados al variar carga y concentración [150]. También se realiza una investigación utilizando un IL de base imida utilizándolo como puro y como aditivo en un aceite polar sin variar mucho las características del aceite base en la mezcla pero mejorando mucho en estado puro [151]. Igualmente se ensaya un IL de base fluoro como aditivo en contacto acero/acero demostrando como solo a concentraciones mayores había una reducción del desgaste apreciable [152]. Finalmente se analizan térmicamente cinco ILs de base fosfonio en atmósfera de oxígeno y nitrógeno viendo una fuerte correlación entre la naturaleza del anión y la estabilidad térmica [153].

El Instituto Indiano del Petróleo enfoca un estudio sobre ILs de base amino ácidos como aditivos verdes en poliéster indicando mejoras tribológicas [19]. Otra institución india investiga ILs de base imidazol como aditivos en aceite de canola viendo como a mayor viscosidad de los ILs corresponde menor fuerza de corte [154]. Otro estudio hace un resumen de los estudios de los ILs como inhibidores sostenibles de corrosión para metales y aleaciones sintetizando sus buenas características en este campo [155].

Un grupo de la universidad de Reno (Nevada - EE.UU.) resume la literatura acerca de ILs como bio lubricantes concluyendo que mejoran la mayoría de aceites naturales y lubricantes tradicionales, formando tribocapas que minimizan el desgaste y son realmente sostenibles [156].

En Rochester (Estado de Nueva York – EE.UU.) se investigan las habilidades lubricantes de dos ILs de base fosfonio como aditivos de un aceite biodegradable en contacto acero/acero para su uso en engranajes de molinos eólicos consiguiendo mejorar el aceite base [157].

Un grupo mixto de Suecia y Estados Unidos detalla la mejora elasto-hidrodinámica de un IL de origen biológico no corrosivo manifestando la necesidad de controlar la presencia de agua líquida o de humedad para alcanzar buenas prestaciones, porque su estructura se demostró muy higroscópica [158].

Una investigación nipona emplea superficies de acero emergentes lubricadas por ILs de base cianuro obteniendo mejores resultados con aquellos ILs donde la parte aniónica venía absorbida por las superficies desgastadas [159].

En el Instituto Indiano del Petróleo se usan ILs de base organofosfatos como aditivos solubles para mejorar la lubricación, que aunque no sustituyen los aditivos ya presentes, mejoran el comportamiento tribológico del aceite base [160].

En Oviedo se estudian las propiedades medioambientales de ILs de base fosfonio, imidazol y amonio como potenciales aditivos para lubricación haciendo ensayos de eco toxicidad y biodegradabilidad mejorando el ZDDP [161].

En la Universidad de Santiago de Compostela se estudian la dependencia entre viscosidad y presión para ILs con nanoestructuras de base piridinio e imida comparando entre si los resultados de diferentes ILs [162].

En Rochester se estudian las propiedades lubricantes de un PIL en un contacto aluminio/acero como aditivo a un aceite mineral mejorándolo [23]. Además se trata entender los efectos del carácter iónico de tres PILs tanto como aditivos de un bio lubricante como puros previniendo la tribocorrosión [163].

Da Baoji (China) llega una investigación sobre la ecotoxicidad y las propiedades tribológicas de ILs de base colina como lubricantes a temperatura ambiente sobre distintos contactos manteniendo unos resultados buenos tanto de toxicidad como tribológicos [164]. En Qingdao (China) se sintetiza la efectividad de los ILs en regímenes de lubricación mixto y elasto-hidrodinámica [165]. En Shanghái (China) se investigan FAILs como aditivos para aceites minerales y vegetales mejorando los aceites bases [166]. En Beijín (China) se estudia la conducción y las propiedades tribológicas de contactos de cobre electrificados lubricados con ILs de base imidazol disminuyendo la dispersión eléctrica y aumentando la vida útil [167].

En Lanzhou (China) se siguen sintetizando nuevos ILs solubles que contienen nitrógeno y fósforo y manifiestan excelentes propiedades tribológicas y anti corrosión [168].

El Instituto Indiano de Petróleo consigue sintetizar FAILs de base PILs como aditivos en un aceite sintético, mejorándolo y siendo capaz de formar películas finas de buena calidad [169].

En Cartagena también se trabajan FAILs de base PILs y cristales de PILs como aditivos en agua con la formación de tribocapas protectoras que salvan el acero de la tribocorrosión [22]. Además se usan PILs de base amonio dipróticos para lubricación con agua y nano lubricante de grafeno y el análisis superficial también en este caso confirmó la ausencia de tribocorrosión [170]. En Oviedo se aditiva una polialfaolefina (PAO) con dos ILs de base fosfonio obteniendo resultados parecidos al ZDDP [171]. Además, se analizan las relaciones entre las propiedades físicas y la ecotoxicidad y biodegradabilidad de unos FAILs obteniendo una relación de proporcionalidad directa entre el índice de biodegradabilidad y el de refracción, la solubilidad en agua y la viscosidad cinemática en escala logarítmica [18]. A mayores se hace un ensayo tribológico con un IL de base amonio tanto como aditivo como lubricante puro, mejorando el comportamiento del aceite base [172]. Se detallan también las propiedades físico químicas de tres FAILs de base octanoico, láurico y palmítico encontrando como al aumentar la cadena alquílica disminuye la biodegradabilidad pero aumenta la toxicidad [173]. Igualmente se estudió el comportamiento tribológico en pares de materiales distintos de los tres FAILs de catión amonio [174] y como aditivos, mejorando el aceite base pero solo a temperatura ambiente [175]. Se midió también la tensión superficial, el ángulo de contacto y el parámetro de recubrimiento de dichos FAILs y otros siempre de catión amonio estudiando también la mojabilidad [176]. También se realizaron ensayos con ILs en superficies recubiertas por níquel y partículas de tungsteno mejorando el recubrimiento [177].

El Instituto Indiano de Petróleo a principio de este año se ha interesado en ILs derivados de aminoácidos de base guanidina como aditivos en la lubricación, resultando no corrosivos, de fácil síntesis y excelentes propiedades tribológicas [178].

En la Universidad de Santiago de Compostela se evalúa la sinergia entre nanopartículas de boro y ILs de fosfonio como aditivos consiguiendo mejorar el aceite base (una polialfaolefina PAO) [179].

En Lanzhou finalmente se aditiva un éster de pentaeritrol con ILs para su uso a altas temperaturas/cargas consiguiendo buenas mejoras en contacto acero/acero y demostrando la validez de la aditivación del aceite base [180].

1.3.7 Sostenibilidad medioambiental

La sostenibilidad medioambiental de la tribología es una búsqueda relativamente reciente, se intenta dar una respuesta que prevea un balance ecológico entre las necesidades tribológicas y la minimización del impacto medioambiental y biológico. Aunque no haya una definición única, en línea general un lubricante se le llama verde [181] si al verterlo accidentalmente en el medio ambiente no lo perjudica siendo menos tóxico que un lubricante normal. Además, se busca que su producción sea lo menos contaminante y que produzca el mayor ahorro de energía posible, que dure más para no tener que producir nuevo lubricante tan a menudo, que no sea cancerígeno, que disminuya o elimine la emisión de gases invernadero, que al ser posible se construya a partir de material de reciclaje y que a su vez sea fácilmente vertible y biodegradable y descomponible rápidamente en compuestos más fácilmente desechables con daños medioambientales mínimos o nulos. En 2010 Nosonovsky and Bhushan propusieron doce principios de tribología verde [4,182] relacionados con el diseño, la operatividad y la elaboración de aplicaciones tribológicas a bajo impacto medioambiental:

- *Minimización de la dispersión térmica indeseada y de la disipación de energía que entran en el ambiente durante los procesos de fricción.*
- *Minimización del desgaste que reduzca la vida útil de una maquinaria desembocando en una sustitución de componentes más frecuente o cree partículas contaminantes.*
- *Construcción de sistemas auto lubricantes o que prevean un menor aporte continuo de aceites/grasas que podrían conllevar un peligro de contaminación si mal gestionados o constituidos por sustancias dañinas.*
- *Empleo exclusivo de lubricantes de origen natural que generalmente son verdes.*
- *Biodegradabilidad de los lubricantes.*
- *Empleo de métodos de química sostenible e ingeniería verde en la elaboración de nuevos componentes tribológicos, recubrimientos y lubricantes.*
- *Enfoque biomimético en el estudio de soluciones ecológicas en tribología.*
- *Uso de texturas superficiales avanzadas con propiedades relevantes para constituir tribopares más verdes.*
- *Estudio del impacto medioambiental del uso de recubrimientos superficiales.*
- *Diseño de componentes tribológicos, recubrimientos y superficies que tenga en cuenta la normal y progresiva degradación debida al uso.*
- *Monitoreo, control y análisis en tiempo real de los sistemas tribológicos en su periodo de operación para prevenir la formación de sustancias peligrosas.*
- *Empleo de fuentes de energía sostenible en todo el proceso industrial.*

En la versión en vigor de normativa ISO 14001 de la Organización Internacional de Normalización, que prevé unos requerimientos necesarios para cualquier sistema de gestión medioambiental de una organización, se manifiesta la conciencia respecto a la necesidad de minimizar el riesgo de pérdida y de deterioro prematuro de lubricantes que tengan un problema de reciclaje [183].

Se ha demostrado [4] como aceites de origen natural se pueden emplear en el campo ingenieril alternativamente a lubricantes tradicionales. Éstos, aunque son potencialmente fácilmente biodegradables, a menudo se tienen que aditivar con sustancias que no lo son para mejorar sus comportamientos. Por otro lado, los líquidos iónicos que originariamente tenían un rango de empleo muy limitado a medida que se demostraron sus características químicas se fue ampliando el espectro de posibilidades de uso. De electrolitos en baterías, disolventes verdes y protectores contra la corrosión se pasó recientemente a apoderarles en el ámbito tribológico de menor impacto medioambiental [12]. La baja volubilidad química de los ILs debida a su estructura molecular les permite no emitir compuestos orgánicos volátiles (COV) en el ambiente, reduciendo el riesgo de problemas de salud para el hombre [14]. No obstante, hay que mencionar algunos aspectos toxicológicos de los ILs [13] como su reciclabilidad y potencial peligro para el medio ambiente que se investigaron especialmente en ciertos compuestos iónicos. Se demostró la producción de derivados corrosivos, altamente tóxicos, penetrantes y contaminantes como el ácido fluorhídrico, el ácido clorhídrico o el ácido bórico desde la descomposición hidrolítica de los ILs de base halógena, así que dichos líquidos han sido evitados.

En este trabajo se optó por el empleo de FAILs porque estos compuestos unen la característica principal de ser más respetuosos con el medio ambiente al derivar de ácidos grasos de origen natural, a las mejores propiedades lubricantes de los líquidos iónicos. Además, constituyen a menudo películas finas anti desgaste y al tener una longitud de cadena variable permiten una amplia elección de ácidos grasos para la formación de lubricantes específicos. En particular se utilizó una sal de amonio cuaternario (líquido iónico de tetraexilamonio de bromo) para la parte iónica porque además de ser una sal sencilla con un coste asumible en comparación a otros líquidos iónicos, es ideal [20] para una reacción de metátesis porque la sal sódica de bromo resultante de la reacción es muy afín por la fase acuosa, lo que permite separar el producto deseado (anión procedente del ácido graso y catión de amonio cuaternario) de manera más eficaz, al ser más afín por la fase orgánica. Por la parte de ácido graso de los FAILs, se utilizó ácido octanoico y ácido hexadecanoico ambos de bajo coste relativo, de fácil repetibilidad y de procedencia vegetal (aceite de coco y de palmera). Finalmente, el uso de una reacción (explicada en el apartado de procedimiento

experimental) de metátesis entre un líquido iónico (como precursor catiónico) y una sal de sodio de ácido graso (como precursor aniónico) es un proceso viable, fácil y escalable para obtener ILs derivados de ácidos grasos (FAILs), los cuales cumplan con las restricciones medioambientales.

2 Objetivos

El foco de la investigación y del diseño teórico es la utilización de ácidos grasos como precursores renovables para la síntesis de líquidos iónicos verdes y su sucesiva evaluación como lubricantes puros o como aditivos. El plan está dentro del proyecto de investigación nacional “Líquidos iónicos a partir de fuentes biológicas renovables para la formulación de lubricantes verdes” denominado FAILs_LUBEs (código DPI2016-79690-R) patrocinado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad y la Fundación para el Fomento en Asturias de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología (FICYT).

2.1 Objetivo general

El objetivo general de esta tesis es obtener líquidos iónicos derivados de ácidos grasos libres de fósforo, azufre y halógenos para su utilización en la formulación de lubricantes respetuosos con el medio ambiente y eficientes que reduzcan la fricción y el desgaste y que permitan un aumento de la eficiencia energética y una disminución de las emisiones.

2.2 Objetivos específicos

Para el logro de este objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Identificar y seleccionar los líquidos iónicos y ácidos grasos precursores necesarios para la síntesis de líquidos iónicos libres de fósforo, azufre y halógenos.
- Sintetizar e identificar los líquidos iónicos derivados de ácidos grasos (FAILs).
- Realizar una caracterización físico-química (densidad, viscosidad, estabilidad térmica y carácter corrosivo) de los líquidos iónicos sintetizados y analizar la solubilidad de los líquidos iónicos sintetizados en diferentes aceites base comerciales.
- Determinar el comportamiento tribológico de los FAILs obtenidos como lubricantes en estado puro y como aditivos en un aceite base.
- Analizar las interacciones de los líquidos iónicos sintetizados con las superficies lubricadas.
- Evaluar y difundir los resultados obtenidos.

3 Procedimiento experimental

A continuación, se detalla el procedimiento experimental realizado en la investigación de los FAILs tanto como lubricantes puros como aditivos según el diagrama a continuación.



3.1 Síntesis

Tras una labor de selección de los potenciales líquidos iónicos y ácidos grasos a combinar para la formación de FAILs verdes cumplida por los investigadores seniors del grupo, el primer paso experimental fue el proceso de síntesis en laboratorio de química de los FAILs. Entre una cuarentena de posibles combinaciones entre líquidos iónicos (libres de fósforo, azufre y halógenos) y aceites naturales de varia longitud de cadena orgánica se escogieron dos FAILs de bromuro de tetraexilamonio como precursor catiónico y tres de bromuro de metiltrioctilamonio (que se emplearon en otro trabajo [173] del mismo grupo) siendo estos los más prometedores en tener buenos resultados tribológicos frente al coste de producción.

Para este trabajo se sintetizaron dos nuevos FAILs con el mismo catión: el octanoato de tetraexilamonio ($[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$) y el hexadecanoato de tetraexilamonio ($[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$), mediante una reacción de metátesis. Este procedimiento químico comenzó con la formación de éster, mezclando una concentración de 25 mmol de hidróxido de sodio en disolución acuosa con la misma cantidad milimolar de cada uno de los ácidos grasos disueltos en etanol. Dicha mezcla se agitó durante 12 horas a 800 rpm. Para lograr la composición del éster se eliminó el disolvente orgánico en un evaporador rotativo (Ilustración 18) por destilación en vacío y para el eliminar el agua se utilizó un horno a la temperatura fija de 65 °C hasta llegar muy cerca del peso estequiométrico.



Ilustración 18: Evaporador rotativo.

El éster finalmente fue sometido a una segunda etapa de síntesis de doble desplazamiento después de haber sido disuelto nuevamente en agua e incorporado a 25 mmol de una fase orgánica de bromuro de tetrahexilamonio disuelto en tolueno. Esta mezcla fue dejada en un agitador durante 24 horas a 800 rpm y posteriormente tras la remoción de la fase acuosa se purificó la fase orgánica mediante número lavados con agua ultra pura. Finalmente, para quitar el solvente de la fase orgánica purificada se puso cada FAIL en un evaporador rotativo por

destilación en vacío consiguiendo un producto de un color naranja amarillento, con un porcentaje de logro entre el 85 y el 95%.

La síntesis de los líquidos iónicos a partir de ácidos grasos (FAILs), se realizó empleando los reactivos químicos que se describen a continuación, proporcionados por Sigma Aldrich (dichos reactivos se utilizaron en las mismas condiciones en las que fueron suministrados, sin ninguna purificación extra):

- Líquido iónico de bromuro de tetraexilamonio ($[N_{6,6,6,6}][Br]$) puro al 99% o más, como precursor catiónico.
- Ácidos octanoico y hexadecanoico de origen natural por lo menos al 98%, como precursores aniónicos.
- Disolución de etanol en un porcentaje del 70% de la masa total.
- Hidróxido de sodio y tolueno puros al 99.8%.

3.2 Identificación

Para confirmar que la estructura molecular de los líquidos iónicos sintetizados era la esperada se realizaron análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de 1H y de ^{13}C , y mediante Espectroscopía de Transmisión de Infrarrojo con Transformada de Fourier (siglas en inglés: FTIR) (Ilustración 19). El equipo de RMN empleado fue un espectrómetro Bruker AV600, usando cloroformo deuterado $CDCl_3$ como disolvente a unas frecuencias de resonancia de 600.15 MHz para el hidrogeno y 150.92 MHz para el carbono. Para la obtención de los espectros infrarrojos con transformada de Fourier de los FAILs se empleó un espectrómetro Varian 670-IR FTIR en una configuración de 16 escaneos, en el rango de número de onda entre los 600 y los 4000 cm^{-1} y con 4 cm^{-1} de resolución.



Ilustración 19: Espectrómetro Bruker Serie Avance AV600 y Espectrofotómetro FTIR.

3.3 Propiedades físico-químicas (densidad, viscosidad, estabilidad térmica solubilidad y corrosión)

Al fin de entender las propiedades de los FAILs, una vez confirmada su estructura, se realizó su caracterización física midiendo en primer lugar su densidad y viscosidad dinámica a través de un viscosímetro Stabinger SVM3001 (Ilustración 20) según la norma ASTM D7042, a presión atmosférica y en un rango de temperaturas entre 20 y 100 °C y deduciendo su viscosidad cinemática y el índice de viscosidad de los resultados obtenidos calculándolos según las normas ASTM D2270-04.



Ilustración 20: Viscosímetro StabingerTM SVM3001.

También se hizo un análisis termogravimétrico (TGA) de los FAILs para determinar su estabilidad térmica; para ello se empleó un equipo DSC/SDT Q600 TA Instruments (Ilustración 21) que permite realizar escaneos dinámicos introduciendo una cantidad de muestra de cerca de 6 mg, en un rango de temperaturas de 25 hasta 600 °C y empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de oxígeno introducida artificialmente a razón de 50 ml/min.



Ilustración 21: Analizador termogravimétrico SDT Q600 TA Instruments.

Subsiguientemente para poder trabajar con los FAILs como aditivos se estudió la solubilidad de los mismos en tres tipos distintos de aceites base comerciales proporcionados por REPSOL: un aceite base sintético, un aceite mineral y un polioléster (POE). Se prepararon las mezclas de cada tipo de aceite base con cada uno de los FAILs en concentraciones del 5% en peso total por agitación manual. Los progresos de las mezclas fueron observados y solo las mezclas que contenían POE se mostraron estables mientras que en las demás se formaron dos fases inmiscibles.

TABLA ACEITES BASE

Posteriormente, los dos FAILs fueron mezclados a dos concentraciones distintas (0.5 y 2% en peso total) con el POE a través de un agitador de ultrasonidos (Bandelin Sonoplus HD2200) al 70% de amplitud durante 5 minutos y a una temperatura controlada menor de 60 °C.



Ilustración 22: Agitador de ultrasonidos Bandelin Sonoplus HD2200

Finalmente, para medir la corrosión de los líquidos iónicos sintetizadas a partir de ácidos grasos, pensando en una futura posible aplicación en mecanismos de acero, se realizó el test que se describe a continuación. Se depositaron unas gotas de cada IL sobre una superficie de acero AISI 52100 y se dejaron a temperatura ambiente y humedad comprendida entre el 40 y 60% durante un tiempo de dos semanas y de un año [185,186]. Adicionalmente se repitió la misma metodología a 100 °C, durante 24 horas para descartar el efecto de la humedad.

Previamente al ensayo todas las superficies empleadas en estos test se limpiaron, durante 10 minutos con heptano en ultrasonidos y una vez secas se enjuagaron en un baño de etanol de otros 10 minutos después del cual se secaron con aire caliente. El mismo procedimiento se utilizó sobre las superficies al terminar los ensayos y posteriormente se analizaron en un microscopio electrónico de barrido (SEM) equipado con Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS) para buscar oxidación del acero.

3.4 Ensayos tribológicos

Siendo la parte de caracterización tribológica de primaria importancia, se realizaron diferentes ensayos que se llevaron a cabo con dos tribómetros distintos, permitieron analizar el comportamiento a fricción y desgaste de los FAILs.

En los dos primeros tipos de ensayo con el objetivo de evaluar el desempeño tribológico de los FAILs puros y en mezcla en distintos regímenes de lubricación, se trabajó con un tribómetro Mini Traction Machine MTM (PCS Instruments) en una configuración de bola sobre disco en contacto acero-acero (Ilustración 23). En primer lugar se empleó una relación de deslizamiento-rodadura (SRR) del 50% fijo durante todo el experimento, pero con una velocidad relativa media variable entre 2500 y 10 mm/s (en pasos de 100 mm/s entre 2500 y 100 mm/s de velocidad y pasos de 10 mm/s entre 100 y 10 mm/s de velocidad), a una carga de 30 N (equivalente a 0.95 GPa de presión máxima de contacto), a las temperaturas de 40, 60, 80, and 100 °C y empleando un volumen de lubricante de 10 ml. Posteriormente se realizaron ensayos utilizando una SRR variable entre el 5 y el 50%, a una velocidad de rodadura de 2000 mm/s y en las mismas condiciones de carga, temperatura y volumen de lubricante que en la otra configuración. Con los datos obtenidos de estos ensayos se diseñaron las gráficas de coeficiente de fricción y de resistencia eléctrica de contacto ECR en un caso respecto a la velocidad, en el otro respecto al SRR obteniendo las curvas de Stribeck para cada FAIL, que permitieron estudiar su comportamiento en los regímenes de lubricación mixta y límite. En ambos tipos de ensayo se utilizaron discos y bolas de acero AISI 52100 cuyas características pueden verse en la Tabla 1.

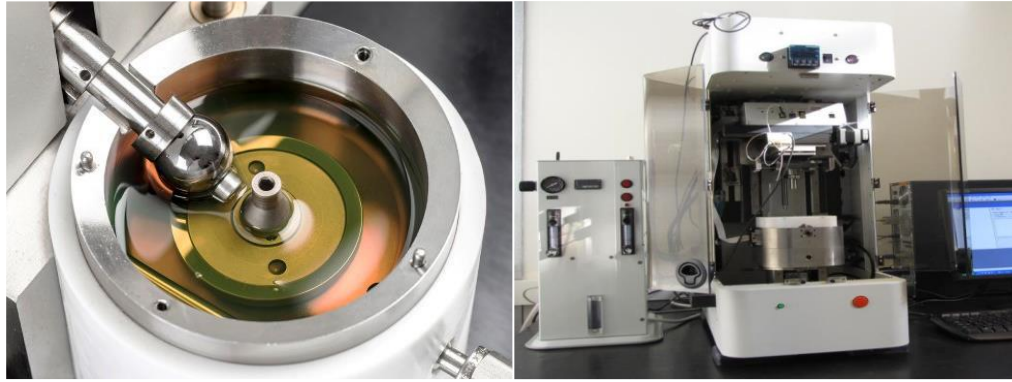


Ilustración 23: Tribómetro Mini Traction Machine y Tribómetro Bruker UMT-3.

Posteriormente, y a fin de evaluar el comportamiento antidesgaste de los FAILs, se utilizó un tribómetro UMT-3 (Bruker Corporation) (Ilustración 23). El tribómetro se configuró para que llevara a cabo un ensayo alternativo de bola sobre disco a dos temperaturas distintas (25 y 100 °C) y tres cargas 10, 30 y 50 N correspondientes a una presión máxima de contacto de 1.43, 2.06 y 2.43 GPa respectivamente (en puros y solo 30N y 50N en adictivos), a 15 Hz de frecuencia, 4 mm de carrera, con 4 ml de muestra por cada probeta, una duración de 30 minutos y una humedad relativa entre el 40 y el 60%. Por cada configuración se repitió el ensayo tres veces obteniendo un error relativo inferior al 10% sobre el valor del coeficiente de fricción. Las características de las bolas y discos empleados, también de acero AISI 52100, pueden verse en la Tabla 1.

Tabla 1: Características principales de las probetas empleadas en los ensayos tribológicos.

Composición química (%)						
Acero AISI	C	Si	Mn	Cr	P	S
52100	0.98–1.1	0.15–0.30	0.25–0.45	1.30–1.60	0.025	0.025
Probeta	Dimensiones		Dureza	Rugosidad (Ra)		
MTM	Discos	46 mm diámetro x 5 mm espesor	720-780 HV ₃₀	< 0.02 μm		
	Bolas	19.05 mm diámetro	800-920 HV ₃₀	< 0.02 μm		
UMT	Discos	10 mm diámetro x 3 mm espesor	225 HV ₃₀	0.018 μm		
	Bolas	6 mm diámetro	58-66 HRC	0.05 μm		

Todas las probetas empleadas en los diferentes ensayos tribológicos se trataron como en los test de corrosión, es decir, se limpiaron previamente en un baño de ultrasonidos de 10 minutos en heptano, se enjuagaron con etanol y se secaron con aire caliente. El mismo procedimiento se repitió al finalizar los ensayos

3.5 Análisis superficial

Tras los ensayos de desgaste, las probetas ensayadas en el tribómetro UMT3 se midieron con un microscopio confocal Leica DCM 3D (Ilustración 24) para determinar el volumen de desgaste. Para tomar una medida más homogénea del volumen de desgaste se repitió un patrón poligonal de 8 puntos de delimitación manual de las huellas usando siempre el objetivo 10X con un umbral del 5.0%, aumentando unos 5 puntos el brillo respecto al “auto luz”, haciendo un barrido horizontal en 5 tomas con un solapamiento mínimo del 15% y repitiendo la adquisición en el supuesto que a la primera no tuviese por lo menos el 75% de los puntos medidos.



Ilustración 24: Microscopio confocal Leica 3D DCM.

Subsiguientemente se escaneó un disco de cada configuración distinta del ensayo en la UMT3 con una unidad de microscopía electrónica de barrida (SEM) JEOL-6610-LV dotada de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) para poder hacer un estudio de la interacción química y física de la bola sobre el disco (Ilustración 25). Este equipo que permitió el análisis de las huellas y la determinación de la mecánica de desgaste predominante tiene un voltaje de 20 kV de aceleración, detector de electrones secundarios y una resolución máxima de 3.0 nm de 5 a 50.000 aumentos. La unidad de microanálisis tiene un detector SDD con resolución de 125 eV en Mn K α de 1 a 20 000 cps, un área de enfoque de 50 mm² y un software de

procesado Oxford INCA Complete, capaz de seleccionar un área de la imagen microscópica y cuantificar la presencia de elementos ultraligeros (C, N, O ...).

Adicionalmente, y para verificar ulteriormente las posibles interacciones de los FAILs con las superficies lubricadas tras los ensayos de desgaste, las probetas ensayadas en el tribómetro UMT3 de las mezclas que suponían una mejora tribológica a altas temperaturas (la condición de empleo más probable) respecto al aceite base, han sido analizadas con Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X (XPS) (Ilustración 25). Este equipo cuenta con dos fuentes de rayos X (policromática con filamentos de magnesio y aluminio y monocromática con filamentos de plata y aluminio), sistema de decapado superficial (sputtering) basado en un cañón de iones argón, cañón de electrones para el análisis de muestras no conductoras, sistemas de tratamiento térmico de la muestra y sistemas de giro de la muestra en la cámara de análisis.

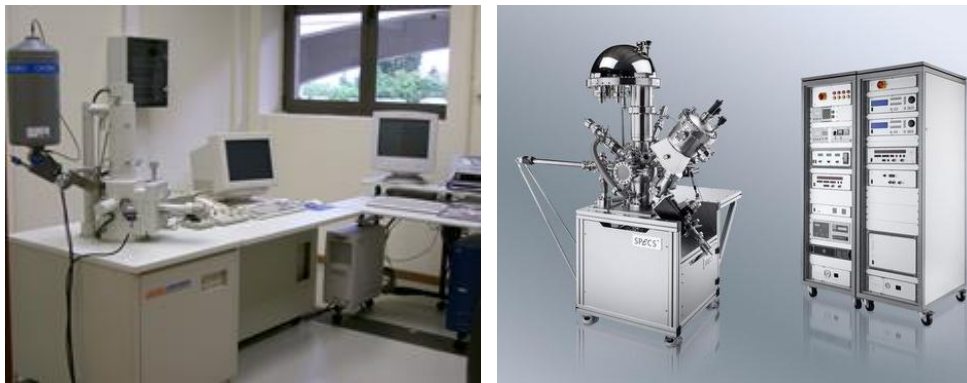


Ilustración 25: Microscopio electrónico de barrido JEOL 6610LV y Espectrómetro SPECS (XPS)

4 Discusión de los resultados

A continuación, se detallan los resultados obtenidos durante la investigación y se realiza una discusión de los mismos.

4.1 Identificación

Los resultados obtenidos con las dos técnicas de espectrometrías utilizadas para la identificación de los líquidos sintetizados confirmaron la estructura de los FAILs.

Los análisis de RMN ^1H y ^{13}C indicaron las siguientes estructuras espectrales:

[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.3 (m, 8H, -N-CH₂), 2.14 (t, 2H, -CH₂COO), 1.62 (m, 10H, -CH₂-N/ -CH₂-O), 1.2-1.4 (m, 32H, -CH₂), 0.8-0.9 (m, 15H, -CH₃).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 179.3 (1C, -COO), 58.96 (4C, -CH₂-N), 39.32 (1C, -CH₂COO), 26.03-31.93 (16C, .CH₂), 22.1-22.7 (5C, -CH₂-N/ -CH₂-O), 13.84-14.08 (5C, -CH₃).

[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.34 (m, 8H, -N-CH₂), 2.15 (t, 2H, -CH₂COO), 1.61 (m, 10H, -CH₂-N/ -CH₂-O), 1.19-1.39 (m, 48H, -CH₂), 0.82-0.88 (m, 15H, -CH₃).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 179.06 (1C, -COO), 58.94 (4C, -CH₂-N), 39.11 (1C, -CH₂COO), 26.06-31.88 (24C, .CH₂), 22.14-22.65 (5C, -CH₂-N/ -CH₂-O), 13.84-14.07 (5C, -CH₃).

Analizando ambos espectros, el grupo metilo (-CH₃) final, tanto del catión de tetrahexylamonio como del anión de aceite graso octanoico y hexadecanoico, mostró una variación química en el rango de 0.8–0.9 ppm y 13.84–14.08 ppm respectivamente. Las variaciones químicas de 1.19–1.39 ppm (^1H) y de 26.06–31.88 ppm (^{13}C) se atribuyeron a la unidad metilénica (-CH₂) en posición intermedia en ambos, en el catión y en el anión. El grupo metilénico en posición intermedia cerca de los átomos electronegativos (N o O), indicó una variación química en el rango de 1.61–1.62 ppm y 22.1–22.7 ppm respectivamente. Estos átomos tienen un efecto fuerte sobre la densidad electrónica de los grupos cercanos afectando a la variación química. Este hecho puede ser observado tanto en el grupo metilénico cercano al COO-, manifestando una variación química en el rango de 2.14–2.15 ppm y 39.11–39.32 ppm respectivamente, como en los grupos entrelazados al centro catiónico de nitrógeno, mostrando resonancia a 3.3–3.34 ppm y 58.94–58.96 ppm respectivamente. Finalmente, el grupo carboxílico del ácido graso manifestó una variación química de 179.06–179.3 ppm en el espectro de ^{13}C .

El espectro vibracional (FTIR) de ambos FAILs indica importantes picos en la zona entre 3000 y 2850 cm^{-1} (Ilustración 26). Esta tendencia esperada ha sido asignada a la vibración extensa de las unidades metílicas de las cadenas alcalinas [160]. Además, la vibración de flexión del

enlace N-H aparece cerca de los 1500 cm^{-1} [187]. Por otro lado, la vibración de flexión de la unidad metílica en la cadena alcalina se manifiesta en picos cerca de 1400 cm^{-1} [160] y la vibración extensa del orden de 1300 cm^{-1} ha sido asignada al grupo carboxílico en el éster [187]. Finalmente, la señal que aparece alrededor de 700 cm^{-1} es probablemente debida a la vibración de balanceo de una cadena alifática de cuatro o más átomos de carbono [188].

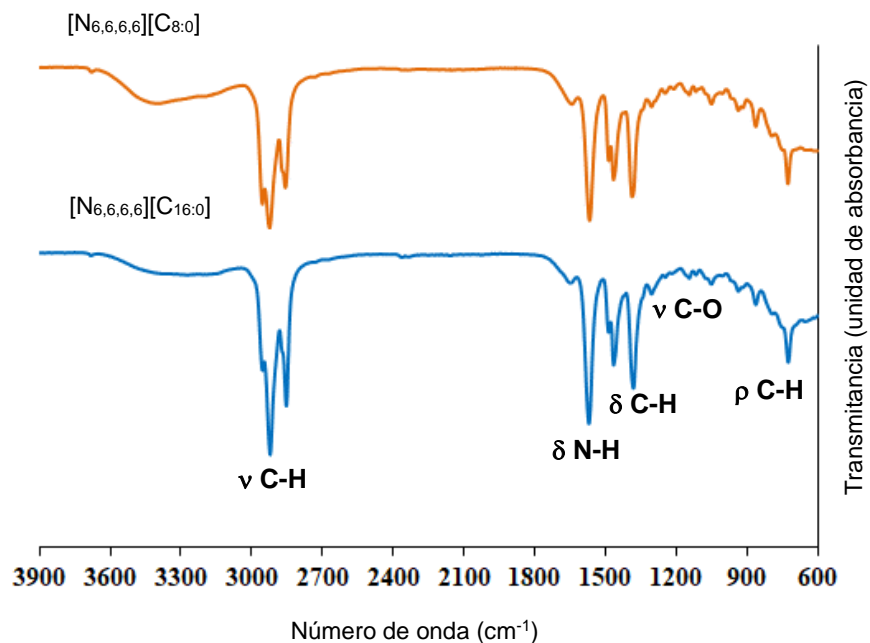


Ilustración 26: Espectro FTIR de los FAILs con asignación de los picos.

4.2 Propiedades físico-químicas

Respecto la observación de Yu et al. [190] de que cadenas más largas hacen que la sal sea más viscosa debido al incremento de las interacciones de Van der Waals, la tendencia es opuesta en los FAILs sintetizados, mientras que se mantiene la relación entre la baja densidad y el alto número de carbonos válida para sales cuaternarias de amonio encontrada por Zhang et al. [189]. Así que tanto la viscosidad como la densidad, disminuyen en estos compuestos con el aumento de la longitud de la cadena alquílica del anión, de forma similar a otros FAILs usados en trabajos de investigación anteriores [18,173,191,192]. Las diferencias con respecto a la viscosidad podrían ser explicadas de forma similar a lo que pasó con la tensión superficial en una investigación anterior de FAILs de methyltrioctylammonio donde el aumento de longitud de la cadena alquílica en el anión hacía que los valores de tensión superficial incrementaran de forma similar al comportamiento hidrocarbonado [176]. Las interacciones

de la cadena alquílica parece que tiene una contribución importante sobre la viscosidad mientras que los grupos polares de los FAILs parecen tener una influencia limitada. El comportamiento de la viscosidad de los FAILs es similar a los de los hidrocarburos [193]. Además, Reeves et al [194] encontraron que los valores de viscosidad de los ácidos grasos convergen a alta temperatura (Tabla 2). Este hecho también está de acuerdo con los resultados encontrados en esta investigación donde ambos FAILs tienen una viscosidad cercana a 100 °C. Finalmente, el FAIL [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] tiene el valor de viscosidad más alto, demostrando que el incremento en la longitud de la cadena alquílica aumenta el potencial lubricante del FAIL [18,173,191,192].

Tabla 2: Densidad y viscosidad de los FAILs.

FAIL	Densidad 20°C (g·cm ⁻³)	Visc. Cin. (mm ² ·s ⁻¹)		Indice Visc. ASTM D2270
		40°C	100°C	
[N _{6,6,6,6}][C _{8:0}]	0.9132	444.3	25.10	71
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}]	0.8848	243.0	19.80	93

Por otro lado, en las mezclas tanto en concentraciones al 0.5 como al 2% en peso los análisis de densidad y viscosidad concluyeron que apenas hay diferencias respecto a las del propio POE puro (Tabla 3).

Tabla 3: Densidad y viscosidad del aceite base y de las mezclas con FAILs.

Lubricante	Densidad 20°C (g·cm ⁻³)	Visc. Cin. (mm ² ·s ⁻¹)		Indice Visc.
		40 °C	100 °C	
POE	0.9417	20.5	4.54	140
POE + 0.5% [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}]	0.9417	20.3	4.52	140
POE + 2.0% [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}]	0.9412	21.3	4.63	138
POE + 0.5% [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}]	0.9411	20.4	4.52	140
POE + 2.0% [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}]	0.9407	21.2	4.63	139

Por cuanto concierne a los análisis de TGA (Ilustración 27) destaca como los dos FAILs puros se degradaron totalmente alrededor de la mitad de la temperatura máxima usada en esas pruebas (600 °C) y su temperatura de inicio degradación fue entre 165 y 180 °C.

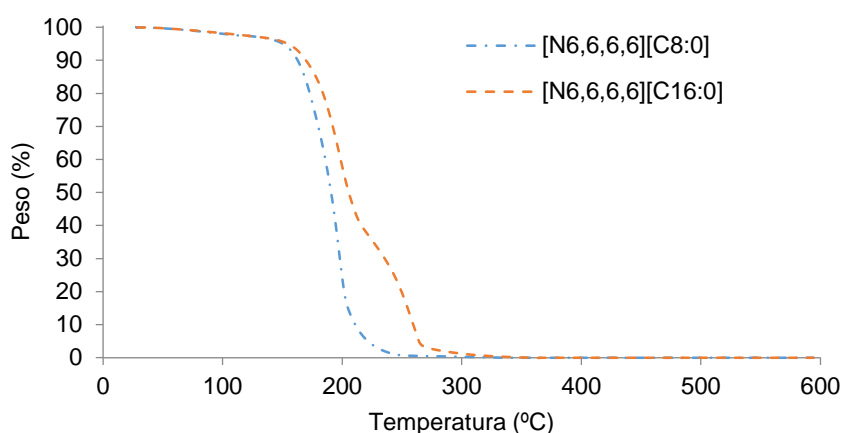


Ilustración 27: Comportamiento termogravimétrico de los FAILs

Comparando estos resultados con los obtenidos en una investigación anterior [173] en la que se utilizó el mismo anión se encontró que los resultados termogravimétricos son casi los mismos hasta el punto en que la descomposición de la mitad de la muestra ha tenido lugar cerca de 200 °C (Tabla 4). Los FAILs estudiados en este trabajo indicaron una pérdida de masa drástica de este momento especialmente el $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ alcanzando la pérdida total alrededor de los 330-360 °C.

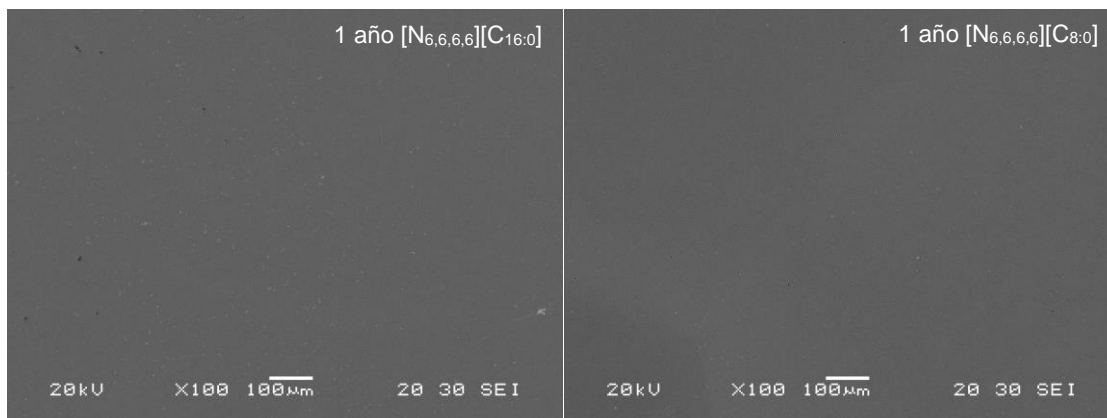
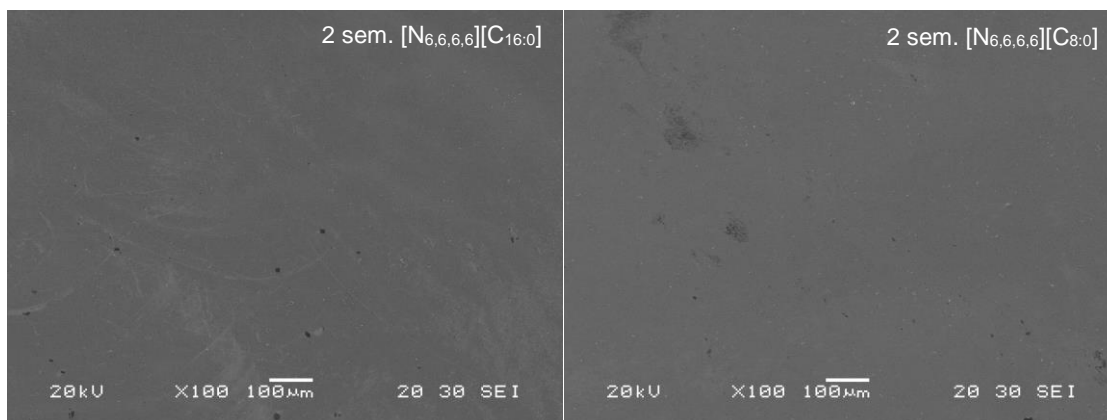
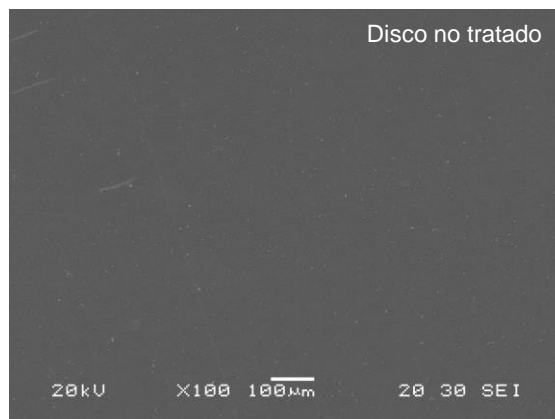
Tabla 4: Propiedades térmicas de los FAILs.

FAILs	T _{onset} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{100%} (°C)
$[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$	167.1	162.3	172.9	190.8	331.2
$[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$	176.1	169.6	184.0	205.5	359.5

Finalmente, hay que destacar que no hubo signos de corrosión en ninguno de los experimentos llevados a cabo. Las superficies de acero ensayadas con los FAILs no mostraron cambios físicos en comparación a las no tratadas (

Tabla 5). Además, las superficies fueron analizadas con el SEM – EDS y se confirmó la ausencia de corrosión señalando solo la presencia de los elementos que componen el acero con solo una mayor componente de carbono respecto al acero puro. Este resultado puede ser

una consecuencia de la permanencia de unos restos de FAIL o de disolvente de limpieza en las probetas.



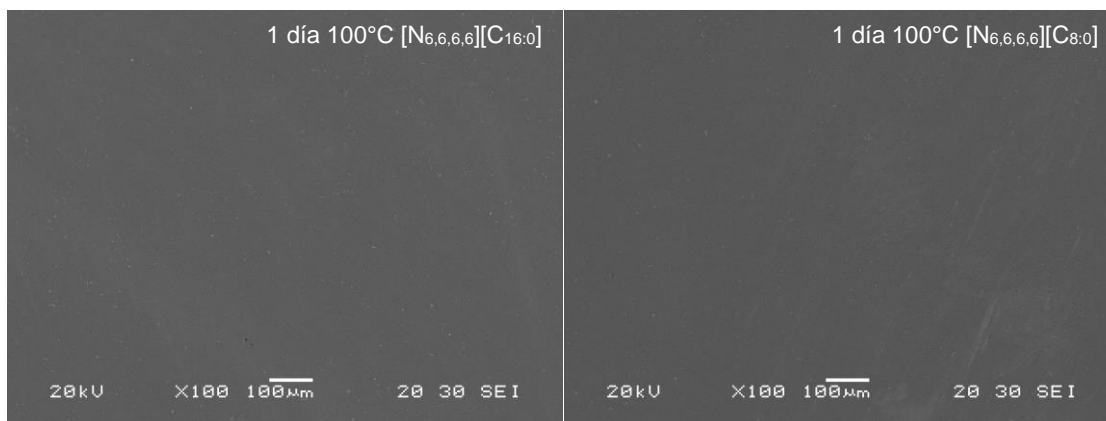


Ilustración 28: Imágenes SEM a 100x de corrosión.

Tabla 5: Análisis EDS de la superficie de los discos tras los test de corrosión.

FAILs / Tiempo y Temperatura	C	Cr	Mn	Fe
Disco no tratado	6.41	1.68	0.10	91.80
[N _{6,6,6,6}][C _{8:0}] / 2 sem. t. ambiente	11.31	1.71	0.02	86.96
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] / 2 sem. t. ambiente	12.74	1.47	0.17	85.63
[N _{6,6,6,6}][C _{8:0}] / 1 año t. ambiente	9.06	1.55	0.16	89.23
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] / 1 año t. ambiente	8.35	1.62	0.53	89.50
[N _{6,6,6,6}][C _{8:0}] / 24 horas a 100 °C	16.15	1.57	0.63	81.65
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] / 24 horas a 100 °C	5.67	1.53	0.28	92.51

4.3 Ensayos tribológicos

Para el análisis tribológico es importante analizar las curvas de Stribeck de los ensayos realizados con ambos FAILs en la MTM. Dichos ensayos se realizaron a diferentes temperaturas (40, 60, 80 y 100 °C), y demuestran que ambos trabajan en régimen de lubricación elastohidrodinámico a cualquier velocidad a 40 °C y que además el [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] trabaja en dicho régimen también a 60 °C a casi todas las velocidades (se aprecia un ligero incremento en el coeficiente de fricción a una velocidad cerca de 20 mm/s) (Ilustración 29). Asimismo, dependiendo de la velocidad se verificó una leve disminución del coeficiente de fricción a bajas temperaturas especialmente en el caso del [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]. Este hecho podría ser debido a los altos valores de viscosidad de los FAILs a estas temperaturas que implica un crecimiento en el espesor del lubricante que impide el contacto directo metal-metal. Este

comportamiento es menos pronunciado que el obtenido con otros FAILs con valores de viscosidad mayores [173]. Por otra parte, la película de lubricante poco espesa a baja velocidad (<100 mm/s) implica contacto metal-metal lo que provoca un incremento del coeficiente de fricción y una disminución de la ECR. Este comportamiento es menor en el caso del $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$. El $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$, cambió desde el régimen elastohidrodinámico al régimen de lubricación mixta a velocidades y temperaturas más altas que el $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ a causa de su índice de viscosidad más bajo, que conllevó una reducción rápida de la viscosidad con la temperatura y por lo tanto una reducción del espesor de película y un incremento del coeficiente de fricción.

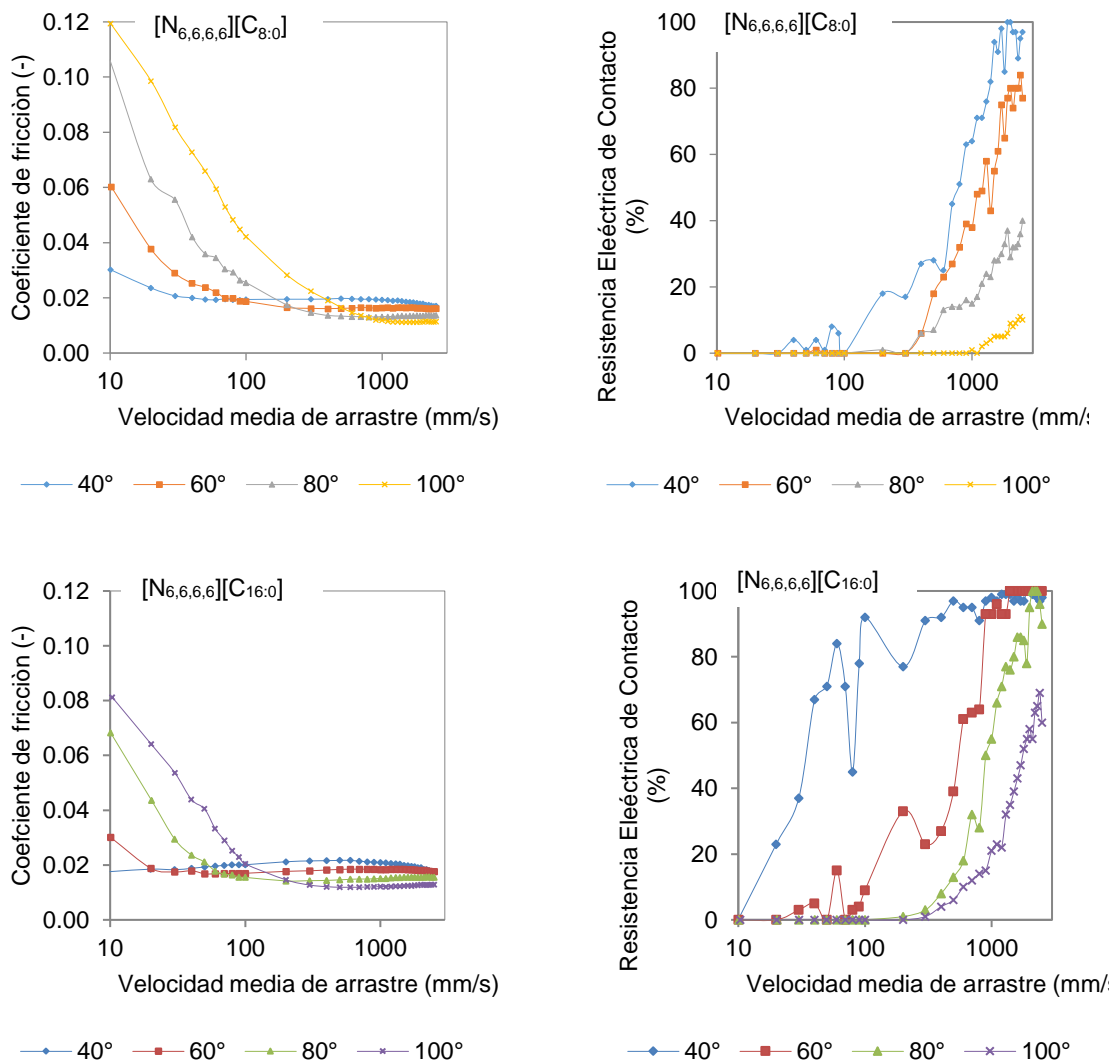


Ilustración 29: Coeficientes de fricción (curvas de Stribeck) y resistencia eléctrica de contacto (ECR) en test a distintas temperaturas.

En el segundo tipo de ensayos con la MTM ambos FAILs tuvieron un comportamiento similar: el coeficiente de fricción incrementó al variar el SRR del 5 al 50% siendo el [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}] levemente mejor desde el punto de vista de la fricción a todas las temperaturas (Ilustración 30). Conjuntamente, el coeficiente de fricción disminuyó con la temperatura debido a la velocidad usada (2000 mm/s) y el ensayo se realizó en régimen elastohidrodinámico. Finalmente, el coeficiente de fricción disminuye por valores de SRR más bajos que el 50% por el hecho de que el componente de deslizamiento en el contacto era menor.

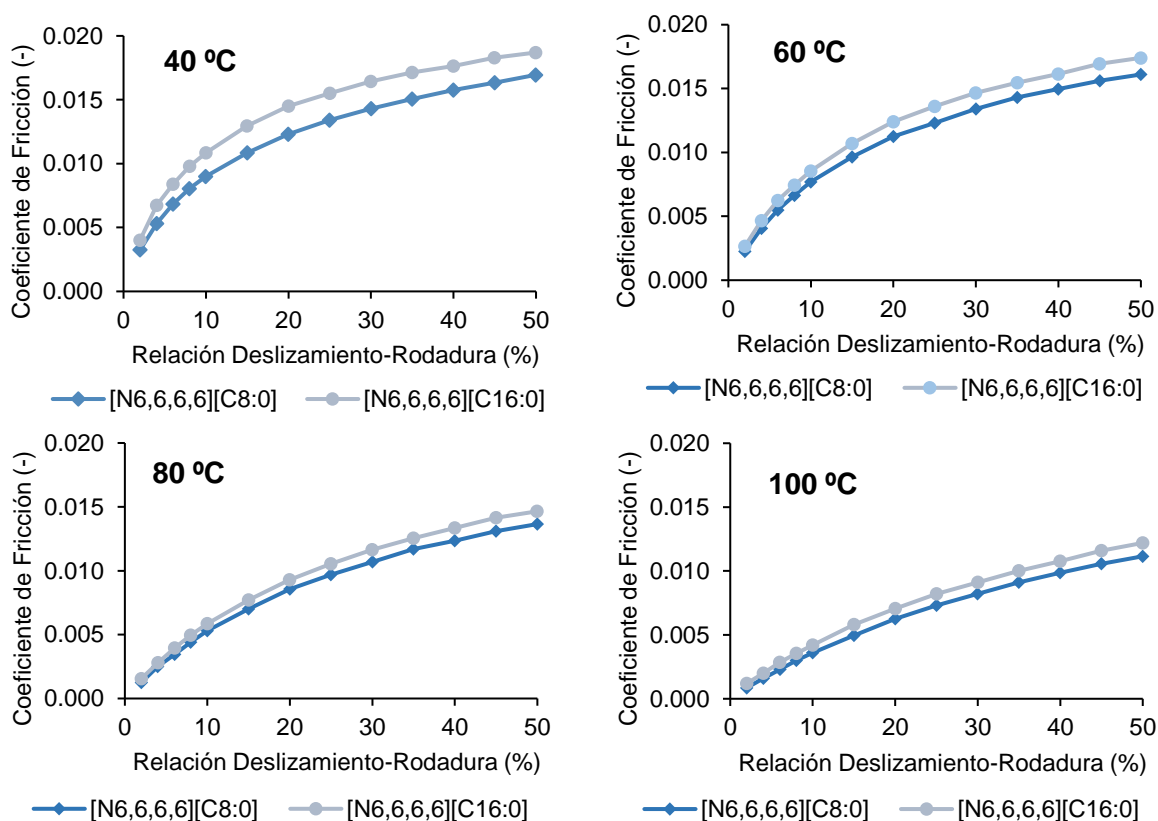


Ilustración 30: Evolución de la fricción de los [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}] y [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] a distintas temperaturas y valores variables de SRR.

Por otro lado, en cuanto al comportamiento de los FAILs como aditivos los ensayos con SRR fijo al 50% indicaron una disminución de la fricción con el aumento de la temperatura en régimen elastohidrodinámico entre una velocidad de 2550 a 1000 mm/s (Ilustración 31, Ilustración 32 e Ilustración 33). Este fenómeno es debido a que en dicho régimen de lubricación un aumento de temperatura corresponde con una disminución de la viscosidad al estar la viscosidad directamente relacionada con la fricción. La película de lubricación más

espesa, que se registra donde la ECR es más alta, sucede a velocidades inferiores a 1000 mm/s donde hay un cambio de régimen de lubricación de elasto-hidrodinámico a mixto. El punto de transición de uno a otro régimen en los ensayos de las mezclas no se aleja mucho del registrado para el POE puro. Este resultado se justifica por el hecho de que las mezclas y el aceite base POE tienen valores de viscosidad muy similares. En conclusión, en régimen de lubricación mixto a mayor temperatura corresponde mayor fricción o también espesores de película más finos (deducidos de unos valores de ECR más bajos) o dicho de otro modo mayor contacto de asperezas, debido a la disminución de viscosidad esperada.

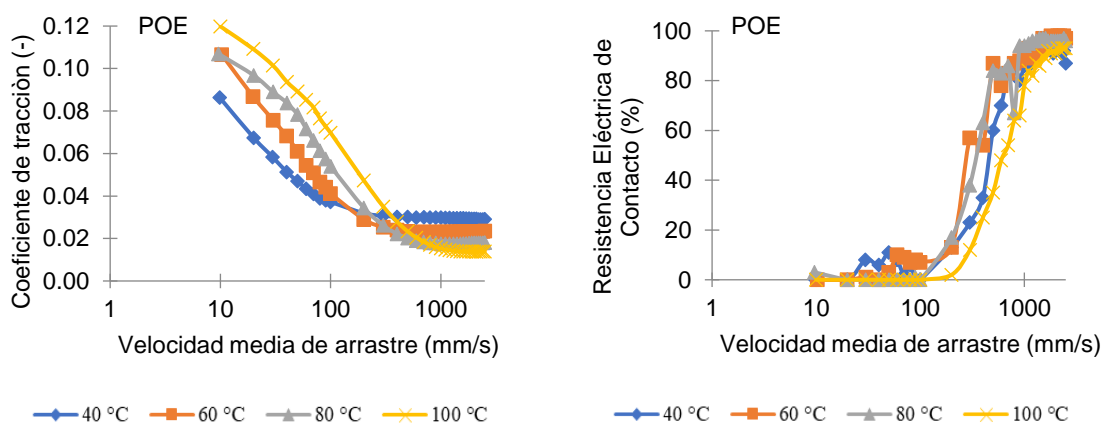
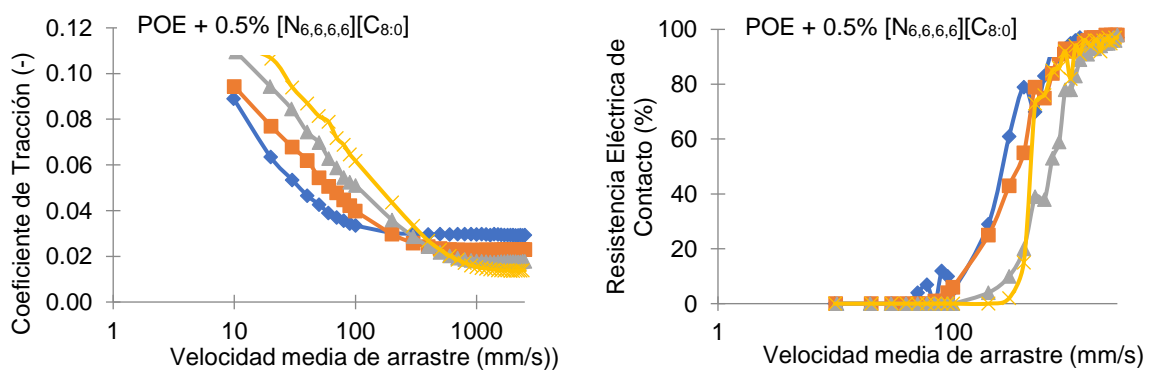


Ilustración 31: Coeficientes de fricción y resistencia eléctrica de contacto (ECR) en test a distintas temperaturas del aceite base.



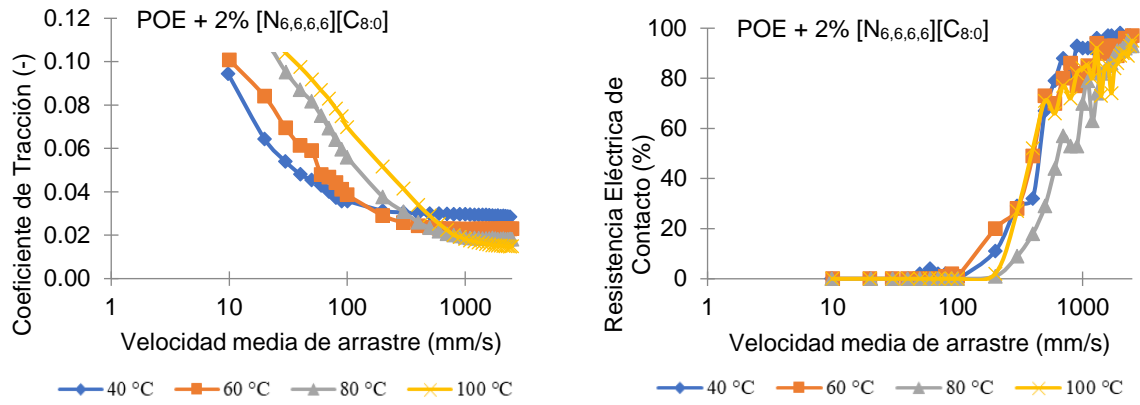


Ilustración 32: Coeficientes de fricción y resistencia eléctrica de contacto (ECR) en test a distintas temperaturas.

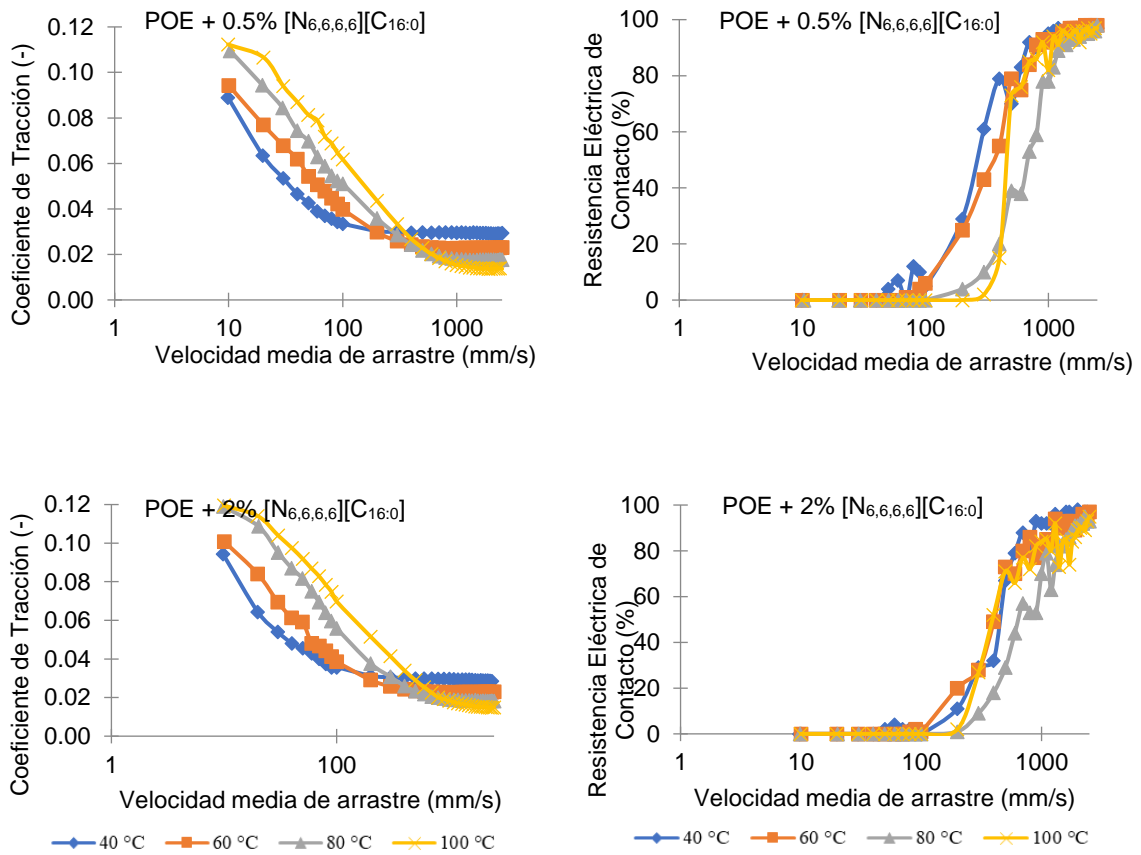


Ilustración 33: Coeficientes de fricción y resistencia eléctrica de contacto (ECR) en test a distintas temperaturas.

Por otra parte, los ensayos tribológicos en configuración de bola sobre disco recíprocante de la UMT3 indicaron que en general el [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}] reduce la fricción más eficazmente que el

[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]. El [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] solamente se mostró mejor a 25 °C y 10 N probablemente a causa de su baja viscosidad combinado con condiciones de contacto más suaves que llevaron a una formación de una película de lubricante más espesa donde la fricción está controlada por la viscosidad del lubricante. Luego, tanto a temperaturas como a cargas más elevadas, el valor de coeficiente de fricción más alto registrado con el uso del [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] puede ser relacionado con su menor viscosidad, que promueve la formación de una película más fina de lubricante y un aumento del contacto entre asperezas (Ilustración 34).

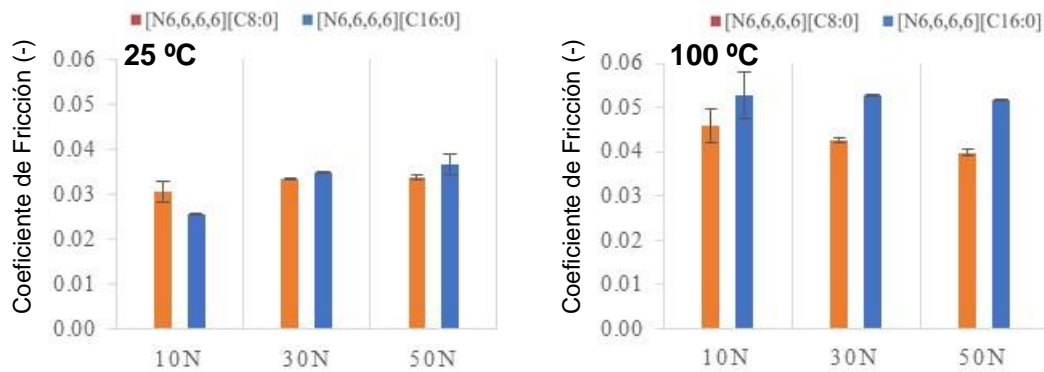
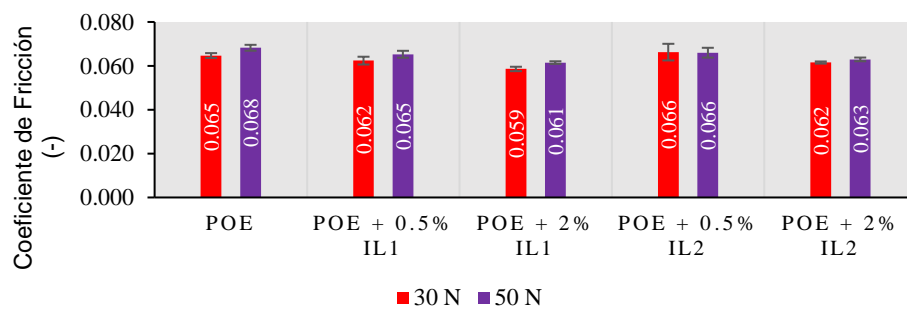


Ilustración 34: Coeficiente de fricción en los test tribológicos de 30 minutos.

A continuación, se vio como entre las mezclas y el POE no hay mucha diferencia en los valores de coeficiente de fricción a 25 °C mientras que a 100 °C las mezclas mostraron un comportamiento levemente peor que el del aceite base (Ilustración 35 e Ilustración 36).



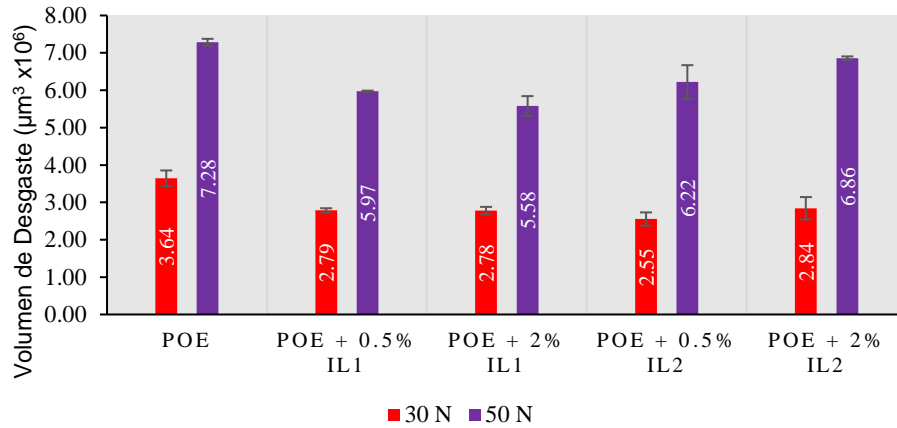


Ilustración 35: Coeficiente de fricción y volumen de desgaste en los test tribológicos de 30 minutos a 25 °C del aceite base y las mezclas. (IL1: [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}], IL2: [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]).

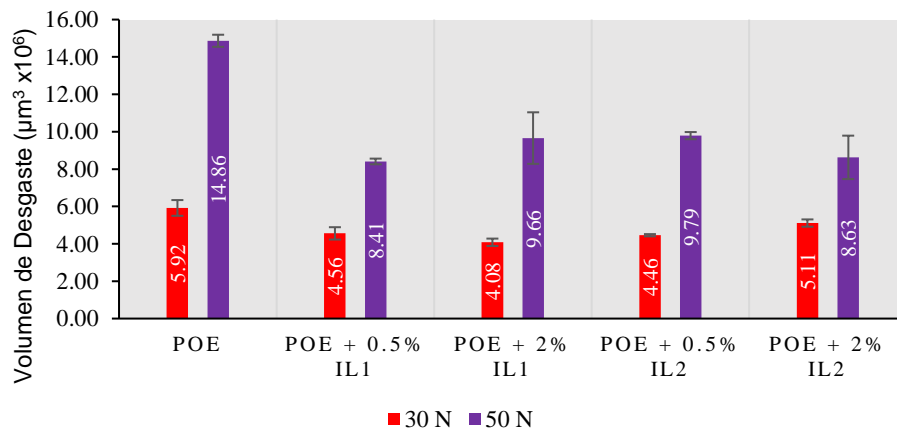
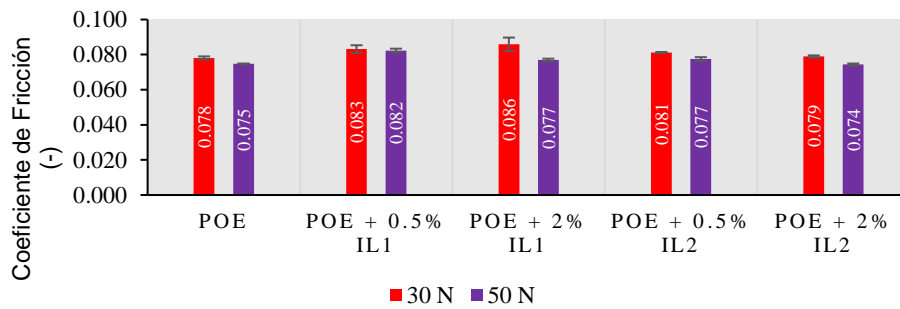


Ilustración 36: Coeficiente de fricción y volumen de desgaste en los test tribológicos de 30 minutos a 100 °C del aceite base y las mezclas. (IL1: [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}], IL2: [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]).

Por cuanto concierne al volumen de desgaste, los FAILs ensayados en estado puro tal y como era esperado mostraron un aumento con la temperatura. Tanto el uso del [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}] como

el del $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ llevó a valores de volumen de desgaste similares bajo las cargas de 10 y 30 N por cada temperatura pero el comportamiento anti desgaste de los FAILs cambió con la temperatura a 50 N. Este resultado a temperatura ambiente puede ser atribuido a la viscosidad, bastante más alta del $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ respecto a la del $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$, mientras que a temperatura alta (100 °C) la mayor estabilidad térmica del $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ favoreció la lubricación (Ilustración 37).

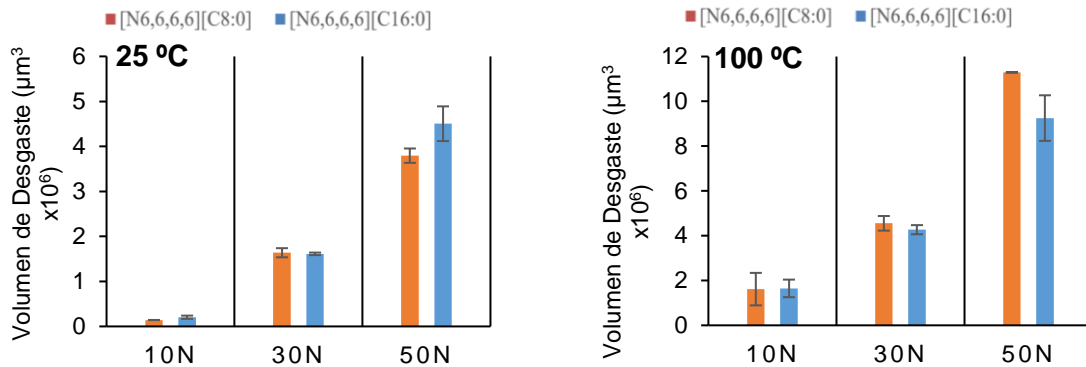


Ilustración 37: Volumen de desgaste en los test tribológicos de 30 minutos.

4.4 Análisis superficial

Las medidas realizadas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) de las probetas ensayadas indicaron como el aumento de la carga produjo una huella más amplia como era esperado y el mecanismo de desgaste encontrado en cada probeta parece ser del tipo deformación plástica debido al arranque de material producido por la bola. Esta tendencia se puede observar en los test a 25 °C (Ilustración 38, Ilustración 39) donde el impacto de la temperatura más alta es bastante visible sobre la superficie de desgaste produciendo un mayor grado de deformación plástica y más desplazamiento de material a los lados de la huella.

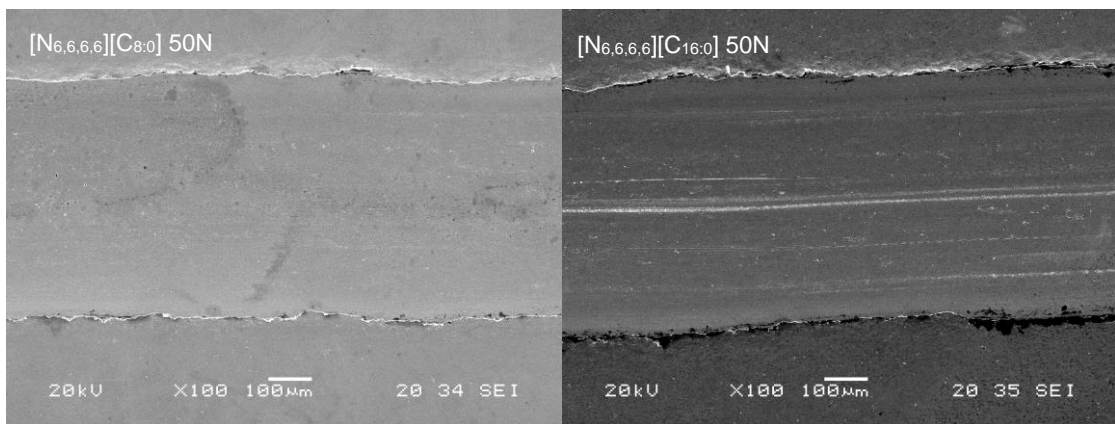
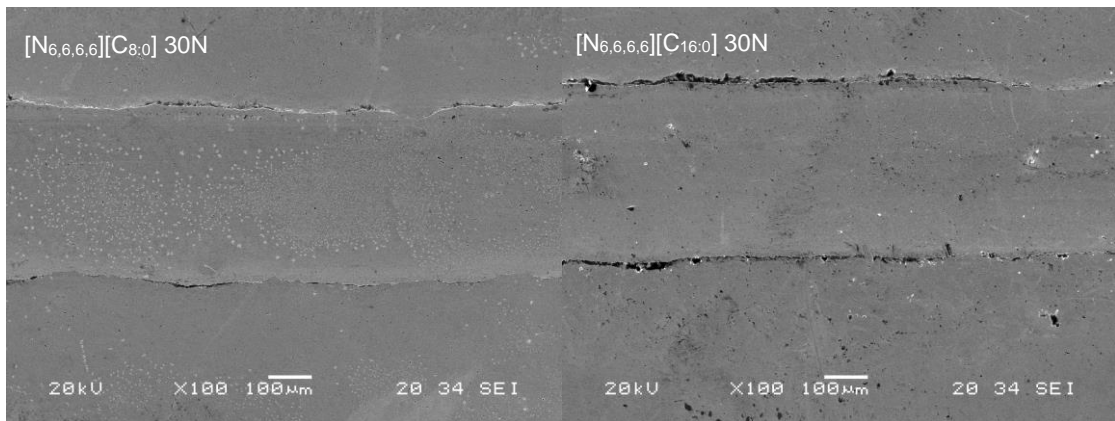
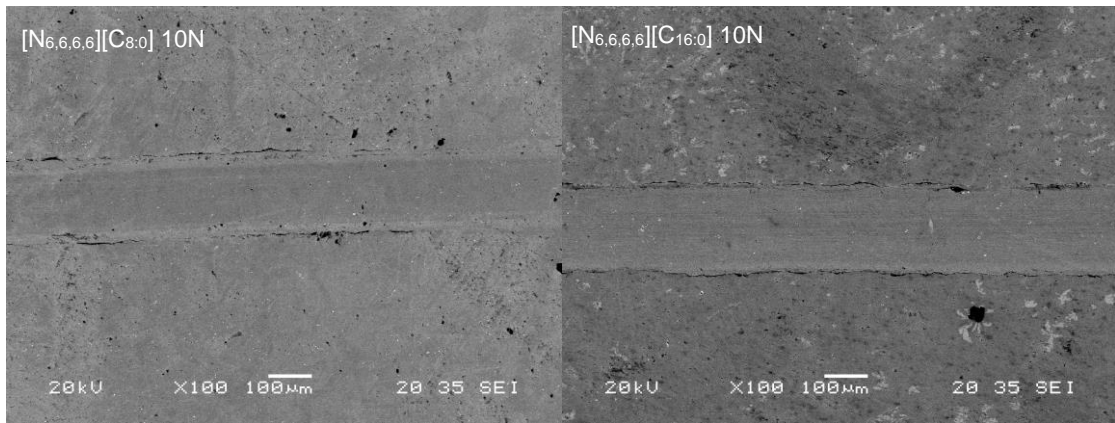


Ilustración 38: Superficies de desgaste tras los ensayos tribológicos a 25 °C.

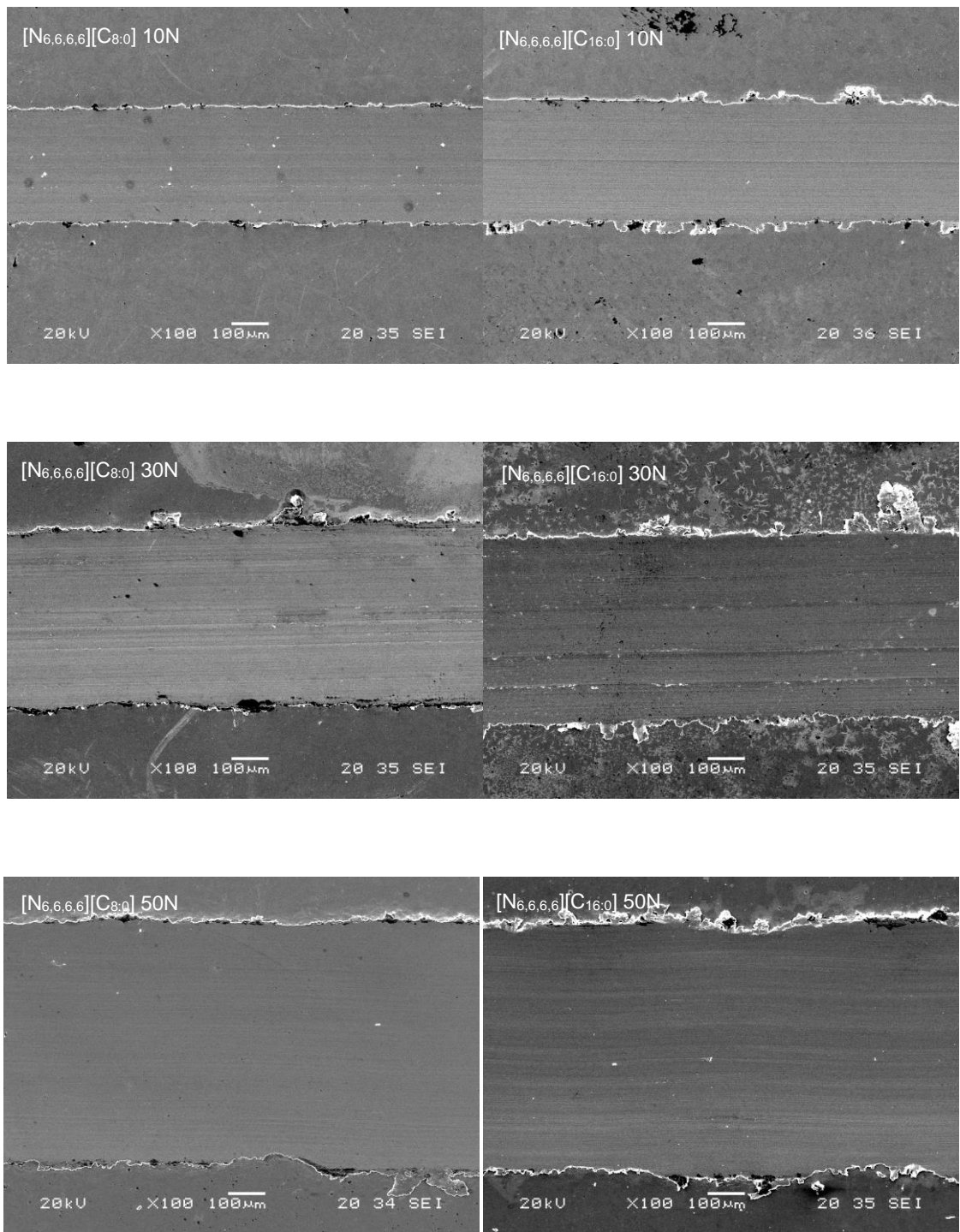


Ilustración 39: Superficies de desgaste tras los ensayos tribológicos a 100 °C.

Es interesante destacar como las mezclas tuvieron un comportamiento anti desgaste mejor que el POE puro tanto a 25 como a 100 °C y mientras a 30 N no hay casi diferencias entre las mezclas con octanoato y con palmitato, a 50 N se notan unas singularidades. De hecho a 50 N y 25 °C, los lubricantes aditivados con [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}] demostraron ser mejores que los que

contienen $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$, y a 50 N y 100 °C el menor deterioro de la superficie es representado por el POE + 0,5% $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ (Ilustración 40, Ilustración 41, Ilustración 42, Ilustración 43 e Ilustración 44). El comportamiento anti desgaste de las mezclas no se aleja mucho al de los puros a las mismas temperaturas y cargas.

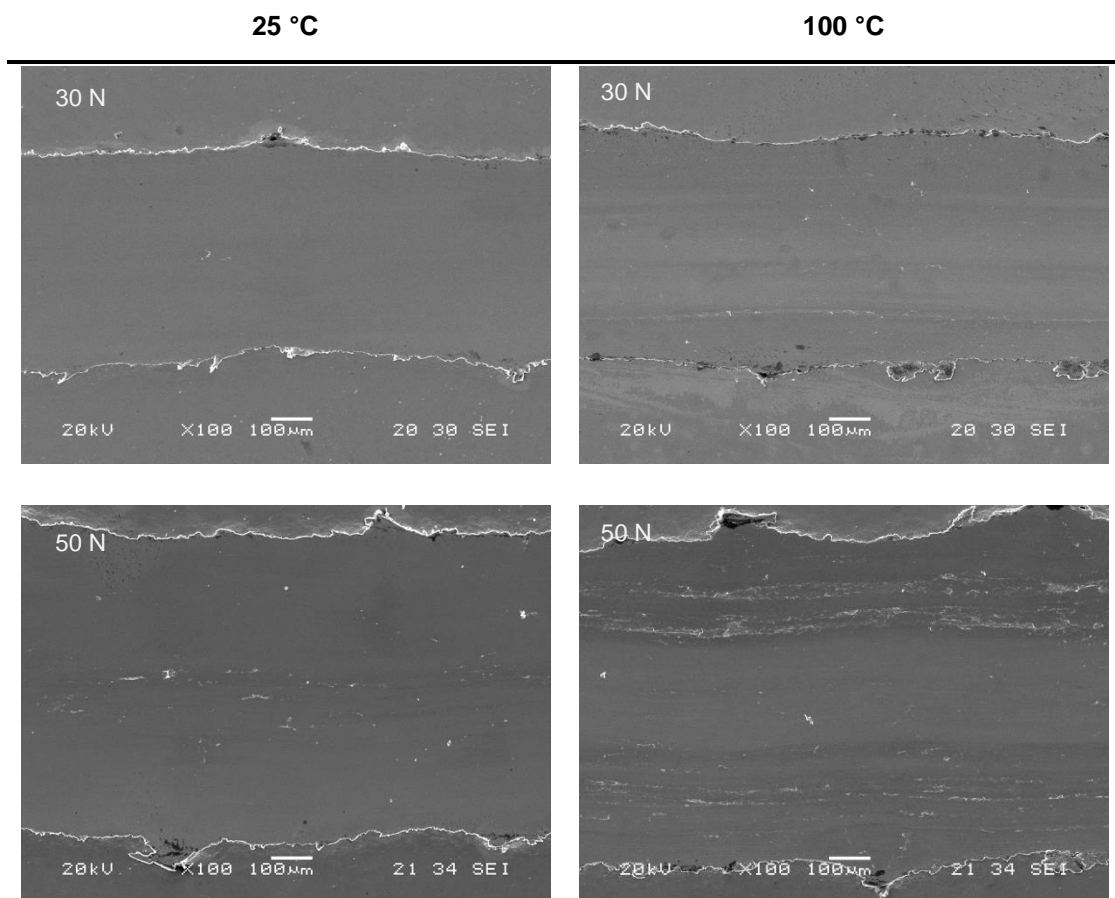


Ilustración 40: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con aceite puro a 30 y 50N.

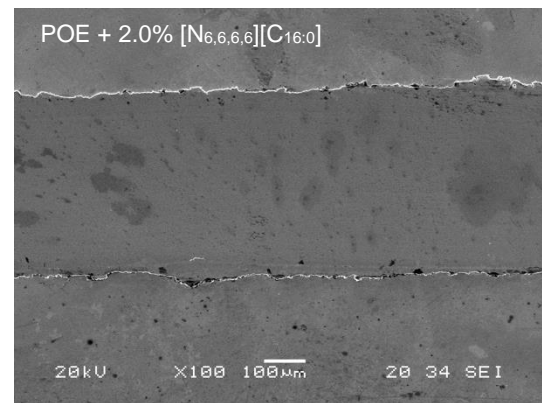
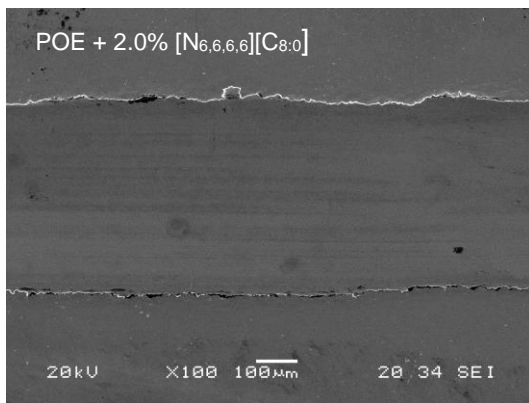
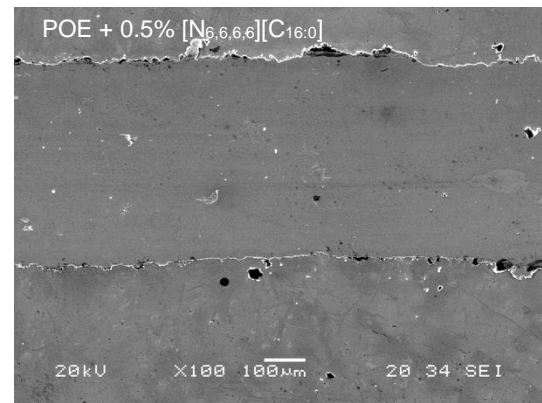
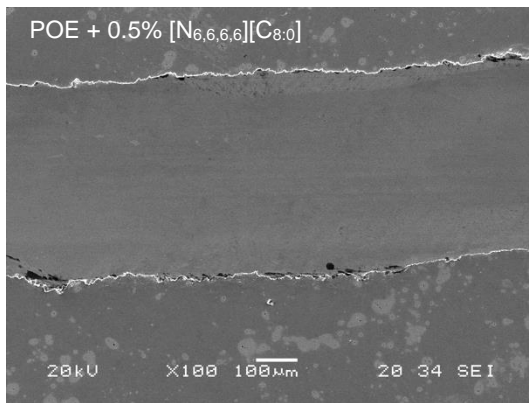
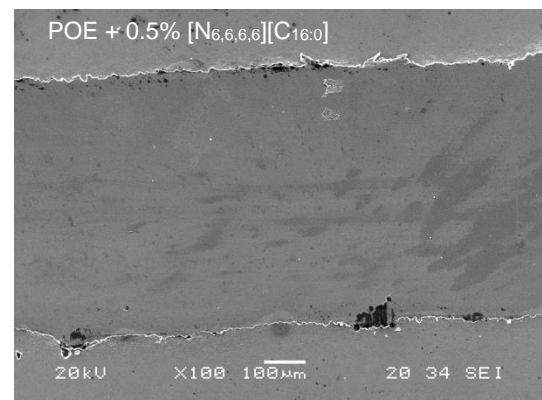
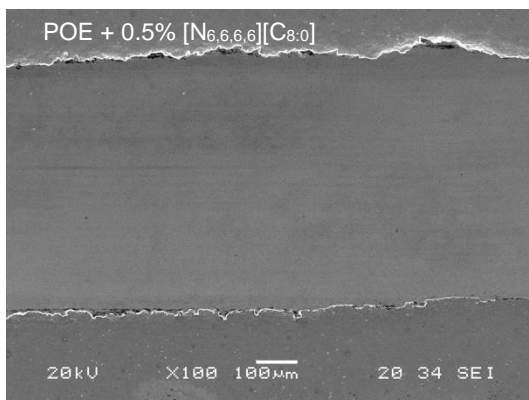


Ilustración 41: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con mezclas de $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ y $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ a 25 °C y 30 N.



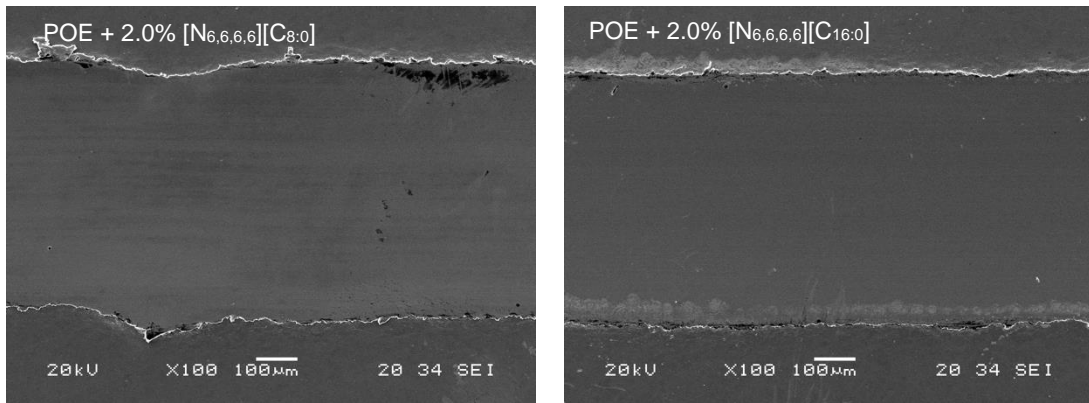


Ilustración 42: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con mezclas de [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}] y [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] a 25 °C y 50 N.

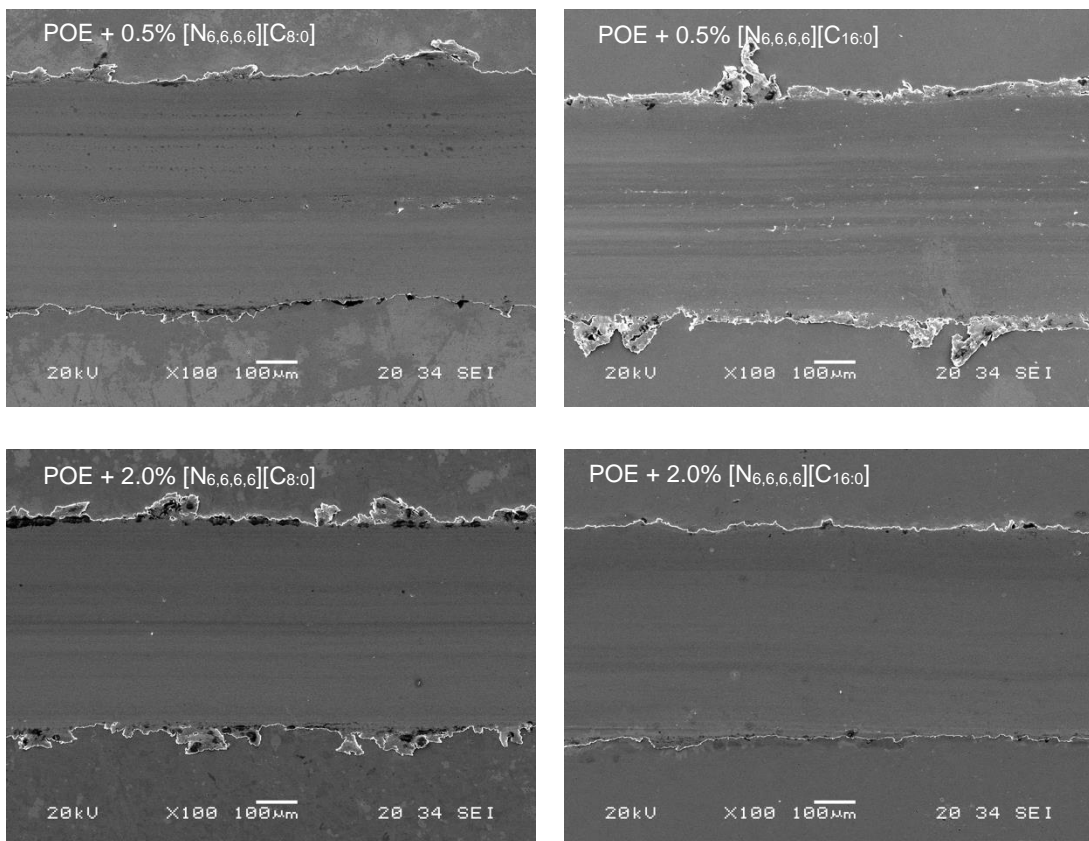


Ilustración 43: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con mezclas de [N_{6,6,6,6}][C_{8:0}] y [N_{6,6,6,6}][C_{16:0}] a 100 °C y 30 N.

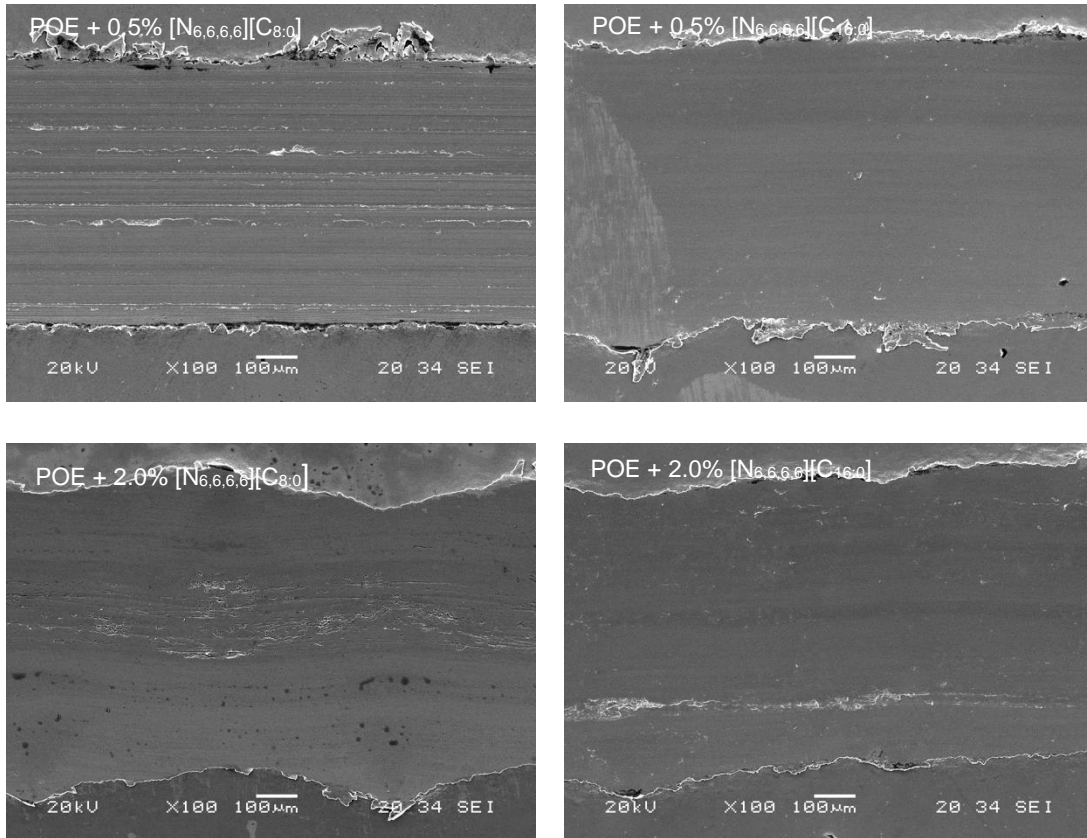


Ilustración 44: Imágenes SEM de la huella tras los ensayos tribológicos de 30 minutos con mezclas de $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ y $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ a 100 °C y 50 N.

Posteriormente el análisis EDS de todas las huellas indicó la presencia de oxígeno a temperatura más altas (100 °C) sugiriendo una mayor interacción entre los FAILs y la superficie (Tabla 6). Por otra parte, la presencia de materia orgánica (carbono y oxígeno) pareció ser un poco mayor con el uso del $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ que podría también explicar su mejor comportamiento anti desgaste. De todos modos, los análisis EDS identificaron en todas las huellas los elementos presentes en el disco de acero (con un poco de oxígeno a 100 °C).

Tabla 6: Análisis EDS tras los test tribológicos de 30 minutos.

FAILs / Carga / Temperatura	C	O	Cr	Fe	Zn
$[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ – 10 N – 25 °C	1.83	0.01	1.59	96.12	0.45
$[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ – 30 N – 25 °C	2.49	0	1.90	95.12	0.49
$[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ – 50 N – 25 °C	3.01	0.27	1.76	94.93	0.03
$[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ – 10 N – 100 °C	4.48	4.51	3.74	87.24	0.03
$[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ – 30 N – 100 °C	3.95	6.84	4.20	84.79	0.22
$[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ – 50 N – 100 °C	6.29	6.14	3.63	83.54	0.40

[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] – 10 N – 25 °C	2.00	0.48	1.54	95.88	0.10
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] – 30 N – 25 °C	4.25	0.28	1.75	93.30	0.42
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] – 50 N – 25 °C	2.44	0	1.77	95.89	0.15
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] – 10 N – 100 °C	3.73	7.18	2.70	86.32	0.07
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] – 30 N – 100 °C	5.60	5.54	2.43	86.06	0.37
[N _{6,6,6,6}][C _{16:0}] – 50 N – 100 °C	4.10	7.5	4.29	83.66	0.45

Con el análisis XPS se evidencia como las curvas del Fe2p^{3/2} indican cuatro picos distintos que pueden ser asignados al Fe(0) (Gaussiana-Lorenzana 70:30 con una derivación exponencial k=0.65), FeO (Gaussiana-Lorenzana 70:30), Fe₂O₃ (Gaussiana-Lorenzana 70:30 con una derivación exponencial k=1.5), y FeOOH (Gaussiana-Lorenzana 70:30) [151,195,196] (Tabla 7). Las probetas con menor volumen de desgaste (30 N) manifestaron una cantidad muy pequeña de Fe(0) en la huella, la superficie exterior de acero es más accesible al oxígeno presente en el aire que el interior de la huella por eso en las capas superficiales es más fácil encontrar hierro oxidado mientras que el Fe(0) es más típico de las capas interiores. Eso se evidencia tanto en los ensayos a 30 como a 50 N. Las probetas sometidas a menor carga están menos dañadas así que el Fe(0) dentro de la huella no se ha alcanzado y por lo tanto se encontraron solo óxidos del acero, sin embargo para la carga mayor que interesa una zona más profunda del disco se notan las capas de Fe(0).

Tabla 7: Bandas XPS del Fe2p_{3/2} (Temp.: 100 °C).

Carga: 50 N								
Lubricantes	Posición del pico (eV)				Contribución del pico (%)			
	Fe(0)	FeO	Fe(III)	FeOOH	Fe(0)	FeO	Fe(III)	FeOOH
POE	706.6	709.5	711.2	713.7	21	33	38	8
POE + 0.5% [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}]	707.1	709.9	710.8	713.8	21	19	51	10
POE + 0.5% [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}]	707.0	709.8	710.4	713.4	22	1	65	12
POE + 2.0% [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}]	707.0	710.0	710.5	714.1	19	3	69	9
POE + 2.0% [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}]	706.9	-	709.7	712.4	21	-	63	15
Carga: 30 N								
Lubricantes	Posición del pico (eV)				Contribución del pico (%)			
	Fe(0)	FeO	Fe(III)	FeOOH	Fe(0)	FeO	Fe(III)	FeOOH
POE	704.3	707.2	709.6	711.4	4	15	60	21

POE + 0.5% [N _{6,6,6,6}][C _{8:0}]	-	707.2	710.0	711.9	-	11	73	16
POE + 0.5% [N _{6,6,6,6}][C _{16:0}]	703.3	706.7	709.3	711.2	2	14	68	16

5 Conclusiones y las líneas futuras

A partir de los resultados obtenidos se indican a continuación las conclusiones del trabajo de investigación y se redactan los ámbitos de indagación futuros.

5.1 Conclusiones

En este trabajo han sido sintetizados e identificados a través de técnicas RMN y FTIR dos nuevos FAILs: el octanoato de tetraexilamonio ($[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$) y el hexadecanoato de tetraexilamonio ($[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$). Previo a su estudio tribológico en contacto metal – metal usados como puros y como aditivos de un POE (a 0,5 y 2% de concentración en peso) se analizaron sus propiedades fisicoquímicas como densidad, viscosidad, estado de corrosión y estabilidad térmica y se pueden destacar las siguientes conclusiones de los resultados obtenidos:

- Los valores de densidad y viscosidad son mayores en el caso del $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$. Esto puede ser debido a que el anión tiene una longitud de cadena alquílica más corta que el $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ que, por el contrario, mostró un índice de viscosidad mayor.
- El $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ indicó mejor estabilidad térmica respecto al $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$, no obstante, la de estos FAILs es inferior a los de líquidos iónicos anteriormente empleados por el grupo de investigación.
- Ninguno de los FAILs presentó carácter corrosivo.
- Ambos FAILs trabajaron en régimen de lubricación elastohidrodinámico a bajas temperaturas (40 °C) por cada rango de velocidades empleadas y cambiaron al régimen mixto a más temperatura, sin embargo, el $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ hizo el cambio a velocidades más bajas.
- Ambos FAILs tienen un comportamiento anti desgaste similar a 10 y 30 N para cada temperatura, pero a carga mayor tienen un comportamiento distinto probablemente debido a que su viscosidad es distinta a temperatura ambiente y a una estabilidad térmica mayor del $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ a altas temperaturas.
- El EDS detectó una presencia de material orgánico (carbono y oxígeno) más alto en la huella de desgaste lubricada con $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ que sugirió una interacción entre el FAIL y la superficie especialmente a 100 °C.
- El uso de estos FAILs como aditivos en bajas concentraciones no varió la viscosidad del POE y por ende tampoco el comportamiento tribológico en régimen

elastohidrodinámico en test deslizamiento/rodadura. De todas formas, las mezclas demostraron menor fricción bajo lubricación mixta casi siempre.

- La capacidad de reducir la fricción de las mezclas fue similar a 25 °C para ambas cargas usadas respecto al POE.
- El comportamiento anti fricción de las mezclas bajo ambas cargas a 100 °C en test reciprocantes fue levemente peor que el POE.
- En general todas las mezclas tuvieron mejor comportamiento anti desgaste respecto al POE puro.

5.2 Líneas futuras

En el futuro seguramente tendrá lugar la búsqueda de nuevos lubricantes que sean más verdes y resulten eficientes persiguiendo el objetivo central de disminuir la contaminación medioambiental, así que se continuará trabajando con los compuestos iónicos tanto como lubricantes puros como aditivos, y se seguirán diseñando sistemas tribológicos de mayor rendimiento energético, más longevos y económicos de mantener. Previo al empleo real de ILs habrá que buscar que las interacciones químicas con las superficies a recubrir no sean corrosivas o dañinas desde el punto de vista tribológico. Otra línea en la que hay mucho trabajo por hacer es la que estudia la compatibilidad entre lubricantes iónicos y otros aditivos comúnmente usados como detergentes, dispersantes y modificadores de fricción, de hecho, es difícil imaginar un aceite a base de ILs que no se tenga que aditar siendo él mismo capaz de abarcar todas las funciones requeridas de por sí. Igualmente, para el empleo comercial de un IL utilizado como aditivo, se deberá de estudiar su estabilidad a largo plazo en el aceite base no solo en probeta, sino que también en un ambiente donde haya posibles interacciones con productos de descomposición del propio lubricante, partículas de desgaste, contaminantes como ácidos, cenizas, combustibles y agua [15].

Antes de concluir es importante señalar la importancia y la validez de los congresos científicos y eventos de tribología para el progreso en este campo de investigación siendo crisoles de enfoques e ideas novedosas respecto a las complicaciones encontradas en una u otra rama, círculos virtuosos de mutua ayuda y cooperación interdepartamental donde poder compartir no solo soluciones alternativas a problemas comunes sin embargo también equipos de laboratorio y personal procedente de distintos institutos.

Quizás de lo poco bueno que ha aportado esta pandemia al mundo es que nos ha acostumbrado a trabajar en remoto y a la estructura clásica de los convenios a menudo se ha sustituido la del workshop online, más económico al no tener costes de organización y

transporte y fácilmente encajable en la propia rutina requiriendo una ocupación temporal mínima. Es deseable que se favorezcan siempre más estas iniciativas y que la colaboración entre investigadores sea la regla y no la excepción.

6 Bibliografía

- [1] H. Hirani, Video Course on Tribology Prof. Dr. Harish Hirani Department of Mechanical Engineering Indian institute of Technology, Delhi, (2012).
- [2] P. Jost, Lubrication (tribology), education and research a report on the present position and industry's needs., H.M. Stationery Off, London, 1966.
- [3] G. Plint, Guidance Notes on Friction, Development. (2005).
- [4] B. Bharat, An introduction to tribology., 2013. <https://doi.org/10.1201/9780429448867-1>.
- [5] T.D. Bowden F.P., The Friction and Lubrication of Solids, 1954.
- [6] R. Overney, Introduction to Tribology – Friction, (2003).
- [7] Var., Cavitation wear, (2009).
- [8] The Swedish P&I Club, How to avoid main engine damage, (2018).
- [9] AIBN, INTERIM REPORT 12 NOVEMBER 2019 ON THE INVESTIGATION INTO THE LOSS OF PROPULSION AND NEAR GROUNDING OF VIKING SKY, 23 MARCH 2019, (2019) 1–10.
- [10] A.S. Tejedor, Química orgánica industrial, (2018).
- [11] R. Lhermerout, C. Diederichs, S. Perkin, Are ionic liquids good boundary lubricants? A molecular perspective, *Lubricants*. 6 (2018). <https://doi.org/10.3390/lubricants6010009>.
- [12] A.E. Somers, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, A review of ionic liquid lubricants, *Lubricants*. 1 (2013) 3–21. <https://doi.org/10.3390/lubricants1010003>.
- [13] S.A.S. Amiril, E.A. Rahim, S. Syahrullail, A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: Recent research, performance, and applications, *J. Clean. Prod.* 168 (2017) 1571–1589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.197>.
- [14] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant., *Chem. Commun. (Camb)*. (2001) 2244–2245. <https://doi.org/10.1039/b106935g>.

- [15] Y. Zhou, J. Qu, Ionic liquids as lubricant additives: A review, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 3209–3222. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>.
- [16] J. Qu, D.G. Bansal, B. Yu, J.Y. Howe, H. Luo, S. Dai, H. Li, P.J. Blau, B.G. Bunting, G. Mordukhovich, D.J. Smolenski, Antiwear performance and mechanism of an oil-miscible ionic liquid as a lubricant additive, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 997–1002. <https://doi.org/10.1021/am201646k>.
- [17] B. Yu, D.G. Bansal, J. Qu, X. Sun, H. Luo, S. Dai, P.J. Blau, B.G. Bunting, G. Mordukhovich, D.J. Smolenski, Oil-miscible and non-corrosive phosphonium-based ionic liquids as candidate lubricant additives, *Wear*. 289 (2012) 58–64. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.04.015>.
- [18] P. Oulego, J. Faes, R. González, J.L. Viesca, D. Blanco, A.H. Battez, Relationships between the physical properties and biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid-based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111451>.
- [19] P. Nagendramma, P.K. Khatri, G.D. Thakre, S.L. Jain, Lubrication capabilities of amino acid based ionic liquids as green bio-lubricant additives, *J. Mol. Liq.* 244 (2017) 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.115>.
- [20] D. Parmentier, S.J. Metz, M.C. Kroon, Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: Promising extractants for metal salts, *Green Chem.* 15 (2013) 205–209. <https://doi.org/10.1039/c2gc36458a>.
- [21] M.R.O. Vega, K. Parise, L.B. Ramos, U. Boff, S. Mattedi, L. Schaeffer, C.F. Malfatti, Protic ionic liquids used as metal-forming green lubricants for aluminum: Effect of anion chain length, *Mater. Res.* 20 (2017) 675–687. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2016-0626>.
- [22] M.D. Avilés, R. Pamies, J. Sanes, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez, Fatty acid-derived ionic liquid lubricant. protic ionic liquid crystals as protic ionic liquid additives, *Coatings*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/coatings9110710>.
- [23] A. Patel, H. Guo, P. Iglesias, Study of the lubricating ability of protic ionic liquid on an aluminum-steel contact, *Lubricants*. 6 (2018). <https://doi.org/10.3390/lubricants6030066>.
- [24] M. Fan, D. Yang, X. Wang, W. Liu, H. Fu, DOSS – Based QAILs: As Both Neat Lubricants and Lubricant Additives with Excellent Tribological Properties and Good

- Detergency, (2014). <https://doi.org/10.1021/ie502849w>.
- [25] W. Liu, C. Ye, Q. Gong, H. Wang, P. Wang, Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant, 13 (2002).
- [26] 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, 256 (2004) 44–48. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00255-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00255-2).
- [27] Q. Lu, H. Wang, C. Ye, W. Liu, Q. Xue, Room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-hexylimidazolium- bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide as lubricant for steel-steel contact, Tribol. Int. 37 (2004) 547–552. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2003.12.003>.
- [28] B.S. Phillips, J.S. Zabinski, Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment, 17 (2004) 533–541.
- [29] P. Iglesias, M.D. Bermúdez, F.J. Carrión, G. Mart, Friction and wear of aluminium – steel contacts lubricated with ordered fluids-neutral and ionic liquid crystals as oil additives, 256 (2004) 386–392. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00442-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00442-3).
- [30] M.D. Bermúdez, G. Martínez-Nicolás, F.J. Carrión-Vilches, Tribological properties of liquid crystals as lubricant additives, Wear. 212 (1997) 188–194. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(97\)00152-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(97)00152-X).
- [31] A.E. Jim, M.D. Berm, P. Iglesias, F.J. Carri, G. Mart, 1- N -alkyl -3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel – aluminium contacts, 260 (2006) 766–782. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.04.016>.
- [32] Z. Mu, W. Liu, S. Zhang, F. Zhou, Functional Room-temperature Ionic Liquids as Lubricants for an Aluminum-on-Steel System, Chem. Lett. 33 (2004) 524–525. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.524>.
- [33] A.E. Jim, M.D. Berm, F.J. Carri, G. Mart, Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel – aluminium contacts : Influence of sliding velocity , normal load and temperature, 261 (2006) 347–359. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.11.004>.
- [34] A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, Ionic liquids as lubricants for steel-aluminum contacts at low and elevated temperatures, Tribol. Lett. 26 (2007) 53–60. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9182-9>.
- [35] A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic

- ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication, *Wear*. 265 (2008) 787–798. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.01.009>.
- [36] 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, *Tribol. Int.* 38 (2005) 725–731. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.10.003>.
- [37] X.Q. Liu, F. Zhou, Y.M. Liang, W.M. Liu, Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-on-steel system and opinions on lubrication mechanism, *Wear*. 261 (2006) 1174–1179. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.018>.
- [38] L.J. Weng, X.Q. Liu, Y.M. Liang, Q.J. Xue, Effect of tetraalkylphosphonium based ionic liquids as lubricants on the tribological performance of a steel-on-steel system, *Tribol. Lett.* 26 (2007) 11–17. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9175-8>.
- [39] J. Qu, J.J. Truhan, S. Dai, H. Luo, P.J. Blau, Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives, *Tribol. Lett.* 22 (2006) 207–214. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9081-0>.
- [40] J. Qu, P.J. Blau, S. Dai, H. Luo, H.M. Meyer, J.J. Truhan, Tribological characteristics of aluminum alloys sliding against steel lubricated by ammonium and imidazolium ionic liquids, 267 (2009) 1226–1231. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2008.12.038>.
- [41] J. Sanes, F.J. Carrión, M.D. Bermúdez, G. Martínez-Nicolás, Ionic liquids as lubricants of polystyrene and polyamide 6-steel contacts. Preparation and properties of new polymer-ionic liquid dispersions, *Tribol. Lett.* 21 (2006) 121–133. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9028-5>.
- [42] J. Sanes, F.J. Carrión, A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, Influence of temperature on PA 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant, *Wear*. 263 (2007) 658–662. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.11.034>.
- [43] X. Liu, F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Benzotriazole as the additive for ionic liquid lubricant: one pathway towards actual application of ionic liquids, 23 (2006) 191–196. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9050-7>.
- [44] G. Yu, F. Zhou, W. Liu, Y. Liang, S. Yan, Preparation of functional ionic liquids and tribological investigation of their ultra-thin films, 260 (2006) 1076–1080. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.07.021>.

- [45] M. Zhu, Æ.J. Yan, Æ.Y. Mo, Æ.M. Bai, Effect of the Anion on the Tribological Properties of Ionic Liquid Nano-Films on Surface-Modified Silicon Wafers, (2008) 177–183. <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9294-x>.
- [46] W. Zhao, M. Zhu, Y. Mo, M. Bai, Effect of anion on micro / nano-tribological properties of ultra-thin imidazolium ionic liquid films on silicon wafer, 332 (2009) 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.09.025>.
- [47] M. Zhu, Y. Mo, M. Bai, Micro / macrotribological properties of several nano-scale ionic liquid films on modified silicon wafers, (2009) 205–210. <https://doi.org/10.1002/sia.3007>.
- [48] Y. Xia, S. Wang, F. Zhou, H. Wang, Y. Lin, T. Xu, Tribological properties of plasma nitrided stainless steel against SAE52100 steel under ionic liquid lubrication condition, Tribol. Int. 39 (2006) 635–640. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.04.030>.
- [49] H. Kamimura, T. Chiba, N. Watanabe, T. Kubo, H. Nanao, I. Minami, S. Mori, Effects of Carboxylic Acids on Friction and Wear Reducing Properties for Alkylmethylimidazolium Derived Ionic liquids, Tribol. Online. 1 (2006) 40–43. <https://doi.org/10.2474/trol.1.40>.
- [50] I. Minami, H. Kamimura, S. Mori, Thermo-oxidative stability of ionic liquids as lubricating fluids, Soc. Tribol. Lubr. Eng. - 62nd Annu. Meet. Soc. Tribol. Lubr. Eng. 2007. 2 (2007) 1038–1040. <https://doi.org/10.1002/jsl>.
- [51] H. Kamimura, T. Kubo, I. Minami, S. Mori, Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants, Tribol. Int. 40 (2007) 620–625. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.11.009>.
- [52] I. Minami, M. Kita, T. Kubo, H. Nanao, S. Mori, The tribological properties of ionic liquids composed of trifluorotris(pentafluoroethyl) phosphate as a hydrophobic anion, Tribol. Lett. 30 (2008) 215–223. <https://doi.org/10.1007/s11249-008-9329-y>.
- [53] Akihito Suzuki, Yoshihiro Shinka, Masabumi Masuko, Tribological Characteristics of Imidazolium-based Room Temperature Ionic Liquids Under High Vacuum, (2007) 307–313. <https://doi.org/10.1007/s11249-007-9235-8>.
- [54] I. Minami, Æ.N. Watanabe, H. Nanao, S. Mori, K. Fukumoto, H. Ohno, Aspartic Acid-derived Wear-preventing and Friction-reducing Agents for Ionic Liquids, 37 (2008) 9–10. <https://doi.org/10.1246/cl.2008.300>.

- [55] I. Minami, N. Watanabe, H. Nanao, S. Mori, Improvement in the tribological properties of imidazolium-derived ionic liquids by additive technology, (2008) 45–55. <https://doi.org/10.1002/jsl>.
- [56] T.Ã. Murakami, K. Kaneda, M. Nakano, A. Korenaga, H. Mano, S. Sasaki, Tribology International Tribological properties of Fe 7 Mo 6 -based alloy under two ionic liquid lubrications, 41 (2008) 1083–1089. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.02.017>.
- [57] B. Yu, F. Zhou, C. Pang, B. Wang, Y. Liang, W. Liu, Tribological evaluation of a , o hexafluorophosphate ionic liquid and benzotriazole as additive, 41 (2008) 797–801. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.02.004>.
- [58] B. Yu, Z. Liu, F. Zhou, W. Liu, Y. Liang, A novel lubricant additive based on carbon nanotubes for ionic liquids, 62 (2008) 2967–2969. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.128>.
- [59] M. Yao, Y. Liang, Y. Xia, F. Zhou, Bisimidazolium Ionic Liquids as the High-Performance Antiwear Additives in Poly (ethylene glycol) for Steel - Steel Contacts, 1 (2009) 467–471. <https://doi.org/10.1021/am800132z>.
- [60] B.M. Palacio, B. Bhushan, Ultrathin Wear-Resistant Ionic Liquid Films for Novel MEMS / NEMS Applications **, (2008) 1194–1198. <https://doi.org/10.1002/adma.200702006>.
- [61] B. Bhushan, M. Palacio, B. Kinzig, AFM-based nanotribological and electrical characterization of ultrathin wear-resistant ionic liquid films, 317 (2008) 275–287. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.09.046>.
- [62] W. Zhao, Y. Mo, J. Pu, M. Bai, Tribology International Effect of cation on micro / nano-tribological properties of ultra-thin ionic liquid films, 42 (2009) 828–835. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2008.10.020>.
- [63] M. Yao, Æ.Y. Liang, Æ.Y. Xia, High-Temperature Tribological Properties of 2-Substituted Imidazolium Ionic Liquids for Si 3 N 4 -Steel Contacts, (2008) 73–79. <https://doi.org/10.1007/s11249-008-9364-8>.
- [64] Y. Xia, Æ.L. Wang, Æ.X. Liu, A Comparative Study on the Tribological Behavior of Nanocrystalline Nickel and Coarse-grained Nickel Coatings under Ionic Liquid Lubrication, (2008) 151–157. <https://doi.org/10.1007/s11249-008-9322-5>.

- [65] Y. Xia, Æ.L. Wang, Æ.X. Liu, Tribological Properties of Phosphor Bronze and Nanocrystalline Nickel Coatings Under PAO + MoDTC and Ionic Liquid Lubricated Condition, (2008) 149–158. <https://doi.org/10.1007/s11249-008-9347-9>.
- [66] Y.M. Chen, Z.X. Zeng, S.R. Yang, J.Y. Zhang, The tribological performance of BCN films under ionic liquids lubrication, *Diam. Relat. Mater.* 18 (2009) 20–26. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.07.023>.
- [67] I. Minami, Ionic Liquids in Tribology, (2009) 2286–2305. <https://doi.org/10.3390/molecules14062286>.
- [68] L. Renguo, N. Hidetaka, K. Kimihiro, K. Tomoo, M. Shigeyuki, Effect of Lubricant Additives on Tribochemical Decomposition of Hydrocarbon Oil on Nascent Steel Surfaces, 53 (2010) 55–60.
- [69] I. Minami, T. Inada, R. Sasaki, Tribo-Chemistry of Phosphonium-Derived Ionic Liquids, (2010) 225–235. <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9626-0>.
- [70] Z. Zeng, B.S. Phillips, J. Xiao, J.M. Shreeve, Polyfluoroalkyl, Polyethylene Glycol, 1, 4-Bismethylenebenzene, or Dicationic Ionic Liquids: Synthesis and Properties as High Temperature Lubricants, (2008) 2719–2726. <https://doi.org/10.1021/cm703693r>.
- [71] B.S. Phillips, G. John, J.S. Zabinski, Surface chemistry of fluorine containing ionic liquids on steel substrates at elevated temperature using Mo⁵⁺ ssbauer spectroscopy, 26 (2007). <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9020-0>.
- [72] J. Qu, Æ.P.J. Blau, Æ.S. Dai, H. Luo, Æ.H.M. Meyer, Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications, (2009) 181–189. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9447-1>.
- [73] O.A. Mazyar, G.K. Jennings, C. McCabe, Frictional Dynamics of Alkylsilane Monolayers on SiO₂: Effect of 1- n -Butyl-3-methylimidazolium Nitrate as a Lubricant, 25 (2009) 5103–5110. <https://doi.org/10.1021/la804106f>.
- [74] N.S. Nooruddin, Æ.P.G. Wahlbeck, W.R. Carper, Semi-Empirical Molecular Modeling of Ionic Liquid Tribology: Ionic Liquid – Hydroxylated Silicon Surface Interactions, (2009) 147–156. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9469-8>.
- [75] T. Itoh, Æ.N. Watanabe, K. Inada, A. Ishioka, S. Hayase, M. Kawatsura, I. Minami, S.M. Æ, Design of Alkyl Sulfate Ionic Liquids for Lubricants, 38 (2009) 64–65.

<https://doi.org/10.1246/cl.2009.64>.

- [76] H. Kondo, Protic Ionic Liquids with Ammonium Salts as Lubricants for Magnetic Thin Film Media, (2008) 211–218. <https://doi.org/10.1007/s11249-008-9355-9>.
- [77] A.H. Battez, R. González, J.L. Viesca, D. Blanco, E. Asedegbega, A. Osorio, Tribological behaviour of two imidazolium ionic liquids as lubricant additives for steel / steel contacts, 266 (2011) 1224–1228. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.043>.
- [78] D.B. Alonso, J.L. Viesca, Lubrication of TiN, CrN and DLC PVD Coatings with 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium, (2010). <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9674-5>.
- [79] D.B. Alonso, J.L. Viesca, Lubrication of CrN Coating With Ethyl-Dimethyl-2-Methoxyethylammonium Tris (pentafluoroethyl) Trifluorophosphate Ionic Liquid as Additive to PAO 6 Lubrication of CrN Coating With Ethyl-Dimethyl-2-Methoxyethylammonium Tris (pentafluoroethyl) Trifluoro, (2011). <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9714-1>.
- [80] J.L. Viesca, A. Ferna, Use of ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate as base oil additive in the lubrication of TiN PVD coating, 44 (2011) 645–650. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.01.004>.
- [81] A. Hernández Battez, R. González, J.L. Viesca, A. Fernández-González, M. Hadfield, Lubrication of PVD coatings with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate, Tribol. Int. 58 (2013) 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.001>.
- [82] L. Zhang, Æ.D. Feng, Æ. Bin Xu, Tribological Characteristics of Alkylimidazolium Diethyl Phosphates Ionic Liquids as Lubricants for Steel – Steel Contact, (2009) 95–101. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9412-z>.
- [83] D. Jiang, L. Hu, D. Feng, Crown-Type Ionic Liquids as Lubricants for Steel-on-Steel System, (2011) 417–424. <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9726-x>.
- [84] M. Cai, Y. Liang, M. Yao, Y. Xia, F. Zhou, W. Liu, Imidazolium Ionic Liquids As Antiwear and Antioxidant Additive in Poly (ethylene glycol) for Steel / Steel Contacts, 2 (2010). <https://doi.org/10.1021/am900847j>.
- [85] A. Schneider, J. Brenner, C. Tomastik, F. Franek, Capacity of selected ionic liquids as alternative EP / AW additive, (2010) 215–223. <https://doi.org/10.1002/ls>.

- [86] H. Arora, P.M.Ã. Cann, Tribology International Lubricant film formation properties of alkyl imidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids, Tribology Int. 43 (2010) 1908–1916. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.03.011>.
- [87] S. Perkin, J. Klein, Layering and shear properties of an ionic liquid , 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate , confined to nano-films between mica surfaces, (2010) 1243–1247. <https://doi.org/10.1039/b920571c>.
- [88] M. Palacio, B. Bhushan, A Review of Ionic Liquids for Green Molecular Lubrication in Nanotechnology, (2010) 247–268. <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9671-8>.
- [89] N. Doerr, I.C. Gebeshuber, D. Holzer, H.D. Wanzenboeck, A. Ecker, A. Pauschitz, F. Franek, Evaluation of Ionic Liquids as Lubricants, 1 (2010) 29–34.
- [90] G. Xie, Æ.Q. Wang, Æ.L. Si, Tribological Characterization of Several Silicon-Based Materials Under Ionic- Tribological Characterization of Several Silicon-Based Materials Under Ionic-Liquids Lubrication, (2009). <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9480-0>.
- [91] F.U. Shah, S. Glavatskih, A. Somers, M. Forsyth, Novel halogen-free chelated orthoborate–phosphonium ionic liquids: synthesis and tribophysical propertiesw, (2011). <https://doi.org/10.1039/c1cp21139k>.
- [92] MD Bermu´dez and AE Jime´nez, Surface interactions in lubrication of titanium , aluminium , and titanium – aluminium alloys with the ionic liquid [C 2 mim] Tf 2 N under increasing temperature, 226 (2012) 977–990. <https://doi.org/10.1177/1350650111416406>.
- [93] C.J. Reeves, S. Garvey, P.L. Menezes, M. Dietz, T.C. Jen, M.R. Lovell, Tribological performance of environmentally friendly ionic liquid lubricants, Am. Soc. Mech. Eng. Tribol. Div. TRIB. (2012) 355–357. <https://doi.org/10.1115/IJTC2012-61180>.
- [94] C. Zhang, S. Zhang, L. Yu, Tribological Behavior of 1-Methyl-3-Hexadecylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid Crystal as a Neat Lubricant and as an Additive of Liquid Paraffin, (2012) 49–54. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-9917-8>.
- [95] M. Cai, Y. Liang, F. Zhou, W. Liu, A novel imidazolium salt with antioxidation and anticorrosion dual functionalities as the additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts, Wear. 306 (2012) 197–208. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.09.001>.
- [96] Z. Song, M. Fan, Y. Liang, Lithium-Based Ionic Liquids : In Situ-Formed Lubricant

- Additive Only by Blending, (2013) 127–133. <https://doi.org/10.1007/s11249-012-0046-1>.
- [97] S. Zhang, L. Hu, D. Qiao, D. Feng, H. Wang, Vacuum tribological performance of phosphonium-based ionic liquids as lubricants and lubricant additives of multialkylated cyclopentanes, *Tribol. Int.* 66 (2013) 289–295. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.06.012>.
- [98] V. Pejaković, M. Kronberger, M. Mahrova, M. Vilas, E. Tojo, M. Kalin, Pyrrolidinium sulfate and ammonium sulfate ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contact lubrication, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 226 (2012) 923–932. <https://doi.org/10.1177/1350650112448978>.
- [99] M. Kronberger, V. Pejaković, C. Gabler, M. Kalin, How anion and cation species influence the tribology of a green lubricant based on ionic liquids, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 226 (2012) 933–951. <https://doi.org/10.1177/1350650112459012>.
- [100] J. Qu, H. Luo, M. Chi, C. Ma, P.J. Blau, S. Dai, M.B. Viola, Comparison of an oil-miscible ionic liquid and ZDDP as a lubricant anti-wear additive, *Tribology Int.* 71 (2014) 88–97. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.11.010>.
- [101] A.E. Somers, B. Khemchandani, P.C. Howlett, J. Sun, D.R. Macfarlane, M. Forsyth, Ionic Liquids as Antiwear Additives in Base Oils : Influence of Structure on Miscibility and Antiwear Performance for Steel on Aluminum, (2013). <https://doi.org/10.1021/am4037614>.
- [102] I. Otero, E.R. López, M. Reichelt, J. Fernández, Tribology International Friction and anti-wear properties of two tris (penta fluoroethyl) trifluorophosphate ionic liquids as neat lubricants, *Tribology Int.* 70 (2014) 104–111. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.10.002>.
- [103] T. Espinosa, J. Sanes, A. Jiménez, M. Bermúdez, Protic ammonium carboxylate ionic liquid lubricants of OFHC copper, *Wear.* 303 (2013) 495–509. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.03.041>.
- [104] A.F.-G. R. GONZALEZ, A. HERNANDEZ BATTEZ, J. L. VIESCA, A. HIGUERA-GARRIDO, Lubrication of DLC Coatings with Two Tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate Lubrication of DLC Coatings with Two Tris (pentafluoroethyl) trifluorophosphate Anion-Based, (2013).

<https://doi.org/10.1080/10402004.2013.810319>.

- [105] J.L. Viesca, FAP (-) Anion Ionic Liquids Used in the Lubrication of a Steel-Steel Contact FAP 2 Anion Ionic Liquids Used in the Lubrication of a Steel – Steel Contact, (2013). <https://doi.org/10.1007/s11249-013-0226-7>.
- [106] R. Gusain, R. Singh, O. Khatri, Halogen-free imidazolium/ammonium-bis(salicylato)borate ionic liquids as high performance lubricant additives, (2014). <https://doi.org/10.1039/C3RA43052A>.
- [107] R. Gusain, P. Gupta, S. Saran, O.P. Khatri, Halogen-Free Bis(imidazolium)/Bis(ammonium)- Di[bis(salicylato)borate] Ionic Liquids As Energy-Efficient and Environmentally Friendly Lubricant Additives, (2014). <https://doi.org/10.1021/am503811t>.
- [108] B. Khemchandani, A. Somers, P. Howlett, A.K. Jaiswal, E. Sayanna, M. Forsyth, A biocompatible ionic liquid as an antiwear additive for biodegradable lubricants, *Tribology Int.* 77 (2014) 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.04.016>.
- [109] R. Gusain, O.P. Khatri, Halogen-Free Ionic Liquids : Effect of Chelated Orthoborate Anion Structure *RSC Advances*, *RSC Adv.* 5 (2015) 25287–25294. <https://doi.org/10.1039/C5RA03092G>.
- [110] D. Qiao, H. Wang, D. Feng, Tribological Performance and Mechanism of Phosphate Ionic Liquids as Additives in Three Base Oils for Steel-on-aluminum Contact, (2014) 517–531. <https://doi.org/10.1007/s11249-014-0377-1>.
- [111] E.R. Lo, M. Reichelt, J. Salgado, Ionic Liquids Based on Phosphonium Cations As Neat Lubricants or Lubricant Additives for a Steel / Steel Contact *Lines*, (2014). <https://doi.org/10.1021/am502980m>.
- [112] W.C. Barnhill, J. Qu, H. Luo, H.M. Meyer, C. Ma, M. Chi, B.L. Papke, Phosphonium-Organophosphate Ionic Liquids as Lubricant Additives : Effects of Cation Structure on Physicochemical and Tribological Characteristics, (2014). <https://doi.org/10.1021/am506702u>.
- [113] Y. Zhou, T.W. Graham, H. Luo, D.N. Leonard, J. Qu, Ionic Liquids Composed of Phosphonium Cations and Organophosphate , Carboxylate , and Sulfonate Anions as Lubricant Antiwear Additives, (2014). <https://doi.org/10.1021/la5032366>.

- [114] Z. Cai, H.M. Meyer, C. Ma, M. Chi, H. Luo, J. Qu, Comparison of the tribological behavior of steel – steel and Si₃N₄ – steel contacts in lubricants with ZDDP or ionic liquid \$, *Wear*. 319 (2014) 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.08.002>.
- [115] T. Kamijo, H. Arafune, T. Morinaga, S. Honma, T. Sato, M. Hino, M. Mizukami, K. Kurihara, Lubrication Properties of Ammonium-Based Ionic Liquids Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurements, *Langmuir*. 31 (2015) 13265–13270. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03354>.
- [116] L. Mu, Y. Shi, X. Guo, T. Ji, L. Chen, R. Yuan, L. Brisbin, H. Wang, J. Zhu, Non-corrosive green lubricants: strengthened lignin-[choline][amino acid] ionic liquids interaction via reciprocal hydrogen bonding, *RSC Adv*. 5 (2015) 66067–66072. <https://doi.org/10.1039/c5ra11093a>.
- [117] X. Fu, L. Sun, X. Zhou, Z. Li, T. Ren, S.Á. Xanes, Tribological Study of Oil-Miscible Quaternary Ammonium Phosphites Ionic Liquids as Lubricant Additives in PAO, *Tribol. Lett.* 60 (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11249-015-0596-0>.
- [118] L. Zhu, Q. Zhao, X. Wu, G. Zhao, X. Wang, A novel phosphate ionic liquid plays dual role in synthetic ester oil : From synthetic catalyst to anti-wear additive, *Tribology Int.* 97 (2016) 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.12.047>.
- [119] N. Wehrum, A. Lennert, M. Uerdingen, W. Holweger, S. Wartzack, P. Wasserscheid, Halide-Free Synthesis and Tribological Performance of Oil-Miscible Ammonium and Phosphonium-Based Ionic Liquids, (2015). <https://doi.org/10.1021/sc500517n>.
- [120] C.M.C.G. Fernandes, A.H. Battez, R. González, R. Monge, J.L. Viesca, A. García, R.C. Martins, J.H.O. Seabra, Tribology International Torque loss and wear of FZG gears lubricated with wind turbine gear oils using an ionic liquid as additive, *Tribology Int.* 90 (2015) 306–314. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.037>.
- [121] M. Anand, M. Had, J.L. Viesca, B. Thomas, A.H. Battez, S. Austen, Ionic liquids as tribological performance improving additive for in-service and used fully-formulated diesel engine lubricants, 335 (2015) 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.055>.
- [122] † Ana Eva Jiménez, † Antonella Rossi, ‡, § Marzia Fantauzzi, § Tulia Espinosa, † Joaquin Arias-Pardilla, † Ginés Martínez-Nicolás, † Mari´a-Dolores Bermúdez*, Surface Coating from Phosphonate Ionic Liquid Electrolyte for the Enhancement of the Tribological Performance of Magnesium Alloy, (2015).

<https://doi.org/10.1021/acsami.5b01167>.

- [123] J. Grace, S. Vysochanska, J. Lodge, P. Iglesias, Ionic Liquids as Additives of Coffee Bean Oil in Steel-Steel Contacts, (2015) 637–649.
<https://doi.org/10.3390/lubricants3040637>.
- [124] V. Sharma, C. Gabler, N. Doerr, P.B. Aswath, Tribology International Mechanism of tribo film formation with P and S containing ionic liquids, Tribology Int. 92 (2015) 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.009>.
- [125] J. Qu, Tribological bench and engine dynamometer tests of a low viscosity SAE 0W-16 engine oil using a combination of ionic liquid and ZDDP as anti-wear additives, 1 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.3389/fmech.2015.00012>.
- [126] J. Qu, W.C. Barnhill, H. Luo, H.M.M. Iii, D.N. Leonard, A.K. Landauer, B. Kheireddin, H. Gao, B.L. Papke, S. Dai, Synergistic Effects Between Phosphonium-Alkylphosphate Ionic Liquids and Zinc Dialkyldithiophosphate (ZDDP) as Lubricant Additives COMMUNICATION, (2015) 4767–4774.
<https://doi.org/10.1002/adma.201502037>.
- [127] J. Qu, H.M. Meyer, Z. Cai, C. Ma, H. Luo, Characterization of ZDDP and ionic liquid tribo films on non-metallic coatings providing insights of tribo film formation mechanisms, 333 (2015) 1273–1285. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.076>.
- [128] Y. Zhou, D.N. Leonard, H.M.M. Iii, H. Luo, J. Qu, Does the Use of Diamond-Like Carbon Coating and Organophosphate Lubricant Additive Together Cause Excessive Tribochemical Material Removal ?, (2015) 1–6.
<https://doi.org/10.1002/admi.201500213>.
- [129] R. González, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, A.H. Battez, Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive, Tribol. Int. 98 (2016) 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.02.016>.
- [130] A. Hernández Battez, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, R. González, Phosphonium cation-based ionic liquids as neat lubricants: Physicochemical and tribological performance, Tribol. Int. 95 (2016) 118–131.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.015>.
- [131] D. Blanco, M. Bartolomé, B. Ramajo, J.L. Viesca, R. González, A. Hernández Battez, Wetting Properties of Seven Phosphonium Cation-Based Ionic Liquids, Ind. Eng.

- Chem. Res. 55 (2016) 9594–9602. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b00821>.
- [132] A. Hernández Battez, D. Blanco, A. Fernández-González, M.T. Mallada, R. González, J.L. Viesca, Friction, wear and tribofilm formation with a [NTf₂] anion-based ionic liquid as neat lubricant, *Tribol. Int.* 103 (2016) 73–86.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.06.038>.
- [133] T. Espinosa, J. Sanes, M.D. Bermúdez, New Alkylether-Thiazolium Room-Temperature Ionic Liquid Lubricants: Surface Interactions and Tribological Performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 18631–18639.
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b05888>.
- [134] M.A. Gutierrez, M. Haselkorn, P. Iglesias, The lubrication ability of ionic liquids as additives for wind turbine gearboxes oils, *Lubricants.* 4 (2016).
<https://doi.org/10.3390/lubricants4020014>.
- [135] V. Pejaković, C. Tomastik, N. Dörr, M. Kalin, Influence of concentration and anion alkyl chain length on tribological properties of imidazolium sulfate ionic liquids as additives to glycerol in steel-steel contact lubrication, *Tribol. Int.* 97 (2016) 234–243.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.01.034>.
- [136] R. Gusain, S. Dhingra, O.P. Khatri, Fatty-Acid-Constituted Halogen-Free Ionic Liquids as Renewable, Environmentally Friendly, and High-Performance Lubricant Additives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 856–865. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03347>.
- [137] P.K. Cooper, H. Li, M.W. Rutland, G.B. Webber, R. Atkin, Tribotronic control of friction in oil-based lubricants with ionic liquid additives, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 23657–23662. <https://doi.org/10.1039/c6cp04405k>.
- [138] H. Li, A.E. Somers, P.C. Howlett, M.W. Rutland, M. Forsyth, R. Atkin, Addition of low concentrations of an ionic liquid to a base oil reduces friction over multiple length scales: A combined nano- and macrotribology investigation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 6541–6547. <https://doi.org/10.1039/c5cp07061a>.
- [139] J. Wu, X. Lu, X. Feng, Y. Shi, Halogen-free ionic liquids as excellent lubricants for PEEK-stainless steel contacts at elevated temperatures, *Tribol. Int.* 104 (2016) 1–9.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.009>.
- [140] W.C. Barnhill, H. Luo, H.M. Meyer, C. Ma, M. Chi, B.L. Papke, J. Qu, Tertiary and Quaternary Ammonium-Phosphate Ionic Liquids as Lubricant Additives, *Tribol. Lett.* 63

(2016) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0707-6>.

- [141] H. Li, P.K. Cooper, A.E. Somers, M.W. Rutland, P.C. Howlett, M. Forsyth, R. Atkin, Ionic liquid adsorption and nanotribology at the silica-oil interface: Hundred-fold dilution in oil lubricates as effectively as the pure ionic liquid, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 4095–4099. <https://doi.org/10.1021/jz5021422>.
- [142] Y. Wang, Q. Yu, M. Cai, L. Shi, F. Zhou, W. Liu, Ibuprofen-Based Ionic Liquids as Additives for Enhancing the Lubricity and Antiwear of Water–Ethylene Glycol Liquid, *Tribol. Lett.* 65 (2017) 1–13. <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0840-x>.
- [143] W. Ma, Z. Gong, K. Gao, L. Qiang, J. Zhang, S. Yu, Superlubricity achieved by carbon quantum dots in ionic liquid, *Mater. Lett.* 195 (2017) 220–223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.135>.
- [144] G. Huang, Q. Yu, Z. Ma, M. Cai, W. liu, Probing the lubricating mechanism of oil-soluble ionic liquids additives, *Tribol. Int.* 107 (2017) 152–162. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.08.027>.
- [145] Y. Zhang, T. Cai, W. Shang, L. Sun, D. Liu, D. Tong, S. Liu, Environmental friendly polyisobutylene-based ionic liquid containing chelated orthoborate as lubricant additive: Synthesis, tribological properties and synergistic interactions with ZDDP in hydrocarbon oils, *Tribol. Int.* 115 (2017) 297–306. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.038>.
- [146] N. Wu, N. Hu, G. Zhou, J. Wu, Tribological properties of lubricating oil with micro/nano-scale WS₂ particles, *J. Exp. Nanosci.* 13 (2018) 27–38. <https://doi.org/10.1080/17458080.2017.1405164>.
- [147] A.S. Abdul Sani, E.A. Rahim, S. Samion, Tribological performance of modified jatropha oil containing oil-miscible ionic liquid for machining applications, *J. Mech. Sci. Technol.* 31 (2017) 5675–5685. <https://doi.org/10.1007/s12206-017-1108-y>.
- [148] S.A.S. Amiril, E.A. Rahim, Z. Embong, S. Syahrullail, Tribological investigations on the application of oil-miscible ionic liquids additives in modified Jatropha-based metalworking fluid, *Tribol. Int.* 120 (2018) 520–534. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.01.030>.
- [149] S.P.F. Costa, A.M.O. Azevedo, P.C.A.G. Pinto, M.L.M.F.S. Saraiva, Environmental Impact of Ionic Liquids: Recent Advances in (Eco)toxicology and (Bio)degradability,

- ChemSusChem. 10 (2017) 2321–2347. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700261>.
- [150] J.L. Viesca, M.T. Mallada, D. Blanco, A. Fernández-González, J. Espina-Casado, R. González, A. Hernández Battez, Lubrication performance of an ammonium cation-based ionic liquid used as an additive in a polar oil, *Tribol. Int.* 116 (2017) 422–430. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.08.004>.
- [151] A.H. Battez, D.R.D.B.R. González, A.F.G.J.L. Viesca, Lubrication Properties of the Ionic Liquid Dodecyl - 3 Methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide, (2018) 1–13.
- [152] D. Blanco, R. González, J.L. Viesca, A. Fernández-González, M. Bartolomé, A. Hernández Battez, Antifriction and Antiwear Properties of an Ionic Liquid with Fluorine-Containing Anion Used as Lubricant Additive, *Tribol. Lett.* 65 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0846-4>.
- [153] D. Blanco, M. Bartolomé, B. Ramajo, J.L. Viesca, R. González, A. Hernández Battez, Isoconversional kinetic analysis applied to five phosphonium cation-based ionic liquids, *Thermochim. Acta.* 648 (2017) 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.12.014>.
- [154] G.S. Goindi, P. Sarkar, A.D. Jayal, S.N. Chavan, D. Mandal, Investigation of ionic liquids as additives to canola oil in minimum quantity lubrication milling of plain medium carbon steel, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 94 (2018) 881–896. <https://doi.org/10.1007/s00170-017-0970-1>.
- [155] C. Verma, E.E. Ebenso, M.A. Quraishi, Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview, *J. Mol. Liq.* 233 (2017) 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.111>.
- [156] C.J. Reeves, A. Siddaiah, P.L. Menezes, Ionic Liquids: A Plausible Future of Bio-lubricants, *J. Bio- Tribo-Corrosion.* 3 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1007/s40735-017-0076-1>.
- [157] E. Cigno, C. Magagnoli, M.S. Pierce, P. Iglesias, Lubricating ability of two phosphonium-based ionic liquids as additives of a bio-oil for use in wind turbines gearboxes, *Wear.* 376–377 (2017) 756–765. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.010>.
- [158] M. Björling, S. Bair, L. Mu, J. Zhu, Y. Shi, Elastohydrodynamic performance of a bio-

- based, non-corrosive ionic liquid, *Appl. Sci.* 7 (2017).
<https://doi.org/10.3390/app7100996>.
- [159] S. Kawada, S. Watanabe, C. Tadokoro, R. Tsuboi, S. Sasaki, Lubricating mechanism of cyano-based ionic liquids on nascent steel surface, *Tribol. Int.* 119 (2018) 474–480.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.11.019>.
- [160] A. Khan, R. Gusain, O.P. Khatri, Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.113>.
- [161] P. Oulego, D. Blanco, D. Ramos, J.L. Viesca, M. Díaz, A. Hernández Battez, Environmental properties of phosphonium, imidazolium and ammonium cation-based ionic liquids as potential lubricant additives, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 937–947.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.106>.
- [162] M. Dakkach, F. Gaciño, M.J.G. Guimarey, S.K. Mylona, X. Paredes, M.J.P. Comuñas, J. Fernández, M.J. Assael, Viscosity-pressure dependence for nanostructured ionic liquids. Experimental values for butyltrimethylammonium and 1-butyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Chem. Thermodyn.* 121 (2018) 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.01.025>.
- [163] H. Guo, A.R. Adukure, P. Iglesias, Effect of ionicity of three protic ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives to a biolubricant, *Coatings.* 9 (2019).
<https://doi.org/10.3390/coatings9110713>.
- [164] S. Zhang, L. Ma, P. Wen, X. Ye, R. Dong, W. Sun, M. Fan, D. Yang, F. Zhou, W. Liu, The ecotoxicity and tribological properties of choline amino acid ionic liquid lubricants, *Tribol. Int.* 121 (2018) 435–441. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.01.063>.
- [165] S. Yang, J.S.S. Wong, F. Zhou, Ionic Liquid Additives for Mixed and Elastohydrodynamic Lubrication, *Tribol. Trans.* 61 (2018) 816–826.
<https://doi.org/10.1080/10402004.2018.1426802>.
- [166] G. Zheng, T. Ding, Y. Huang, L. Zheng, T. Ren, Fatty acid based phosphite ionic liquids as multifunctional lubricant additives in mineral oil and refined vegetable oil, *Tribol. Int.* 123 (2018) 316–324. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.03.028>.
- [167] Z. Cao, Y. Xia, L. Liu, X. Feng, Study on the conductive and tribological properties of copper sliding electrical contacts lubricated by ionic liquids, *Tribol. Int.* 130 (2019) 27–

35. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.08.033>.
- [168] Q. Yu, C. Zhang, R. Dong, Y. Shi, Y. Wang, Y. Bai, J. Zhang, M. Cai, F. Zhou, Novel N–P-containing oil-soluble ionic liquids with excellent tribological and anti-corrosion performance, *Tribol. Int.* 132 (2019) 118–129.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.12.002>.
- [169] A. Khan, R. Gusain, M. Sahai, O.P. Khatri, Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties, *J. Mol. Liq.* 293 (2019) 111444. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111444>.
- [170] M.D. Avilés, F.J. Carrión-Vilches, J. Sanes, M.D. Bermúdez, Diprotic Ammonium Succinate Ionic Liquid in Thin Film Aqueous Lubrication and in Graphene Nanolubricant, *Tribol. Lett.* 67 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1138-y>.
- [171] R. González, J.L. Viesca, A.H. Battez, M. Hadfield, A. Fernández-González, M. Bartolomé, Two phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive to a polyalphaolefin base oil, *J. Mol. Liq.* 293 (2019) 26–30.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111536>.
- [172] R. González, D. Ramos, D. Blanco, A. Fernández-González, J.L. Viesca, M. Hadfield, A. Hernández Battez, Tribological performance of tributylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide as neat lubricant and as an additive in a polar oil, *Friction.* 7 (2019) 282–288. <https://doi.org/10.1007/s40544-018-0231-9>.
- [173] A.H. Battez, N. Rivera, D. Blanco, P. Oulego, J.L. Viesca, R. González, Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 639–646.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.050>.
- [174] D. Blanco, N. Rivera, Tribological behavior of three fatty acid ionic liquids in the lubrication of different material pairs ndez-Gonz a, (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111858>.
- [175] N. Rivera, D. Blanco, J.L. Viesca, Tribological performance of three fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs) used as lubricant additive ndez-Gonz a, 296 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111881>.
- [176] D. Blanco, N. Rivera, P. Oulego, M. Díaz, R. González, A.H. Battez, Novel fatty acid

- anion-based ionic liquids : Contact angle , surface tension , polarity fraction and spreading parameter, *J. Mol. Liq.* 288 (2019) 110995.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110995>.
- [177] N. Rivera, A. García, R. González, A. Fernández-gonzález, A.H. Battez, M. Cadenas, Ionic-liquid lubrication of a nickel-based coating reinforced with tungsten carbide particles, 293 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111498>.
- [178] A.M. Sadanandan, P.K. Khatri, R.C. Saxena, S.L. Jain, Guanidine based amino acid derived task specific ionic liquids as noncorrosive lubricant additives for tribological performance, *J. Mol. Liq.* 313 (2020) 113527.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113527>.
- [179] K.I. Nasser, J.M. Liñeira del Río, E.R. López, J. Fernández, Synergistic effects of hexagonal boron nitride nanoparticles and phosphonium ionic liquids as hybrid lubricant additives, *J. Mol. Liq.* 311 (2020) 113343.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113343>.
- [180] Q. Zhao, Y. Li, X. Wu, R. Ma, G. Zhao, X. Wang, A tribological study of DIPE esters containing ionic liquids as high temperature and heavy load lubricants, *Tribol. Int.* 142 (2020) 105971. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105971>.
- [181] N. Canter, What is a green lubricant?, *TLT - Tribol. Lubr. Technol. | STLE.* (2010).
- [182] M. Nosonovsky, B. Bhushan, Green tribology: Principles, research areas and challenges, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 368 (2010) 4677–4694.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2010.0200>.
- [183] H. Lundin, *The Global Impact of ISO 14001*, (n.d.) 1–4.
- [184] N. Rivera, A. García, A. Fernández-González, D. Blanco, R. González, A.H. Battez, Tribological behavior of three fatty acid ionic liquids in the lubrication of different material pairs, *J. Mol. Liq.* 296 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111858>.
- [185] T. Espinosa, J. Sanes, A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, Surface interactions, corrosion processes and lubricating performance of protic and aprotic ionic liquids with OFHC copper., (n.d.). doi:10.1016/j.apsusc.2013.02.083.
- [186] A.E.B. D. Blanco, J.L. Viesca, M.T. Mallada, B. Ramajo, R. González, Wettability and corrosion of [NTf₂] anion-based ionic liquids on steel and PVD (TiN, CrN, ZrN)

- coatings, *Surf. Coatings Technol.* (2016) 13–21.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.051>.
- [187] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd ed., New York, NY, 2001.
- [188] R.D. C.H. Cheah, C.Y. May, Z. Zakaria, Synthesis of palmitic acid-based esters and their effect on the pour point of palm oil methyl esters, *J. Oil Palm Res.* (2008) 542–547.
- [189] X.Z. S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, Physical properties of ionic liquids: database and evaluation, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* (2006) 1475–1517.
<https://doi.org/10.1063/1.2204959>.
- [190] S.Y. G. Yu, D. Zhao, L. Wen, Viscosity of Ionic Liquids: Database, Observation, and Quantitative Structure-Property Relationship Analysis, *AIChE J.* (2012) 2885–2899.
<https://doi.org/10.1002/aic.12786>.
- [191] O.P.K. R. Gusain, S. Panda, P.S. Bakshi, R.L. Gardas, Thermophysical properties of trioctylalkylammonium bis(salicylate)borate ionic liquids: effect of alkyl chain length, *J. Mol. Liq.* (2018) 540–546. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.083>.
- [192] M.D.B. N. Saurin, I. Minami, J. Sanes, Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free ionic liquids, *Appl. Surf. Sci.* (2016) 464–474. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.127>.
- [193] W.A.W. J. Kestin, H. E. Khalifa, The viscosity of five gaseous hydrocarbons, *Chem. Phys.* (1977) 1132. <https://doi.org/10.1063/1.434048>.
- [194] M.R.L. C.J. Reeves, P.L. Menezes, T.C. Jen, The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants, *Tribol. Int.* (2015) 123–134. doi:10.1016/j.triboint.2015.04.021.
- [195] N.D.S. F. Mangolini, A. Rossi, Influence of metallic and oxidized iron/steel on the reactivity of triphenyl phosphorothionate in oil solution, *Tribol Int.* (2011) 670–683.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.02.009>.
- [196] Th. Mayer, Black spots on carbon steel after contact to lubricating oil with extreme pressure additives: an XPS study, *Appl. Surf. Sci.* (2001) 257–262.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00292-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00292-6).

7 Artículos publicados

A partir de la investigación se han publicado dos artículos en la revista Journal of Molecular Liquids, una publicación quincenal del primer cuartil con particular interés en el conocimiento del funcionamiento, la estructura y las dinámicas intermoleculares de líquidos de nueva síntesis. Tiene un área dedicada a líquidos iónicos y lubricación y su factor de impacto en 2019 fue de 5.065 en los último dos años y de 4.766 en los últimos cinco.

7.1 Two tetrahexylammonium fatty acid anion-based ionic liquids - Part I: Physicochemical properties and tribological behavior as neat lubricant

La primera parte que se incorpora a continuación se publicó en el Journal of Molecular Liquids volumen 305, del 1 de mayo 2020, 112827.



Two fatty acid anion-based ionic liquids - part I: Physicochemical properties and tribological behavior as neat lubricants

M. Semaglia^a, D. Blanco^{b,*}, A. Hernández Battez^{b,c}, J.L. Viesca^{b,c}, R. González^{a,c}, M. Bartolomé^a

^a Department of Marine Science and Technology, University of Oviedo, Asturias, Spain

^b Department of Construction and Manufacturing Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain

^c Department of Design and Engineering, Bournemouth University, Poole BH12 5BB, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 January 2020

Received in revised form 18 February 2020

Accepted 1 March 2020

Available online 02 March 2020

Keywords:

Ionic liquids

Fatty acids

Lubrication

Physicochemical properties

Friction

Wear

ABSTRACT

Two new ionic liquids ([N_{6,6,6}][C₈O]) and ([N_{6,6,6}][C₁₆O]) synthesized from fatty acids through a salt metathesis reaction were both characterized from a physicochemical and tribological point of view. Density, viscosity, corrosion activity and thermal stability tests were performed before making tribological tests under ball-on-disc both unidirectional (with fixed and variable slide-to-roll ratio) and reciprocating configuration. The main results of this work were the following: the longer the length of the alkyl chain of the anion the lower both viscosity and density and higher both viscosity index and thermal stability; these ionic liquids (ILs) are not corrosive; the [N_{6,6,6}][C₁₆O] behaved better changing from elastohydrodynamic to mixed lubrication regime at lower speeds; their antiwear behavior at high load seems depend on their viscosity (for tests made at room temperature) and thermal stability and IL-surface interaction (for tests made at high temperature).

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The importance of lubrication in industrial engineering applications is a widely considered issue in Tribology [1–3]. Although lubrication science is usually focused on reducing friction, minimizing wear, evacuating heat and removing contaminants, the main struggle in this research area nowadays is the continuous search for both improving efficiency and developing greener lubricants. This fact is mainly related to the greater awareness of the pollutant effects on the environment of the human activity [4,5].

The study of using ionic liquids (ILs) as lubricants began almost two decades ago because of their remarkable characteristics, such as negligible vapour pressure, non-flammability, electrical conductivity, inherent polarity and excellent thermal and oxidative stability, which making them feasible to be included in lubricant formulation [6–14]. ILs have demonstrated excellent lubricant properties, especially related to the ability to form tribofilms on the contact surfaces that result in a reduction of friction and wear [15–29]. However, the most of ILs synthesized until now are constituted by some elements that are toxic or hazardous to the environment [30–39].

Although natural oils are largely used as lubricants since the beginning of lubrication, utilisation of bio-based lubricants is rising [40–46].

The enormous possibilities of synthesizing ILs through the combination of existing ions lead to the obtention of new environmentally friendly compounds that improve biodegradability and non-toxic characteristics contributing to a more sustainable development [47]. One of these novel compounds are fatty acids anion-based ionic liquids (FAILs) and their obtention via metathesis was reported for the first time in 2013 [48]. Since then, some researches regarding the feasibility of using these substances in lubrication have been published [49–56].

This work deals with the physicochemical and tribological characterization of two new ionic liquids (tetrahexylammonium octanoate and tetrahexylammonium hexadecanoate) synthesized through a salt metathesis reaction with the aim of using them in lubrication.

2. Experimental details

2.1. Chemicals

In order to carry out the synthesis of the fatty acid ionic liquids (FAILs), some reagents were used: tetrahexylammonium bromide ionic liquid ([N_{6,6,6}][Br]) (≥99%), octanoic and hexadecanoic acids (natural ≥98%) as cation and anion precursor, respectively; ethanol solution (70%w/w), sodium hydroxide and toluene (99.8%). These chemical substances were supplied by Sigma-Aldrich S.A and employed without any further purification.

* Corresponding author.

E-mail address: blancoadavid@uniovi.es (D. Blanco).

2.2. Synthesis of FAILs

A couple of novel FAILs: tetrahexylammonium octanoate ($[[N_{6,6,6,6}][C_{8,0}]]$) and tetrahexylammonium hexadecanoate ($[[N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]]$) were obtained from natural sources via synthesis using a known salt metathesis reaction. This chemical procedure starts with the ester formation, mixing 25 mmol of sodium hydroxide (aqueous solution) with 25 mmol of the selected fatty acid (ethanol solution). The resulting mixture was stirred at 800 rpm for 12 h. In order to obtain the expected ester, the organic solvent is eliminated in a rotary evaporator by vacuum distillation and the water is removed in a temperature fixed oven (65 °C). This purification step should be ended when the product reaches the stoichiometric weight. The synthesis continues with the double replacement reaction: the ester obtained in the previous step was dissolved again (aqueous medium) and blended with an organic phase of 25 mmol of tetrahexylammonium bromide (toluene medium). The 2 phases-mixture was left 24 h under continuous stirring at 800 rpm. The organic phase should contain the objective FAIL synthesized, which will be purified using several ultrapure water washes after the removal of the water phase. Finally, the solvent of the purified organic phase will be removed in a rotary evaporator by vacuum distillation obtaining a bright orange liquid product (ionic liquid) with the yield ranging 85–95%.

2.3. Identification of FAILs

^1H and ^{13}C NMR analyses, besides the FTIR spectra, were carried out with the aim of confirming the molecular structures of the two synthesized FAILs. A Bruker AV600 nuclear magnetic resonance spectrometer (NMR) was used to obtain both NMR spectra, using CDCl_3 as solvent. The resonance frequencies for ^1H and ^{13}C NMR were 600.15 and 150.92 MHz, respectively. Fourier transform Infrared spectra (FTIR) of the FAILs were obtained in a Varian 670-IR FTIR spectrometer, using 16 scans, 600–4000 cm^{-1} operation range and 4 cm^{-1} resolution.

2.4. Density, viscosity and thermal properties

A Stabinger Viscometer SVM3001 equipment was employed to measure density and dynamic viscosity of the FAILs. Measurements were carried out according to ASTM D7042 at atmospheric pressure and temperature from 20 to 100 °C. Kinematic viscosity and viscosity index (VI) were calculated from the previous results following the ASTM D2270-04. Thermogravimetric analysis (TGA) of both FAILs was carried out using a DSC/SDT Q600 TA Instruments equipment. Dynamic scans were conducted employing a sample of about 6 mg, from 25 to 600 °C and using a 10 °C/min heating rate under an oxygen atmosphere of 50 mL/min of flow rate.

2.5. Corrosion behavior

A couple of straightforward tests were conducted in order to analyze the corrosion activity of the FAILs. Both ionic liquids studied were applied separately on AISI 52100 steel surfaces used in this work keeping them at room temperature in air for two different exposure times: a) 20 days and b) 365 days [57,58]. All surfaces were previously cleaned with heptane in an ultrasonic bath and air dried. In addition, corrosion tests were also conducted for both ILs during 24 h at 100 °C with the aim of avoiding humidity issues. Afterward, all AISI 52100 steel surfaces were cleaned with heptane and air dried and then analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS).

2.6. Tribological tests

This section could be divided in 2 different stages performed in two different tribometers. In the first stage, a Mini Traction Machine tribometer (PCS Instruments) was used to study the lubrication

behavior of the FAILs under different lubrication regimes. Firstly, a ball-on-disc configuration at 50% of slide-to-roll ratio (SRR) was used with the following test conditions: mean entrainment speed between 2500 and 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (steps of 100 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ from 2500 to 100 and steps of 10 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ from 100 to 10), at 30 N-load (equivalent to 0.95 GPa of maximum contact pressure), temperature of 40, 60, 80, and 100 °C, and a lubricant volume of 10 mL. Secondly, tests at increasing SRR values (5–50%) were performed at a rolling speed of 2000 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ and at the same load and temperatures than that used firstly.

The average velocity or mean entrainment speed can be determined using Eq. (1), where u_d and u_b are the velocity of the disc and the ball at the point of contact, respectively. Finally, the slide-to-roll ratio (SRR) was calculated using Eq. (2), being $(u_d - u_b)$ the sliding speed.

$$u_m = \frac{u_d + u_b}{2} \quad (1)$$

$$\text{SRR} (\%) = \frac{2(u_d - u_b)}{(u_d + u_b)} \times 100 \quad (2)$$

Coefficient of friction and ECR (electrical contact resistance) were determined during the tests and the so-called Stribeck curve was obtained, allowing to study the lubricant behavior of the FAILs under boundary and mixed lubrication regimes. Before each test, the specimens (balls and discs) were ultrasonically cleaned in heptane for 10 min, then rinsed in ethanol and dried in hot air. A description of the specimens used in these tests is included in Table 1.

The second stage involves the use of a UMT-3 tribometer (Bruker Corporation) with a reciprocating ball-on-disc configuration. Two temperatures (25 and 100 °C) and three different loads: 10 N (or 1.43 GPa of maximum contact pressure), 30 N (or 2.06 GPa of maximum contact pressure) and 50 N (or 2.43 GPa of maximum contact pressure) were employed in the tribological tests. The rest of tests conditions were the following: 15 Hz frequency, 4 mm of stroke length, relative humidity in the range 40–60% and 4 mL of lubricant sample. The test duration was 30 min and three replicates were done with a relative error lower than 10% in all cases. The coefficient of friction (COF) was measured during the assay and the wear volume on the disc surface was measured after testing using a Leica DCM 3D confocal microscope. Table 1 shows the description of the specimens employed to conduct all tribological tests. The specimens were cleaned following the same procedure used with the MTM specimens.

Finally, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS) were employed in order to assess the chemical interaction of the FAILs with the surface. The equipment used for this purpose was a JEOL-6610-LV SEM with tungsten filament electron gun working at 20 kV of acceleration voltage, secondary electron detector and a maximum resolution of 3.0 nm from 5 to 50,000 increases. In addition, EDS microanalysis equipment has an SDD detector with linear resolution of 125 eV in Mn K α from 1 to 20,000 cps and active area of 50 mm^2 integrated in the microscope. An Oxford INCA Complete integrated software allows to select points or areas on the microscopic

Table 1
Main properties of the specimens used in tribological tests.

	Chemical composition (%)					
	C	Si	Mn	Cr	P	S
AISI 52100 steel	0.98–1.1	0.15–0.30	0.25–0.45	1.30–1.60	0.025	0.025
Specimens	Dimensions		Hardness		Roughness (Ra)	
MTM	Discs	46 mm diameter × 5 mm thick	720–780 HV ₃₀		<0.02 μm	
	Balls	19.05 mm diameter	800–920 HV ₃₀		<0.02 μm	
UMT	Discs	10 mm diameter × 3 mm thick	225 HV ₃₀		0.018 μm	
	Balls	6 mm diameter	58–66 HRC		0.05 μm	

image for analysis and the ultra-thin window allows the detection and quantification of ultralights elements of (C, N, O ...).

3. Results and discussion

3.1. Identification of the FAILs

3.1.1. NMR

^1H and ^{13}C NMR analyses confirmed the chemical structure of the FAILs. The chemical shifts of ^1H NMR and ^{13}C NMR along with their assignments are shown below:

$[\text{N}_{6,6,6,6}][\text{C}_{8,0}]$

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.3 (m, 8H, -N-CH₂), 2.14 (t, 2H, -CH₂COO), 1.62 (m, 10H, -CH₂-N/-CH₂-O), 1.2–1.4 (m, 32H, -CH₂), 0.8–0.9 (m, 15H, -CH₃).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 179.3 (1C, -COO), 58.96 (4C, -CH₂-N), 39.32 (1C, -CH₂COO), 26.03–31.93 (16C, -CH₂), 22.1–22.7 (5C, -CH₂-N/-CH₂-O), 13.84–14.08 (5C, -CH₃).

$[\text{N}_{6,6,6,6}][\text{C}_{16,0}]$

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 3.34 (m, 8H, -N-CH₂), 2.15 (t, 2H, -CH₂COO), 1.61 (m, 10H, -CH₂-N/-CH₂-O), 1.19–1.39 (m, 48H, -CH₂), 0.82–0.88 (m, 15H, -CH₃).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 179.06 (1C, -COO), 58.94 (4C, -CH₂-N), 39.11 (1C, -CH₂COO), 26.06–31.88 (24C, -CH₂), 22.14–22.65 (5C, -CH₂-N/-CH₂-O), 13.84–14.07 (5C, -CH₃).

Analyzing both ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra, the terminal methyl group (-CH₃) of tetrahexylammonium cation and both octanoic and hexadecanoic fatty acid-based anions showed chemical shift in the range of 0.8–0.9 ppm and 13.84–14.08 ppm, respectively. The chemical shifts at 1.19–1.39 ppm (^1H) and 26.06–31.88 (^{13}C) were attributed to the shielded methylene units (-CH₂) in both cation and anion. The methylene group at intermediate position, close to the electronegative atoms (N or O), showed chemical shifts at 1.61–1.62 ppm or 22.1–22.7, respectively. These atoms have a strong effect on the electron density of the nearby groups, affecting the chemical shifts. This fact can be also observed either in the methylene group next to COO⁻, exhibiting chemical shifts at 2.14–2.15 ppm (^1H) or 39.11–39.32 (^{13}C), either the ones bonded to cationic nitrogen center, exhibiting resonance at 3.3–3.34 ppm (^1H) and 58.94–58.96 ppm (^{13}C), respectively. Finally, the carboxylic group of the fatty acid anion showed a chemical shift in the ^{13}C NMR spectra at 179.06–179.3 ppm.

3.1.2. FTIR

Fig. 1 shows the vibrational spectra of the two FAILs, both exhibiting important peaks in the 3000–2850 cm^{-1} zone. This expected behavior was assigned to the stretching vibrations of C–H of methyl units of

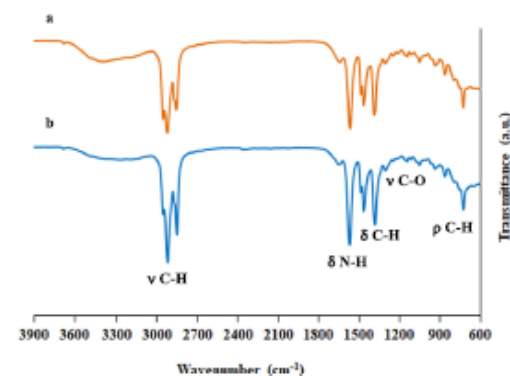


Fig. 1. FTIR spectra of the FAILs including the assignments of the peaks:

alkyl chains [59]. In addition, bending vibration of N–H bond appeared around 1550 cm^{-1} [60]. On the other hand, bending vibrations of methyl units in the alkyl chains exhibited peaks close to 1400 cm^{-1} [59] and the stretching vibration at 1300 cm^{-1} was assigned to the carboxylic group in the ester [60]. Finally, the signal appearing around 700 cm^{-1} is probably due to the rocking vibration of an aliphatic chain with four or more carbon atoms [61].

3.2. Density, viscosity and thermal properties

Table 2 shows the density and viscosity values of the FAILs studied in this research. For quaternary ammonium ILs, Zhang et al. [62] reported that the higher their number of carbons the lower the density. In addition, Yu et al. [63] observed that longer alkyl chain makes the salt more viscous because of an increase in van der Waals interactions. However, both properties decrease in this research with the increase of the alkyl chain length of the anion, similarly to other FAILs employed in previous research works [64–67]. The differences in viscosity behavior could be explained in a similar way that what happen with surface tension [46]. The alkyl chain interactions seem to have a major contribution to the viscosity while the polar groups of the FAILs seem to have a reduced influence. Therefore, FAILs viscosity behaved like hydrocarbons [68]. In addition, Reeves et al. [69] found that viscosity values of fatty acids converge at high temperatures. This fact is also in agreement with the results found here, both FAILs have close viscosity values at 100 °C. Finally, the $[\text{N}_{6,6,6,6}][\text{C}_{16,0}]$ IL has the highest viscosity index, showing that an increase in the alkyl chain length improves the lubrication potential of the FAIL [64,67].

Fig. 2 displays the thermogravimetric analysis (TGA) of the two FAILs used in this research. It is important to notice that both samples are completely degraded around half the maximum temperature used in this test (600 °C). Besides, the onset of temperature degradation was between 165 and 180 °C (Table 3).

Comparing these mentioned results with that of two ILs containing the same anions obtained in a previous research, it was found that thermogravimetric results are almost the same until $T_{50\%}$ (around 200 °C) [64]. However, the FAILs studied in this work exhibited a drastic loss of mass from this moment, especially the $[\text{N}_{6,6,6,6}][\text{C}_{8,0}]$, reaching the $T_{100\%}$ in the zone between 330 and 360 °C.

Table 2

Density and viscosity values of the ionic liquids.

Ionic liquids	Density@20 °C (g cm^{-3})	Kin. viscosity ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)		Viscosity index ASTM D2270
		40 °C	100 °C	
$[\text{N}_{6,6,6,6}][\text{C}_{8,0}]$	0.9132	444.3	25.10	71
$[\text{N}_{6,6,6,6}][\text{C}_{16,0}]$	0.8848	243.0	19.80	93

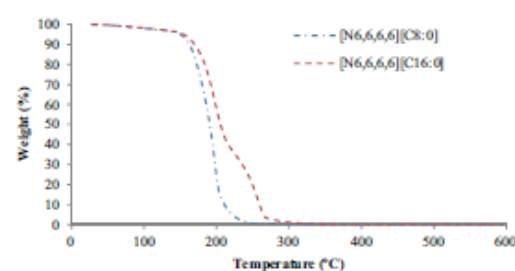


Fig. 2. Thermogravimetric behavior of the ionic liquids.

Table 3
Thermal properties of the ionic liquids.

ILs	T _{onset} (°C)	T _{10%} (°C)	T _{20%} (°C)	T _{50%} (°C)	T _{100%} (°C)
[N _{6,6,6,6}][C _{8,0}]	167.1	162.3	172.9	190.8	331.2
[N _{6,6,6,6}][C _{16,0}]	176.1	169.6	184.0	205.5	359.5

3.3. Corrosion tests

No signs of corrosion attack appeared in any of the experiments carried out. The steel surfaces tested with the FAILs did not show physical changes in comparison to a non-treated steel surface. In addition, the steel surface analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive spectroscopy (EDS) confirmed the absence of corrosion, showing only the presence of the elements of the steel surface (Table 4) and a higher carbon content with the one reported for the AISI 52100 steel (Table 1). That result could be a consequence of

Table 4
EDS analysis (at. concentration, %) on the disc surface after corrosion tests.

FAILs/time and temperature	C	Cr	Mn	Fe
None (non-treated disc)	8.35	1.62	0.53	89.50
[N _{6,6,6,6}][C _{8,0}]/2 weeks at RT	11.31	1.71	0.02	86.96
[N _{6,6,6,6}][C _{16,0}]/2 weeks at RT	12.74	1.47	0.17	85.63
[N _{6,6,6,6}][C _{8,0}]/1 year at RT	9.06	1.55	0.16	89.23
[N _{6,6,6,6}][C _{16,0}]/1 year at RT	8.35	1.62	0.53	89.50
[N _{6,6,6,6}][C _{8,0}]/24 h at 100 °C	16.15	1.57	0.63	81.65
[N _{6,6,6,6}][C _{16,0}]/24 h at 100 °C	5.67	1.53	0.28	92.51

possible remaining ionic liquid or cleaning solvent from those employed in the test.

3.4. Tribological properties of the FAILs

The Stribeck curve of both FAILs was obtained at different temperatures (40, 60, 80, 100 °C). Fig. 3 shows that both FAILs operate under elastohydrodynamic lubrication at all speeds at 40 °C, with [N_{6,6,6,6}][C_{16,0}] operating under above mentioned lubrication regime even at 60 °C at almost all speeds (a slight increase in the friction coefficient occurs at speed around 20 mm/s).

Besides, a slight increase of friction coefficient with speed was verified under these low temperature conditions, especially in the case of [N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]. This performance could be caused by the high viscosity values for the FAILs at this temperature, provoking a growth in the lubricant film thickness that avoids metal-metal contact. However, this behavior is less clear than the obtained with other FAILs with higher viscosity values [64]. On the other hand, the thinner lubricant film obtained at low speeds (<100 mm/s) provokes metal-metal contact and the corresponding increase in friction coefficient and decrease in the ECR. This behavior is much less pronounced in the case of [N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]. The [N_{6,6,6,6}][C_{8,0}] changed from elastohydrodynamic to mixed lubrication regime at higher speeds and temperatures than the [N_{6,6,6,6}][C_{16,0}] due to its lower viscosity index, which lead to a quick reduction of viscosity with temperature and hence a lubricant film thickness reduction and an increase of friction coefficient.

Fig. 4 exhibits the results from traction tests performed at variable SRR values and at different temperatures. Both FAILs had similar

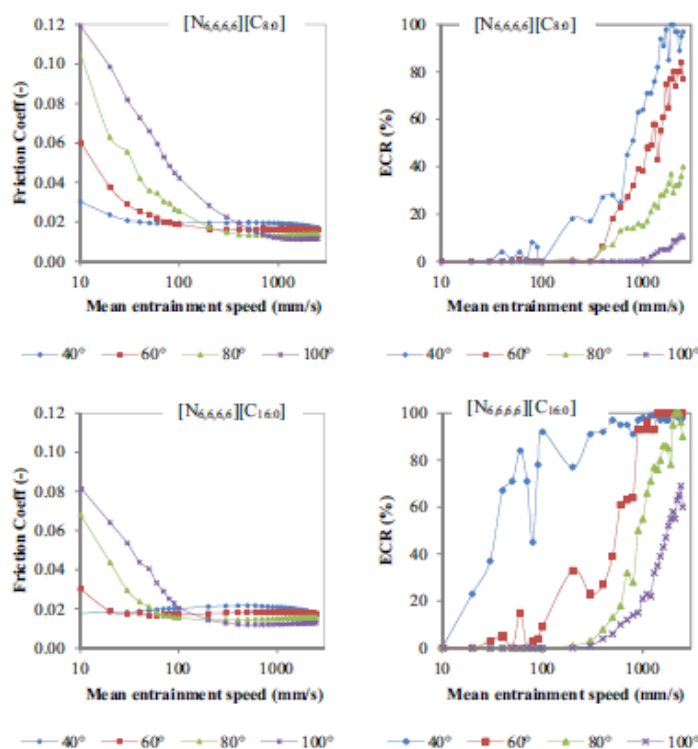


Fig. 3. Friction coefficient (Stribeck curves) and electrical contact resistance (ECR) during tests at different temperatures.

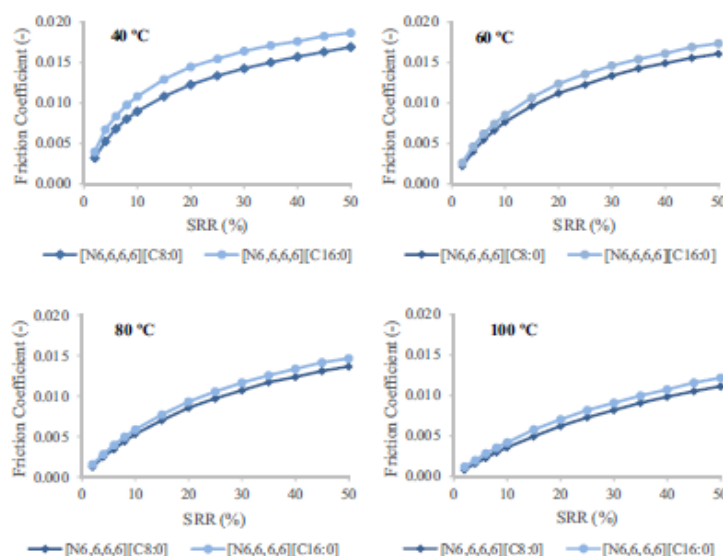


Fig. 4. Friction behavior of the $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ and $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ at different temperatures and variable SRR values.

behavior: the friction coefficient increased when the SRR varied from 5 to 50%, being $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ slightly better from a friction point of view at all temperatures. The friction coefficient decreased with temperature because for the speed used ($2000 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) the test was performed under elastohydrodynamic lubrication regime (see in Fig. 3 that tests performed at $2000 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ and SRR of 50% took place under elastohydrodynamic lubrication regime). In addition, the friction coefficient decreases at SRR values lower than 50% because the sliding component in the contact is lower.

The tribological tests made under a reciprocating ball-on-disc configuration showed that in general the $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ reduces friction more effectively than the $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$, Fig. 5. The $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ only performed better at 25 °C and 10 N, probably due to its lower viscosity combined with softer contact conditions, which lead to a thicker lubricant film thickness where friction is controlled by the lubricant viscosity. At both higher loads and temperature, the higher friction coefficient values registered with the use of the $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ can be related to its lower viscosity, which promotes thinner lubricant film thickness and more asperities contact.

Fig. 6 shows the wear volume measured on the disc surface after 30-min tribological tests. As expected, wear increased with temperature. The use of $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ and $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ led to similar wear volume values under both 10 and 30 N-load for each temperature (Fig. 7). However, the antiwear behavior of the FAILs changed with temperature at 50 N-load. This performance at room temperature could be attributed to the quite higher viscosity of the $[N_{6,6,6,6}][C_{8:0}]$ with regard to that of the $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$, whereas at high temperature (100 °C) the better thermal stability of the $[N_{6,6,6,6}][C_{16:0}]$ favoured lubrication.

The wear scar images obtained by SEM after the 30-min tribological tests at 25 °C are shown in Fig. 7. The increase of load results in a higher width of the wear track as expected and the wear mechanism found in all samples seemed to be plastic deformation due to an adhesive process. No relevant wear differences between the two FAILs can be found under the same testing conditions, except at 50 N-load as it was explained in the discussion of Fig. 6.

In addition, Fig. 8 shows the corresponding wear scar images of tests made at 100 °C. The wear scar width rises with load as in tests at 25 °C and the wear mechanism in this case was the same. However, the

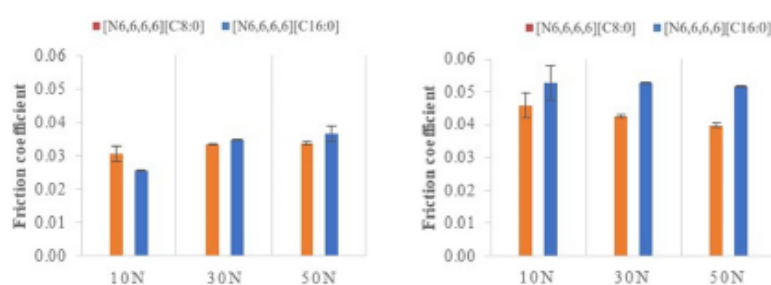


Fig. 5. Friction coefficient in the 30-min tribological tests at: left: 25 °C; right: 100 °C.

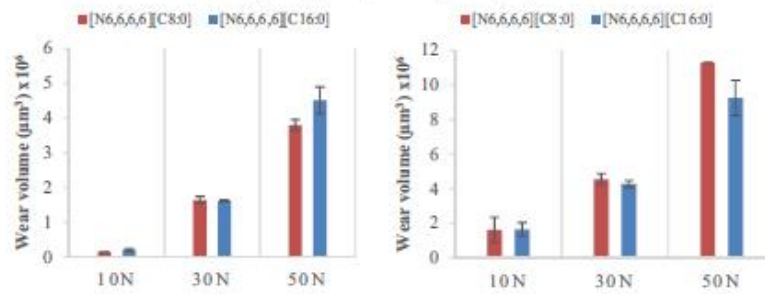


Fig. 6. Wear volume after the 30-min tribological tests at: a) 25 °C; b) 100 °C.

impact of higher temperature is quite visible on the wear surface resulting in a higher degree of plastic deformation and more material displacement to the edge of the wear scar.

The EDS analysis from all wear scars (Table 5) showed that the presence of oxygen increases at higher temperature (100 °C), suggesting an interaction between the FAIL and the surface. On the other hand, the

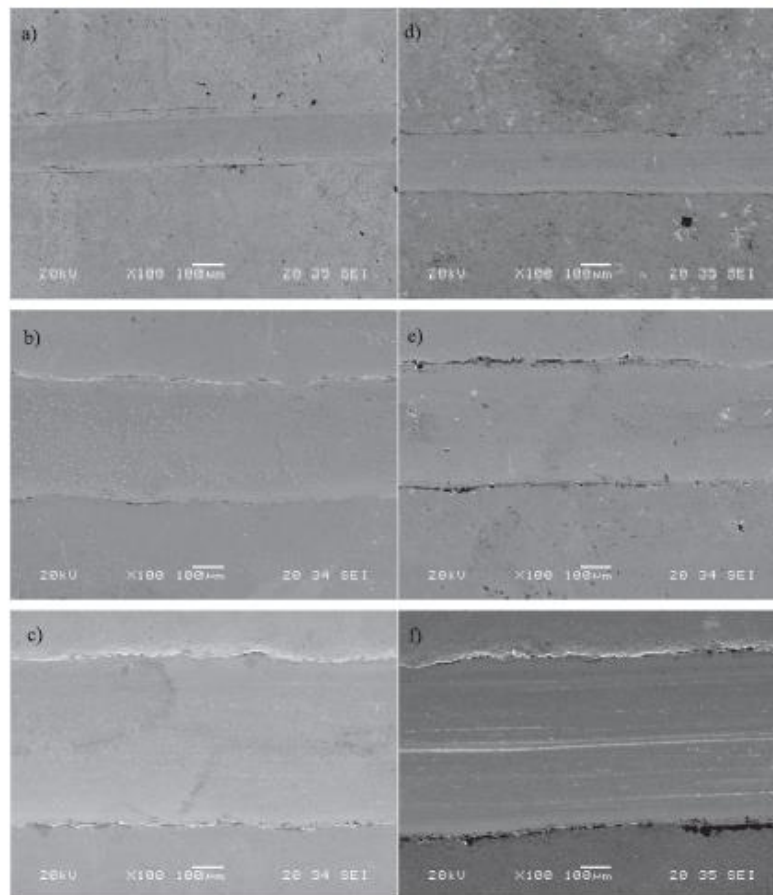


Fig. 7. Worn surfaces after tribological tests at 25 °C: (a) [N6,6,6,6][C8.0] at 10 N; (b) [N6,6,6,6][C8.0] at 30 N; (c) [N6,6,6,6][C8.0] at 50 N; (d) [N6,6,6,6][C16.0] at 10 N; (e) [N6,6,6,6][C16.0] at 30 N; (f) [N6,6,6,6][C16.0] at 50 N.

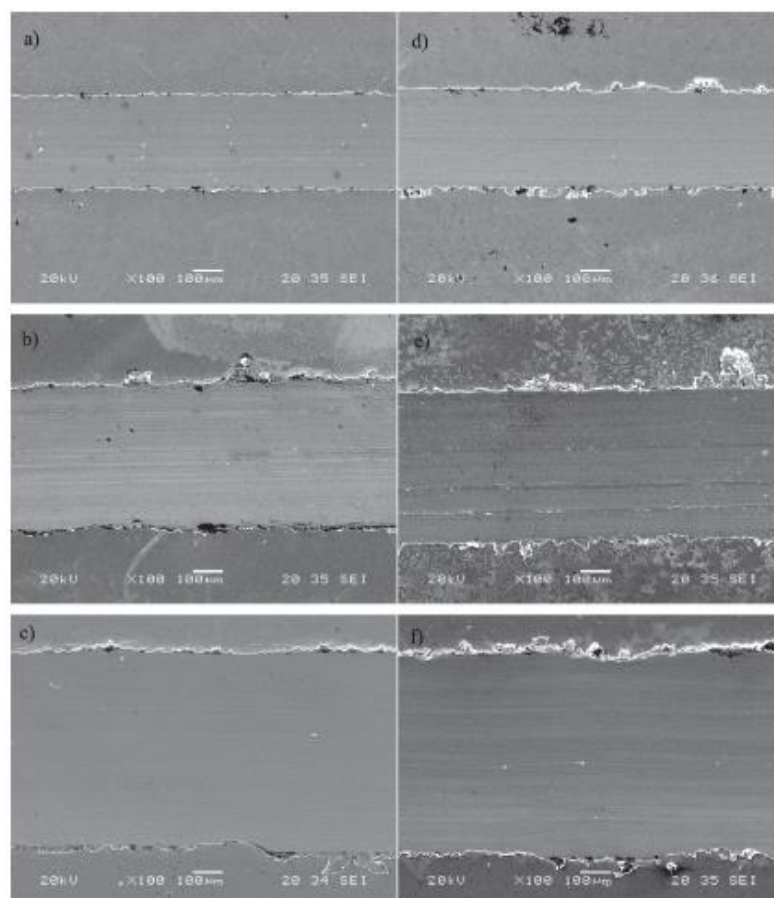


Fig. 8. Worn surfaces after tribological tests at 100 °C: (a) $[N_{6666}][C_{8O}]$ at 10 N; (b) $[N_{6666}][C_{8O}]$ at 30 N; (c) $[N_{6666}][C_{8O}]$ at 50 N; (d) $[N_{6666}][C_{10O}]$ at 10 N; (e) $[N_{6666}][C_{10O}]$ at 30 N; (f) $[N_{6666}][C_{10O}]$ at 50 N.

presence of organic matter (carbon and oxygen) seems to be a little bit higher under $[N_{6666}][C_{16O}]$ lubrication, which could also explain their better wear behavior. In all cases, the EDS analysis showed that mainly the elements present in the steel disc were found on the wear scar (with the addition of oxygen at 100 °C).

Table 5
EDS analysis (at concentration, %) after 30-min tribological tests.

FAILs/load/temperature	C	O	Cr	Fe	Zn
$[N_{6666}][C_{8O}]$ - 10 N - 25 °C	1.83	0.01	1.59	96.12	0.45
$[N_{6666}][C_{8O}]$ - 30 N - 25 °C	2.49	0	1.90	95.12	0.49
$[N_{6666}][C_{8O}]$ - 50 N - 25 °C	3.01	0.27	1.76	94.93	0.03
$[N_{6666}][C_{8O}]$ - 10 N - 100 °C	4.48	4.51	3.74	87.24	0.03
$[N_{6666}][C_{8O}]$ - 30 N - 100 °C	3.95	6.84	4.20	84.79	0.22
$[N_{6666}][C_{8O}]$ - 50 N - 100 °C	6.29	6.14	3.63	83.54	0.40
$[N_{6666}][C_{10O}]$ - 10 N - 25 °C	2.00	0.48	1.54	95.88	0.10
$[N_{6666}][C_{10O}]$ - 30 N - 25 °C	4.25	0.28	1.75	93.30	0.42
$[N_{6666}][C_{10O}]$ - 50 N - 25 °C	2.44	0	1.77	95.89	0.15
$[N_{6666}][C_{10O}]$ - 10 N - 100 °C	3.73	7.18	2.70	86.32	0.07
$[N_{6666}][C_{10O}]$ - 30 N - 100 °C	5.60	5.54	2.43	86.06	0.37
$[N_{6666}][C_{10O}]$ - 50 N - 100 °C	4.10	7.5	4.29	83.66	0.45

4. Conclusions

A couple of novel fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs): tetrahexylammonium octanoate ($[N_{6666}][C_{8O}]$) and tetrahexylammonium hexadecanoate ($[N_{6666}][C_{16O}]$) were synthesized and identified by NMR and FTIR techniques. Physicochemical properties of these two ionic liquids, such as density, viscosity, corrosion activity and thermal stability, were tested before studying their tribological properties in steel-steel contacts when they are used as neat lubricants. From the results obtained can be drawn the following conclusions:

- Viscosity and density values are higher in the case of the $[N_{6666}][C_{8O}]$, which can be attributed to its shorter alkyl chain length in the anion. On the other hand, the $[N_{6666}][C_{16O}]$ showed a higher viscosity index.
- The $[N_{6666}][C_{16O}]$ showed better thermal stability than the $[N_{6666}][C_{8O}]$. The thermal stability of these FAILs are lower than that of the traditional ionic liquids studied before in lubrication studies.
- None of these ionic liquids presented corrosive activity on the steel surfaces.
- Both FAILs performed under elastohydrodynamic lubrication regime

- at the lowest temperature (40 °C) for all speed range tested and changed to mixed lubrication regimen at increasing temperatures but the $[N_{6,6,6}][C_{18,0}]$ behaved better changing to a mixed lubrication regime at lower speeds.
- Both FAILs had similar antiwear behavior at 10 and 30 N-load for each temperature but at the highest load showed different behavior probably due to their quite different viscosity at room temperature and the higher thermal stability of the $[N_{6,6,6}][C_{16,0}]$ at high temperature.
 - The EDS detected higher presence of organic matter (carbon and oxygen) on the wear scar under the $[N_{6,6,6}][C_{18,0}]$ lubrication, which suggest an interaction between the FAIL and the surface, especially at 100 °C.

CRediT authorship contribution statement

M. Sernaglia: Investigation, Writing - original draft. **D. Blanco:** Data curation, Writing - review & editing, Resources. **A. Hernández Battez:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing, Project administration, Funding acquisition. **J.L. Viesca:** Validation, Supervision. **R. González:** Project administration, Funding acquisition, Supervision. **M. Bartolomé:** Data curation, Supervision.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and the Foundation for the Promotion in Asturias of Applied Scientific Research and Technology in Asturias (FICYT) for supporting this work under the framework of the research projects FAILs_LUBES (DIN2016-79690-R) and LuSuTec (ID/2018/000131), respectively.

References

- [1] H.P. Jost, Lubrication (Tribology) - a Report on the Present Position and Industry's Needs, Department of Education and Science, H.M. Stationery Office, London, 1966. <https://www.worldcat.org/title/lubrication-tribology-education-and-research-a-report-on-the-present-position-and-industry-needs/oclc/3751788> (accessed 18 December 2019).
- [2] Institution of Mechanical Engineers (Great Britain), Tribology Group, First European Tribology Congress, London, 1973, in: Mechanical Engineering Publications for the Institution of Mechanical Engineers, London and New York, 1975. <https://doi.org/catalogue.nla.gov.au/Record/2637832>.
- [3] K. Holmberg, A. Erdemir, Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Fricion* 5 (3) (2017) 263–284. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>.
- [4] J.K. Mannkotte, P.L. Menezes, S.V. Kailar, R.K.C. Sathwik, Tribology of Green Lubricants, *Tribol. Sci. Eng.*, Springer, New York, 2013 495–521. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1945-7_14.
- [5] C.J. Reeves, P.L. Menezes, Advances in eco-friendly lubricants for tribological applications: Past, present, and future, in: J.P. Davim (Ed.), *Ecotribology, Materials Forming, Machining and Tribology*, Springer, New York, 2016 <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24007-7>.
- [6] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant, *Chem. Commun.* (2001) 2244–2245. <https://doi.org/10.1039/b10b035g>.
- [7] F. Guo, S. Zhang, J. Wang, B. Teng, T. Zhang, M. Fan, Synthesis and applications of ionic liquids in clean energy and environment: a review, *Curr. Org. Chem.* 19 (5) (2015) 455–468. <https://doi.org/10.2174/1385272819066150114235649>.
- [8] A. Berthod, M.J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch, Recent advances on ionic liquid uses in separation techniques, *J. Chromatogr. A* 1559 (2018) 2–16. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.09.044>.
- [9] H. Liu, H. Yu, Ionic liquids for electrochemical energy storage devices applications, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 674–686. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.10.007>.
- [10] Z. Ullah, A.S. Khan, N. Muhammad, R. Ullah, A.S. Alqahtani, S.N. Shah, O.B. Ghanem, M.A. Bustam, Z. Man, A review on ionic liquids as perspective catalysts in transesterification of different feedstock oil into biodiesel, *J. Mol. Liq.* 266 (2018) 673–686. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.024>.
- [11] L. Zhang, B. Zhao, Y. Zhang, Q. Zhao, H. Chu, Z. Liang, Advances of ionic liquids-based methods for protein analysis, *Trends Anal. Chem.* 108 (2018) 239–246. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.09.008>.
- [12] F. Javed, F. Ullah, M.R. Zakaria, H.M. Akil, An approach to classification and biotech applications of room-temperature ionic liquids (RTILs): a review, *J. Mol. Liq.* 271 (2018) 403–420. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.005>.
- [13] M. Aghaie, N. Rezaei, S. Zandehboudi, A systematic review on CO₂ capture with ionic liquids: current status and future prospects, *Renew. Sust. Energy Rev.* 96 (2018) 502–525. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.004>.
- [14] L.Y. Wang, Q.J. Guo, M.S. Lee, Recent advances in metal extraction improvement mixture systems consisting of ionic liquid and molecular extractant, *Sep. Purif. Technol.* 210 (2019) 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.016>.
- [15] M.D. Bermúdez, A.E. Jiménez, J. Sanes, F.J. Garrón, Ionic liquids as advanced lubricant fluids, *Molecules* 14 (2009) 2888–2908. <https://doi.org/10.3390/molecules14082888>.
- [16] I. Minami, Ionic liquids in tribology, *Molecules* 14 (6) (2009) 2286–2305. <https://doi.org/10.3390/molecules14062286>.
- [17] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications, *Chem. Soc. Rev.* 38 (9) (2009) 2590–2599. <https://doi.org/10.1039/b817899m>.
- [18] K.J. Fraser, D.R. MacFarlane, Phosphonium-based ionic liquids: an overview, *Aust. J. Chem.* 62 (4) (2009) 309–321. <https://doi.org/10.1071/CH08558>.
- [19] M. Palacio, B. Bhushan, A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology, *Tribol. Lett.* 40 (2) (2010) 247–268. <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9671-8>.
- [20] J. Van Rensselar, Unleashing the potential of ionic liquids, *Tribology & Lubrication Technology* 66 (4) (2010) 24–31 (2010).
- [21] A.E. Somet, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, A review of ionic liquid lubricants, *Lubricants* 1 (1) (2013) 3–21. <https://doi.org/10.3390/lubricants1010003>.
- [22] H. Xiao, Ionic liquid lubricants: basics and applications, *Tribol. Trans.* 60 (1) (2017) 20–30. <https://doi.org/10.1080/10402004.2016.1142629>.
- [23] Y. Zhou, J. Qu, Ionic liquids as lubricant additives - a review, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (4) (2016) 3209–3222. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12488>.
- [24] S.A.S. Amiri, E.A. Rahim, S. Syahrialil, A review on ionic liquids as sustainable lubricants in manufacturing and engineering: recent research, performance, and applications, *J. Clean. Prod.* 168 (2017) 1571–1589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.197>.
- [25] A. Hernández Battez, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, R. González, Phosphonium cation-based ionic liquids as neat lubricants: physicochemical and tribological performance, *Tribol. Int.* 95 (2016) 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.11.015>.
- [26] H. Kamimura, T. Kubo, I. Minami, S. Mori, Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants, *Tribol. Int.* 40 (2007) 620–625. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.11.009>.
- [27] V. Sharma, C. Gablet, N. Doert, P.B. Awath, Mechanism of tribofilm formation with P and S containing ionic liquids, *Tribol. Int.* 92 (2015) 353–364. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.07.009>.
- [28] A.H. Battez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, M. Bartolomé, R. González, J.H.O. Seabra, Two phosphonium cation-based ionic liquids used as lubricant additive. Part I: film thickness and friction characteristics, *Tribol. Int.* 107 (2017) 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.048>.
- [29] A.H. Battez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, R.M. Graça, M. Anand, D. Blanco, J.H.O. Seabra, Two phosphonium cation-based ionic liquids used as lubricant additive. Part II: tribofilm analysis and friction torque loss in cylindrical roller thrust bearings at constant temperature, *Tribol. Int.* 109 (2017) 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.020>.
- [30] S.P.M. Ventura, C.S. Marques, A.A. Rosatella, C.A.M. Afonso, F. Gonçalves, J.A.P. Coutinho, Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio fischeri* marine bacteria, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 76 (2012) 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.10.006>.
- [31] D. Zhao, Y. Liao, Z.D. Zhang, Toxicity of ionic liquids, *Clean - Soil, Air, Water* 35 (2007) 42–48. <https://doi.org/10.1002/clen.200600015>.
- [32] J. Salgado, J.J. Parajó, T. Teijeira, O. Cruz, J. Proupin, M. Villanueva, J.A. Rodríguez-Añón, P.V. Ventes, O. Reyes, New insight into the environmental impact of two imidazolium ionic liquids. Effects on seed germination and soil microbial activity, *Chemosphere* 185 (2017) 665–672. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.065>.
- [33] J. Neumann, S. Stuedte, C.W. Cho, J. Thöming, S. Stolte, Biodegradability of 27 pyrrolidinium, morpholinium, piperidinium, imidazolium and pyridinium ionic liquid cations under aerobic conditions, *Green Chem.* 16 (2014) 2174–2184. <https://doi.org/10.1039/C3GC41997E>.
- [34] S. Ma, M. Lv, F. Deng, X. Zhang, H. Zhai, W. Lv, Predicting the ecotoxicity of ionic liquids towards *Vibrio fischeri* using genetic function approximation and least squares support vector machine, *J. Hazard. Mater.* 283 (2015) 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.011>.
- [35] S.P.F. Costa, P.C.A.G. Pinto, R.A.S. Lapa, M.L.M.F.S. Saraiva, Toxicity assessment of ionic liquids with *Vibrio fischeri*: an alternative fully automated methodology, *J. Hazard. Mater.* 284 (2015) 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.049>.
- [36] M.G. Montalbán, J.M. Hidalgo, M. Collado-González, F.G. Díaz Baños, G. Villora, Assessing chemical toxicity of ionic liquids on *Vibrio fischeri*: correlation with structure and composition, *Chemosphere* 155 (2016) 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.042>.
- [37] O.B. Ghanem, N. Papaiconomou, M.I. Abdul Mutalib, S. Viboud, M. El-Harbawi, Y. Uemura, G. Gonfa, M.A. Bustam, J.M. Leveque, Thermophysical properties and acute toxicity towards green algae and *Vibrio fischeri* of amino acid-based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 352–359. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.017>.
- [38] F. Yan, Q. Shang, S. Xia, Q. Wang, P. Ma, Topological study on the toxicity of ionic liquids on *Vibrio fischeri* by the quantitative structure-activity relationship method, *J. Hazard. Mater.* 286 (2015) 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.01.016>.
- [39] C. Pretti, C. Chiappe, I. Baldetti, S. Brunini, G. Monni, L. Intorre, Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72 (2009) 1170–1176. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.09.010>.

- [40] A. Wang, L. Chen, D. Jiang, H. Zeng, Z. Yan, Vegetable oil-based ionic liquid microemulsion biolubricants: effect of integrated surfactants, *Ind. Crop. Prod.* 62 (2014) 515–521, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.031>.
- [41] P. Nagendamma, S. Kaul, Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: an overview, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 16 (2012) 764–774, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.002>.
- [42] A.Z. Sjahir, N.W.M. Zulfleli, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, A. Alabdulkarem, M. Guizar, L.S. Khuong, M.H. Harith, A review on bio-based lubricants and their applications, *J. Clean. Prod.* 168 (2017), 9971016, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.106>.
- [43] A. Mezzetta, L. Guazzelli, M. Seggiani, C.S. Pomelli, M. Puccini, C. Chiappe, A general environmentally friendly access to long chain fatty acid ionic liquids (LCFA-ILs), *Green Chem.* 19 (2017) 3103–3111, <https://doi.org/10.1039/C7GC00830a>.
- [44] C.J. Reeves, S. Carvey, P.L. Menezes, M. Dietz, T.C. Jen, M.R. Lovell, Tribological performance of environmentally friendly ionic liquid lubricants, *Am. Soc. Mech. Eng. Tribol. Div. TRIB.* (2012) 359–357, <https://doi.org/10.1115/1.1154712>.
- [45] M.A.A. Rocha, A. Van Den Bruinhorst, W. Schröter, B. Rathke, M.C. Kroon, Physicochemical properties of fatty acid based ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* (2016) <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.04.021>.
- [46] D. Blanco, N. Rivera, P. Oulego, M. Díaz, R. González, A.H. Barte, Novel fatty acid anion-based ionic liquids: contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter, *J. Mol. Liq.* 288 (2019), 110995, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110995>.
- [47] S.P.F. Costa, A.M.O. Azevedo, P.C.A.G. Pinto, M.L.M.F.S. Saraiva, Environmental impact of ionic liquids: recent advances in (eco)toxicology and (bio)degradability, *Chem. Sus. Chem.* 10 (10) (2017) 2321–2347, <https://doi.org/10.1002/cssc.201700351>.
- [48] D. Parmentier, S.J. Metz, M.C. Kroon, Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts, *Green Chem.* 15 (1) (2013) 205–209, <https://doi.org/10.1039/C2CC36458A>.
- [49] R. Cusain, S. Dhingra, O.P. Khatri, Fatty acid-constituted halogen-free ionic liquids as renewable, environmentally friendly, and high-performance lubricant additives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (4) (2016) 856–865, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03347>.
- [50] R. Cusain, O.P. Khatri, Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear, *RSC Adv.* 6 (5) (2016) 3462–3469, <https://doi.org/10.1039/C5RA25001C>.
- [51] N. Rivera, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, R. González, A.H. Barte, Tribological performance of three fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs) used as lubricant additive, *J. of Mol. Liq.* 296 (2019) 111881, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111881>.
- [52] M. Fan, L. Ma, C. Zhang, Z. Wang, J. Ruan, M. Han, Y. Ren, C. Zhang, D. Yang, F. Zhou, W. Liu, Biobased green lubricants: physicochemical, tribological and toxicological properties of fatty acid ionic liquids, *Trib. Trans.* 61 (2) (2017) 195–206, <https://doi.org/10.1089/10402004.2017.1290856>.
- [53] P.K. Khatri, M.S. Athira, G.D. Thakre, S.L. Jain, Synthesis and tribological behavior of fatty acid constituted tetramethylguanidinium (TMG) ionic liquids for a steel/steel contact, *Mater. Sci. Eng. C* 91 (2018) 208–217, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.038>.
- [54] C. Zheng, T. Ding, Y. Huang, L. Zheng, T. Ren, Fatty acid based phosphite ionic liquids as multifunctional lubricant additives in mineral oil and refined vegetable oil, *Tribol. Int.* 123 (2018) 316–324, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.03.028>.
- [55] A. Khan, R. Cusain, M. Sahai, O.P. Khatri, Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties, *J. Mol. Liq.* 29B (2019), 111444, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111444>.
- [56] N. Rivera, A. García, A. Fernández-González, D. Blanco, R. González, A.H. Barte, Tribological behavior of three fatty acid ionic liquids in the lubrication of different material pairs, *J. Mol. Liq.* 296 (2019) 111881, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111881>.
- [57] T. Espinosa, J. Sanes, A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, Surface interactions, corrosion processes and lubricating performance of protic and aprotic ionic liquids with OFHC copper, *Appl. Surf. Sci.* 273 (2013) 578–597, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.02.083>.
- [58] D. Blanco, J.L. Viesca, M.T. Mallada, B. Ramajo, R. González, A.E. Barte, Wettability and corrosion of [NTf₂] anion-based ionic liquids on steel and PVD (TiN, CrN, ZrN) coatings, *Surf. Coat. Technol.* 302 (2016) 13–21, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.05.051>.
- [59] A. Khan, R. Cusain, O.P. Khatri, Organophosphate anion based low viscosity ionic liquids as oil-miscible additives for lubrication enhancement, *J. Mol. Liq.* 272 (2018) 430–438, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.09.113>.
- [60] C. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, 3rd edition Wiley, New York, 2001.
- [61] C.H. Cheah, C.Y. May, Z. Zakaria, R. Daik, Synthesis of palmitic acid-based esters and their effect on the pour point of palm oil methyl esters, *Journal of Oil Palm Research* 20 (2008) 542–547.
- [62] S. Zhang, N. Sun, X. He, X. Lu, X. Zhang, Physical properties of ionic liquids: database and evaluation, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 35 (2006) 1475–1517, <https://doi.org/10.1063/1.2208959>.
- [63] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang, X. Chen, Viscosity of ionic liquids: database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis, *AIChE J.* 58 (9) (2012) 2885–2899, <https://doi.org/10.1002/aic.12786>.
- [64] A.H. Barte, N. Rivera, D. Blanco, P. Oulego, J.L. Viesca, R. González, Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 639–646, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.030>.
- [65] R. Cusain, S. Panda, P.S. Bakshi, R.L. Gardas, O.P. Khatri, Thermophysical properties of trioctylammonium bis(salicylate) borate ionic liquids: effect of alkyl chain length, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 540–546, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.083>.
- [66] N. Saurin, I. Minami, J. Sanes, M.D. Bermúdez, Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen-free ionic liquids, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 464–474, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.127>.
- [67] P. Oulego, J. Faes, R. González, J.L. Viesca, D. Blanco, A.H. Barte, Relationships between the physical properties and biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid-based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 292 (2019), 111451, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111451>.
- [68] J. Kestin, H.E. Khalifa, W.A. Wakeham, The viscosity of five gaseous hydrocarbons, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 1132, <https://doi.org/10.1063/1.434048>.
- [69] C.J. Reeves, P.L. Menezes, T.C. Jen, M.R. Lovell, The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants, *Tribol. Int.* 90 (2015) 123–134, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.021>.

7.2 Two tetrahexylammonium fatty acid anion-based ionic liquids - Part II: Effectiveness as an additive to a polyol ester

La parte segunda que se incorpora a continuación se publicó en el Journal of Molecular Liquids volumen 310 del 15 de julio 2020, 113158.



Two fatty acid anion-based ionic liquids - part II: Effectiveness as an additive to a polyol ester

M. Semaglia^a, D. Blanco^{b,*}, A. Hernández Battez^{b,c}, R. González^{a,c}, A. Fernández-González^d, M. Bartolomé^a

^a Department of Marine Science and Technology, University of Oviedo, Asturias, Spain

^b Department of Construction and Manufacturing Engineering, University of Oviedo, Asturias, Spain

^c Department of Design and Engineering, Bournemouth University, Poole BH12 5BB, UK

^d Department of Physical and Analytical Chemistry, University of Oviedo, Asturias, Spain



ARTICLE INFO

Article history:

Received 12 March 2020

Received in revised form 10 April 2020

Accepted 13 April 2020

Available online 15 April 2020

Keywords:

Ionic liquids

Additive

Polyol ester base oil

Lubrication

Friction

Wear

ABSTRACT

This work is about the use of two ionic liquids obtained from fatty acids (FAILs) as an additive at 0.5 and 2 wt% to a polyol ester (POE) base oil. Tribological tests under two different configurations (reciprocating and sliding/rolling "ball-on-disc") were performed at different temperatures and loads. Worn surface was measured and analyzed after reciprocating experiments by confocal and scanning electron microscopies and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Main results showed that these FAILs at low concentration did not change the viscosity of the POE and hence the tribological behaviors of the mixtures and the POE under elastohydrodynamic lubrication (EHL) in rolling/sliding tests were similar, but using mixtures resulted in lower friction regarding the POE under mixed lubrication regime; the friction behavior in reciprocating tests was similar with the use of all mixtures and the POE at 25 °C for the two loads used, while the mixtures outperformed the antiwear behavior of the POE; the antifriction behavior of the mixtures under both loads at 100 °C was slightly worse than that of the POE and all mixtures had better antiwear performance than the POE.

© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the early years of the twenty century, the ethylammonium nitrate [(C₂H₅)NH₃][NO₃] was reported as the first ionic liquid (IL) [1]. The research interest of these liquid salts, which melt at temperatures lower than 100 °C, started to grow in the 70s using pyridinium/imidazolium cations and halide/tetrahalogenoaluminate anions for synthesizing ILs and employ them as electrolytes in batteries [2,3]. The first known drawback of ILs was the possible basicity or acidity of these novel substances, which could represent a problem in many applications. This issue was solved in the 90s when Wilkes and Zawarotko [4] obtained new ILs formed by neutral weakly coordinating anions, such as tetrafluoroborate [BF₄]⁻ and hexafluorophosphate [PF₆]⁻. These new ILs allowed a significant growth of research in numerous industrial applications: catalysts, liquid crystals, extraction technology, solvents for both organic or inorganic materials and synthesis [5–8].

The findings of the promising lubricant behaviour of ILs was firstly reported in 2001 [9]. This lubricant property is related to some interesting features of these novel salts: non-volatility, high thermo-oxidative stability and wide liquid range. Along the next 10 years, numerous

journal papers and patents about tribological application of ILs have been published, demonstrating the huge interest on this topic [10–21]. The possibility of using these novel substances in lubricant formulation is mainly related to their capacity to form tribofilms on the contact surface, resulting in both antifriction and antiwear improvements [22–26].

Despite all these advantages of the ILs, two major problems appeared regarding the use of ILs in lubrication. Although these substances were firstly considered as green lubricants, the majority of ILs contain elements that are toxic or hazardous to the environment [27–31]. In addition, the price of these substances remains too high, so the use of ILs as neat lubricants are limited to very specific applications [32–35]. This above-mentioned fact causes that the use of ILs as lubricant additive is for now more reasonable than using them as base fluid or pure lubricant [36–44]. However, the inherent polarity of ILs provoked that a lot of researches using ILs as additive have been carried out over the last two decades in order to overcome the solubility issue. The first research works using non-polar hydrocarbon oils as lubricant base stock were very low IL-concentrations mixtures or even oil-IL emulsions that need to be stabilized [45–49]. This approach could take advantage of adding non-polar oils with low-concentration polar additive [50–52]. Taking into account the solubility problem in non-polar base oils, the ILs were generally found having better compatibility with polar oils [53–59].

* Corresponding author.

E-mail address: blancoadavid@uniovi.es (D. Blanco).

The toxicity problem of the ILs have been addressed throughout selecting proper constituent ions for searching of new environmentally friendly compounds that contribute to a more sustainable development [60,61]. According to this purpose, not only bio-based lubricants and additives [62–66], but also FAILs are being studied. The synthesis of FAILs via metathesis reaction was firstly reported in 2013 [67]. From that moment, the research works focused on using these novel compounds in lubrication increased exponentially in recent years [68–82].

Two novel FAILs (tetrahexylammonium octanoate, $[N_{6,6,6,6}][C_{8,0}]$, and tetrahexylammonium palmitate, $[N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]$) were studied as neat lubricant in the first part of this work [83]. Now, this paper addresses the use of them as an additive to a polyol ester with the goal of assessing their tribological performance.

2. Methodology

2.1. Fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs)

The tetrahexylammonium octanoate $[N_{6,6,6,6}][C_{8,0}]$ and tetrahexylammonium palmitate $[N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]$ fatty acid anion-based ionic liquids (FAILs) were synthesized using caprylic acid (octanoic) for the former and palmitic acid (hexadecenoic) for the latter as anionic precursor (water content of both FAILs: <2 wt%). In addition, tetrahexylammonium bromide was employed as cationic precursor and acquired from Sigma-Aldrich S.A. The process of synthesis was performed through a double replacement reaction. Besides, 1H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) and FTIR spectroscopy were executed to ascertain the chemical structure. The synthesis/identification procedure of these FAILs were described extensively in the first part of this research, as well as their density and viscosity data [83].

2.2. Preparation of mixtures

With the aim of analyzing the miscibility of the two studied FAILs in different commercial oils, 5 wt% samples were prepared using three different base oils kindly supplied by REPSOL: a Group IV synthetic base oil (PAO 4), a Group I mineral base oil (SN-150) and a Group V polyol ester base oil (Prolube 3970). Density and viscosity at reference temperatures of these base oils are reported as Supplementary Information. A simple experiment was conducted looking for the most appropriate base oil from a miscibility point of view: all 6 blends (each FAIL at 5 wt% in the three base oils) were mixed manually. The progress of the mixtures' stability was followed by visual inspection along 48 h and only the mixtures with the polyol ester (POE) were miscible, while the others showed two immiscible phases. Finally, FAILs were separately mixed at two different concentrations (0.5 and 2 wt%) in the POE using an ultrasonic probe (Bandelin Sonoplus HD2200) at 70% of amplitude for 5 min and controlling the blend temperature below 60 °C.

2.3. Density and viscosity

The density and dynamic viscosity of the blends were obtained according to ASTM D7042 between 20 and 100 °C (atmospheric pressure), taking measurements every 10 °C in a Couette rotational viscometer (SVM 3001 Stabinger Viscometer). The equipment automatically calculates the kinematic viscosity and the viscosity index according to the ASTM D445 and ASTM D2270 standards, respectively.

2.4. Friction and wear tests

Two different tribometers were used in order to characterize the tribological behaviour of the FAIL-containing samples. The PCS Instruments Mini-Traction Machine (MTM) with a ball-on-disc setup was employed for performing a test at 50% of slide-to-roll ratio (SRR) and varying the

mean entrainment speed in the 2500–10 mm/s range (using decreasing steps of 100 mm/s until reaching a speed of 100 mm/s and at 10 mm/s steps from a speed of 100 mm/s until 10 mm/s) while electrical contact resistance (ECR) and friction coefficient were recorded. A lubricant volume of 10 mL, 30 N-load (0.95 GPa of maximum contact pressure) and 40, 60, 80 and 100 °C of temperature were used in this test. Before the test, both MTM specimens (discs and balls) were cleaned with petroleum ether for 20 min using an ultrasonic bath, then rinsed in ethanol and finally dried with air. The lower specimen is a disc of AISI 52100 steel with 720–780 HV₃₀ of hardness and surface roughness ($R_a < 0.02 \mu m$). The upper specimen is a ball of AISI 52100 steel with hardness of 800–920 HV₃₀ and $R_a < 0.02 \mu m$ of surface roughness.

In addition, a Bruker UMT-3 tribometer with a ball-on-plate reciprocating configuration was also used for measuring the lubricant properties of the mixtures. These tests were conducted during 30 min, loads of 30 and 50 N (2.06 and 2.43 GPa of maximum contact pressures, respectively), frequency of 15 Hz, stroke length of 4 mm, 4 mL of sample volume and temperatures of 25 and 100 °C. At least 3 replicates for every test condition were made involving a relative error <10%. An ultrasonic bath was used for cleaning the specimens with petroleum ether during 25 min, then rinsed in ethanol and finally dried with air before and after the tests. In this case, the lower specimen was a disc of AISI 52100 steel with 225 HV₃₀ of hardness and $R_a = 0.018 \mu m$ of surface roughness, and the upper specimen was a ball of AISI 52100 steel (58–66 HRC of hardness, $R_a = 0.05 \mu m$ of surface roughness).

2.5. Surface characterization

All lower specimens (discs) employed in the tribological tests performed with the UMT-3 were studied by confocal microscopy. This equipment can capture multiple two-dimensional images at different depths in the sample enabling the reconstruction of a three-dimensional wear scar topography and calculating its volume from a selected reference plane. In addition, different techniques such as: scanning electron microscopy (SEM) and both energy dispersive and X-ray photoelectron spectroscopies (EDS-XPS) were employed in order to evaluate the chemical interaction between the surface and the lubricant samples.

A JSM-5600LV SEM (JEOL) device operating in low vacuum (LV) with imaging mode detection of secondary and backscattered electrons was employed. The equipment was also fitted with an energy dispersive X-ray microanalysis (EDX) Oxford Inca Energy 200 apparatus allowing elementary mapping of the sample and qualitative-quantitative structural determination for elements between Be and U thanks to its X-ray based characterization capabilities. The SEM microscope was set to work at 20 kV voltage and images were taken at $\times 100$ magnification.

XPS tests were carried out with a SPECS spectrometer. A $K_{\alpha}(Al)$ monochromatized X-ray source at 45° (1486.7 eV) was employed for the experiments. The final X-ray spot (area of $3.5 \times 1 \text{ mm}^2$) was always focused on the wear scar. In addition, binding energy was corrected using the position of the adventitious carbon (284.6 eV). At least 8 scans were taken for every analysis (step energy of 0.1 eV and pass energy 30 eV). The total number of scans depended on each sample and element.

3. Results and discussion

3.1. Density and viscosity

These properties were measured in the first part of this research [83], exhibiting the same behavior that other FAILs employed in previous research [84–87]. In addition, Table 1 shows density and viscosity values at reference temperatures (additional data can be found as Supplementary Information) of the blends resulting of mixing the FAILs at 0.5 and 2% in POE. In view of the results, it can be concluded that the use of ionic liquids at the concentrations employed in this research

Table 1
Density and viscosity parameters of the FAIL-containing mixtures.

Lubricant samples	Density at 20 °C (g·cm ⁻³)	Kin. Viscosity (mm ² ·s ⁻¹)		Viscosity index
		40 °C	100 °C	
POE + 0.5% [Na ₆₆₆][Ce ₀]	0.9417	2.03	4.52	140
POE + 2.0% [Na ₆₆₆][Ce ₀]	0.9412	2.13	4.63	138
POE + 0.5% [Na ₆₆₆][C ₁₆ 0]	0.9411	2.04	4.52	140
POE + 2.0% [Na ₆₆₆][C ₁₆ 0]	0.9407	2.12	4.63	139

study hardly change some initial base oil properties, such as density, viscosity and viscosity index.

3.2. Tribological properties

Fig. 1 shows both friction and ECR performance from tests lubricated with the POE under sliding/rolling conditions (SRR = 50%) at different speeds and temperatures. The test performed under EHL regime in the

2500–1000 mm/s range at all temperatures with decreasing friction at increasing temperature. This friction behavior takes place because of viscosity control friction under EHL regime and viscosity decrease with temperature. The thicker lubricant film under this lubrication regime results in higher ECR values. From a speed of 1000 mm/s downwards, the lubrication regime changed from elastohydrodynamic to mixed corresponding to a decrease in ECR due to a thinner lubricant film.

The addition of these FAILs to the POE in the concentrations used hardly changed the friction behavior of the POE (Figs. 2–3) under elastohydrodynamic lubrication regime (see also the Supplementary Information) and the speeds at which the lubrication regime changed from elastohydrodynamic to mixed. These results can be associated with the similar viscosity values of the mixtures and POE (Table 1). Under mixed lubrication regime, as expected, the test made at higher temperature showed the higher friction values according to the lower viscosity, which result in thinner lubricant films (see ECR values in this case) and hence much more asperities contact. However, the addition with the ionic liquids decreased friction values with regard to the base oil at decreasing speeds (under mixed lubrication regime) in most of the cases as can be observed in the Supplementary Information.

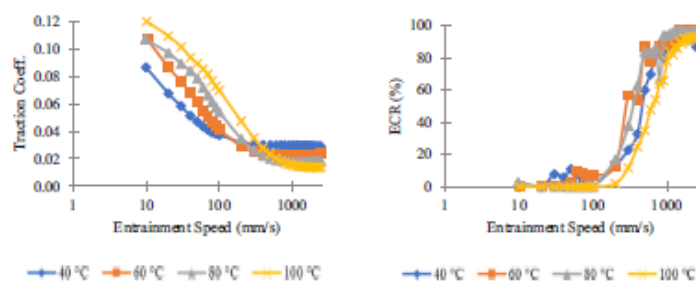


Fig. 1. Traction coefficient and electrical contact resistance (ECR) behavior versus speed at different temperatures for the base oil (polydiester).

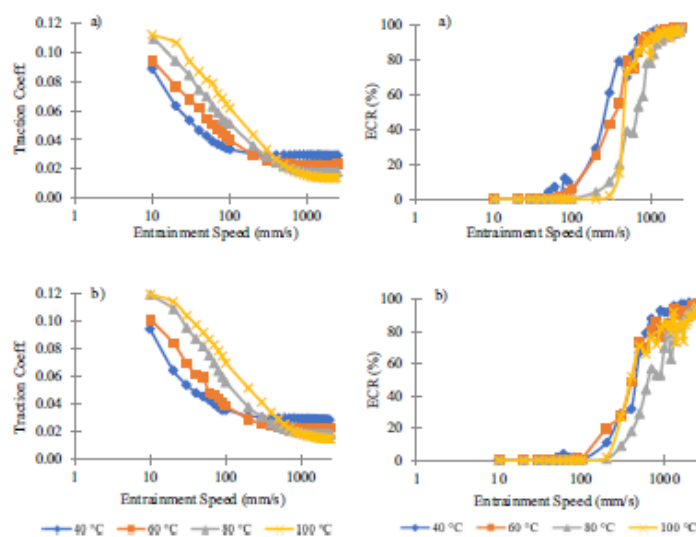


Fig. 2. Traction coefficient and ECR behavior versus speed for: a) POE + 0.5% [Na₆₆₆][Ce₀] and b) POE + 2% [Na₆₆₆][Ce₀].

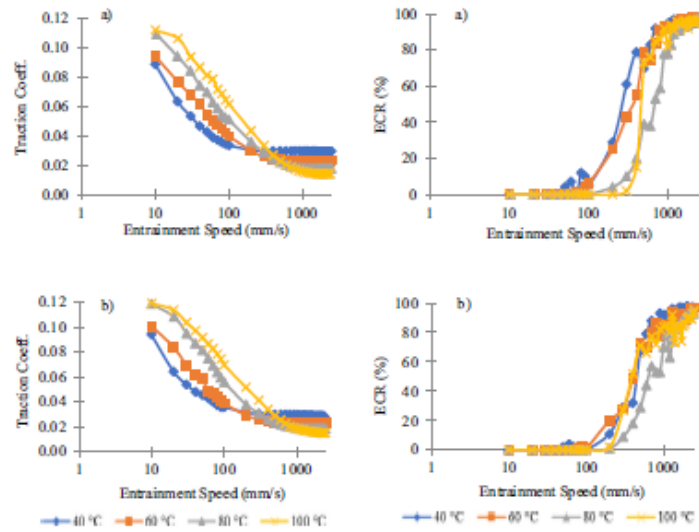


Fig. 3. Traction coefficient and ECR behavior versus speed for: a) POE + 0.5% $[N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]$ and b) POE + 2% $[N_{4,4,4,4}][C_{16,0}]$.

The results from tests made under reciprocating ball-on-disc configuration at 25 °C shows that mean friction coefficient is quite similar for both loads in the tests performed with mixtures and pure POE, Fig. 4. However, wear increased with load and the mixtures outperformed

the antiwear behavior of POE. The antiwear behavior of all mixtures was quite similar at 30 N-load, meanwhile the $[N_{4,4,4,4}][C_{16,0}]$ -containing mixtures outperformed the antiwear behavior of the $[N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]$ counterparts at 50 N.

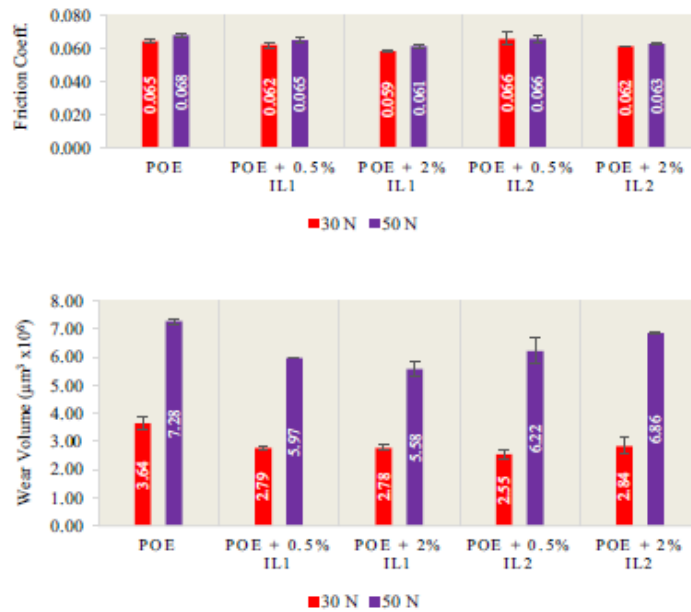


Fig. 4. Friction coefficient and wear volume from tests at 25 °C (IL1: $[N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]$, IL2: $[N_{4,4,4,4}][C_{16,0}]$).

For reciprocating tests at 100 °C, the antifriction behavior of the blends was slightly worse than that of the base oil, Fig. 5. Analogously to tests performed at 25 °C, the antiwear behavior of the blends was better than that of POE and wear increased with load. All mixtures had similar wear reduction properties at 30 N-load; but the best antiwear behavior at 50 N-load was found for mixture with 0.5% of $[N_{6,6,6,6}][C_{8,8,0}]$. This antiwear behavior of the FAILs as an additive at 25 and 100 °C-tests was very similar to that found in the tests performed for these ionic liquids used as neat lubricant at the same temperatures [83].

3.3. Surface characterization

The wear scar on the discs after reciprocating tests was studied by SEM and they showed that the predominant wear mechanism was mainly adhesive with plastic deformation (Figs. 6–10). As expected, wear increased with load and temperature. Taking into account the state of the worn surface, it seems that the $[N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]$ behaves better at high temperature and load, maybe because its better thermal stability.

For clarifying the tribological performance of these FAILs as an additive to a polyol ester at high temperature (more probable scenario in a real application), the worn surface of the discs from some tests were analyzed by XPS. Curve fitting for $Fe2p^{3/2}$ (Table 2) shows four different peaks, which can be assigned to Fe(0) (Gaussian-Lorentzian 70:30 with an exponential blend tail $k = 0.65$), FeO (Gaussian-Lorentzian 70:30), Fe_2O_3 (Gaussian-Lorentzian 70:30 with an exponential blend tail $k = 1.5$) and FeOOH (Gaussian-Lorentzian 70:30) [56,88,89]. Samples with the lowest wear volume (those tested at 30 N) showed very low amounts of Fe(0) on the wear track. Steel surface is more accessible to air oxygen than the inner part of the sample and, therefore, it is more likely to find Fe(0) in the inner layers and oxidized Fe in the more surface layers. This becomes evident when analyzing the iron composition

on the wear track in tests at 30 N and 50 N. The ones tested with the lowest load showed less damage and, therefore, the Fe(0) inner layers are not yet reached and only iron oxides can be found. However, the higher wear damage obtained in tests at 50 N led to reach the Fe(0) layers below the surface.

4. Conclusions

Two FAILs were studied as an additive to a polyol ester at two concentrations (0.5 and 2 wt%) and the main conclusions obtained are the following:

- The use of these FAILs at low concentration did not change the viscosity of the POE and hence the tribological behaviors of the mixtures and the POE under elastohydrodynamic lubrication in rolling/sliding tests were similar. However, the mixtures showed lower friction values under mixed lubrication regime in most of the cases.
- The friction behavior in reciprocating tests was similar with the use of all mixtures and the POE at 25 °C for the two loads used, while the mixtures outperformed the antiwear behavior of the POE.
- The antifriction behavior of the mixtures under both loads at 100 °C in reciprocating tests was slightly worse than that of the POE and all mixtures had better antiwear performance than the POE.

CRediT authorship contribution statement

M. Sernaglia: Investigation, Writing - original draft. **D. Blanco**: Conceptualization, Investigation, Data curation, Writing - review & editing. **Resources**. **A. Hernández Battez**: Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing, Project administration, Funding acquisition. **R. González**: Project administration, Funding acquisition, Supervision. **A. Fernández-González**: Investigation, Data curation. **M. Bartolomé**: Data curation, Supervision.

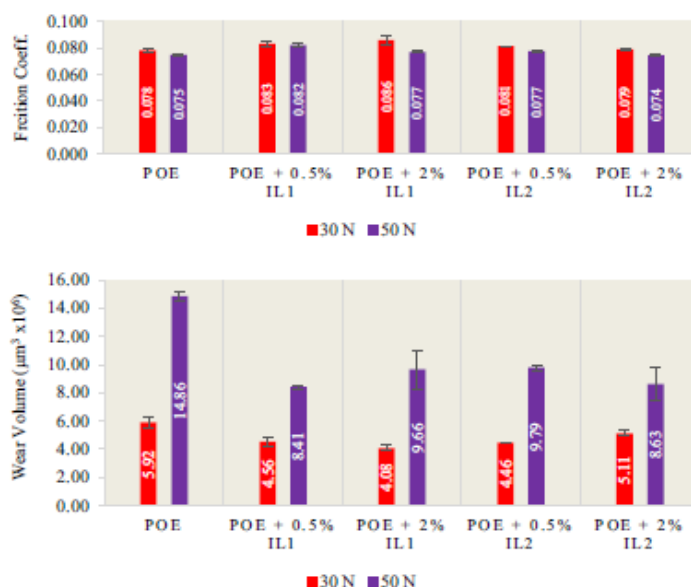


Fig. 5. Friction coefficient and wear volume from tests at 100 °C (IL1: $[N_{6,6,6,6}][C_{8,8,0}]$; IL2: $[N_{6,6,6,6}][C_{16,0}]$).

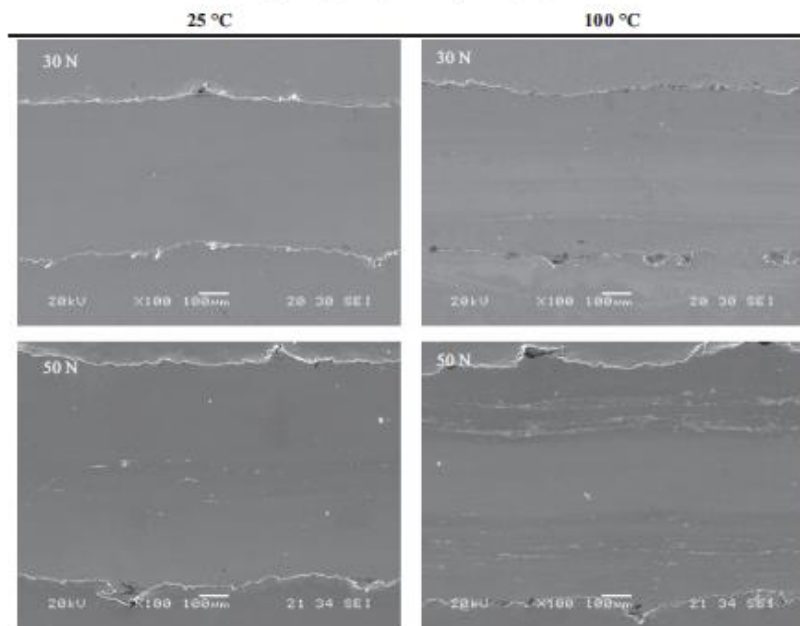


Fig. 6. SEM images of the wear track on the disc after tribological tests with pure POE at 30 and 50 N.

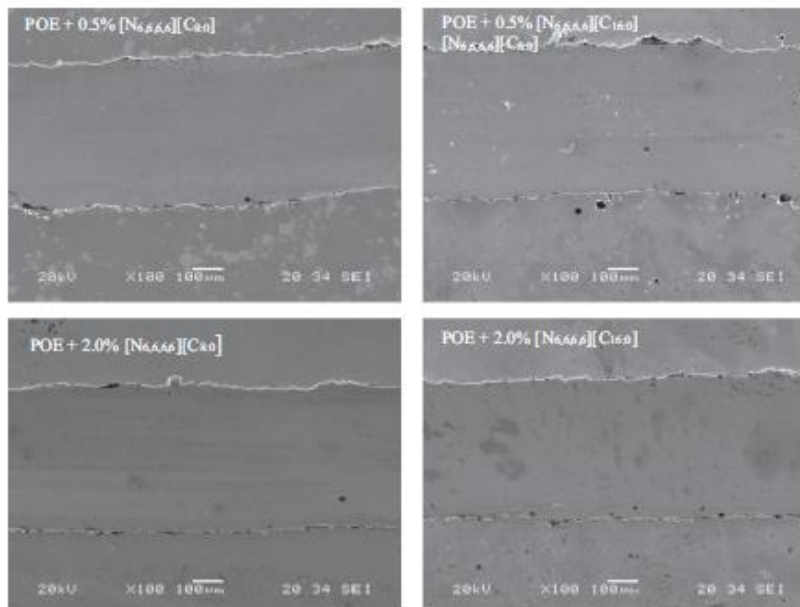


Fig. 7. SEM images of the wear track on the disc after tests with [N₆₆₆₆][C₈₀]- and [N₆₆₆₆][C₁₆₀]-containing mixtures at 25 °C and 30 N.

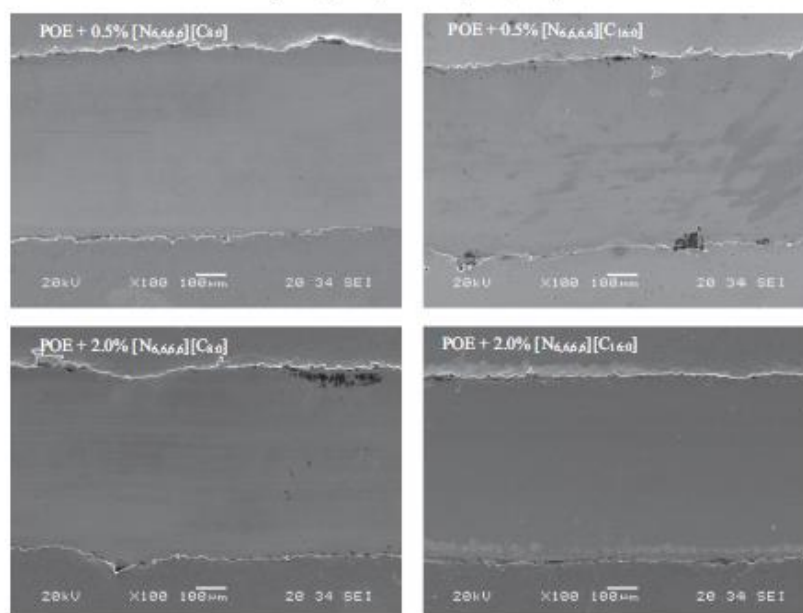


Fig. 8. SEM images of the wear track on the disc after tribological with $[N_{6666}][C_{60}]$ - and $[N_{6666}][C_{160}]$ -containing mixtures at 25 °C and 50 N.

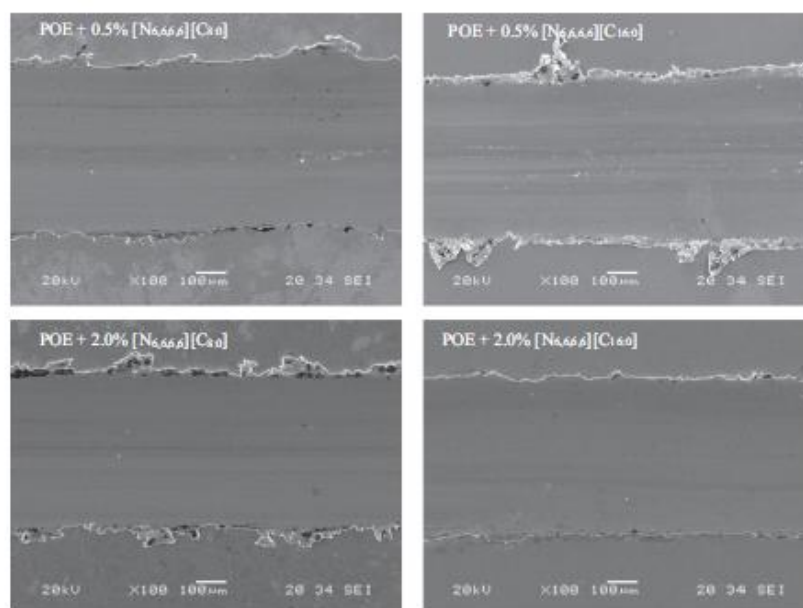


Fig. 9. SEM images of the wear track on the disc after tribological tests with $[N_{6666}][C_{60}]$ - and $[N_{6666}][C_{160}]$ -containing mixtures at 100 °C and 30 N.

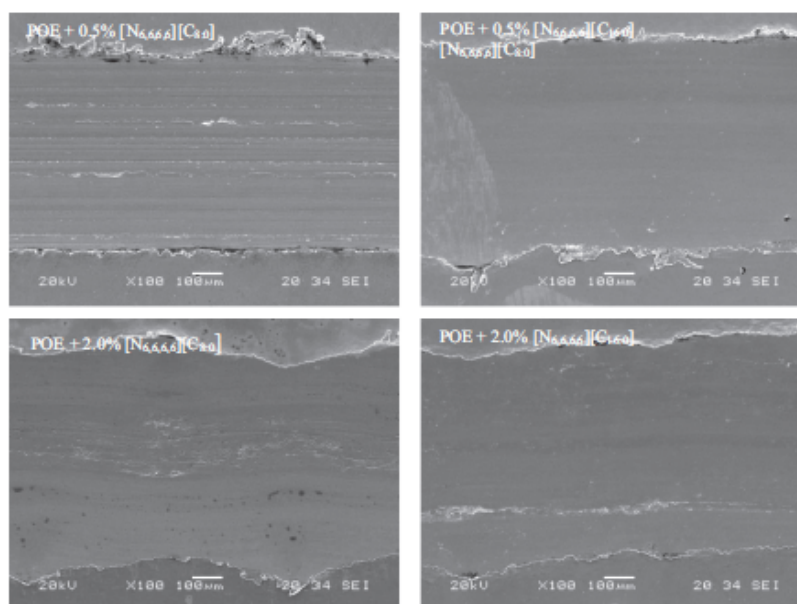


Fig. 10. SEM images of the wear track on the disc after tribological tests with $[N_{6,6,6}][C_{8,0}]$ - and $[N_{6,6,6}][C_{16,0}]$ -containing mixtures at 100 °C and 50 N.

Declaration of competing interest

The authors have no affiliation with any organization with a direct or indirect financial interest in the subject matter discussed in the manuscript.

Acknowledgements

The authors thank the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness and the Foundation for the Promotion of Applied Scientific Research and Technology in Asturias (FICYT) for supporting this work under the framework of the research projects FAILs_LUBES (DPI2016-79690-R) and LuSuTec (ID/2018/000131), respectively.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113158>.

References

- [1] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts, Bulletin of the Imperial Academy of Sciences (St. Petersburg) 8 (1914) 405–422.
- [2] H.J. Chum, V. Koch, L. Miller, R. Osteryoung, Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt, J. Am. Chem. Soc. 97 (11) (1975) 3264–3265, <https://doi.org/10.1021/ja00844a081>.
- [3] J.S. Wilkes, J.A. Levinsky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis, Inorganic Chemistry 21 (3) (1982) 1263–1264, <https://doi.org/10.1021/acs0133a078>.
- [4] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, Chem. Commun. (13) (1992) 965–967, <https://doi.org/10.1039/c39920000965>.
- [5] P. Wasserscheid, T. Welton, Ionic Liquid in Synthesis, 2nd ed. Wiley, Germany, 2008.
- [6] H. Olivier, Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis, J. Mol. Catal. A. Chem. 146 (1999) 285–289, [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00114-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00114-4).
- [7] R. Hagiwara, Y. Ito, Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions, J. Fluor. Chem. 105 (2000) 221–227, [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00267-5](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00267-5).
- [8] T. Welton, Room-temperature ionic liquids, Solvents for Synthesis and Catalysis, Chemical Reviews 99 (8) (1999) 2071–2084, <https://doi.org/10.1021/cr980032t>.

Table 2

XPS bands of the Fe2p^{3/2} (Temp.: 100 °C).

Lubricant samples	Peak position (eV)				Peak contribution (%)			
	Fe(0)	FeO	Fe(III)	FeOOH	Fe(0)	FeO	Fe(III)	FeOOH
Load: 50 N								
POE	706.6	709.5	711.2	713.7	21	33	38	8
POE + 0.5% $[N_{6,6,6}][C_{8,0}]$	707.1	709.9	710.8	713.8	21	19	51	10
POE + 0.5% $[N_{6,6,6}][C_{16,0}]$	707.0	709.8	710.4	713.4	22	1	65	12
POE + 2.0% $[N_{6,6,6}][C_{8,0}]$	707.0	710.0	710.5	714.1	19	3	69	9
POE + 2.0% $[N_{6,6,6}][C_{16,0}]$	706.9	–	709.7	712.4	21	–	63	15
Load: 30 N								
POE	704.3	707.2	709.6	711.4	4	15	60	21
POE + 0.5% $[N_{6,6,6}][C_{8,0}]$	–	707.2	710.0	711.9	–	11	73	16
POE + 0.5% $[N_{6,6,6}][C_{16,0}]$	703.3	706.7	709.3	711.2	2	14	68	16

- [9] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant, *Chem. Commun.* (2001) 2244–2245, <https://doi.org/10.1039/b106935g>.
- [10] W. Liu, C. Ye, Q. Gong, H. Wang, P. Wang, Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant, *Tribol. Lett.* 13 (2002) 81–85, <https://doi.org/10.1023/A:1020148514877>.
- [11] R.A. Reich, P.A. Stewart, J. Bohaychick, J.A. Urbanski, Base oil properties of ionic liquids, *Lubr. Eng.* 59 (7) (2003) 16–21.
- [12] H. Wang, Q. Lu, C. Ye, W. Liu, Z. Cui, Friction and wear behaviors of ionic liquid of allylimidazolium hexafluorophosphates as lubricants for steel/steel contact, *Wear* 296 (2004) 44–48, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00255-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00255-2).
- [13] 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, *Trib Int.* 38 (8) (2005) 725–731, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.10.003>.
- [14] 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 (10) (2006) 1174–1179, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.03.018>.
- [15] J. Qu, J.J. Truhan, S. Dai, H. Luo, P.J. Blau, Ionic liquids with ammonium cations as lubricants or additives, *Tribol. Lett.* 22 (2006) 207–214, <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9081-0>.
- [16] H. Kamimura, T. Kubo, I. Minami, S. Mori, Effect and mechanism of additives for ionic liquids as new lubricants, *Trib Int.* 40 (4) (2007) 620–625, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.11.009>.
- [17] M. Fox, M. Priest, Tribological properties of ionic liquids as lubricants and additives. Part 1: synergistic tribofilm formation between ionic liquids and tris(methylphosphite), *Proc. IMechE Part J: J. Eng. Tribol.* 222 (2008) 291–303, <https://doi.org/10.1243/13506501JPT387>.
- [18] I. Minami, Ionic liquids in tribology, *Molecules* 14 (6) (2009) 2286–2305, <https://doi.org/10.3390/molecules14062286>.
- [19] M.D. Bermúdez, A.E. Jiménez, J. Sanes, F.J. Carrón, Ionic liquids as advanced lubricant fluids, *Molecules* 14 (2009) 2888–2908, <https://doi.org/10.3390/molecules14082888>.
- [20] J.V. Remmelar, Unleashing the potential of ionic liquids, *Tribol. Lubr. Technol.* 4 (2010) 24–31.
- [21] D. Blanco, A.H. Batez, J.L. Viesca, R. González, A. Fernández-González, Lubrication of Cu coating with ethyl-dimethyl-2-methoxyethylammonium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate ionic liquid as additive to PAO6, *Tribology Letters* 41 (1) (2011) 295–302, <https://doi.org/10.1007/s11249-010-9714-1>.
- [22] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications, *Chem. Soc. Rev.* 38 (9) (2009) 2590–2599, <https://doi.org/10.1039/b817899a>.
- [23] K.J. Fraser, D.R. MacFarlane, Phosphonium-based ionic liquids: an overview, *Australian Journal of Chemistry* 62 (4) (2009) 309–321, <https://doi.org/10.1071/CH08558>.
- [24] A.E. Somers, P.C. Howlett, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, A review of ionic liquid lubricants, *Lubricants* 1 (1) (2013) 3–21, <https://doi.org/10.3390/lubricants1010003> (2013).
- [25] H. Xiao, Ionic liquid lubricants: basics and applications, *Tribology Transactions* 60 (1) (2017) 20–30, <https://doi.org/10.1080/10402004.2016.1142629>.
- [26] A.H. Batez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, R.M. Graça, M. Anand, D. Blanco, J.H.D. Seabra, Two phosphonium cation based ionic liquids used as lubricant additive. Part II: tribofilm analysis and friction torque loss in cylindrical roller thrust bearings at constant temperature, *Tribol. Int.* 109 (2017) 496–504, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.020>.
- [27] S.P.M. Ventura, C.S. Marques, A.A. Rosatella, C.A.M. Afonso, F. Gonçalves, J.A.P. Coutinho, Toxicity assessment of various ionic liquid families towards *Vibrio fischeri* marine bacteria, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 76 (2012) 162–168, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.10.006>.
- [28] D. Zhao, Y. Liao, Z.D. Zhang, Toxicity of ionic liquids, *Clean - Soil, Air, Water* 35 (2007) 42–48, <https://doi.org/10.1002/clen.200600015>.
- [29] J. Salgado, J.J. Parajó, T. Teijeira, O. Cruz, J. Proulx, M. Villanueva, J.A. Rodríguez-Añón, P.V. Verdes, O. Reyes, New insight into the environmental impact of two imidazolium ionic liquids. Effects on seed germination and soil microbial activity, *Chemosphere* 185 (2017) 665–672, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.065>.
- [30] O.B. Ghanem, N. Papaiconomou, M.I. Abdul Mutalib, S. Viboud, M. El-Harabawi, Y. Uemura, G. Gonfa, M.A. Bustam, J.M. Leveque, Thermophysical properties and acute toxicity towards green algae and *Vibrio fischeri* of amino acid-based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 352–359, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.09.017>.
- [31] C. Pretti, C. Chiappe, L. Baldetti, S. Brunini, G. Monni, L. Intorre, Acute toxicity of ionic liquids for three freshwater organisms: *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Daphnia magna* and *Danio rerio*, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72 (2009) 1170–1176, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.09.010>.
- [32] T. Predel, E. Schluicker, P. Wasserscheid, D. Gerhard, W. Ahr, Ionic liquids as operating fluids in high pressure applications, *Chem. Eng. Technol.* 30 (2007) 1475–1480, <https://doi.org/10.1002/ceat.200700276>.
- [33] Y. Mo, F. Huang, F. Zhao, Functionalized imidazolium wear-resistant ionic liquid ultrathin films for MEMS/NEMS applications, *Surf. Interface Anal.* 43 (2011) 1006–1014, <https://doi.org/10.1002/sia.3684>.
- [34] J.J. Nainapanampillai, K.C. Eapen, J.H. Sanders, A. Voevodin, Ionic-liquid lubrication of sliding MEMS contacts: comparison of AFM liquid cell and device-level tests, *J. Microelectromech. Syst.* 16 (2007) 836–843, <https://doi.org/10.1109/JMEMS.2007.901628>.
- [35] K.W. Street Jr., W. Morales, V.R. Koch, D.J. Valco, R.M. Richard, N. Hanks, Evaluation of vapor pressure and ultra-high vacuum tribological properties of ionic liquids, *Tribology Transactions* 54 (2011) 911–919, <https://doi.org/10.1080/10402004.2011.606963>.
- [36] Y. Zhou, J. Qu, Ionic liquids as lubricant additives – a review, *ACS Applied Materials and Interfaces* 9 (4) (2016) 3209–3222, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b12489>.
- [37] J. Sanes, M.D. Avilés, N. Saurín, T. Bepinosa, F.J. Carrón, M.D. Bermúdez, Synergy between graphene and ionic liquid lubricant additives, *Tribol. Int.* 116 (7) (2017) 371–382, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.07.030>.
- [38] Y. Wang, Q. Yu, M. Cai, L. Shi, F. Zhou, W. Liu, Iliupropfen-based ionic liquids as additives for enhancing the lubricity and antiwear of water-ethylene glycol liquid, *Tribol. Lett.* 65 (2) (2017) 1–13, <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0840-x>.
- [39] D. Jiang, L. Hu, D. Feng, Tribological properties of crown-type phosphate ionic liquids as lubricating additives in rapeseed oils, *Lubrication Science* 25 (2013) 195–207, <https://doi.org/10.1002/lcs.1199>.
- [40] C. Huang, Q. Yu, Z. Ma, M. Cai, F. Zhou, W. Liu, Oil-soluble ionic liquids as antiwear and extreme pressure additives in poly- α -olefin for steel/steel contacts, *Friction* 7 (1) (2019) 18–31, <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0180-8>.
- [41] A.E. Somers, B. Khemchandani, P.C. Howlett, J. Sun, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, Ionic liquids as antiwear additives in base oils: influence of structure on miscibility and antiwear performance for steel on aluminum, *ACS Applied Materials and Interfaces* 5 (22) (2013) 11544–11553, <https://doi.org/10.1021/am403761a>.
- [42] D. Blanco, R. González, J.L. Viesca, A. Fernández-González, M. Bartolomé, A. Hernández Batez, Antifriction and antiwear properties of an ionic liquid with fluorine-containing anion used as lubricant additive, *Tribol. Lett.* 65 (2) (2017) 66, <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0846-4>.
- [43] R. González, M. Bartolomé, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, A.H. Batez, Effectiveness of phosphonium cation-based ionic liquids as lubricant additive, *Tribology International* 98 (2016) 82–93, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.02.016>.
- [44] A. Hernández Batez, C.M.C.G. Fernandes, R.C. Martins, M. Bartolomé, R. González, J.H.D. Seabra, Two phosphonium cation-based ionic liquids used as lubricant additive: part I: film thickness and friction characteristics, *Tribol. Int.* 107 (11) (2017) 233–239, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.10.048>.
- [45] J. Qu, P.J. Blau, S. Dai, H. Luo, H.M. Meyer, Ionic liquids as novel lubricants and additives for diesel engine applications, *Tribol. Lett.* 35 (2009) 181–189, <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9447-1>.
- [46] K. Mistry, M.F. Fox, M.J. Priest, M.J. Lubrication of an electroplated nickel matrix silicon carbide coated eutectic aluminium-silicon alloy automotive cylinder bore with an ionic liquid as a lubricant additive, *Eng. Tribol* 223 (2009) 563–569, <https://doi.org/10.1243/13506501JPT562>.
- [47] A.H. Batez, R. González, J.L. Viesca, D. Blanco, E. Acedeghega, A. Osorio, Tribological behaviour of two imidazolium ionic liquids as lubricant additives for steel/steel contacts, *Wear* 266 (2009) 1224–1228, <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.03.048>.
- [48] R. Lu, H. Nanao, K. Kobayashi, T. Kubo, S. Mori, Effect of ionic liquid additives on tribochemical decomposition of hydrocarbon oil on nascent steel surfaces, *Jpn. Petrol. Inst.* 53 (2010) 55–60, <https://doi.org/10.1627/jpi.53.55>.
- [49] J.L. Viesca, M. Anand, D. Blanco, A. Fernández-González, A. García, M. Hadfield, Tribological behaviour of PVD coatings lubricated with a FAP – anion based ionic liquid used as an additive, *Lubricants* 4 (1) (2016) 8, <https://doi.org/10.3390/lubricants4010008>.
- [50] C. Guangteng, H. Spiles, Fractionation of liquid lubricants at solid surfaces, *Wear* 200 (1–2) (1996) 336–345, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(96\)07268-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07268-7).
- [51] J.E. Fernández Rico, A. Hernández Batez, D. García Cuervo, Wear prevention characteristics of binary oil mixtures, *Wear* 253 (2002) 827–831, [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(02\)00229-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(02)00229-6).
- [52] A. Cambielli, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca, A. Hernández, J.E. Fernández, Formulation of emulsifiable cutting fluids and extreme pressure behaviour, *J. Mater. Process. Technol.* 184 (2007) 139–145, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2006.11.014>.
- [53] M. Cai, Y. Liang, M. Yao, Y. Xia, F. Zhou, W. Liu, Imidazolium ionic liquids as antiwear and antioxidant additive in poly(ethylene glycol) for steel/steel contacts, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 870–876, <https://doi.org/10.1021/am900847>.
- [54] A.E. Jiménez, M.D. Bermúdez, Short alkyl chain imidazolium ionic liquid additives in lubrication of three aluminium alloys with synthetic ester oil, *Tribol. Mater. Surfaces Interfaces* 6 (2012) 109–115, <https://doi.org/10.1179/1751984X12Y0000000011>.
- [55] V. Pejaković, M. Kronberger, M. Kalin, Influence of temperature on tribological behaviour of ionic liquids as lubricants and lubricant additives, *Lubr. Sci.* 26 (2014) 107–115, <https://doi.org/10.1002/lcs.1233>.
- [56] A.H. Batez, D. Ramos, D. Blanco, R. González, A. Fernández-González, J.L. Viesca, Lubrication properties of the ionic liquid dodecyl – 3 Methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Tribol. Lett.* 66 (2018) 1–13, <https://doi.org/10.1007/s11249-017-0964-z>.
- [57] J.L. Viesca, M.T. Mallada, D. Blanco, A. Fernández-González, J. Espina-Casado, R. González, A. Hernández Batez, Lubrication performance of an ammonium cation-based ionic liquid used as an additive in a polar oil, *Tribol. Int.* 116 (7) (2017) 422–430, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.08.004>.
- [58] M. Kronberger, F. Pagano, V. Pejaković, A. Igarua, E. Urribistondo, M. Kalin, Miscibility and tribological investigations of ionic liquids in biodegradable esters, *Lubr. Sci.* 26 (2014) 463–487, <https://doi.org/10.1002/lcs>.
- [59] V. Sharma, N. Dör, A. Erdemir, P.B. Anwar, Antiwear properties of binary ashless blend of phosphonium ionic liquids and borate esters in partially formulated oil (no Zn), *Tribol. Lett.* 67 (2) (2019) 1–13, <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1152-0>.
- [60] M. Smiglak, A. Metlen, R.D. Rogers, Second evolution of ionic liquids: from solvents and separations to advanced materials – energetic, *Acc. Chem. Res.* 40 (11) (2007) 1182–1192, <https://doi.org/10.1021/ar7001304>.
- [61] S.P.F. Costa, A.M.O. Azevedo, P.C.A.G. Pinto, M.J.M.F.S. Sainho, Environmental impact of ionic liquids: recent advances in (eco)toxicology and (bio)degradability, *Chem. Sus. Chem.* 10 (10) (2017) 2321–2347, <https://doi.org/10.1002/cssc.201702261>.

- [62] P. Nagendramma, S. Kaul, Development of ecofriendly/biodegradable lubricants: an overview, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 764–774, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.002>.
- [63] C.J. Reeves, S. Garvey, P.L. Menezes, M. Dietz, T.C. Jen, M.R. Lovell, Tribological performance of environmentally friendly ionic liquid lubricants, *Am. Soc. Mech. Eng. Tribol. Div. TRIB.* (2012) 355–357, <https://doi.org/10.1115/1.112012-61180>.
- [64] A. Wang, L. Chen, D. Jiang, H. Zeng, Z. Yan, Vegetable oil-based ionic liquid microemulsion biolubricants: effect of integrated surfactants, *Ind. Crops Prod.* 62 (2014) 515–521, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.031>.
- [65] A.Z. Syahir, N.W.M. Zulkipli, H.H. Masjuki, M.A. Kalam, A. Alabdulkarem, M. Gulzar, L.S. Khuong, M.H. Harith, A review on bio-based lubricants and their applications, *J. Clean. Prod.* 168 (2017) 9971016, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.106>.
- [66] N. Adawiyah, S. Hawatulaila, A. Ani, A. Vijaya, M. Ibrahim, M. Moniruzzaman, Synthesis, characterization, ecotoxicity and biodegradability evaluations of novel biocompatible surface active lauroyl sarcosinate ionic liquids, *Chemosphere* 229 (2019) 349–357, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.05.026>.
- [67] D. Parmentier, S.J. Metz, M.C. Kroon, Tetraalkylammonium oleate and linoleate based ionic liquids: promising extractants for metal salts, *Green Chem.* 15 (1) (2013) 205–209, <https://doi.org/10.1039/C2GC36458A>.
- [68] M.A.A. Rocha, A. Van Den Bruinhorst, W. Schröter, B. Rathke, M.C. Kroon, Physicochemical properties of fatty acid based ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* (2016) <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.04.021>.
- [69] R. Gusain, S. Dhangra, O.P. Khatri, Fatty acid constituted halogen-free ionic liquids as renewable, environmentally friendly, and high-performance lubricant additives, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (4) (2016) 856–865, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b0347>.
- [70] R. Gusain, O.P. Khatri, Fatty acid ionic liquids as environmentally friendly lubricants for low friction and wear, *RSC Adv.* 6 (5) (2016) 3462–3469, <https://doi.org/10.1039/C5RA25001C>.
- [71] A. Mezzetta, L. Guazzelli, M. Seggiani, C.S. Pomelli, M. Puccini, C. Chiappe, A general environmentally friendly access to long chain fatty acid ionic liquids (LCFALs), *Green Chem.* 19 (2017) 3103–3111, <https://doi.org/10.1039/C7GC00830a>.
- [72] M. Fan, L. Ma, C. Zhang, Z. Wang, J. Ruan, M. Han, Y. Ren, C. Zhang, D. Yang, F. Zhou, W. Liu, Biobased green lubricants: physicochemical, tribological and toxicological properties of fatty acid ionic liquids, *Trib. Trans.* 61 (2) (2017) 195–206, <https://doi.org/10.1080/10402004.2017.1290856>.
- [73] P.K. Khatri, M.S. Athira, G.D. Thakre, S.L. Jain, Synthesis and tribological behavior of fatty acid constituted tetramethylguanidinium (TMG) ionic liquids for a steel/steel contact, *Mater. Sci. Eng. C* 91 (2018) 208–217, <https://doi.org/10.1016/j.msc.2018.05.038>.
- [74] G. Zheng, T. Ding, Y. Huang, L. Zheng, T. Ren, Fatty acid based phosphite ionic liquids as multifunctional lubricant additives in mineral oil and refined vegetable oil, *Tribol. Int.* 123 (2018) 316–324, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.03.028>.
- [75] D. Blanco, N. Rivera, P. Oulego, M. Díaz, R. González, A.H. Battez, Novel fatty acid anion-based ionic liquids: contact angle, surface tension, polarity fraction and spreading parameter, *J. Mol. Liq.* 288 (2019) 110995, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110995>.
- [76] N. Rivera, D. Blanco, J.L. Viesca, A. Fernández-González, R. González, A.H. Battez, Tribological performance of three fatty acid anion-based ionic liquids (FALs) used as lubricant additive, *J. of Mol. Liq.* 296 (2019), 111881, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111881>.
- [77] A. Khan, R. Gusain, M. Sahai, O.P. Khatri, Fatty acids-derived protic ionic liquids as lubricant additive to synthetic lube base oil for enhancement of tribological properties, *J. Mol. Liq.* 293 (2019) 111444, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111444>.
- [78] N. Rivera, A. García, A. Fernández-González, D. Blanco, R. González, A.H. Battez, Tribological behavior of three fatty acid ionic liquids in the lubrication of different material pairs, *J. Mol. Liq.* 296 (2019), 111881, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111881>.
- [79] K. Ali, R. Moshikur, R. Wakabayashi, Y. Tahara, Synthesis and characterization of choline – fatty-acid based ionic liquids: a new biocompatible surfactant, *Journal of Colloid and Interface Science* 551 (2019) 72–80, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.095>.
- [80] P. Oulego, J. Faes, R. González, J.L. Viesca, D. Blanco, A.H. Battez, Relationships between the physical properties and biodegradability and bacteria toxicity of fatty acid based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 292 (2019) 111451, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111451>.
- [81] T. Gundolf, N. Weyhing-Zerrer, J. Sommer, R. Kalb, D. Schoder, P. Rossmann, P. Mester, Biological impact of ionic liquids based on sustainable fatty acid anions examined with a tripartite test system, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 7 (19) (2019) 15865–15873, <https://doi.org/10.1021/acscchemeng.8b06201>.
- [82] R. Gusain, A. Khan, O.P. Khatri, Fatty acid-derived ionic liquids as renewable lubricant additives: effect of chain length and unsaturation, *Journal of Molecular Liquids* 301 (2020) 112322, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112322>.
- [83] M. Semaglia, D. Blanco, A. Hernández Battez, J.L. Viesca, R. González, M. Bartolomé, Two fatty acid anion-based ionic liquids – part I: physicochemical properties and tribological behavior as neat lubricants, *J. Mol. Liq.* (2020), 112827, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112827>.
- [84] C.J. Reeves, P.L. Menezes, T.C. Jen, M.R. Lovell, The influence of fatty acids on tribological and thermal properties of natural oils as sustainable biolubricants, *Tribology International* 90 (2015) 129–134, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.04.021>.
- [85] N. Saurin, I. Minami, J. Sanes, M.D. Bermudez, Study of the effect of tribo-materials and surface finish on the lubricant performance of new halogen free ionic liquids, *Appl. Surf. Sci.* 366 (2016) 464–474, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.127>.
- [86] R. Gusain, S. Panda, P.S. Bakshi, R.J. Gardas, O.P. Khatri, Thermophysical properties of triethylalkylammonium bis(salicylate)borate ionic liquids: effect of alkyl chain length, *J. Mol. Liq.* 269 (2018) 540–546, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.08.083>.
- [87] A.H. Battez, N. Rivera, D. Blanco, P. Oulego, J.L. Viesca, R. González, Physicochemical, traction and tribofilm formation properties of three octanoate-, laurate- and palmitate-anion based ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 284 (2019) 639–646, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.050>.
- [88] F. Mangolini, A. Rossi, N.D. Spencer, Influence of metallic and oxidized iron/steel on the reactivity of triphenyl phosphorothioate in oil solution, *Tribol Int* 44 (2011) 670–683, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.02.009>.
- [89] Th. Mayer, Black spots on carbon steel after contact to lubricating oil with extreme pressure additives: an XPS study, *Appl. Surf. Sci.* 179 (2001) 257–262, [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(01\)00252-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(01)00252-6).