

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
INSTITUTO DE INGENIERÍA
MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



“Modelo Fisicoquímico de un Aditivo para Lubricantes Activado por Calor”

Tesis para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias

Presenta

Maritza Patricia López Solorio

Director

Dr. Benjamín Valdez Salas

Mexicali, Baja California, México

Enero 2017

Agradecimientos

Dedico de manera muy especial a mis Padres que sembraron en mí los cimientos para la construcción de mi vida profesional y los valores que me hacen ser quién soy para continuar mi camino y superarme. Gracias por enseñarme el valor de la educación, por todo su esfuerzo, trabajo y constancia para darnos lo mejor. A mi hermano que ha sido mi fuente de confianza, mi gran amigo que ha estado a mi lado a lo largo del camino y que le ha dado un sentido único y de gran humor. Agradezco a mi confidente, mi mejor amigo Miguel por su apoyo total e incondicional durante este proceso, que con su calidez y amor me ha ayudado a realizar lo que parecía imposible, gracias por estar presente, dispuesto, por tu inmensa bondad. Gracias a mi gran familia por darme la fuerza y fe para lograrlo.

Agradezco a mi asesor Dr. Benjamín Valdez por brindarme su apoyo, sus orientaciones, su conocimiento y su paciencia, que han sido fundamentales para mi formación. Gracias por el esfuerzo y dedicación recibida durante el período de tiempo que ha durado mi estancia en esta gran casa de estudio.

Gracias UABC, por haberme abierto las puertas y darme la oportunidad de adentrarme y formarme en el ambiente de la investigación.

Con gran cariño doy gracias a los profesores del Instituto de Ingeniería con quienes tuve la fortuna de vincularme, gracias por compartir su conocimiento y guiarme durante mi desarrollo.

Gracias al Grupo Magna por su gran aportación al proyecto, sin ella no habría sido posible el desarrollo de este trabajo.

Y por último pero no menos importante, al grupo Interlub y a las personas que la integran por admitirme para realizar una gran parte de mi trabajo, además de guiarme y contribuir con su conocimiento.

A todos en conjunto, no podría sentirme mas agradecida con todo el gran apoyo para concluir este logro que en un inicio parecía interminable, esta Tesis es para Ustedes.

Índice

CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2.....	3
OBJETIVOS	3
2.1 OBJETIVO GENERAL	3
2.2 OBJETIVOS PARTICULARES	3
CAPÍTULO 3.....	4
3. MARCO TEÓRICO	4
3.1 MODELO FISICOQUÍMICO	4
3.2 INTRODUCCIÓN A LA LUBRICACIÓN	4
3.3 LUBRICANTES	5
3.3.1 Clasificación de los Lubricantes	6
3.3.1.1 Lubricantes Líquidos	6
3.3.1.2 Lubricantes Sólidos.....	7
3.3.1.3 Lubricantes Semisólidos.....	7
3.3.2 Composición de Lubricantes	8
3.3.2.1 Química Básica	8
3.3.2.2 Base Lubricante	12
3.3.2.3 Aditivos.....	15
3.3.3 Propiedades Físicas y Químicas de los Lubricantes	20
3.3.4 Regímenes de Lubricación.....	24
3.3.4.1 Lubricación Límite	25
3.3.4.2 Lubricación Mixta.....	26
3.3.4.3 Lubricación Hidrodinámica	27
3.3.4.4 Lubricación Elastohidrodinámica	27
3.3.5 Tribología.....	28
3.3.5.1 Análisis de Superficie	29
3.3.5.2 Fricción	31
3.3.5.3 Desgaste	32
3.3.6 Técnicas de Caracterización	34
3.3.6.1 Análisis Termogravimétrico	35
3.3.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido	37
3.3.6.3 Espectroscopia Infrarroja.....	38
3.3.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido	43
3.3.6.5 Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X	44
3.3.6.6 Ensayos Tribológicos.....	46
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
4.1 MATERIALES	49

4.2. EXPERIMENTOS	51
4.2.1 Extrema Presión	51
4.2.2 Análisis Térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido	52
4.2.3 Espectro Infrarrojo.....	54
4.2.4 Densidad, Viscosidad Cinemática y Dinámica.....	54
4.2.5 Acidez	58
4.2.6 Color	60
4.2.7 Ensayos Tribológicos: Tribómetro Pin-on-Disk.....	61
CAPÍTULO 5.....	64
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	64
5.1 EXTREMA PRESIÓN	64
5.2 ANÁLISIS TÉRMICO POR CALORIMETRÍA DIFERENCIA DE BARRIDO	65
5.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	69
5.4 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJO.....	70
5.5 DENSIDAD, VISCOSIDAD CINEMÁTICA Y DINÁMICA	73
5.6 ACIDEZ	77
5.7 COLOR	78
5.8 ENSAYOS TRIBOLÓGICOS: TRIBÓMETRO PIN-ON-DISK	79
5.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....	82
5.10 ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA	87
CAPITULO 6.....	91
6. CONCLUSIONES	91
REFERENCIAS.....	93
ANEXOS	97

Capítulo 1

1. Introducción

El mundo de los lubricantes es muy diverso, cada máquina, cada aplicación requiere y demanda condiciones de funcionamiento óptimo, estas exigencias crean una necesidad de formulaciones de lubricantes para los distintos sectores. La Industria de los lubricantes es uno de los sectores más estables con un amplio desarrollo, a medida que evoluciona la ingeniería se requiere ampliar el conocimiento para ofrecer productos que satisfagan las necesidades de un mercado que provea niveles de rendimiento en la mayoría de las situaciones. Un lubricante que cumpla con las especificaciones debe ser cuidadosamente formulado con las mezclas precisas para proporcionar las propiedades requeridas para un funcionamiento eficiente y de calidad.

Históricamente, los lubricantes fueron utilizados desde hace siglos, se dice que su origen se remonta en el año 1400 a.C., época donde los egipcios contaban con problemas de fricción en sus carruajes, recurriendo al primer lubricante: la grasa, la cual era elaborada con materiales como cal mezclada con grasas animales y en ocasiones con aceites vegetales. Con los crecientes desarrollos de las máquinas industriales y agrícolas y el desarrollo de máquinas de vapor, fueron desarrollando grasas a base de aceites minerales, surgiendo cada vez más la necesidad de crear productos más eficientes.

Los lubricantes son el elemento vital de la maquina y del sistema, son básicos y necesarios para su operación. Un análisis de los lubricantes proporciona información valiosa sobre el estado de la máquina así como la condición misma del lubricante.

El desarrollo de este campo de estudio está relacionado con la interacción de sólidos en movimiento que afectan las superficies en contacto, todo cuerpo que se encuentra en movimiento es un manifiesto de un sistema que encaja en el estudio de la Tribología, un campo que estudia la fricción y el desgaste, envolviéndose en campos de la física y química para la comprensión de los efectos presenciados.

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Tribología en el Instituto de Ingeniería de la UABC, en conjunto y con el apoyo del Laboratorio de la empresa del sector industrial Interlub Group en el estado de Jalisco, México. También se contó con el equipo de estudiantes que manejan equipos de precisión. Con la finalidad de la caracterización y evaluación de aditivos lubricantes de alto desempeño.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo General

- Estudiar los efectos de las propiedades físicas y químicas de aditivos de alto desempeño para lubricantes activado por calor en un sistema tribológico en condiciones de carga y temperatura.

2.2 Objetivos Particulares

- Estudiar las propiedades fisicoquímicas de los aditivos lubricantes.
- Evaluar los aspectos tribológicos del par mecánico en presencia del aditivo lubricante.
- Evaluar las propiedades estructurales y composicionales de las superficies.
- Validar el desempeño de los aditivos lubricantes.

Capítulo 3

3. Marco Teórico

El marco teórico juega un rol muy importante en el campo de la investigación, es una lluvia de ideas, metas y teorías que se van formando cuando tenemos una inquietud y queremos llegar al conocimiento [1]. El presente trabajo muestra los conceptos y el análisis a fin de conocer a fondo el objetivo de la investigación.

3.1 Modelo Fisicoquímico

Un lubricante es efectivo cuando cumple requerimientos de desempeño adecuado que combata el desgaste y la corrosión. Las propiedades físicas y químicas influyen en el rendimiento del lubricante.

El químico Willard Gibbs, conocido como el padre fundador de la fisicoquímica nos muestra que esta disciplina estudia la materia utilizando los conceptos físicos y el fundamento físico de las leyes de la química, esta fusión puede hacer referencia a una construcción teórica con objetos que demostraran un comportamiento de un sistema, es decir, la determinación de un modelo fisicoquímico [2].

3.2 Introducción a la Lubricación

El soportar una carga en movimiento a fin de reducir la fricción se le conoce como película de lubricación. La sustancia que compone dicha película se le conoce como lubricante y aplicarlo en una superficie nos lleva al proceso de lubricar.

La lubricación no es un concepto nuevo, desde hace siglos se lubricaban ejes de carruajes utilizando la grasa animal, pero día a día las maquinarias van evolucionando y eso conlleva que los lubricantes se conviertan en una mayor exigencia, pero sin dejar atrás su función principal de prevenir el contacto metal-metal por medio de una capa intermedia de fluido [3].

Los inicios de la Lubricación se inicia con Osborne Reynolds, un físico e ingeniero que aportó importantes contribuciones en el campo de los Fluidos, su aportación fue una explicación científica con resultados de una experimentación de Beauchamp Tower, quién construyó un banco de pruebas para cojinetes simulando un deslizamiento. Tower investigo la fricción a altas velocidades de deslizamiento, donde encontró que el coeficiente de fricción varía con la carga y la velocidad.

Reynolds por su parte, y utilizando el banco de Towers, publicó una ecuación diferencial que describe la acumulación de presión en la película del aceite lubricante, una aportación sumamente importante en la literatura que dio el reconocimiento de los tres modos de lubricación. [4].

3.3 Lubricantes

Un lubricante se define como cualquier material ya sea gas, sólido o líquido que modifica la fricción y/o desgaste dada que su función es interponerse entre las superficies que interactúan en movimiento relativo. Los lubricantes están formados por una base más aditivos en su composición [5].

Leonardo Da Vinci hacia 1500 cito que “Todas las cosas y nada en absoluto, sin embargo aún tan delgadas que sean, si se interponen en el medio entre los objetos que se frotan, juntos aligeran la dificultad de esta fricción”, dándonos una idea que esa es la función principal de los lubricantes, disminuir la fricción y el desgaste [5].

Dos funciones principales de los Lubricantes se encuentran en grado de mayor importancia con el fin de cuidar y mantener con vida los materiales.

La primera es la reducción de la resistencia friccional al deslizamiento de contacto entre dos superficies y la segunda es la eliminación de daño causado durante el deslizamiento de las dos superficies en contacto [4]. La protección que genera el lubricante a los componentes se encuentra en forma de una película que mantiene las superficies de contacto separadas, dicha película promueve el anti-desgaste y protege contra la corrosión, el lubricante es capaz de transportar agentes químicos donde se necesita y remover

productos de suciedad, esta gran diversidad de funciones dependerá de la composición química y de las propiedades físicas del lubricante [6].

Además de controlar la fricción y el desgaste, un lubricante posee otras propiedades y características funcionales:

1. Se pueden extraer entre las partes en movimiento mediante la acción hidráulica.
2. Poseen alta capacidad para disipar el calor y enfriar las partes en contacto.
3. Son fácilmente mezclados con otros agentes químicos para agregar una gran variedad de propiedades tales como la resistencia a la corrosión o capas activas de superficie, entre otras. [9]

Un lubricante puede ser considerado como una sustancia elemental, un fluido de la ingeniería que debe encontrarse en su mayor nivel tecnológico dado que los sistemas tribológicos continuamente avanzan en su desarrollo [2].

Los lubricantes los podemos encontrar en distintas formas, una clasificación sencilla de visualizar sería su estado: en líquidos (aceites), sólidos (lubricantes secos), semisólidos (grasas) y gases (aire comprimido) [4].

3.3.1 Clasificación de los Lubricantes

3.3.1.1 Lubricantes Líquidos

Por su historia, son comúnmente nombrados como aceite de petróleo. Gracias a la industria automotriz que se creó un mercado tan grande y de tan alta calidad. Hoy en día, existe una gran variedad de sustancias que no son meramente productos del petróleo que son empleados como lubricantes líquidos, por decir unos ejemplos, nos encontramos a los Hidrocarburos Sintéticos, los cuales proveen una buena fluidez a bajas temperaturas; los Poliglicoles, los cuales poseen buenas propiedades de viscosidad-temperatura; Silicones, al igual que los Poliglicoles con buenas propiedades de viscosidad-temperatura; y los Ésteres Fosfatos, que son menos flamables [4].

Los aceites de Petróleo producen excelentes Lubricantes debido a lo siguiente:

- a) Son aceitosos, lo cual hace que las superficies metálicas estén húmedas.
- b) Tienen un rango de viscosidad muy amplio.
- c) Poseen una buena relación Viscosidad-Presión.

El petróleo crudo contiene entre 83-87% en carbón, hidrogeno 11-14%, agua, azufre, oxigeno y nitrógeno. El crudo es una mezcla extremadamente compleja compuesta por parafinas, olefinas, aromáticos, entre otros [4].

3.3.1.2 Lubricantes Sólidos

En el presente, los lubricantes sólidos han tomado cierta importancia dados los incrementos en los usos en los requerimientos tan avanzados hoy en día. Su demanda se ha incrementado haciéndolos menos caros que los aceites y las grasas. Desde 1963 tanto la ASTM (American Society for Testing and Materials) y ASLE (American Society of Lubricating Engineers) han formado comités para su amplio estudio, además de esparcir la información para su uso. Se dice que “con el uso de lubricantes sólidos, tenemos solo una superficie dañada” [7].

Los lubricantes sólidos se dividen en dos grupos; orgánicos e inorgánicos. En el primer grupo podemos encontrar Grafito, Disulfuro de Molibdeno, Metales suaves, entre otros. Y en el segundo grupo incluye algunos como Teflón, Nylon y entre otros plásticos [7].

3.3.1.3 Lubricantes Semisólidos

Mejor conocidos como Grasas, es un producto en estado semisólido proveniente de un agente espesante de un lubricante liquido, además contienen otros compuestos tales como, inhibidores de corrosión y oxidación, o bien, de desactivadores de metales [4].

La mayoría de las grasas están compuestas por aceites minerales con un espesante, normalmente se utiliza jabón de metales (aluminio, calcio, sodio y litio). Un jabón es un elemento metálico que reacciona con la grasa o con ácidos grasos (de origen vegetal o animal) [4].

3.3.2 Composición de Lubricantes

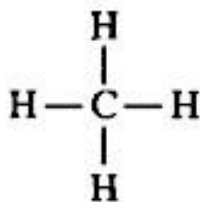
Los aceites lubricantes pueden ser de origen vegetal, mineral o sintético, pero cualquiera que sea su origen no cambia su estructura, teniendo así dos componentes; la base lubricante y los aditivos [5].

3.3.2.1 Química Básica

Los lubricantes son derivados del petróleo los cuales consisten básicamente en compuestos de hidrógeno y carbono principalmente, además de una gama de alcoholes, ácidos grasos y hidrocarburos cíclicos [9].

Hidrocarburos.

Los hidrocarburos, como su nombre lo dice, son compuestos formados por carbono e hidrógeno. El carbono posee un valencia de 4, mientras que el hidrógeno tiene el valor de valencia de 1 [9]. El hidrocarburo más simple se representa en el siguiente diagrama,



el cual es llamado Metano, su fórmula química es CH₄, la propiedad única de los átomos de Carbono es que son capaces de enlazarse y cada uno de ellos puede unirse a más átomos de hidrógeno, como se puede apreciar en la **Tabla 1** [9].

Tabla 1. Formación de Cadenas de Parafinas.

Número de átomos de carbono	Nombre	Fórmula	Punto de Ebullición (°C)	Gravedad específica	Estado Físico a normal temperatura y presión
1	Metano	CH ₄	-161.5	-	Gas
2	Etano	C ₂ H ₆	-88.3	-	Gas
3	Propano	C ₃ H ₈	-44.5	-	Gas
4	Butano	C ₄ H ₁₀	-0.5	-	Gas
5	Pentano	C ₅ H ₁₂	36.2	0.626	Líquido
6	Hexano	C ₆ H ₁₄	69	0.660	Líquido
7	Heptano	C ₇ H ₁₆	98.4	0.684	Líquido
8	Octano	C ₈ H ₁₈	125.8	0.704	Líquido
9	Nonano	C ₉ H ₂₀	150.6	0.718	Líquido
10	Decano	C ₁₀ H ₂₂	174	0.730	Líquido

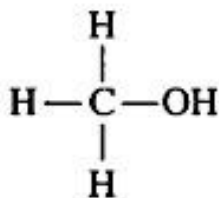
Cuando existe una variación en el número de átomos de carbono, se presenta la cadena lineal de hidrocarburos (la cadena es simétrica). Esta familia es conocida como Alcanos o Parafinas y cuenta con su fórmula general C_nH_{2n+2} , donde n es el número total de átomos de carbono presentes en la molécula [9].

Una característica física importante a mencionar es tanto para el punto de ebullición y la gravedad específica, cuando estas propiedades incrementan del mismo modo que el número de n incrementa también.

En el proceso de refinamiento del petróleo, el más básico es la destilación fraccional, donde cabe el refinamiento donde se separan varios productos dependiendo del rango del punto de ebullición, como se puede observar en la **Tabla 2** [9].

Alcoholes

En la estructura original del metano si se sustituye un átomo de hidrógeno por uno del grupo OH (Hidroxilo Monovalente), se obtiene Metanol o alcohol metílico mostrado en el siguiente diagrama,

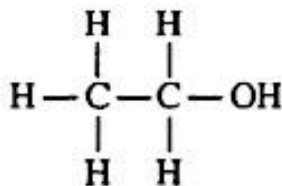


su fórmula química es representada por CH_3OH , es un líquido volátil conocido como “Wood alcohol (alcohol de madera)”, dado que es un producto proveniente de la destilación destructiva de la madera para la producción de carbón. Una de los usos del Metanol es que es utilizado como solvente [9].

Tabla 2. Productos de Petróleo obtenidos a distintos rangos de ebullición.

Producto de Petróleo	Rango del Punto de ebullición, °C	Número de átomos de carbono presentes
Gas Natural	<32	1 a 4
Gasolina	40-200	4 a 12
Nafta (benzina)	50-200	7 a 12
Querosén	175-275	12 a 15
Aceite combustible	200-300	15 a 18
Aceite lubricante	>300	16 a 20
Cera	>300	20 a 34
Asfalto	Residuo	Larga cantidad

El Etano también puede ser modificado para obtener Etanol o alcohol metílico, con su fórmula química $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sustituyendo un OH por un átomo de hidrogeno,



Al Etanol se le conoce como el “alcohol del grano”, dado que es producido por medio de la fermentación (las enzimas son las causantes de la fermentación) de compuestos de hidratos de carbono los cuales son obtenidos de la melaza, la papa, del maíz, entre otros granos.

Una de las principales propiedades del Etanol es su capacidad de absorción de humedad de la atmósfera hasta llegar a una composición de hasta el 95% de alcohol y un 5% de agua. Es muy utilizado en la industria para la producción de medicamentos y cosméticos [9].

Ácidos Grasos

Dada su apariencia molecular son considerados como derivados de Parafinas sustituyendo la terminación del grupo metilo (CH_3) con el grupo carboxilo (CO_2H). La estructura molecular de un ácido graso no es simétrica a diferencia de un hidrocarburo, esto a consecuencia del reemplazo de los grupos. Si se habla de los hidrocarburos con cierta cadena lineal y esta corto por dos átomos de hidrógeno, se le nombre como una Olefina, estas en grupo forman una familia de hidrocarburos insaturados, llamados así porque las valencias de cierto número de átomos de carbono en la molécula no fueron completados satisfactoriamente por los átomos de hidrógeno, y como consecuencia de esto, el compuesto es químicamente activo [9].

Se dice que las Olefinas no son de gran interés desde el punto de vista del estudio de la lubricación, pero si son de suma importancia para la fabricación de lubricantes sintéticos. Y a gran diferencia de las Olefinas, los ácidos grasos insaturados si son de gran interés en la lubricación, esto se debe a que estos se encuentran presentes en gran número en los aceites animales y vegetales con cierto grado de insaturación [9]. Los ácidos grasos insaturados de mayor interés para casos de estudio se enlistan en la **Tabla 3**.

Los ácidos grasos son conocidos como lubricantes limítrofes eficaces, son sumamente efectivos en la mejora de la lubricidad de los combustibles para motores, siendo agregados como compuestos de superficie activa [10].

Tabla 3. Ácidos grasos insaturados.

Numero de átomos de carbono en la molécula	Nombre común	Nombre Químico	Formula
16	Palmitoleico	Hexadec-9-enoico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5 \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2\text{H}$
18	Oleico	Octadec-9-enoico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_7 \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2\text{H}$
18	Ricinoleico	12-Hidroxi octadec-9-adoenoico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_5 \text{CH}(\text{OH}) \text{CH}_2 \text{CH} : \text{CH} (\text{CH}_2)_7 \text{CO}_2\text{H}$
18	Linoleico	Octadeca-9:12-dienoico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 (\text{CH} : \text{CHCH}_2)_2 (\text{CH}_2)_6 \text{CO}_2\text{H}$
18	Linolénico	Octadeca-9:12:15-trienoico	$\text{CH}_3 \text{CH}_2 (\text{CH} : \text{CHCH}_2)_3 (\text{CH}_2)_6 \text{CO}_2\text{H}$
20	Araquidónico	Eicosa-5:8:11:14-tetraonico	$\text{CH}_3 (\text{CH}_2)_4 (\text{CH} : \text{CHCH}_2)_4 (\text{CH}_2)_6 \text{CO}_2\text{H}$

3.3.2.2 Base Lubrificante

Como se había mencionado con anterioridad, los productos a base de ácidos grasos de origen vegetal y animal solían ser la principal fuente de los lubricantes hasta que a finales del siglo XIX llegaron en grandes volúmenes la producción de aceites minerales a precios muy competitivos, por un tiempo eran los más utilizados, aquellos aceites minerales mezclados con productos de ácidos grasos naturales, llamados aceites grasos. No fue hasta los años 50's que la tendencia cambió hacia lubricantes con únicamente bases petroquímicas así como aditivos que contienen igualmente fuentes petroquímicas o sintéticas [2].

Hoy en día, la industria se está volviendo fuertemente parte de productos que sean amigables con el medio ambiente, una gran variedad de lubricantes de alto rendimiento no contienen aceite a base de petróleo. El uso de una base vegetal para aceites lubricantes presenta ventajas sobre cualquier base mineral, en especial su cualidad más importante, la biodegradabilidad, por ser un recurso renovable. Esto lo hace que presente una mayor lubricidad, un mejor índice de viscosidad y sin mencionar que su costo de producción es más bajo que cualquier base sintética. [8]

Las bases lubricantes determinan las propiedades del lubricante, es el componente más importante, define la viscosidad así como importantes propiedades fisicoquímicas como anti desgaste, antiespumante, antioxidante, biodegradabilidad, entre otros.

Base de Petróleo o Mineral

Los lubricantes a base de petróleo son mezclas complejas de hidrocarburos y se pueden dividir dependiendo su familia química donde predominaran sus constituyentes, puede ser parafinas o naftenos.

Los aceites parafínicos se caracterizan por su particularidad en sus puntos de fluidez, mostrando un rango entre -17.8 a -6.7°C, además presenta una característica enfocada al cambio moderado de su viscosidad cuando existe un incremento en la temperatura.

Los aceites parafínicos en comparación con los nafténicos es que presentan una densidad menor.

Los aceites nafténicos se caracterizan por presentar puntos de fluidez en un rango de -50 a -12°C y presentan un mayor cambio de su viscosidad al incrementar la temperatura [9].

Los aceites parafínicos poseen un alto contenido de parafina y contienen en mediana cantidad de cera, mientras que los nafténicos contienen un alto contenido de hidrocarburos nafténicos y muy poca cera [9]. Estas características de cada uno de los aceites son utilizados en diversas aplicaciones para operar una amplia gama de temperatura.

El petróleo crudo proviene de una serie de procesos físicos y químicos desde hace millones de años de los restos enterrados de animales y plantas encontradas en reservas en forma de roca en grandes acumulaciones, estos llamados campos de petróleo producían diferente crudo, cada uno de ellos variaba su composición química y en propiedades físicas, algunos crudos contaban con muy bajo contenido de sulfuro y con buena fluidez, también existen reservas con distintas propiedades, donde el crudo contiene gran cantidad en forma de cera y solo fluye cuando se calienta, otras reservas llegan a contener grandes cantidades de asfalto de alto peso molecular. Existe una amplia variedad de hidrocarburos y moléculas orgánicas que integran al petróleo crudo y estos dependen de cada reserva encontrada [11], como se puede observar en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Propiedades de petróleo crudo entre distintas reservas.

Fuente	Mar del Norte	Indonesia	Venezuela	Medio Este
Contenido de Sulfuro (%)	0.3	0.2	5.5	2.5
Punto de Vertido (°C)	-3	39	9	-15
Viscosidad a 40°C (cSt)	4	12	19,000	8

El componente predominante del petróleo crudo son los Hidrocarburos (que forman parte de la química básica de los lubricantes), como ya se mencionó anteriormente, son compuestos orgánicos constituidos exclusivamente por hidrógeno y carbono, se subdividen en las siguientes categorías, observar **Figura 1**:

- Alcanos, mejor conocidos como Parafinas, con estructuras lineales o ramificadas.

- Alquenos, conocidos como Olefinas, que poseen moléculas insaturadas y se encuentran en menor cantidad en el crudo.
- Alicíclico, conocidos como Naftenos, con estructuras cíclicas saturadas formada por anillos de carbono.
- Aromáticos, con estructura cíclica conjugada con dobles enlaces, principalmente compuesta por anillos de benceno [11].

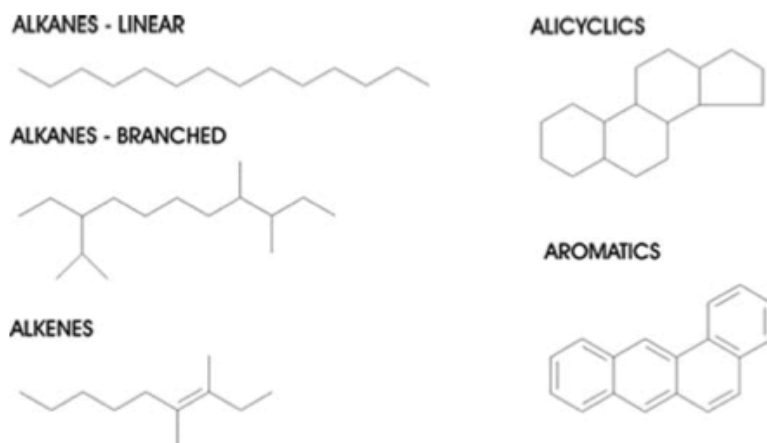


Figura 1. Distintas estructuras de Hidrocarburos.

Base Sintética

Los lubricantes sintéticos están diseñados y formulados en rangos muy específicos de operación, por esta razón poseen un fuerte potencial dado que satisfacen un amplio rango de requerimientos específicos. El elegir un lubricante sintético apropiado para una aplicación muy específica puede ser contraproducente a tal grado que puede ser complicada la elección, requiere conocimiento y estudio previo.

Dentro de los compuestos que integran a los lubricantes sintéticos se han encontrado alrededor de 25, pero la literatura nos muestra los más importantes presentes para su estudio, los cuales son los siguientes:

- Polialfaolefinas
- Aromáticos alquilados
- Polibutenos
- Diésteres alifáticos

- Ésteres de Polioles
- Polialquilenglicoles (PAG)
- Ésteres de fosfato

Y otros compuestos importantes como los silicones, los ésteres de borato y los perfluoro-éteres, que son un tanto restringidos debido a su alto costo y algunas limitaciones en rendimiento [11].

En general un lubricante sintético cuenta con una buena estabilidad térmica y estabilidad a la oxidación pero una debilidad se centra que posee una pobre habilidad para la reducción de desgaste y fricción, y que cabe mencionar son propiedades sumamente importantes para la tarea de un lubricante.

El campo de los lubricantes es muy amplio, dado que se encuentran dentro de compuestos orgánicos e inorgánicos, normalmente las propiedades más importantes de ellos son agrupadas por su estructura química, que en el siguiente apartado será mencionada.

3.3.2.3 Aditivos

Un aditivo se define químicamente como un compuesto que se añade a los lubricantes para mejorar algunas propiedades del material [4].

Los lubricantes consisten en 75-90% de la base de aceite y el resto es el agregado de Aditivos, dependiendo de la formulación específica que se requiera [9].

Los aceites lubricantes son sumamente cuidadosos al diseñar un producto que satisfaga las necesidades actuales de lubricación, con la finalidad de obtener una mezcla correcta de la base de aceite y los aditivos para aumentar y desarrollar un buen desempeño en términos de modificadores de fricción, antioxidantes, dispersantes, y detergentes, estas son características que se desean mejorar para un optimo rendimiento, con la finalidad hacia la reducción de fricción, optimizar la viscosidad y la estabilidad térmica, sin olvidar el retardo

de la oxidación [12]. Ciertos aditivos son utilizados para agregar propiedades a los lubricantes líquidos o mejorar a los ya presentes [4].

Dichas propiedades especiales que los aditivos agregan al aceite proveen una cierta estabilidad a la oxidación, que es uno de los problemas a ser atacados, la oxidación es una razón fuerte causante de la degradación del aceite y por lo tanto debe ser mejorada [13].

Existe una gran variedad de aditivos que son agregados a la formulación de lubricantes, estos dependerán de tal grado que las necesidades de la aplicación requiera, a continuación se identificaran los aditivos más comunes utilizados.

Aditivos de Extrema Presión y Anti desgaste

Cuando existe contacto entre rodamientos, este tipo de aditivo actúa como una capa protectora con la finalidad de reducir la fricción y el desgaste [9]. Los compuestos comúnmente que forma parte de un aditivo de extrema presión y anti desgaste se encuentra el azufre, fosforo, y algunos compuestos Halógeno [13], ver **Tabla 5** de especificaciones de los tipos de aditivos en su forma química y sus propiedades más comunes.

Tabla 5. Especificaciones de los aditivos de extrema presión y anti desgaste.

Clase Química	Propiedad	Prueba de desempeño
Fosfatos de Amina	Porcentaje de Nitrógeno, de fosforo y TAN/TBN	Desgaste 4-Bolas, EP 4-Bolas, Prueba de Oxidación
Metil-dialquil-ditiocarbamato	Porcentaje de azufre, nitrógeno y cloro residual y aminas	EP 4-Bolas, Falex EP. Prueba de Oxidación/corrosión
Manteca sulfurada, esterres, ácidos grasos	Porcentaje total de azufre, porcentaje activo de azufre	Desgaste 4-Bolas, EP 4-Bolas, Corrosión Cu
Trifenil fosforotioato	Porcentaje de azufre, fosforo y punto de fusión	EP 4-Bolas, Falex EP. Prueba de Oxidación/corrosión
Parafinas cloradas, ácidos grasos	Porcentaje cloro, índice de acidez	Desgaste 4-Bolas, Falex EP, Timken, Corrosión Cu

Las especificaciones de los aditivos se basan principalmente en la aplicación requerida, en la compatibilidad que puede llegar a tener con la base y en los constituyentes elementales, estas especificaciones con críticas para el desempeño óptimo del lubricante [13].

Los aditivos de extrema presión poseen moléculas polares, estas son atraídas por la superficie del metal, cuando existe una mayor interacción del metal con metal debidas las condiciones extremas de temperaturas y presiones altas, la película del lubricante es la que se encuentra en peligro debido al rozamiento y puede producir una adhesión entre superficies, es por ello, que un aditivo con estas propiedades puede evitar el desgaste en cierta medida, observar **Figura 2** de la película lubricante bajo condiciones antes mencionadas [14].

Para aceites lubricantes de equipos mecánicos sometidos a muy altas presiones, se emplean este tipo de aditivos EP (Extrema presión), estos disminuyen el desgaste de las superficies metálicas de deslizamiento, favoreciendo la adherencia del lubricante. Estos aditivos, reaccionan químicamente y forman capas moleculares que se reconstruyen constantemente en los sitios de altas presiones por efectos de la fricción, de esta manera impiden el contacto metal-metal, evitando los rompimientos o soldaduras de los mismos. Estos aditivos pueden producir corrosión en un nivel bajo, debido a la acción química que ejercen.

Se consiguen muy buenos efectos por la combinación de compuestos orgánicos y antimonio, molibdeno, azufre, fósforo y arsénico o bien por combinaciones de los primeros entre sí [9].

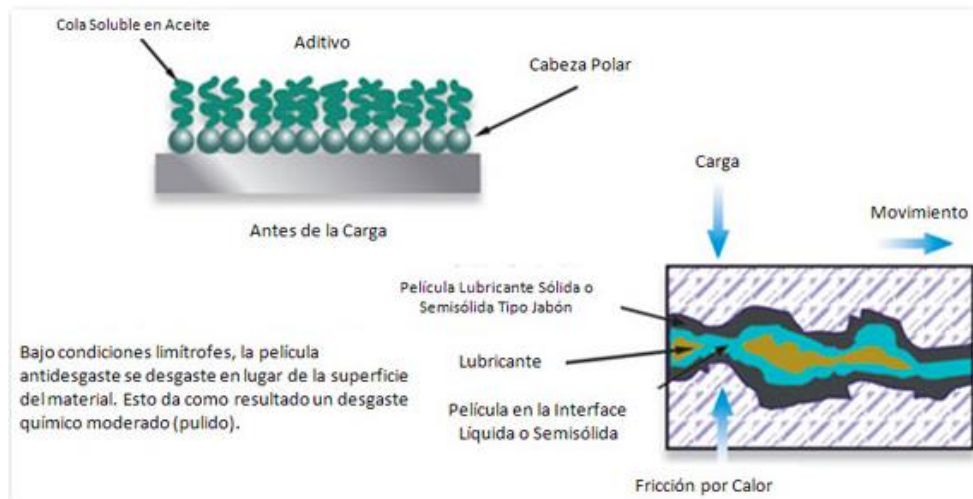


Figura 2. Película de aditivo con y sin carga.

Los aditivos de extrema presión que dependen de la temperatura igualmente poseen los compuestos Fosforo, Azufre, inclusive Boro y Cloro, estos son activados cuando la temperatura es incrementada con el mismo rozamiento entre las superficies en contacto que se deslizan y generan calor por la fricción que las mismas superficies desarrollan [9].

Aditivos Detergentes - Dispersantes

El objetivo principal es el de evitar que el mecanismo lubricado se contamine aun si el lubricante lo está. Como su nombre lo dice, la acción de estos dispersantes es evitar acumulaciones de los residuos, los cuales se forman durante el funcionamiento de la maquina o motor y el de mantenerlos en estado coloidal de suspensión por todo el cuerpo del aceite lubricante [13].

Aditivos Anticorrosivos y Antioxidantes

Las funciones principales se basan en la protección contra la corrosión a los materiales sensibles, y por otra para impedir las alteraciones internas que pueda sufrir el aceite por envejecimiento y oxidación, se ha acudido a la utilización de aditivos anticorrosivos y antioxidantes. Estas dos funciones de protección al metal y al lubricante casi siempre son ejercidas por un mismo producto, algunos componentes activos de estos son: el ditiofosfato

de zinc, los esteres del ácido estil fosfórico, y como base puede contener compuestos de fósforo, o de base arsénica [13].

Aditivos Mejoradores del Índice de Viscosidad

Los aditivos que se utilizan como mejoradores o elevadores del índice de viscosidad se emplean para favorecer el punto de congelación y el de fluidez. Estos, principalmente se utilizan en los aceites parafínicos, ya que por su elevado punto de congelación es la principal productora de la falta de fluidez de los aceites, formando aglomeraciones y solidificaciones al descender la temperatura. Los aditivos absorben los cristales de la parafina solida formada [13].

Aditivos Mejoradores del Índice de Viscosidad

Los aditivos antiespumantes tienen la misión de evitar burbujas o espumas que producen el paso del aceite por los conductos, tal como ocurre en los mecanismos con mandos hidráulicos. Estos aditivos en la mayor parte de los casos actúan adelgazando la envoltura de la burbuja del aire, hasta su rotura modificando tensiones superficiales del aceite lubricante [14].

Aditivos Mejoradores de Oleosidad

Se entiende por oleosidad la adherencia del aceite a las superficies metálicas con necesidad de ser lubricadas, debido en gran medida a la polaridad molecular contenida, que por razón de su estructura se fijan fuertemente a dichas superficies.

Los componentes activos químicamente y la configuración molecular adecuada son los que proveen gran oleosidad a un lubricante, en la inmensa mayoría de los casos son a la vez de bajísima resistencia a la oxidación, por esta razón se eliminan durante el proceso de la refinación industrial de los aceites lubricantes. Esta propiedad debe recuperarse una vez terminado el proceso de refinación o en muchos casos aún después de ser obtenida la formulación de un producto lubricante. Para ello se recurre a los aditivos mejoradores de la oleosidad [13].

3.3.3 Propiedades Físicas y Químicas de los Lubricantes

Estas características son muy importantes para determinar la aplicación de los aceites dependiendo de las especificaciones, para identificar variaciones en sus características y sus posibles causas, así como para permitir uniformidad de los diferentes productos durante su elaboración y fabricación [11].

Las propiedades físicas más importantes se mencionaran de manera general, entre las que se encuentran:

- a) La densidad, que es la razón entre el peso de un volumen dado de aceite y un volumen igual de agua. Está relacionada con la naturaleza del crudo de origen y el grado de refinado.
- b) La gravedad específica se define como la relación entre un cierto volumen de producto y el mismo volumen de agua destilada a 4⁰C. En Estados Unidos suele usarse la gravedad API.
- c) Punto de fluidez es la mínima temperatura a la cual un líquido fluye cuando se es enfriado bajo condiciones de prueba.
- d) El punto de inflamación es la temperatura mínima a la cual el aceite desprende suficientes vapores que se encienden instantáneamente al aplicárseles una llama abierta.
- e) La viscosidad es una de las propiedades más importantes de un lubricante. De hecho, buena parte de los sistemas de clasificación de los aceites están basados en esta propiedad. Es la medida de la fluidez a determinadas temperaturas [13].

Hablando sobre la viscosidad como una de las características principales y más importantes de un aceite lubricante, si esta es demasiado baja, la película lubricante no soporta las cargas entre las piezas y no cumple con su objetivo de evitar el contacto metal-metal. Si un lubricante tiene una viscosidad muy alta no es capaz de llegar a todos los lugares en donde es requerido. Es necesaria mayor fuerza para mover el lubricante originando mayor desgaste en la bomba de aceite, además de no lubricar rápidamente en el arranque en frío.

La medida de la viscosidad se expresa comúnmente con dos sistemas de unidades Saybolt Universal Seconds (SUS) o en el sistema métrico Centistokes (cS o cSt). La medida común métrica de la viscosidad absoluta es el Poise, que es definido como la fuerza necesaria para mover un centímetro cuadrado de área sobre una superficie paralela a la velocidad de 1cm por segundo, con las superficies separadas por una película lubricante de 1 cm de espesor. La viscosidad es una propiedad que depende de la presión y temperatura y se define como el cociente resultante de la división de la tensión de cizallamiento (τ) por el gradiente de velocidad D [17].

La viscosidad es inversamente proporcional a la temperatura. La viscosidad de un aceite delgado es baja, y es menos resistente a fluir. Un aceite grueso es más resistente a fluir y su viscosidad es alta. Las viscosidades de los aceites son medidas y especificadas en centistokes (cSt) a 40°C o 100°C.

La fricción entre moléculas genera calor, la cantidad de calor generado está en función de la viscosidad. La viscosidad también tiene que ver con la facilidad para ponerse en marcha de las máquinas, particularmente cuando operan en temperaturas bajas. El funcionamiento óptimo de una máquina depende en buena medida del uso del aceite con la viscosidad adecuada para la temperatura ambiente [17].

La viscosidad en un fluido que depende de la presión y de la temperatura se da a partir de,

- Aumentar la temperatura disminuye la viscosidad.
- Aumentar la presión aumenta la viscosidad.

Para la medición de la viscosidad se hablará de los dos tipos conocidos, la viscosidad cinemática, es la viscosidad dinámica de un fluido dividida por su densidad, ambos medidos a la misma temperatura, y expresada en unidades consistentes. Normalmente se expresa en stokes (St) o centistokes (cSt, donde 1 cSt = 0,01 St), o en unidades del SI como milímetros cuadrados por segundo (mm^2/s , donde 1 mm^2/s = 1 cSt) [11].

La viscosidad dinámica, la cual es función sólo de la fricción interna del fluido, es la cantidad usada más frecuentemente en el diseño de cojinetes y el cálculo de flujo de aceites. Normalmente se expresa en poise (P) o centipoise (cP, donde 1 cP = 0,01P), o en unidades

del Sistema Internacional como pascuales-segundo ($\text{Pa}\cdot\text{s}$, donde $1 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 10 \text{ P}$). Para caracterizar los lubricantes normalmente se utiliza la viscosidad cinemática, y que es más conveniente tomar en cuenta la densidad del aceite [11].

El concepto básico de la viscosidad se muestra en la **Figura 3**, donde una placa se mueve a una velocidad constante V sobre una capa de aceite. El aceite se adhiere a ambas caras de las placas, la móvil y la estacionaria. Se puede visualizar al aceite como si estuviera compuesto por muchas capas, siendo arrastradas por la superior a una fracción de la velocidad V , proporcional a su distancia de la placa estacionaria.

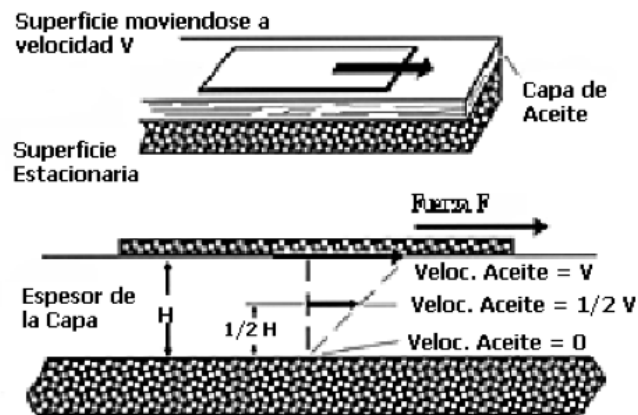


Figura 3. Concepto de Viscosidad Dinámica

Una fuerza F debe ser aplicada a la placa móvil para vencer a la fricción entre las capas fluidas. Dado que esta fricción está relacionada con la viscosidad, la fuerza necesaria para mover la placa es proporcional a la viscosidad. La viscosidad se puede determinar midiendo la fuerza necesaria para vencer la resistencia a la fricción del fluido en una capa de dimensiones conocidas. La viscosidad determinada de esta manera se llama dinámica o absoluta [11].

Los instrumentos para la medición de la Viscosidad son los viscosímetros, entre los más comunes para los análisis son los viscosímetros capilares, estos miden la velocidad de flujo de un volumen fijo de fluido a través de un orificio de diámetro pequeño, a una temperatura constante y controlada. La velocidad de corte puede variar entre casi 0 a 10^6 s^{-1} cambiando

el diámetro del capilar y la presión aplicada, los tipos de viscosímetros capilares y sus modos de operación son los viscosímetros de capilar de vidrio, el cual consiste en un fluido que pasa a través de un orificio de diámetro fijo bajo la influencia de la gravedad. La velocidad de corte es menor de 10 s^{-1} . Todas las viscosidades cinemáticas de lubricantes para automóviles se miden con viscosímetros capilares, y los viscosímetros capilares de alta presión, a los cuales se les aplica un gas a presión, se fuerza a un volumen determinado del fluido a pasar a través de un capilar de vidrio de pequeño diámetro. La velocidad de corte se puede variar hasta 10^6 s^{-1} . Esta técnica se utiliza comúnmente para simular la viscosidad de los aceites para motor en las condiciones de operación. Esta viscosidad se llama alta temperatura-alto corte (HTHS por sus siglas en inglés) y se mide a 150°C y 10^6 s^{-1} [11].

Las Propiedades químicas de los lubricantes definen la identidad interna y son medidas y desarrolladas para simular el rendimiento de los materiales. En la lubricación se busca detener en el mayor grado posible o minimizar la oxidación y la degradación buscando químicamente la estabilidad. La oxidación es la reacción más predominante en un lubricante en servicio, es la responsable de una gran cantidad de problemas en el lubricante incluyendo incremento de la viscosidad, formación de lodos y sedimentos, agotamiento de aditivos, degradación de la base lubricante, taponamiento de filtros, incremento en el número ácido (AN), formación de herrumbre y corrosión.

Para evaluar esta enemiga del lubricante, se han desarrollado varios ensayos utilizados para caracterizar las nuevas formulaciones de lubricantes, entre las que se pueden mencionar ASTM D4310 [40] ensayo para evaluar la tendencia a la corrosión y a la formación de lodos; el ensayo de estabilidad a la oxidación de aceites de turbinas ASTM D943 [41] y el D4485 [41] para las categorías de servicio de los aceites para motores de combustión interna. Cada lubricante es diseñado con un método específico para controlar su oxidación. Por lo tanto, cada lubricante formulado contiene antioxidantes, estos antioxidantes se han diseñado para sacrificarse, es decir, reaccionan o se oxidan antes de que el resto del lubricante lo haga para protegerlo. Esta protección es el único mecanismo que evita la falla prematura del lubricante.

La oxidación de un hidrocarburo envuelve tres etapas básicas: iniciación, propagación y terminación. La oxidación puede ser manejada a través del control de una o más de estas

etapas. Esto se logra limitando la fuente de oxígeno (iniciación), acortando en número de reacciones en cadena (propagación) o agregando métodos de terminación alternos (aceleramiento de la terminación).

La iniciación da comienzo al proceso y el primer paso en la línea de defensa es evitando el oxígeno. Comprendiendo cuál es la causa de la etapa de propagación, se es capaz de disminuir la oxidación. La etapa de terminación detiene el ciclo, en esta parte los antioxidantes son utilizados para romper esta propagación y formar radicales estables y así deteniendo las reacciones.

3.3.4 Regímenes de Lubricación

Los lubricantes como se ha mencionado anteriormente son sustancias que reducen la fricción y el desgaste, proporcionan el funcionamiento y la prolongación de la vida de los elementos de la máquina. La mayoría de los lubricantes son líquidos (Tales como aceites minerales, ésteres sintéticos, fluidos de silicona y agua), también pueden ser sólidos (tales como politetrafluoroetileno, o PTFE) para su especial uso en cojinetes secos, grasas utilizadas en cojinetes de elementos rodantes, o gases (tales como aire). Las interacciones físicas y químicas entre el lubricante y las superficies lubricadas deben entenderse para proporcionar a la máquina elementos con vida satisfactoria, de las cuales existen 4 tipos de regímenes de lubricación [9], los cuales se pueden observar visualmente la llamada curva Stribeck, ver **Figura 4**, esta grafica muestra los rangos de los distintos mecanismos (regímenes) de lubricación, los cuales fueron cuidadosamente demostrados donde los materiales en contacto fueron sometidos bajo carga extrema, los ensayos comprendían un elemento rodante que soporta un rodillo o bien una bola, las altas presiones generadas provocaron una deformación plástica de los materiales en contacto además de una viscosidad mejorada del lubricante presente. Esto precisamente es la llamada lubricación elastohidrodinámica o comúnmente llamada por sus siglas en ingles EHL, que se verá en el siguiente apartado de mecanismos, gracias al conocimiento de este término, ha sido valioso para la comprensión y para conocer el comportamiento de películas delgadas en contacto de altas cargas, y estas relaciones de los regímenes de lubricación se muestran en la curva [11].

3.3.4.1 Lubricación Límite

En este caso las superficies de los sólidos no están absolutamente separadas por el lubricante. El mecanismo de lubricación de contacto funciona debido a las propiedades físicas y químicas de películas de superficie delgada de proporciones moleculares [9], la lubricación límite se caracteriza porque describe procesos donde las superficies que se encuentran en movimiento relativo donde existirá fricción y desgaste, en donde estas condiciones llevan a que será un tanto imposible una formación de película [11].

El espesor de la película puede tener una variación entre 1 nm y 10 nm., observar **Figura 5**.

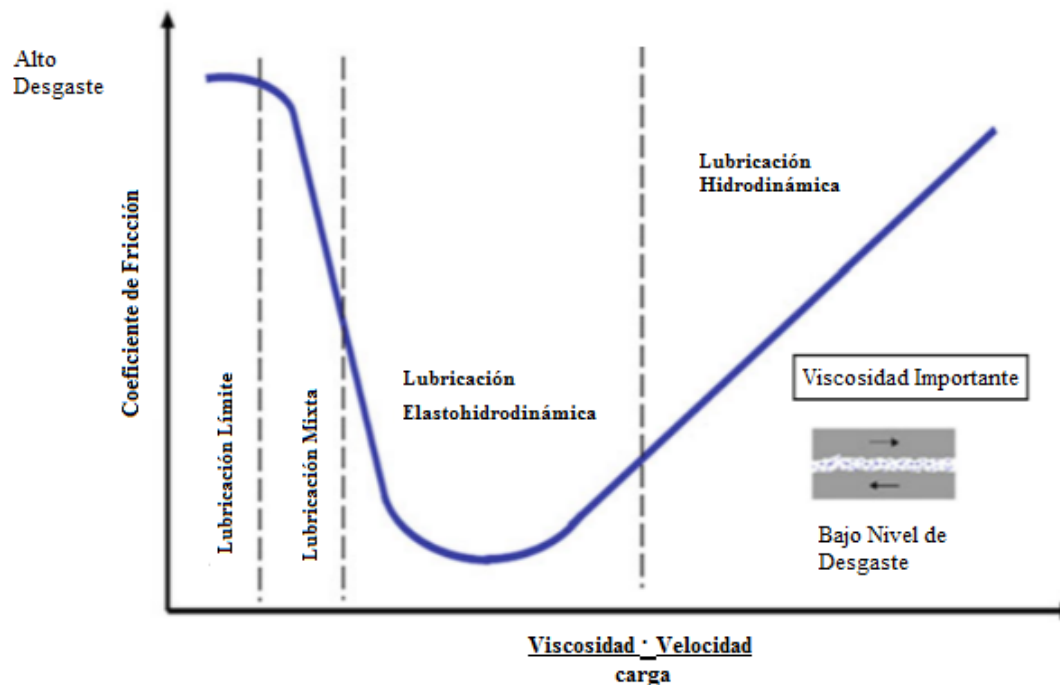


Figura 4. Curva Stribeck

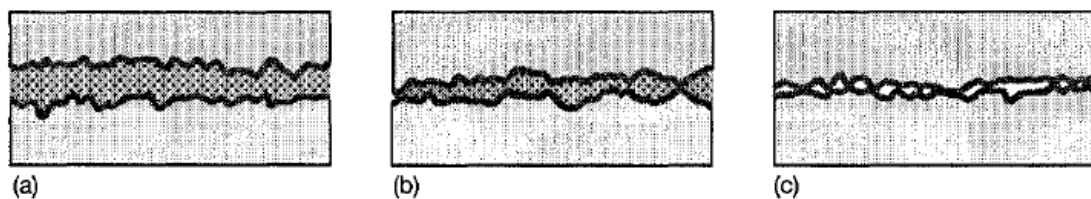


Figura 5. Condiciones de película en regímenes de lubricación, (a) Película fluida, (b) Lubricación mixta, (c) Lubricación límite.

La **Figura 5** muestra las tres condiciones de película existente, en a y b se muestra una lubricación fluida, el espesor de la película es tanto que no hay o existe contacto mínimo entre superficies, mientras que en el límite de lubricación (c) las superficies se encuentran ya en contacto casi total. Las asperezas superficiales no están en contacto con fluidos para los primeros dos casos, pero si están en contacto para la lubricación límite [9].

Uno de los mecanismos principales para la formación de película, es por medio de una capa de moléculas adsorbidas por fuerzas Van der Waals, en donde para crear tales capas, una molécula debe poseer un extremo polar para que exista adherencia con el metal, y el otro extremo por consiguiente debe tener propiedad no polar hacia la dirección del aceite lubricante [11], observar **Figura 6** para mayor comprensión ilustrativa.

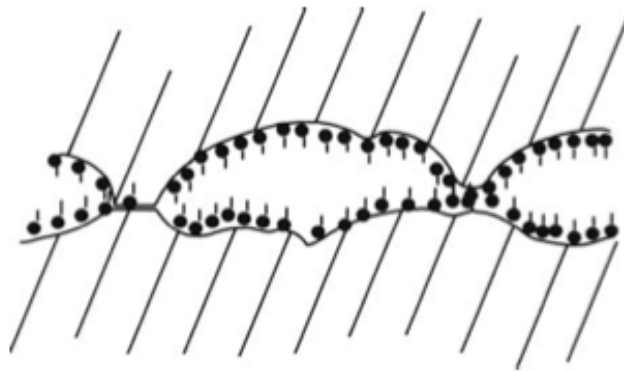


Figura 6. Formación de película por fuerzas Van der Waals.

Las capas formadas poseen una peculiaridad de ser resistentes al corte permitiendo el movimiento sin permitir que se incremente la fricción y de esta forma reduciendo el desgaste por consiguiente [11].

3.3.4.2 Lubricación Mixta

Es una mezcla ciertamente inestable entre lubricación límite e hidrodinámica. Por ejemplo, la velocidad de los componentes al encender un motor aumenta velozmente y por una pequeña fracción de segundo se produce lubricación mezclada. Existen otros ejemplos en lo que la temperatura puede hacer que el lubricante se "queme" más rápido y que así la lubricación hidrodinámica sea difícil de adquirir (ya que el lubricante ha perdido el

beneficio de ciertos aditivos que se quemaron), dejando así el motor trabajando en una condición de lubricación mezclada, que como consecuencia producirá más desgaste [9].

3.3.4.3 Lubricación Hidrodinámica

Este tipo de lubricación se caracteriza por poseer una película fluida entre superficies concordantes. Se presenta cuando la acción del movimiento relativo entre dos superficies lubricadas se crea una película lubricante lo suficientemente gruesa como para impedir todo contacto metal-metal. Se produce una presión de sustentación debido a que las superficies convergen y tanto su movimiento relativo como la viscosidad del fluido separan las superficies. La presencia de tal presión de sustentación permite soportar la carga del eje. La magnitud de la presión no es suficiente como para producir alguna deformación elástica de importancia en la superficie de los componentes. El espesor mínimo de película normalmente excede 1 micrón y es una función proporcional de la carga y de la velocidad, pudiéndose escribir con la siguiente fórmula:

$$h_{\min} \propto \sqrt{\frac{u_b}{W}}$$

Donde U_b y W representan la velocidad y carga, respectivamente. A su vez, el espesor de película depende de otros factores como la viscosidad del fluido (que depende de la temperatura), de la geometría, y de otras condiciones de funcionamiento [16].

3.3.4.4 Lubricación Elastohidrodinámica

La lubricación elastohidrodinámica (EHL) es una forma de lubricación hidrodinámica donde la deformación elástica de las superficies lubricadas se vuelve significativa. En esta circunstancia la necesidad de lubricación es crucial [9].

Existen dos formas de lubricación EHL:

- Lubricación Elastohidrodinámica firme (También llamada dura). Es referida a materiales de alto módulo de elasticidad tales como los metales en general. El espesor de la capa fluido depende de diferentes factores tales como viscosidad del

lubricante, módulos de elasticidad de las partes en contacto, velocidad relativa entre las superficies, carga que se debe soportar, relación geométrica de radios de acuerdo a las superficies en contacto, coeficiente que relaciona la viscosidad del lubricante y la presión que soporta [9].

- Lubricación Elastohidrodinámica suave, la cual está relacionada con superficies en contacto cuyos coeficientes de elasticidad son más bajos como por ejemplo el caucho, la goma, los plásticos, etc. En este tipo de casos las deformaciones son muy grandes incluso con bajos estados de carga. Este tipo de lubricación en particular debe ser considerado para casos específicos como en implantes plásticos para articulaciones del cuerpo humano, como también donde exista contacto entre superficies metálicas y de goma (caucho, plástico, materiales blandos, etc.) [9].

3.3.5 Tribología

La tribología es la ciencia y la tecnología de la interacción de superficies en movimiento relativo, en ella se incorporan una multitud de campos científicos tales como fricción, desgaste, lubricación, lubricantes, rodamientos de materiales, varias ramas de la física superficial, química de superficies y la selección y diseño de sistemas de lubricación, y constituye un parte de la ingeniería. En general, todo cuerpo en movimiento forma parte de un sistema Tribológico en el que pueden intervenir dos o más sólidos, sólidos y líquidos, así como también líquidos y gases [4].

El concepto fusiona los temas de lubricantes y lubricación vistos anteriormente, pero no sería una rama sino integrara el conocimiento de ramas tan fundamentales tales como la física, química y la mecánica, el conocimiento en conjunto puede ser aplicado en el diseño de sistemas y componentes tribológicos de gran peso para la ciencia y tecnología.

Los objetivos principales en los que se centra la tribología son:

- a) Describir la topografía de la superficie, conocer las propiedades fisicoquímicas de las superficies sólidas y las interacciones mismas de las superficies.
- b) Analizar los mecanismos de los contactos.

- c) Reconocer las leyes de la fricción, los mecanismos de fricción así como las temperaturas ocasionadas adquiridas en las superficies en contacto.
- d) Apreciar los distintos tipos de desgaste que existen.
- e) Identificar los 4 modos de regímenes de lubricación.
- f) Examinar casos de estudio donde se involucren los materiales de contacto: rodamientos, cojinetes, cualquier superficie en contacto [17].

3.3.5.1 Análisis de Superficie

Las superficies que se muestran en estado de suma limpieza son extremadamente activas químicamente y generan energía de superficie. Este tipo de energía es la necesaria para generar una nueva superficie sólida por la separación de planos adyacentes. Los átomos de la superficie pueden interactuar con otros átomos de la misma y con otros elementos debido a que poseen una energía sin utilizar. Esta interacción altera la química, la física, la metalurgia y el comportamiento mecánico de la superficie. Si una superficie metálica se somete a una cuidadosa limpieza mediante un sistema de vacío y luego se aplica un gas, como el oxígeno, este se absorberá, a excepción con los gases inertes, esta absorción se convierte en una adhesión química sobre la superficie, por este fenómeno se dice que estas películas son difíciles de remover, y tiene la peculiaridad de que sus átomos retienen su identidad individual, al igual que el material absorbido, aunque cada una este químicamente adherida a la otra [4].

3.3.5.1.1 Asperezas y Rugosidades

Es la textura en las superficies de los sólidos, que son el resultado de una gran variedad de procesos, que en algunos casos son normales al momento de la creación de la pieza, pueden ser causante desde la fundición, moldeo o bien un corte. Los procesos posteriormente mencionados son los que afectan las capas superficiales, se aplican después de que la pieza ha sido formada, y en algunos casos los procesos tienen la intención de remover material (rectificado o esmerilado) y en otros casos de agregar material (revestimiento electrolítico, metalizado por aspersión, etc.) [18].

La rugosidad de una superficie dependerá de la magnificación observada y también de la sonda utilizada al medir la topografía. Desde un punto de vista Tribológico, la aspereza es la que es sumamente importante para el estudio de las superficies en movimiento, en la **Figura 7** se pueden observar los picos que representan las asperezas en las superficies. [19].

Algunas técnicas para la medición de la rugosidad de las superficies se encuentran los métodos neumáticos, hidráulicos, de capacitancia, óptico, de interferencia y el microscopio de Fuerza atómica (AFM), entre otros [19].

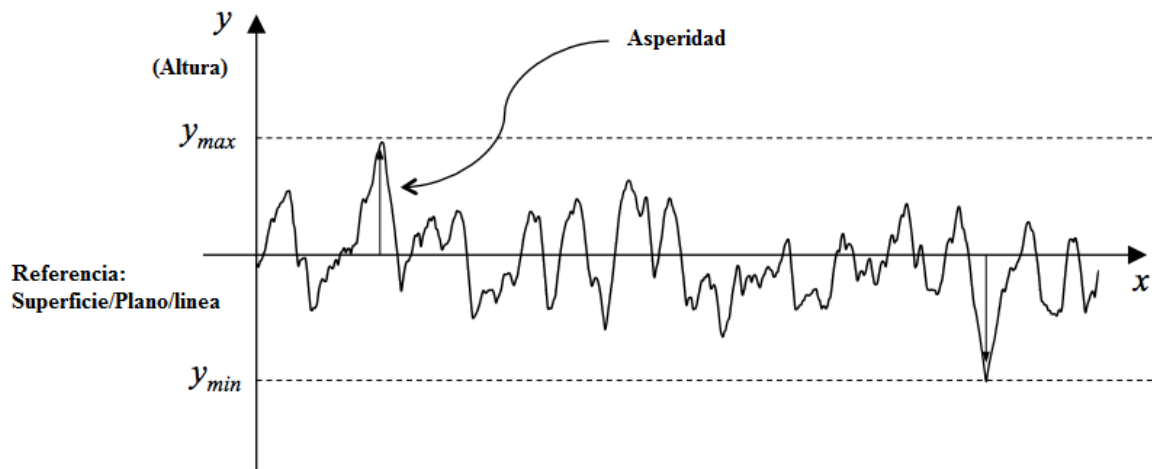


Figura 7. Medición de Rugosidad superficial.

3.3.5.1.2 Textura

En las texturas en las superficies, el área de contacto real entre sólidos es muy pequeña y en ningún caso depende del área nominal. En estas pequeñas áreas de contacto, las condiciones de temperatura de fricción y la presión de contacto son muy altas. Se dice que una superficie tratada mecánicamente, puede percibirse muy suave al tacto y reflejar como un espejo, pero al someterla a una vista minuciosa en microscopio se notara notablemente una cubierta con crestas y valles [19].

3.3.5.2 Fricción

La fricción es la resistencia al movimiento de dos cuerpos que se encuentran en contacto, es proporcional a la carga e independiente de la superficie de deslizamiento, estas son palabras de Leonardo Da Vinci [11].

Coulomb demostró la distinción entre la fricción estática y la cinética, la primera es la fuerza requerida para iniciar el movimiento mientras que la segunda es la fuerza para mantener el movimiento, y que esta última es menor que la fricción estática y es independiente de la velocidad de deslizamiento en la mayoría de los casos [11].

Una de las causas fuertemente ligada con la fricción son las superficies, anteriormente se hablo de las asperezas, la rugosidad y la textura, aun que estas se encuentren sumamente cuidadas y preparadas, estas siempre poseerán picos y valles que son más grandes que las dimensiones moleculares, haciendo que el área de contacto entre ellas sea muy pequeña, esta área está influenciada por la carga aplicada existiendo presión en ciertos puntos localizados. Si a esto se le añade deslizamiento, la fricción se producirá sobre el área de contacto y por consiguiente se generan temperaturas superficiales entre los contactos, el efecto de calentamiento puede causar cambios microestructurales en el material hasta llegar al punto de fusionar los contactos, como un efecto soldadura [11].

El área de contacto donde se forman las uniones es independiente del área aparente de la superficie deslizante, y es directamente proporcional a la carga aplicada, gracias a esto se logro el entendimiento de las leyes de fricción, donde se existe relación entre la carga, área de contacto de las superficies, la naturaleza misma de estas superficies y la velocidad del deslizamiento. Estas leyes nos han enseñado que cuando superficies se encuentran estáticas o en una muy baja velocidad de deslizamiento, se produce una soldadura en frio ocasionada por una presión intensa dada en el área de contacto, mientras que superficies sometidas a alta velocidad se produce un ablandamiento o fusión a alta temperatura de las superficies metálicas [11]. Se hará énfasis en la segunda ley de la fricción, que nos dice que es independiente del área de contacto, aquí es donde se incorpora un término importante que es el Coeficiente de fricción, el cual es ampliamente estudiado en los ensayos tribológicos para conocer la fricción y desgaste.

El coeficiente de fricción es la relación existente entre la fuerza requerida para mover un cuerpo sobre la superficie y la que dicho cuerpo ejerce sobre ella perpendicularmente. Si el cuerpo se encuentra en reposo, la fuerza requerida para ponerlo en movimiento debe poder vencer a la fricción estática, pero si se encuentra ya en movimiento, bastara que la fuerza impulsora sea igual a la fricción cinética. La fricción produce desgaste en las superficies de los cuerpos, y la severidad de este depende de la naturaleza de las superficies. La función primordial de un lubricante es disminuir el coeficiente de fricción [20].

La medición de la fricción se hace por medio del coeficiente de fricción f , el cual envuelve dos factores: F , la fuerza requerida para iniciar o sostener el deslizamiento y N , la fuerza normal que mantiene juntas las dos superficies [20]. La fórmula establece la integración de los factores y se define:

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

Donde:

μ = Coeficiente de fricción.

F = Fuerza de fricción que se opone al movimiento.

N = Carga perpendicular a la superficie.

Los coeficientes de fricción son determinados a través de la técnica con el uso de Tribómetro Pin-on-Disk, que utilizan rugosidades superficiales típicas en un rango aproximado entre 10-15 μm , donde se estudia la fricción en función de la presión, temperatura, acabado y química de la superficie [11].

3.3.5.3 Desgaste

El desgaste, cualquiera que sea su origen, lleva al contacto metal-metal entre las superficies del mecanismo que se encuentra en movimiento y se define como el deterioro sufrido a

causa de la intensidad de la interacción de las rugosidades superficiales que implica generalmente una pérdida progresiva de material debido al movimiento mismo, observar **Figura 8**; este tipo de desgaste puede llegar a ser crítico haciendo que las piezas de una máquina pierdan sus tolerancias y el mecanismo funcione de una manera errática ó que falle, pueden tener daños irreparables quedando inservibles y causando consecuentemente costosos y grandes pérdidas.

Las superficies de mecanismos en presencia con su lubricante se desgastan por una gran variedad de razones y muchas de ellas pueden ser prevenidas, los servicios a tiempo pueden salvar del daño, la debida selección de lubricante utilizado es sumamente importante para la vida operacional de cualquier mecanismo, los contaminantes presentes en el aceite pueden causar el origen de una falla, fallas intempestivas del sistema de lubricación, a sobrecargas debidas a problemas mecánicos u operacionales, y en algunos pocos casos como resultado de una selección incorrecta del equipo rotativo para el tipo de trabajo que va a desarrollar, a un mal diseño ó al empleo de materiales inadecuados para las condiciones de operacionales de la máquina.

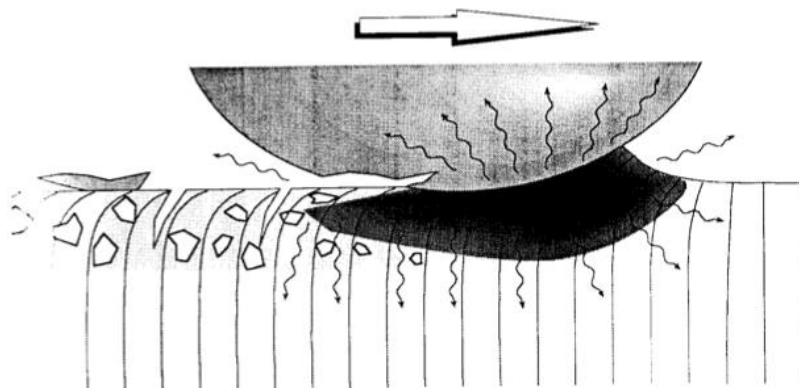


Figura 8. Mecanismo de desgaste.

Todas estas razones pueden ser causantes de un desgaste, por ello la Tribología juega un papel importante enfocándose a la reducción de fricción y desgaste, y a pesar de controlar estos fenómenos para el cuidado de las superficies, aunque estén correctamente lubricadas también llegan a sufrir desgaste cuando la película de lubricante se rompe o se consume dando lugar al desprendimiento de partículas metálicas.

Algunos de los tipos de desgaste más comunes se encuentran el adhesivo, este puede llegar a ser muy crítico llegando tener un final catastrófico dejando inservible los mecanismos. Este se presenta como resultado del contacto metal-metal entre las superficies del mecanismo lubricado debido al adelgazamiento de la película lubricante, en el caso que combustibles, etc.) ó a un bajo nivel de aceite, baja viscosidad ó baja presión en el sistema de lubricación. De igual manera, un alto nivel de aceite, una alta viscosidad y una alta presión en el sistema de lubricación también pueden dar lugar al desgaste adhesivo debido a que el exceso de fricción fluida en el aceite incrementa la temperatura de operación, ocasionando que las superficies sometidas a fricción se dilaten y rocen, rompiendo la película limite.

El desgaste erosivo es el causante del desprendimiento de material en sus rugosidades, su principal causa es el impacto de las partículas sólidas que se encuentran en el aceite, cuando estas se encuentran en movimiento entre superficies.

Cuando se habla que hay presencia corrosiva, se debe principalmente a la degradación del aceite ocasionado por los químicos de los ácidos presentes, dicha contaminación se crea por las altas temperaturas a las que se encuentra sometido el aceite, el desgaste corrosivo se puede evitar con el mantenimiento adecuado del aceite en el intervalo de tiempo recomendado, para conocer la presencia de ácidos se realizan pruebas de acidez mediante el numero de acido total (TAN) o numero de neutralización (NN).

Un tipo de desgaste que es imposible de evitar es la fatiga superficial provocando que los materiales queden inservibles y deban ser reemplazados. Cuando la película lubricante se forma en un punto y ahí mismo se generan esfuerzos cíclicos que actúan sobre ella producen que las crestas de las rugosidades se deformen causando su rotura, es en ese punto donde se localiza la fatiga o grieta que con el tiempo da lugar al incremento de área que se hace mas critico hasta el punto de fractura del componente.

3.3.6 Técnicas de Caracterización

El desarrollo continuo han contribuido al estudio de materiales y poder avanzar en conjunto con la ciencia y tecnología permitiendo resolver problemas y permitir el avance en el conocimiento y que sin las técnicas de caracterización sin duda no sería posible el conocer

las propiedades de estos, tales como su estructura, su composición, propiedades físicas, químicas, mecánicas, entre otras. La información que nos brindan estas técnicas de identificación son valiosas para el desarrollo de nuevos materiales así como también, para dar solución a problemas específicos en medida de contribuir a la mejora [21].

3.3.6.1 Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría forma parte de un conjunto de análisis térmicos desarrollados con la finalidad de identificar y medir los cambios físicos y químicos de los materiales que son expuestos a variaciones de la temperatura [22]. Los estudios termogravimétricos se centran en el análisis de los procesos de desorción, adsorción y a las reacciones de descomposición en un ambiente con gas inerte o bien con oxígeno. El análisis permite concentrar las variaciones de masa del material cuando la temperatura se va variando, obteniendo como resultado los cambios de masa en una representación gráfica llamado termograma mostrando estas variaciones porcentuales con respecto a la temperatura o al tiempo [23].

Los cambios que suceden a lo largo del análisis se deben principalmente a la elevación de la temperatura del material sometido en una atmósfera inerte controlada, provocando un aumento en el movimiento molecular en la estructura produciendo algún cambio de fusión o sublimación [22].

El equipo analizador posee partes principales que son fundamentales para los registros esenciales, la balanza es la encargada de registrar la masa inicial de la muestra, sus cambios durante el análisis y el registro final, la precisión dependerá del equipo. El horno es el encargado de proveer la temperatura de análisis además de regular la variación de esta, en la cámara se encuentra un sensor de temperatura de alta precisión que constantemente registra los datos y evita que el sistema sobrepase su temperatura establecida. El material es sometido en un ambiente en una atmósfera inerte que puede ser argón y nitrógeno o en presencia de oxígeno, es esencial verificar que la cámara este completamente llena con el gas para el óptimo análisis. El esquema del horno que fue utilizado para las pruebas se muestra en la **Figura 9** [24], donde se puede apreciar la cámara y la circulación del gas.

El primer paso para el análisis es la preparación de la muestra, si el material es sólido se debe ser cuidadoso con el tamaño, se pueden tomar sub-muestras homogéneas de distintos puntos de la muestra, en caso de ser material líquido se debe mezclar para asegurar su homogeneidad. Una vez colocada la muestra, se deja fluir el gas y por consiguiente el encendido del equipo para la calibración de las condiciones de trabajo. Posteriormente se inicia el programa TGA desde el control de mando del ordenador para establecer la conexión hacia el equipo. Una vez que se indican las condiciones, la balanza registra el peso de la muestra para dar inicio a la corrida, durante el calentamiento el equipo registra cada variación del peso, una vez que llega a la temperatura máxima, inicia el descenso con el uso del sistema de enfriamiento hasta llegar a la temperatura inicial.

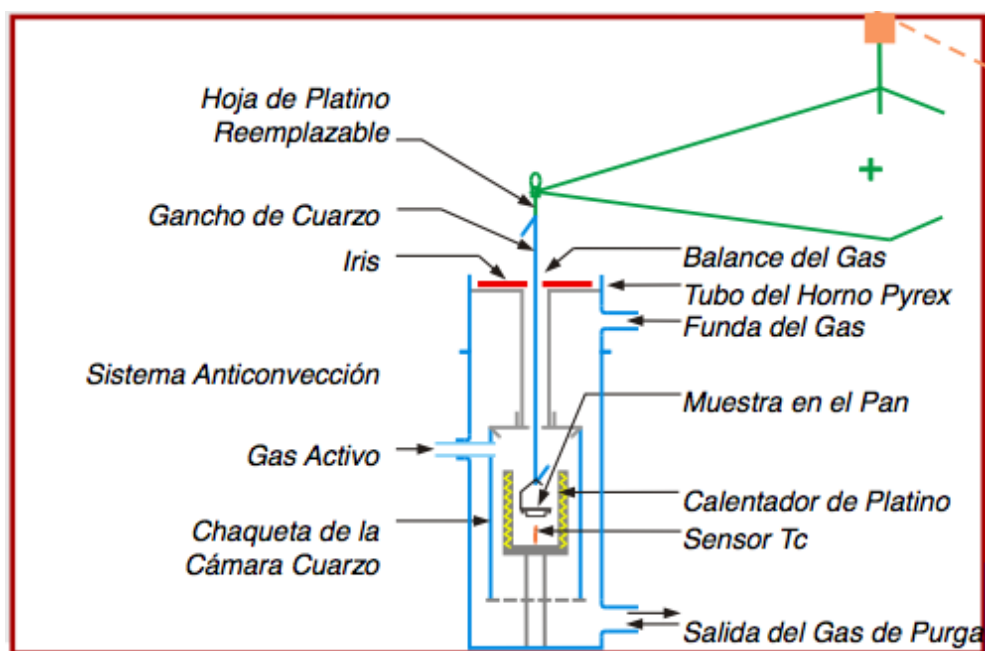


Figura 9. Esquema interno del Horno de equipo Perkin Elmer.

Al termino del proceso se retira la muestra cuidadosamente de la cámara asegurando la completa limpieza interior de cualquier residuo, se apaga el equipo para al finalizar cuidadosamente al cierre de la línea de gas [25].

El termograma resultante contiene la información de la muestra, el peso, las variaciones respecto al incremento de la temperatura, los cambios de pendiente de la curva para la identificación de la descomposición [25].

En la **Figura 10** se aprecian dos curvas, la llamada primaria (TGA) la cual la mayor parte presentan la pérdida de peso cuyo origen está en las reacciones químicas, que pueden ser una descomposición y separación de agua, o bien una reducción de óxidos metálicos, también muestra aquellas transformaciones físicas que sufre el material como una evaporación, sublimación, desorción, entre otros, y la curva derivada (DTGA), nos muestra la velocidad de la variación respecto al peso.

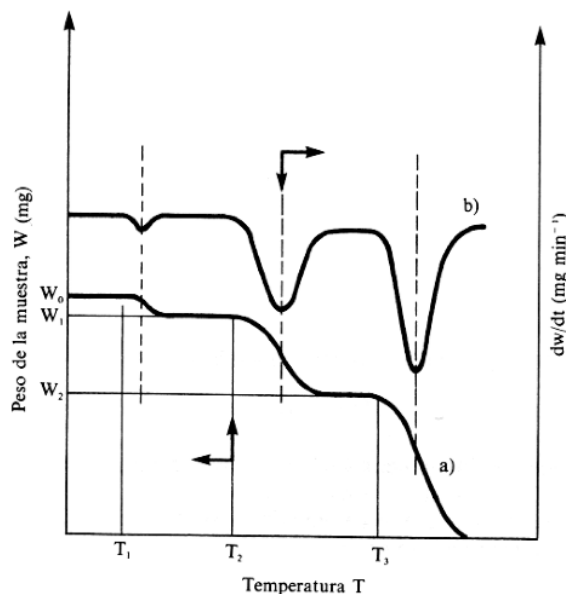


Figura 10. Termograma Típico: (a) Curva TGA, (b) Curva DTGA.

3.3.6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

El método por Calorimetría Diferencial de Barrido DSC (por sus siglas en inglés, *Differential Scanning Calorimetry*) es una técnica altamente sensible que estudia las propiedades termotrópicas de una gran variedad de moléculas [28], permite determinar las transiciones de fases energéticas cuantificando su dependencia con la temperatura [29], se centra primordialmente en un análisis cuyo propósito es registrar la diferencia que existe entre el cambio de entalpía que ocurre en una muestra y un material inerte de referencia cuando ambos se someten al efecto de temperatura. Cabe mencionar que estos dos parámetros se calientan independientemente, lo cual hace que se puede realizar la medición del flujo de calor y mantener la misma temperatura en ambas. La mayoría de los sistemas

DSC utilizan porta muestras de material aluminio con una capacidad en un rango entre 10-20ml de muestra. La calibración del instrumento se lleva a cabo con un metal de alta pureza, generalmente Indio.

Para la determinación de la entalpía requiere una medición del área endo/exotérmica, lo cual puede llegar a ser compleja dado que la línea base no es precisamente horizontal y el pico no es simétrico [29], y se pueden observar en la **Figura 11**. T_g es la llamada transición vítrea que ocurre en los materiales amorfos, esta se presenta por los cambios discontinuos que la capacidad calorífica sufre hacia valores más altos [30], normalmente exhibe una relajación endotérmica, esta temperatura dependerá de la concentración individual de sus componentes [31].

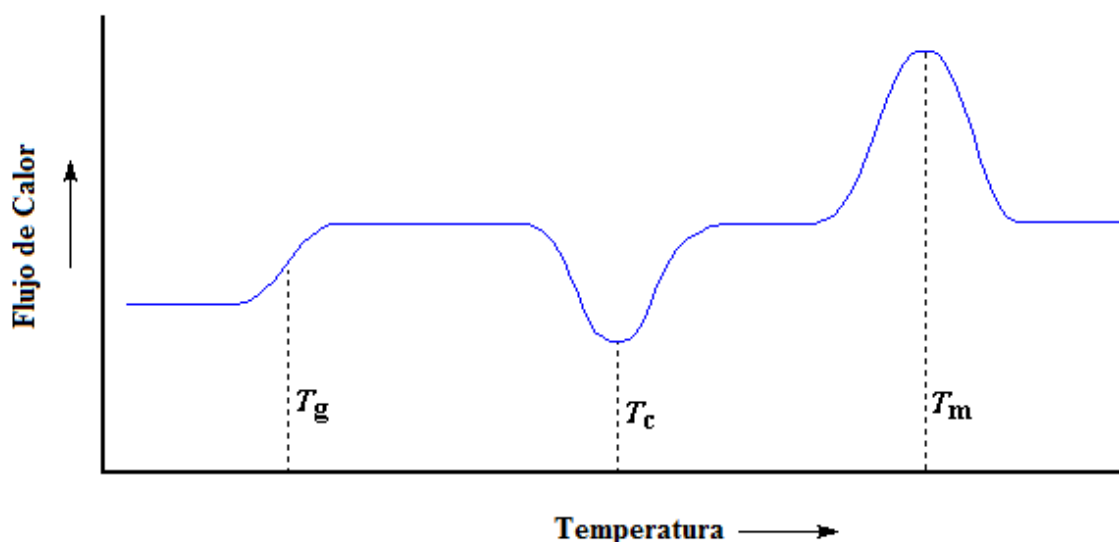


Figura 11. Representación de Termograma típico DSC.

3.3.6.3 Espectroscopia Infrarroja

La Espectroscopia Infrarroja (IR por sus siglas en ingles, *Infrared Spectroscopy*), fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró su uso extendido hasta hoy, es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. La obtención de un espectro infrarrojo consiste en pasar una radiación infrarroja a través de la muestra,

determinando que fracción de la radiación incidente es absorbida, dicha energía mencionada se mostrara en un pico en un espectro de absorción que corresponde a la frecuencia de vibración de una parte de la molécula de muestra [32]. Esta técnica tiene su historia hacia 1686 cuando Mariotte que notó el calor que emergía de una chimenea que podía ser enfocado por un espejo, pero que no podía ser atravesado, fue después en 1800 Herschel realizo una descomposición de la radiación del sol en un prisma con la ayuda de termómetros de mercurio con bulbos ennegrecidos, fue entonces que demostró que existe una radiación invisible que transporta calor más allá del extremo rojo del espectro solar [33].

La luz que nuestros ojos ven es sólo una pequeña parte de un amplio espectro de radiación electromagnética. En el lado inmediato de alta energía del espectro visible se encuentra el ultravioleta, y en el lado de baja energía es el infrarrojo, tal como se observa en la **Figura 12**. La porción de la región infrarroja más útil para el análisis de compuestos orgánicos no es inmediatamente adyacente al espectro visible, sino que tiene un intervalo de longitud de onda de 2.500 a 16.000 nm, con un intervalo de frecuencia correspondiente de 1.9×10^{13} a 1.2×10^{14} Hz [26].

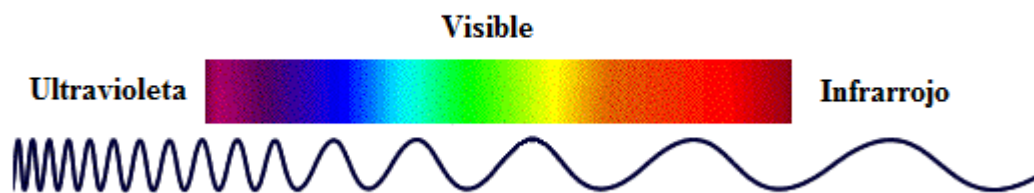


Figura 12. Espectro de Luz Visible.

Las energías de fotones asociadas con esta parte del infrarrojo (de 1 a 15 kcal / mol) no son lo suficientemente grandes para excitar electrones, pero pueden inducir la excitación vibratoria de átomos y grupos unidos covalentemente. Los enlaces covalentes en las moléculas son como resortes rígidos que pueden estirarse y doblarse. Se debe reconocer que, además de la fácil rotación de grupos sobre enlaces simples, las moléculas experimentan una amplia variedad de movimientos vibratorios, característicos de sus

átomos [26]. Los enlaces químicos dentro de las moléculas orgánicas están en un estado de vibración continua, con enlaces que se estiran y se contraen, así como flexión relativa entre sí. Cuando un haz de rayos infrarrojos cae sobre una molécula, las ondas de frecuencias específicas (números de onda) son absorbidas por la molécula y dan lugar a cambios en las vibraciones moleculares de la molécula misma [27].

Un ejemplo de análisis muy comúnmente realizado en el área de los Lubricantes es la comparación de análisis de espectros de aceite nuevo y usado, tal como se observa en la **Figura 13**.

Las muestras de aceite usadas son mezclas complejas de un gran número de compuestos químicos diferentes y compuestos de inclusión derivados de la formulación original de aceite de base y sus aditivos, productos de degradación de aceite y contaminantes de aceite. Como resultado de esto, un espectro de aceite usado es complejo y esencialmente es la suma neta de los espectros de todos los compuestos individuales que componen la dicha muestra. De hecho, debido a esta complejidad, el espectro de un aceite usado solo es de valor limitado, y debe compararse con el espectro del aceite no utilizado para que tenga un valor analítico significativo [27].

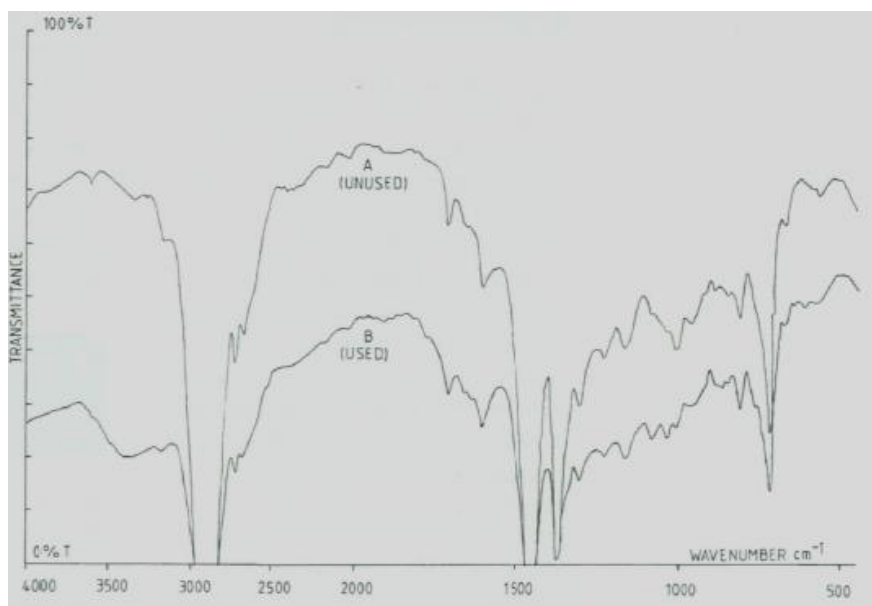


Figura 13. Comparación de Lubricante Nuevo vs Usado.

La **Figura 13** muestra los espectros de transmitancia de dos esquemas de aceite que se superponen sobre una rejilla espectral común. El espectro A es el de un aceite nuevo y el espectro B es el del mismo aceite, degradado por un período de uso en un motor diesel [27].

Aparte del desplazamiento de los valores de transmitancia, causado por la presencia de hollín en la muestra B, parece haber poca diferencia entre las dos muestras y sería razonable esperar el supuesto de que se ha producido una degradación mínima [27].

La **Figura 14** muestra la diferencia del espectro de absorbancia de las dos mismas muestras en las cuales son evidentes las diferencias, se puede obtener un espectro diferencial restando el espectro de absorbancia de una muestra de la otra.

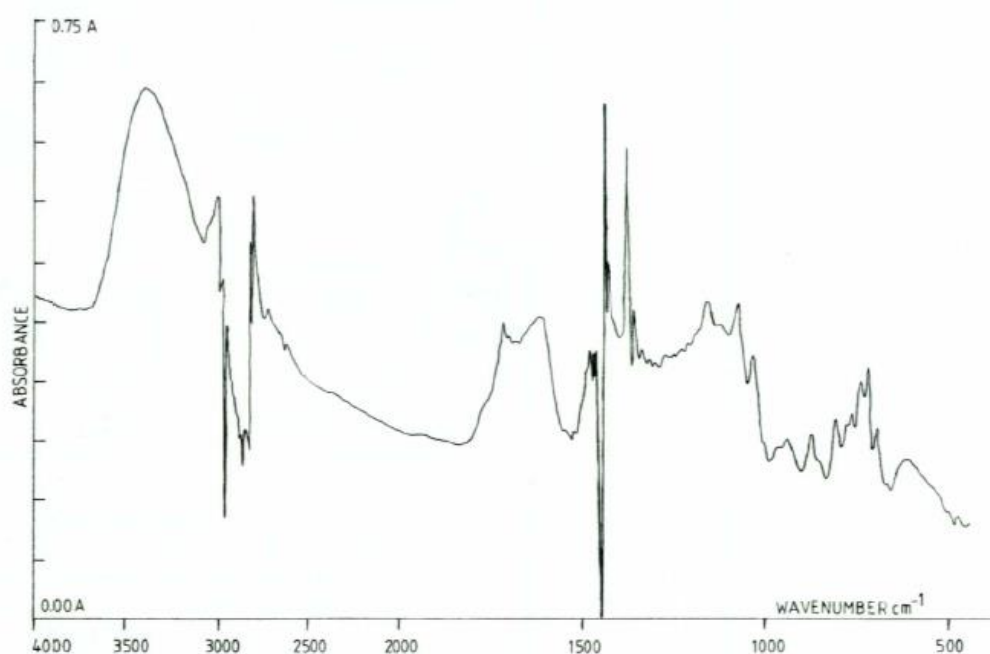


Figura 14. Espectro de diferencia incluyendo hollín [27].

Este proceso diferencial lo realiza el microprocesador interno del espectrómetro. Los datos de cada muestra se recogen y se convierten en un formato numérico que se resta posteriormente para obtener los datos de diferencia, estos pueden utilizarse para cálculos adicionales o convertirse de nuevo en una representación gráfica. Una vez en forma numérica los datos espectrales pueden ser manipulados matemáticamente para producir

grandes cantidades de información en un corto período de tiempo, y esa nuevo espectro mejorado se puede observar en la **Figura 15**, que ha sido mejorado por corrección de hollín esta carga se calcula con los valores de absorbancia determinados de dos numero de onda específico. [27].

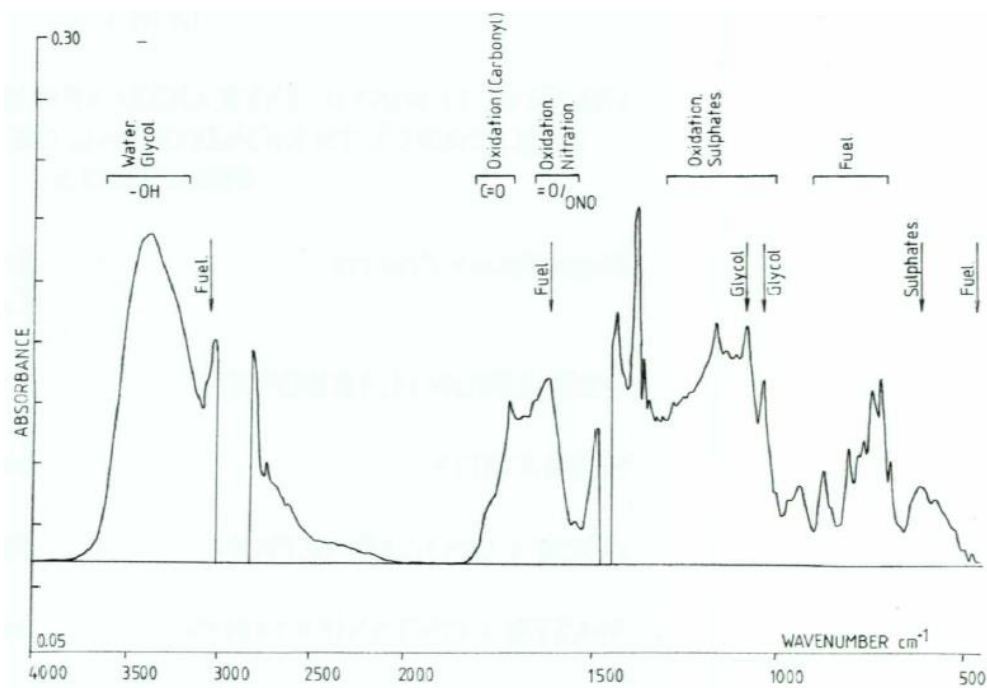


Figura 15. Diferencia de espectro sin hollín [27].

Los datos en esta forma corregida contienen toda la información sobre las diferencias que existen entre el aceite nuevo y usado, puede ser considerado como un espectro de productos de degradación que existen en el aceite usado. Para convertir estos datos en una forma significativa, los datos numéricos del espectro de diferencias corregidos se examinan en varias regiones espectrales mediante rutinas de software que calculan números representativos del grado en que se han producido los tipos de degradación y contaminación. El software calcula e informa índices de hollín, oxidación, sulfatos y nitratos. El agua y el glicol también se informan, pero se cuantifican cuando sea necesario mediante pruebas adicionales. La dilución del combustible también puede medirse, pero debido a la complejidad de los suministros locales de combustible, el método no es fiable [27].

3.3.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido SEM (por sus siglas en ingles, *Scanning Electron Microscopy*) utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para la generación una variedad de señales en las superficies de las muestras solidas, dichas señales que se derivan de la interacción que se genera entre el electrón y la muestra revelan información sobre la muestra incluyendo su morfología externa (hablando de textura), composición química, estructura cristalina y la orientación de los materiales que la componen. Los datos se recogen sobre un área seleccionada y se generan imágenes de una de alta resolución. El principio fundamental del microscopio electrónico de barrido es la aceleración de electrones que transportan cantidades significativas de energía cinética y se disipa en forma de una gran variedad de señales producidas por interacciones entre el electrón y la muestra, estas señales incluyen electrones secundarios que son los causantes de la obtención de las imágenes donde se muestra la morfología y la topografía de las superficies de los materiales [34].

El microscopio electrónico de barrido trabaja en vacio, está constituido por una columna, fuente de electrones, un lente objetivo, lentes condensadores, deflectores y un sistema de detección de electrones [34], observar en **Figura 16**.

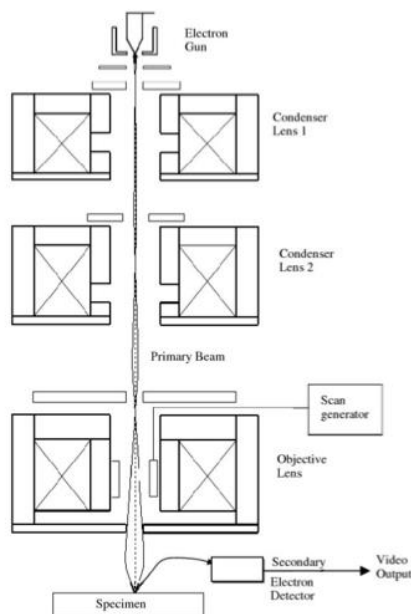


Figura 16. Esquema típico de una columna SEM.

La fuente de electrones se producen mediante el calentamiento termoiónico, estos electrones se aceleran en un rango de 1 a 40 kV y se condensan en un haz estrecho de electrones es aumentado en el sistema de lentes para la formación de una sonda, está a su vez interactúa con la región que se encuentre más cercana a la superficie y en ese punto generar una señal de electrones para dar forma a las imágenes. Los deflectores son utilizados para empujar el haz de electrones hacia atrás y hacia adelante (simulando un escaneo) a través de la superficie, de esa manera se va construyendo la imagen. Los electrones que salen de la muestra son atraídos por los deflectores, estos colectan las señales generadas por la interacción del haz y la muestra, los electrones que escapan cerca de la superficie son los llamados electrones secundarios, que son los más comunes en las imágenes que se obtienen del microscopio electrónico de barrido [35].

3.3.6.5 Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X

La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, EDS (por sus siglas en inglés, Energy dispersive X ray spectroscopy) hace uso del espectro de rayos X emitido por una muestra sólida bombardeada con un haz enfocado de electrones para obtener un análisis químico localizado. Todos los elementos del número atómico 4 (Be) a 92 (U) pueden ser detectados en principio, aunque no todos los instrumentos están equipados para elementos ligeros ($Z < 10$). El análisis cualitativo implica la identificación de las líneas en el espectro y es bastante sencillo debido a la simplicidad de los espectros de rayos X. El análisis semi cuantitativo, que se refiere a la determinación de las concentraciones de los elementos presentes, implica medir las intensidades de línea para cada elemento de la muestra y para los mismos elementos en las normas de calibración de composición conocida [36].

Se pueden producir imágenes de distribución de elementos o “mapas” al escanear el haz en una trama de tipo televisión y mostrar la intensidad de una línea de rayos X. Las imágenes producidas por electrones recogidos de la muestra revelan diferencias de número atómico medio según el modo seleccionado. El microscopio electrónico de barrido (SEM), está diseñado principalmente para producir imágenes de electrones, pero también se puede

utilizar para la cartografía de elementos, e incluso análisis de puntos, si se añade un espectrómetro de rayos X [36].

La intensidad de los rayos X se miden contando fotones y la precisión obtenible está limitada por error estadístico. La precisión analítica general es comúnmente cercana al $\pm 2\%$, debido a factores como incertidumbres en las composiciones de las normas y errores en las diversas correcciones que deben aplicarse a los datos brutos [37].

La sonda de electrones analiza sólo a una baja profundidad, los especímenes deben estar bien pulidos para que la rugosidad de la superficie no afecte los resultados. La preparación de la muestra es esencialmente para la microscopía de luz reflejada, con la provisión de que sólo se deben usar materiales compatibles con el vacío. Las muestras opacas pueden estar embebidas en bloques de resina epoxi. Para la visualización de luz transmitida, se preparan secciones pulidas delgadas sobre diapositivas de vidrio. Se pueden analizar especímenes de cualquier tamaño y forma, comúnmente, los soportes se suministran para ejemplares redondos de 25 mm de diámetro y para las diapositivas de vidrio rectangulares [37].

Muchas muestras se deben aplicar una capa superficial conductora para proporcionar una trayectoria para que los electrones incidentes fluyan a tierra. El material de recubrimiento usual es el carbón evaporado al vacío (~ 10 nm de espesor), que tiene una influencia mínima en las intensidades de rayos X debido a su bajo número atómico, y (a diferencia del oro, que es comúnmente usado para especímenes SEM [37]).

Según el modelo de Rutherford-Bohr del átomo, los electrones orbitan alrededor del núcleo positivo. En el estado normal, el número de electrones orbitales es igual al número de protones en el núcleo (dado por el número atómico, Z). Sólo existen ciertos estados orbitales con energías específicas que están definidos por números cuánticos. Con el aumento de Z , las órbitas están ocupadas sobre la base de la energía mínima, las más cercanas al núcleo, y por lo tanto las más estrechamente unidas, siendo llenadas primero.

Los electrones que ocupan las órbitas exteriores normalmente no están directamente involucrados en la producción de espectros de rayos X, que por lo tanto no se ven afectados por la unión química. Los rayos X característico son el resultado de transiciones de electrones entre órbitas internas, que normalmente están llenas. Primero se debe remover un electrón para crear una vacante en la que otro pueda ocupar desde una órbita más lejana [38].

Las energías se miden en electrones voltios (eV), siendo 1 eV la energía correspondiente a un cambio de 1 V en el potencial de un electrón ($1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$). Esta unidad es aplicable tanto a rayos X como a electrones. Las energías de rayos X de interés en el análisis de la sonda de electrones están principalmente en el rango 1-10 KeV [36].

Los espectrómetros de dispersión de energía emplean el análisis de altura de pulso, se utiliza un detector que da impulsos de salida proporcionales en altura a la energía de fotones de rayos X junto con un analizador de altura de impulsos. Un detector de estado sólido se utiliza debido a su mejor resolución de energía. Los rayos X causan ionización en el detector, produciendo una carga eléctrica, que es amplificada por un preamplificador sensible situado cerca del detector. Tanto el detector como el preamplificador se enfrían con nitrógeno líquido para minimizar el ruido electrónico [36].

3.3.6.6 Ensayos Tribológicos

Las pruebas de tribología pueden ser comercialmente adquiridas o construidas para una aplicación específica o un servicio en particular, siendo así una condición que debe ser simulada.

Tribómetros, o dispositivos para medir la fricción y el desgaste, son parte de la tecnología básica utilizada en la mayoría de los estudios tribológicos. Un tribómetro cuidadosamente seleccionado para las necesidades de una investigación puede llegar a simular todas aquellas características críticas de los problemas de desgaste o fricción sin necesidad de asociar las dificultades que presenta la experimentación en equipo actual. Por otra parte, un tribómetro mal diseñado o mal seleccionado puede proporcionar resultados falsos, de modo

que a través del conocimiento de las características de los tribómetros es esencial para cualquier programa tribológico [3].

El propósito de un Tribómetro es el proporcionar una simulación de fricción y desgaste bajo condiciones controladas. La fricción y el desgaste son factores muy sensibles al igual que la variación de temperatura, carga y humedad, por lo tanto es esencial proporcionar un aparato en el que todos estos factores pueden ser cuidadosamente controlados y monitoreados.

Todos los tribómetros contienen un contacto de desgaste, el cual es el punto principal de las pruebas a realizar y forma parte del núcleo del aparato.

Un tribómetro promedio también contiene equipo auxiliar proporcionando movimiento, una carga imponente, suministro de lubricante o atmosfera de gas especial.

Otros tribómetros más avanzados están equipados con instrumentación para medir el coeficiente de fricción, tasa de desgaste, y también a menudo la medición de temperatura [45].

El factor principal de necesitar un rango amplio de tribómetros se debe a la variedad de los contactos de desgaste que ocurren en situaciones reales que requieren ser simuladas.

El desgaste ocurre bajo condiciones de deslizamiento puro, rodamiento, combinación de deslizamiento y rodamiento, impacto, abrasión, erosión y cavitación. Cada forma de movimiento que provoca desgaste requiere un diseño especial de tribómetro [45].

Un ejemplo, un tribómetro que es popular por su diseño para probar lubricantes bajo contactos bajo tensiones extremas es el aparato llamado cuatro bolas (four-ball), el cual consiste en una combinación piramidal de bolas de acero juntas presionadas con tres bolas estacionaras y una cuarta bola rotando [3].

Las variaciones en escala de los parámetros de operación, tal como la velocidad de deslizamiento y la amplitud también tienen fundamental influencia en el diseño del tribómetro. La mayoría de los tribómetros operan a velocidades de deslizamiento en el rango entre 0.001 – 1 [m/s] y son diseñados para proporcionar datos sobre el desgaste

abrasivo, desgaste adhesivo, desgaste delaminación, desgaste fatiga, o cualquier mecanismo de desgaste relacionado [3].

Los tribómetros están usualmente diseñados para cubrir un rango específico de los mecanismos de desgaste o en condiciones de operación y suelen ser inadecuados o ineficientes para condiciones experimentales que pueden encontrarse fuera de los rangos de operación intentados para su experimentación.

En términos generales, los tribómetros pueden convencionalmente ser clasificados en grupos, los cuales están basados en los mismos mecanismos de desgaste o de las condiciones de operaciones. Ver los tipos de geometrías mas comunes para los ensayos de Fricción y Desgaste en **Figura 17**.

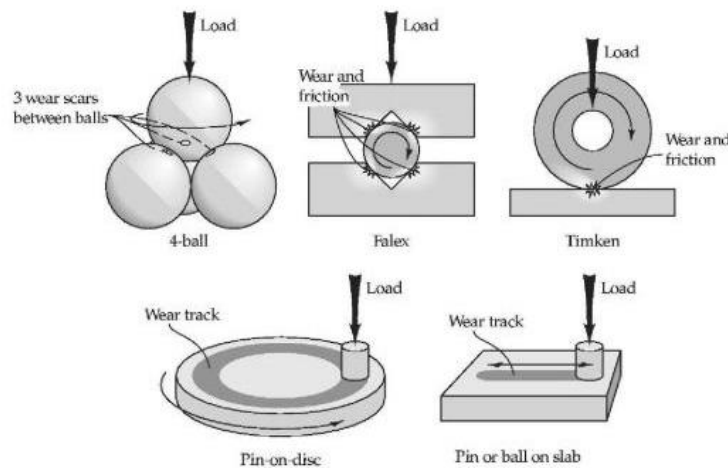


Figura 17. Configuraciones básicas utilizadas en simulaciones de contactos deslizantes seco o parcialmente lubricado.

Para efectos de estudio de este trabajo, se utilizó el tribómetro tipo Pin-On-Disk es un método que se ha estado utilizando por casi 50 años para la medición reproducible de fricción y desgaste. Este método consiste en un disco giratorio sobre el que se coloca uno de los materiales del par mecánico y que es cargado a través del segundo elemento tipo punzón, bola o superficie plana por medio de un peso que en este caso puede ser de hasta 60N, observar **Figura 18**, de las partes que conforman al tribómetro.

La finalidad de reproducir estos ensayos tribológicos es registrar la señal de fricción en función de la distancia, el tiempo o el número de vueltas [45].

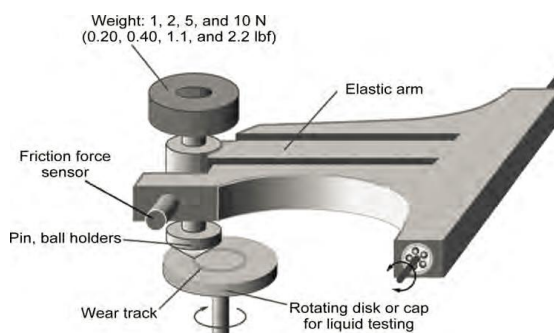


Figura 18. Partes que conforman Tribómetro.

Capítulo 4

4. Desarrollo Experimental

Se propuso el estudio experimental de dos diferentes lotes del mismo producto proporcionados por un fabricante de Singapur. Los aditivos fueron sometidos a pruebas físicas y químicas con el fin de conocer su estructura, capacidad y desempeño, los detalles experimentales de cada una de las pruebas se muestran en cada apartado a partir de este punto.

Ambos aditivos A y B y sus respectivos especímenes fueron probados con los mismos parámetros y siguiendo un orden cronológico como se revisa a continuación.

4.1 Materiales

Los aditivos lubricantes utilizados durante el presente estudio fueron proporcionados por el Grupo Magna Internacional, ambos aditivos son de extrema presión con tecnología patentada con calor activo, se analizaron dos lotes distintos, para diferenciarlos se denominaron Aditivo A y Aditivo B de la marca Lupromax EA, como se puede observar en la **Figura 19**.



Figura 19. Aditivos A y B, respectivamente.

Para la prueba de extrema presión en máquina Timken Lupromax M2 se utilizaron rodamientos tanto para el eje rotatorio como los destructivos de prueba de desgaste.

Las pruebas en tribómetro para simular el desempeño en función de fricción-desgaste se utilizó un par mecánico con material especializado, disco y bola de acero AISI 52 100, como se pueden observar las características en composición y microestructura en la **Tabla 6**.

Tabla 6. Características del par mecánico [a].

Material	Composición (peso %)	Micro estructura	Dureza	Aspereza ^A	
				R _Z (media) μm	R _a (media) μm
Bola Acero (100 Cr ₆) (AISI 52 100) ^B Diámetro 10mm	1.35 a 1.65 Cr , 0.95 a 1.10 C , 0.15 a 0.35 Si , 0.25 a 0.45 Mn	Martensítico con menor carburo y austenita	838 ± 21	0.100	0.010
Disco de acero (100 Cr ₆) (AISI 52 100) ^C	<0.030 P , <0.030 S	Martensítico con menor carburo y austenita	852 ± 14	0.952	0.113
Notas : ^A Medida con Perfilometro, RZ es la máxima aspereza del pico al valle, Ra es el promedio aritmético de aspereza. ^B Estándar de bola-rodamiento (SKF) ^C Estándar de espaciadores para rodamiento					

4.2. Experimentos

4.2.1 Extrema Presión

Se desea evaluar la capacidad de carga del fluido lubricante por medio de la prueba de presión extrema utilizando el equipo de Lubricante Lupromax-M2. Para realizar esta prueba se utilizaron rodamientos tanto el rotacional como los fijos para cada prueba (Aditivo A y Aditivo B), montado cada uno sobre el brazo de leva como se muestra en la **Figura 20**, estos rodamientos fueron sometidos primeramente a una etapa de limpieza utilizando y siguiendo el método estándar ASTM D2782 [43].

Posteriormente se montaron las piezas removibles en sus respectivas posiciones, la taza de depósito colocada con firmeza para evitar posible caída y derrame de fluido, una vez ajustada en la posición, se vertió el fluido con al menos 76mm (3pulg). El rodamiento fue colocado con cuidado en el brazo de leva y ajustado con una apropiada alineación. Una vez montadas las partes, se dispuso a arrancar el motor y se dejó correr 30 segundos con el fin de que el lubricante inundara la taza de prueba y el bloque. Después de este periodo de tiempo, se aplicó una carga de entre 8.9 y 13.3 N, la cual es una carga menor que no representa la posibilidad de daño al rodamiento o el paro del motor. Se procedió con la recomendación de una carga inicial de 30lbf, dejando la máquina funcionando a una velocidad de 800 +/- 5 RPM durante aproximadamente 10 minutos después de la aplicación de la carga, se detiene a menos que detecte alguna marca o vibración o ruido durante ese periodo.

Se fueron agregando discos de carga paulatinamente y con sumo cuidado dando el tiempo en cada aplicación con la misma precaución si surgía algún daño al rodamiento, de ser así, se procedió a la suspensión del ensayo para la revisión del daño en sí.

Durante las pruebas realizadas, al aparecer alguna marca, se realizó un registro de la marca y de la carga a la que fue sometida, se repitió el mismo experimento si el resultado fue dudoso, el rodamiento se giraba para continuar utilizándolo.

En cada prueba, por precaución, se apagó el motor para permitir remover e inspeccionar las piezas. Una vez terminados los experimentos, se retiró el bloque, la taza de depósito para el lavado final con acetona para la remoción de cualquier residuo.

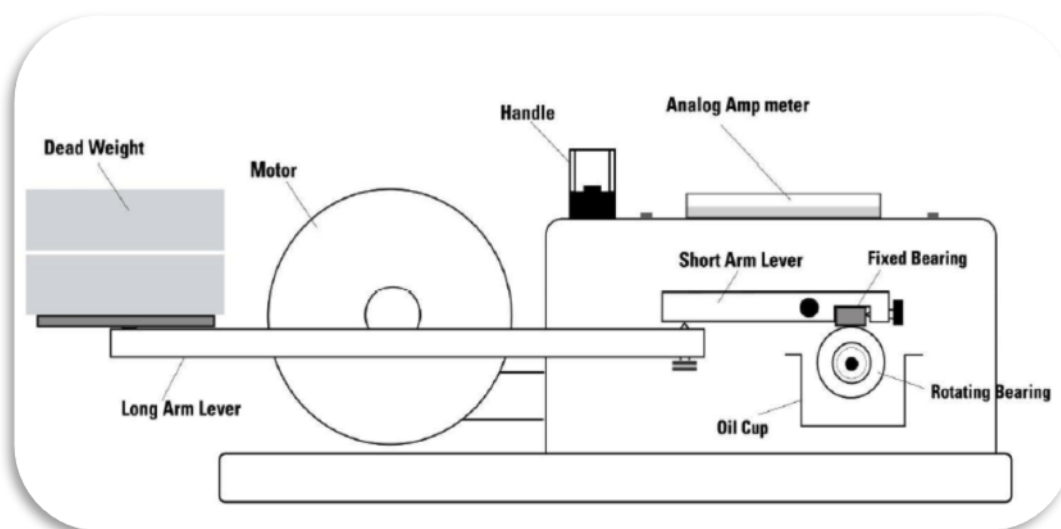


Figura 20. Vista lateral Máquina Timken [a].

4.2.2 Análisis Térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido

Para los experimentos de análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido (por sus siglas en inglés *DSC*, *Differential Scanning Calorimetry*) para las muestras de Aditivos Lupromax, se utilizó el equipo DSC Perkin-Elmer STA 6000, se tomaron las medidas necesarias y cuidadosamente aplicadas para el buen manejo, al realizar la revisión previa de las condiciones del equipo y del material utilizado.

Para analizar las muestras, se utilizaron crisoles como fuente de almacenamiento de los fluidos, dichos elementos deben estar completamente limpios sin residuo alguno en las paredes internas, dado que podría afectar el resultado final de la prueba. En dado caso que no se encuentren en condiciones de completa limpieza, se procede al lavado ultrasónico para eliminar impurezas incrustadas.

El primer paso es abrir el sistema de gas con gran precaución, tomando en cuenta de inicio que las válvulas se encuentren cerradas y el manómetro posicionado en cero, una vez hecho esto, se procedió a la apertura del sistema de gas Nitrógeno abriendo lentamente la válvula y manipulando la posición hasta llegar y colocar a una presión de 20psi. Es importante

reconocer los parámetros de operación para un manejo seguro y exitoso. Por consiguiente se procedió a encender el sistema de enfriamiento de agua, tomando en cuenta el nivel del contenedor que se encuentra establecido, se revisó la temperatura del agua contra la del sistema, esperando la estabilización de 15°C óptimos para trabajar. Posteriormente se prosiguió al encendido del equipo DSC en conjunto con el ordenador para establecer la conexión entre ambos.

Como paso previo, se pesó el crisol antes de colocar la muestra, posteriormente se colocó aproximadamente una gota de aditivo en el interior del crisol para ser insertado cuidadosamente dentro del horno para realizar la corrida del programa con los parámetros establecidos, observar **Tabla 7**.

La temperatura máxima establecida para el calentamiento fue de 800°C, el ciclo duro aproximadamente 40 minutos hasta llegar a la temperatura indicada. La literatura nos indica que un lubricante comienza a degradarse entre 170°C y 210°C aproximadamente, dependiendo de las características de los mismos.

Después de la degradación térmica, los aditivos fueron caracterizados por Espectroscopia Infrarroja (IR).

Tabla 7. Programa DSC para Aditivo A

Condiciones Iniciales de Temperatura	30.00°C
Pasos del Método: -Acciones Pre-encendido -Iniciar el programa - La acción ocurre inmediatamente Se abre el flujo de gas Nitrógeno a razón de 20ml/min	
1- Calentar de 30.00°C a 800.00°C a razón de 20ml/min 2- Enfriar a razón de 20ml/min	

4.2.3 Espectro Infrarrojo.

Las muestras fueron colocadas en una placa de vidrio previamente limpiada con acetona, se prepararon las muestras a ser colocadas y analizadas en el equipo Perkin-Elmer de la serie Spectrum One con la finalidad de obtener su espectro infrarrojo de ambas muestras para la caracterización molecular, con un enfoque en la identificación de los grupos funcionales esperados. Para un análisis de Lubricantes se espera encontrar frecuencias típicas de vibración de las moléculas más comúnmente presentes en estos, como se muestra en la **Figura 21**.

Parámetro	Número de onda (cm ⁻¹)	Desviación	Interferencias
Oxidación (ASTM D 7214)	Aceite mineral - 1750 Éster orgánico - 3540 Éster fosfatado - 815	± 25%	Mejoradores de IV, dispersantes, contaminación con alto nivel de humedad
Sulfatación	1150	± 25%	Aditivos con azufre (ZDDP, EP azufre/ fósforo, algunos inhibidores de corrosión)
Nitración	1630	± 25%	Mejoradores de IV, dispersantes
Hollín	2000 (monitoreo del cambio con respecto a la línea de base)	± 10%	Tamaño/densidad de la partícula, tipo de motor, color del aceite
Agua	Aceite mineral - 3400 Éster orgánico - 3625	± 25%	Exceso de hollín, aditivos detergentes, glicol, antioxidante, básicos de ésteres, oxidación severa, agua libre vs. disuelta
Glicol	880, 3400, 1040 y 1080	± 50%	Agua, antioxidantes, sub-productos de oxidación
Combustible	Diesel - 800 Gasolina - 750 Turbosina - 795 - 815	± 50%	Variación en aromaticidad del combustible, evaporación de combustible
Fenol inhibido	3650	± 50%	Humedad, glicol
ZDDP	980	± 35%	Impurezas aromáticas, combustible, silicio (tierra)

Figura 21. Moléculas comunes en espectro de un Lubricante. [b]

4.2.4 Densidad, Viscosidad Cinemática y Dinámica.

Se utilizaron los Viscosímetros del modelo Stabinger SVM 3000, los cuales miden la viscosidad dinámica y la densidad de aceites lubricantes y combustibles según la norma estándar ASTM D7042. El viscosímetro calcula automáticamente a partir de este resultado la viscosidad cinemática y produce resultados de medición análogos a las normas ISO 3104

o ASTM D445. El principio de medición utiliza un termostato Peltier que permite un rango de viscosidad y temperatura muy amplio en un solo sistema.

Del mismo modo que el método anterior, los componentes a utilizar se limpiaron previamente antes de su utilización. Los viscosímetros fueron encendidos con un rango de tiempo previo para su estabilización. Dos viscosímetros fueron utilizados, uno en el rango de 40°C y un segundo viscosímetro del rango de medición de temperatura de 100°C, los parámetros se observan en la **Tabla 8**. Posteriormente se utilizó una jeringa para el inyectado de los fluidos por medio de un ducto de plástico que conduce directamente a cada uno de los viscosímetros. La cantidad de lubricante suministrado para cada una de las pruebas fue de 50ml. Al insertar el fluido se inició la prueba y se leyeron los resultados arrojados.

Tabla 8. Parámetro de Temperatura de Operación para análisis de Densidad y Viscosidades.

Equipo	Temperatura
Viscosímetro 1	40°C
Viscosímetro 2	100°C

La viscosidad varía inversamente proporcional con la temperatura, por eso su valor no tiene utilidad sino se relaciona con la temperatura a la que el resultado es reportado.

Otro método alternativo que fue realizado para conocer las densidades y viscosidades para cada lote de Aditivo Lubricante y corroborar los resultados contra los de los viscosímetros fueron métodos que en cuestión de tiempo son lentos y conllevan cuidados en la operación.

Para conocer la densidad se hizo uso del densímetro, con dicho instrumento de medición se determinó la densidad relativa de ambos aditivos.

Se introdujo de forma vertical y cuidadosamente cada aditivo en el densímetro, el cual fue puesto en agua hasta dejar que flotara libremente, observando el nivel de hundimiento y hasta llegar a que estabilice el movimiento, una vez que se dio esto, se observó la escala graduada en el vástago del densímetro, obteniendo de esta manera la lectura de datos. La calidad de lectura es mucho más deficiente que la del viscosímetro, en este caso los datos recolectados son a simple vista que dependen también en gran parte de la habilidad del

manejo de la persona involucrada en el experimento. Los datos arrojados fueron verificados, analizados y comparados.

Otra de las pruebas más comúnmente empleadas para el análisis de la Viscosidad Cinemática es por medio del Baño Viscosímetro, el viscosímetro capilar empleado es un tubo de vidrio Cannon-Fenske, como se observa la prueba realizada en la **Figura 22**.

Primeramente se eligió el tamaño de capilar de las tablas de factores los cuales se encuentran disponibles en un catalogo, datos obtenidos de acuerdo a la Viscosidad dinámica obtenida en primera instancia, observar **Tabla 9** y **Tabla 10**.

El procedimiento requiere que el tubo se sumerja en un baño con temperatura controlada, en este caso se realizaron dos casos, a 40°C y 100°C. Se observó el acontecimiento y se midió el tiempo con la mayor precisión en que el aceite lubricante viajó a través del orificio del capilar de una marca a otra bajo la fuerza de la gravedad, tal como se muestra en la **Figura 21**. El tiempo medido se multiplica por una constante o factor (asociada con el tubo capilar) para calcular la viscosidad cinemática, los cuales se muestran en la **Tabla 11**. Se realizaron 10 lecturas tanto para el Aditivo A como el Aditivo B en ambas temperaturas controladas.

El orificio del tubo produce una resistencia a fluir. Existen diferentes tamaños de capilares disponibles para apoyar a los fluidos de viscosidad variable, los cuales fueron elegidos por la ya conocida Viscosidad medida en una tabla de factores.



Figura 21. Prueba de Baño Viscosímetro

El procedimiento para la realización de mediciones de viscosidad cinemática fue seguido por la norma estándar ASTM D445.

Tabla 9. Obtención de tamaño y número capilar para Viscosidad a 40°C.

40°C	Aditivo A	Aditivo B
Tamaño de Capilar	200	200
No. de Capilar	R358	R343

Tabla 10. Obtención de tamaño y número capilar para Viscosidad a 100°C.

100C	Aditivo A	Aditivo B
Tamaño de Capilar	150	150
No. de Capilar	P398	P375

Tabla 11. Factores por cada capilar.

No. de Capilar	Factor
R358	0.104963
R343	0.110107
P398	0.033
P375	0.03405

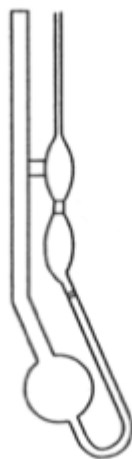


Figura 22. Viscosímetro capilar de vidrio Cannon-Fenske [c].

4.2.5 Acidez

Los Aditivos A y B fueron sometidos a la prueba de Acidez bajo la norma estándar ASTM D664, la cual se realizó mediante el método potenciométrico, en donde se realizaron adiciones de 1mL de fluido en 1mL de KOH con el uso de un matraz, a 0.1N hasta que el pH de la solución se mantuvo constante a la vista, como indicador se adicionó Naftolbenceína alfa.

Para el cálculo de la acidez se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Acid number, mg KOH/g} = (A - B) \times M \times 56.1 / W$$

Donde:

A= Volumen de la solución KOH utilizada para valorar la muestra. Para los aditivos A, es el volumen de KOH en el último punto de inflexión.

B= Volumen correspondiente a A para la titulación en blanco, mL.

M= Concentración de la solución KOH, mol/L.

W= Masa de la muestra, g.

Se realizó el registro de los datos obtenidos de la titulación volumétrica para encontrar el valor del punto final de dicha titulación, son datos aproximados dada la dificultad de ver el momento exacto donde se originó el cambio de color de las muestras, y a partir de los datos, se realizaron los cálculos para la obtención de la acidez total. Se tomaron 5 lecturas para Aditivo A y 5 lecturas igualmente para el Aditivo B. Para estas pruebas fueron monitoreadas cuidadosamente para tomar lecturas lo mas exactas posibles. En la **Figura 23** y **24** se puede observar el color que va tomando la titulación de una de las muestras al registrar el resultado.



Figura 23. Proceso de Titulación



Figura 24. Obtención de la acidez total (cambio de color).

4.2.6 Color

Para la determinación del Color se utilizo el método de prueba bajo el estándar ASTM D1500. Este método cubre la determinación visual de una gama de productos de petróleo, incluido los aditivos lubricantes que se desea conocer. Para el efecto de la prueba se utilizo un Colorímetro, el cual utiliza una fuente de luz estándar, el líquido es situado en el contenedor de prueba y es comparado con discos de colores específicos con rangos de valores que oscilan entre 0.5 y 8, como se observa en la **Tabla 12**. Si al momento de hacer la comparación no existe una coincidencia exacta en el color entre dos estándares, el color con más valor es el que se reporta.

La determinación de color es muy importante, es una característica cualitativa que distingue el usuario de dicho producto. Visualmente sirve como indicador del grado de refinamiento además de que puede ser de gran ayuda para identificar si existe cierta contaminación del producto, pero teniendo en cuenta que no puede ser una fuente fidedigna para definir la calidad del producto.

Para dicha prueba se realizaron las preparaciones pertinentes, en primera instancia se limpio correctamente el contenedor de prueba para eliminar cualquier sustancia ajena.

El contenedor fue llenado con aproximadamente 50mm y colocado en la posición de prueba en el Colorímetro y se observo el color que presentaba cada productor de aditivo A y B sucesivamente. La gama de colores estándares se iba cambiando conforme se realizaba la comparación visual.

Tabla 12. Gama de Colores Estándar [b].

ASTM Color	Coordenadas de Cromaticidad			Transmitancia Luminosa
	Rojo	Verde	Azul	T_w
0.5	0.462	0.473	0.065	0.86 ± 0.06
1.0	0.489	0.475	0.036	0.77 ± 0.06
1.5	0.521	0.464	0.015	0.67 ± 0.06
2.0	0.552	0.442	0.006	0.55 ± 0.06
2.5	0.582	0.416	0.002	0.44 ± 0.04
3.0	0.611	0.388	0.001	0.31 ± 0.04
3.5	0.640	0.359	0.001	0.22 ± 0.04
4.0	0.671	0.328	0.001	0.152 ± 0.022
4.5	0.703	0.296	0.000	0.109 ± 0.016
5.0	0.736	0.264	0.000	0.081 ± 0.012
5.5	0.770	0.230	0.000	0.058 ± 0.010
6.0	0.805	0.195	0.000	0.040 ± 0.008
6.5	0.841	0.159	0.000	0.026 ± 0.006
7.0	0.877	0.123	0.000	0.016 ± 0.004
7.5	0.915	0.085	0.000	0.0081 ± 0.0016
8.0	0.956	0.044	0.000	0.0025 ± 0.0006

4.2.7 Ensayos Tribológicos: Tribómetro Pin-on-Disk

Para efectos de esta prueba, se utilizó un tribómetro CSM Instruments, las condiciones de prueba recomendadas para esta prueba se trabajó bajo el estándar ASTM G99 [44]. El mecanismo de prueba utilizado fue el denominado Pin en Disco, conocido en con el termino en ingles Pin-on-Disk como se puede observar en la **Figura 25**. El material utilizado fue el par mecánico disco y bola de acero AISI 52 100. Se utilizaron cuatro discos de 1" de diámetro y 0.2" de grosor con un margen de +/- .001" (con descripción de material INOX T-416 del proveedor de aceros LEVINSON S.A. DE C.V.). Los cuales fueron maquinados y lijados en acabado espejo para obtener las dimensiones necesarias para las especificaciones de la colocación en Tribómetro.

Las bolas fueron de un material muy similar a los discos, las bolas se encontraron del mismo material que especifica el estándar, las especificaciones utilizadas fueron de 6mm (0.23622" +/- 0.0001, Chrome Steel, del proveedor Bal-Tec).

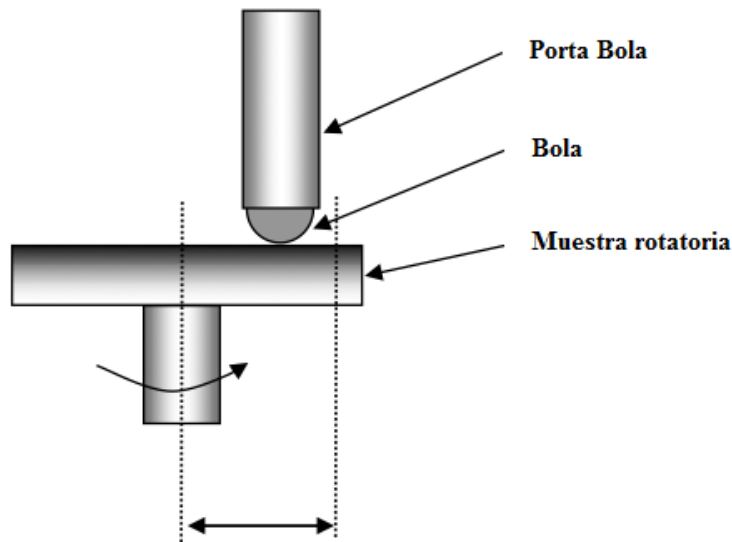


Figura 25. Mecanismo Pin-on-Disk [d].

El material que se utilizó fue primeramente sometido a limpieza con alcohol para evitar cualquier suciedad al momento de verter el lubricante. Las piezas fueron colocadas en el tribómetro, el disco fue colocado en el contenedor de aceite de acero inoxidable y adaptado correctamente con el fin de ajustarlo para evitar movimientos bruscos al momento de la prueba, además se le colocaron hules de alta presión y temperatura para el ajuste dado que los discos quedaron ligeramente pequeños al sujetador. En las **Figura 26** se puede apreciar como se monta el disco en el contenedor.

La preparación del segundo elemento del par mecánico, la bola, es más sencilla de montar, se coloca en el llamado “Ball holder”, nombre tomado del inglés, el cual es del mismo material que el contenedor, y existen distintos tamaños, en este caso se tomó el del tamaño de la bola de 6mm. Se puede apreciar en la **Figura 26** como queda colocada. Una vez montados por separados ambos elementos, se colocaron en el tribómetro para realizar la calibración del brazo donde se colocan los pesos con la finalidad de partir de una manera centrada en el disco.



Figura 26. Colocación del disco en contenedor de lubricante [e].

El aditivo fue depositado en el contenedor una vez que todos los elementos fueron colocados en su lugar con éxito, se colocaron 60 mililitros por cada prueba, es decir, se realizaron dos pruebas por cada Aditivo (A y B), la primera de ellas en condiciones de temperatura ambiente y una segunda prueba colocando el modulo de calentamiento, el cual regula la temperatura.

Para las cuatro pruebas se utilizaron discos nuevos para cada una, cada disco fue sometido a cuatro distintos pesos 1N, 5N, 10N y 20N, iniciando en el centro con el mayor peso y así sucesivamente decreciendo el peso hacia fuera del disco, dejando un espacio entre cada prueba de 1mm aproximadamente. Los parámetros de las pruebas y asignación de disco utilizado se muestran en la **Tabla 13**.

Tabla 13. Parámetros de Prueba en Tribómetro.

Aditivo	40°C	120°C
A	Disco 1	Disco 3
B	Disco 2	Disco 4

Capítulo 5

5. Resultados y Discusión

En el siguiente apartado se hará una descripción de los resultados arrojados de cada experimento de caracterización para el conocimiento composicional y estructural de los aditivos y del respectivo material que se utilizó durante el proceso.

5.1 Extrema Presión

El uso de la máquina Timken nos ofreció dar inicio a la investigación, aportando datos tanto visuales como datos sólidos para tomar en cuenta a lo largo de la caracterización de los aditivos.

Las primeras pruebas realizadas en esta sección fueron a prueba y error. Los aditivos fueron puestos a prueba bajo presión (carga) en ciertos niveles iniciando en un mínimo de carga, incrementando la carga hasta llegar al paro total de la máquina.

Se realizó una primera prueba sin carga sin agregar aditivo y se observó una marca pronunciada en la superficie del balero y se registró una medición en el amperímetro análogo en máquina Timken de 6 amperes en el momento del paro (amarre) total que fue cuestión de segundos, dejando un daño superficial esperado en el espécimen de prueba dadas las nulas condiciones de protección del metal. No soportó el peso más básico del brazo de leva.

Posteriormente se realizó una prueba aplicando aditivo Lupromax en la taza de prueba para proveer lubricación uniforme del mecanismo, el motor trabajó a una velocidad de 800 +/- 5 rpm por un periodo de aproximadamente 30 segundos que son los recomendados antes de aplicar carga. Se aplicó el primer disco de carga que representa 0.5kg, una vez aplicada se dejó correr 10 minutos, no se detectó ningún ruido ni fluctuación durante este periodo, probando que no existió prueba de marcas (cicatriz) que conlleven al desgaste. La película se mantuvo adherida al cilindro metálico.

Se agregó un disco más de 3kg mostrando la misma tendencia que con solo una carga, no mostró cicatriz ni fluctuación. Al momento de agregar el tercer disco comenzaron ligeras vibraciones del brazo de leva, asumiendo que se comenzaría a presentar fricción entre las superficies metálicas. Se dejó correr con esta carga por un periodo corto hasta agregar un disco pequeño de 0.5kg, fue en esta etapa donde por el medio auditivo se asumió una ligera vibración, como producto se demostró que bajo esa carga existió una ligera fricción entre las superficies dejando una pequeña marca de daño al material, pero la máquina continuó trabajando con la película adherida sin problema alguno durante un par de minutos demostrando las ventajas del producto.

Las marcas o cicatrices en la superficie son prueba del daño causado por el desgaste que existe en el contacto de las partes en movimiento, la lubricación es interrumpida, por así decirlo, cuando los rodamientos no se encuentran correctamente lubricados o nulamente, sin la película que los separa.

El grado de daño causado depende de las mismas propiedades de los materiales, la textura de los mismos, la velocidad de trabajo de los rodamientos, la temperatura y sobre todo la carga que se encuentran soportando. En la sección de Ensayos Tribológicos en conjunto con Microscopia Electrónica de Barrido, se detallarán los resultados de la relación existente entre desgaste y carga.

Estas pruebas con máquina Timken comprendieron la iniciación del proyecto, al observar el comportamiento del aditivo, estos datos de carga revelaron la capacidad con buenas características tal como se esperaban.

5.2 Análisis Térmico por Calorimetría Diferencia de Barrido

El análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido nos permitió conocer las temperaturas clave de transición térmicas en distintos intervalos.

Se utilizó esta técnica para determinar la reacción de oxidación, midiendo el flujo de calor aplicado en la muestra en función al incremento de la temperatura. Durante 40 minutos que duró el ciclo de calentamiento hasta llegar a 800°C.

Los aceites lubricantes, tanto como los aditivos o cualquier grasa, son propensos tanto a la oxidación termal como oxidativa dependiendo de las condiciones a los que se encuentren expuestos, en el caso de este estudio del acercamiento a una simulación, dado que estos aceites lubricantes estarán expuestos a la combustión interna de un motor, expuestos a temperaturas extremas, en este caso la prueba fue realizada con una temperatura muy elevada con la finalidad de observar un comportamiento de dichos aditivos.

El grado de degradación dependerá de cierta manera de las condiciones del motor, de su ciclo y el tiempo de uso, son datos importantes a considerar cuando se realizan pruebas más enfocadas a la realidad.

Las dos muestras de los aditivos A y B fueron colectadas en distintos intervalos, la obtención de los perfiles fueron realizados por separado para cada aditivo, tanto nuevo como usado, observar los termogramas de las **Figuras 27 y 28** para Aditivo A, y las **Figuras 29 y 30** para Aditivo B.

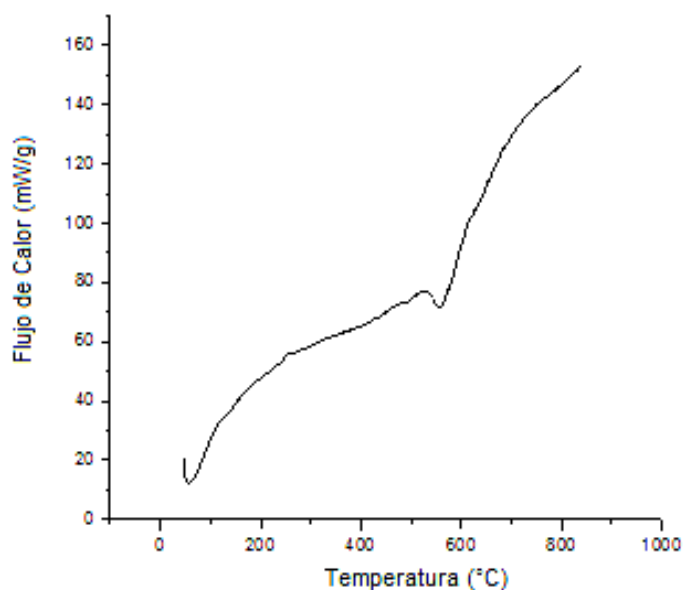


Figura 27. Termograma Aditivo A - Nuevo

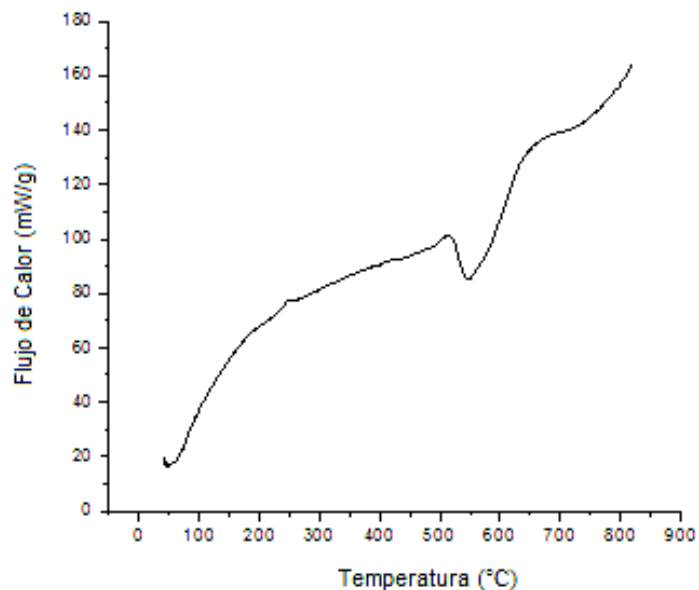


Figura 28. Termograma Aditivo A – Usado

Lo interesante que se puede observar al comparar las curvas de los termogramas del aditivo nuevo vs usado A, mostrados en **Figura 27 y 28**, al seguir el comportamiento ante la temperatura, las temperaturas de transición que se encuentran en un rango entre los 220-250°C, esto es antes de entrar a la zona de descomposición, son prácticamente las mismas cuando esta usado y nuevo. La meseta que se forma entre el rango de los 500-550°C es la zona que nos interesa para los estudios, es una zona que se encuentra a elevada temperatura además lo que nos dice la literatura es una zona donde se estabiliza a pesar que se da en un corto periodo, en ese punto existe un cambio que es distinto al comportamiento de la curva, podríamos esperar la formación de un compuesto y se correlaciona con la formación de la película esperada que impide el contacto y como consecuencia que la fricción no genere una temperatura más alta.

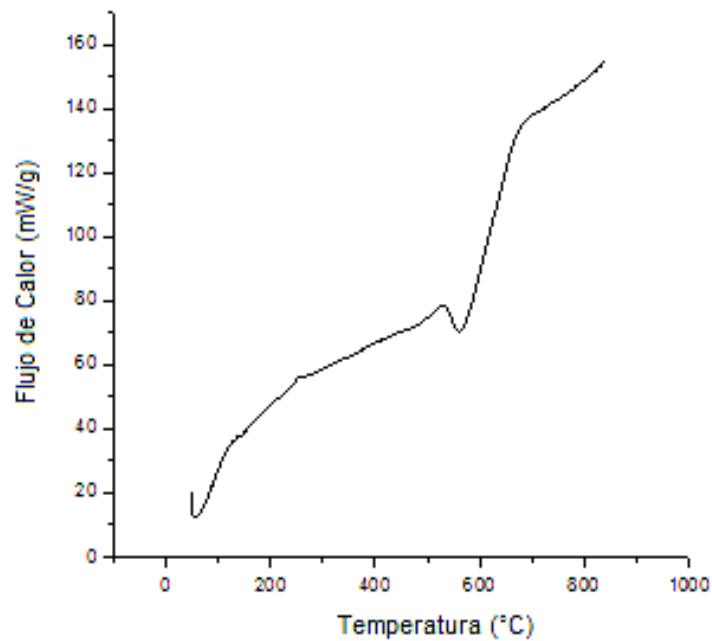


Figura 29. Termograma Aditivo B - Nuevo

El aditivo B muestra la misma tendencia que el aditivo A, observar **Figuras 29 y 30**, ambas temperaturas de transición se mantienen similares y la meseta que se forma, que es la temperatura que sufre los cambios de degradación se mantiene en un mismo rango de temperatura entre 500-550°C.

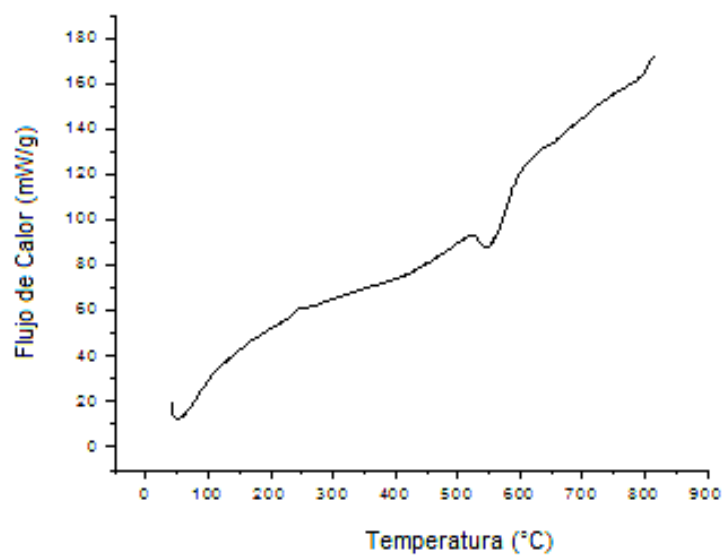


Figura 30. Termograma Aditivo B – Usado

5.3 Análisis Termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se utilizó para comprender la degradación del lubricante, obteniendo distintos periodos para conocer las pérdidas de peso en la transición del aumento de temperatura. En la **Figura 31** muestra el termograma, se pueden observar dos distintos régimen de pérdida de peso en el perfil de la curva, el primero se puede apreciar en un rango entre los 180°C y 300°C, este rango indica y confirma la evaporación de los hidrocarburos presentes en la distribución molecular del aditivo e indica que ocurre la degradación de la base.

A partir de los 300 hacia los 400 °C se observa una segunda caída en la curva (punteada en color verde), a partir de esa temperatura inicia la descomposición que en conjunto con el análisis DSC se corroboran dichas temperaturas, en ese punto el aditivo lubricante se quema y solo quedan residuos de carbono y azufre.

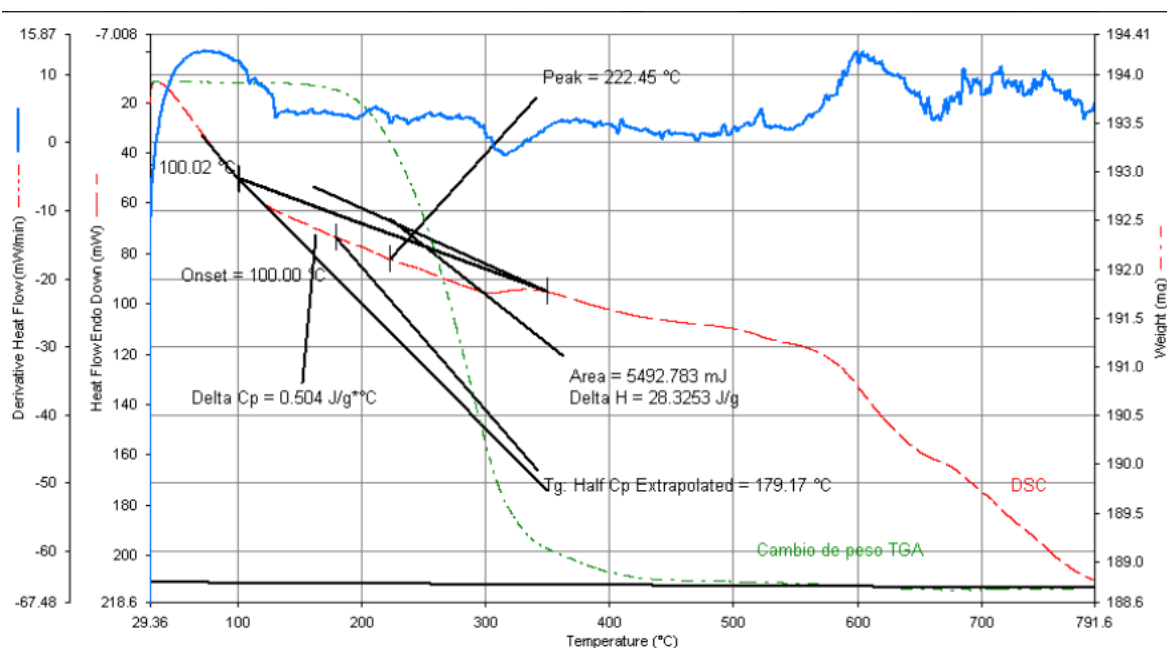


Figura 31. Análisis Termogravimétrico.

5.4 Análisis por Espectroscopia Infrarrojo

Las muestras fueron sometidas a análisis para conocer su información molecular en los cambios que puede sufrir el aditivo lubricante. En las **Figuras 32 y 33**, se muestran los espectros para aditivo A y B, respectivamente.

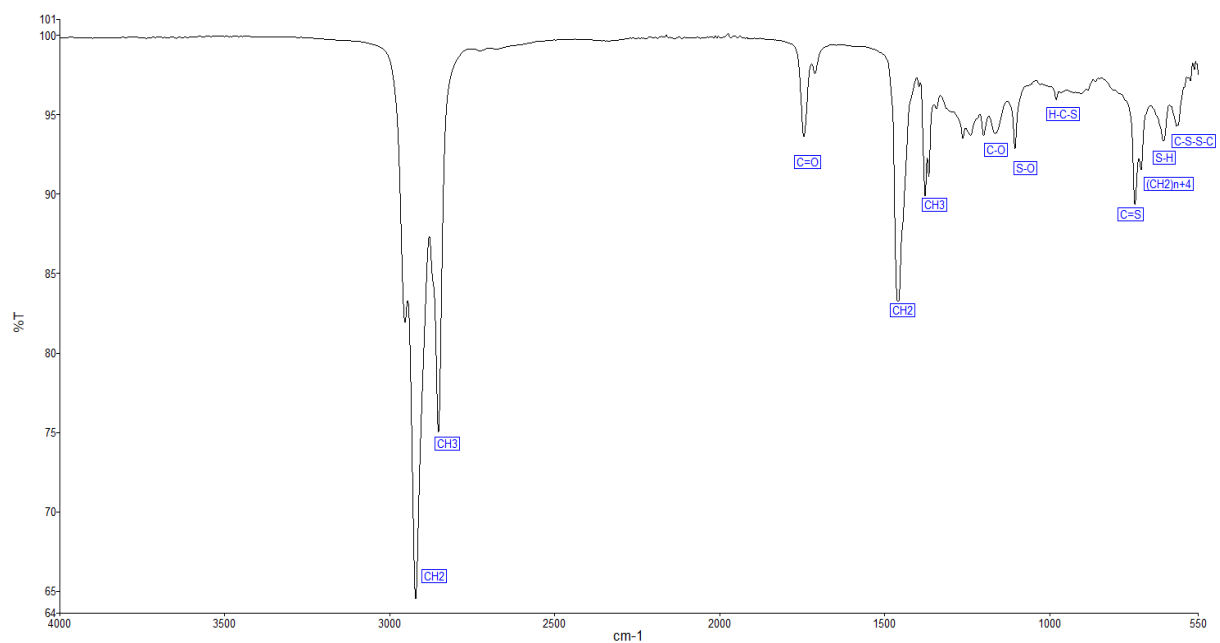


Figura 32. Espectro IR de Aditivo A

Se observa que la muestra de aditivo A posee esteres que tienen grupos carboxilos, enlaces carbono-azufre, son esteres de cadena corta entrecruzados con azufre o comúnmente llamados tioésteres, Este tipo de esteres poseen una característica que ya ha sido estudiada y comprobada su buen funcionamiento a altas presiones, por esta razón son ampliamente utilizados en aditivos lubricantes EP (de extrema presión) en sus formulaciones reforzando el estudio que este tipo de aditivos están aportando y documentarse como tecnología activada con calor.

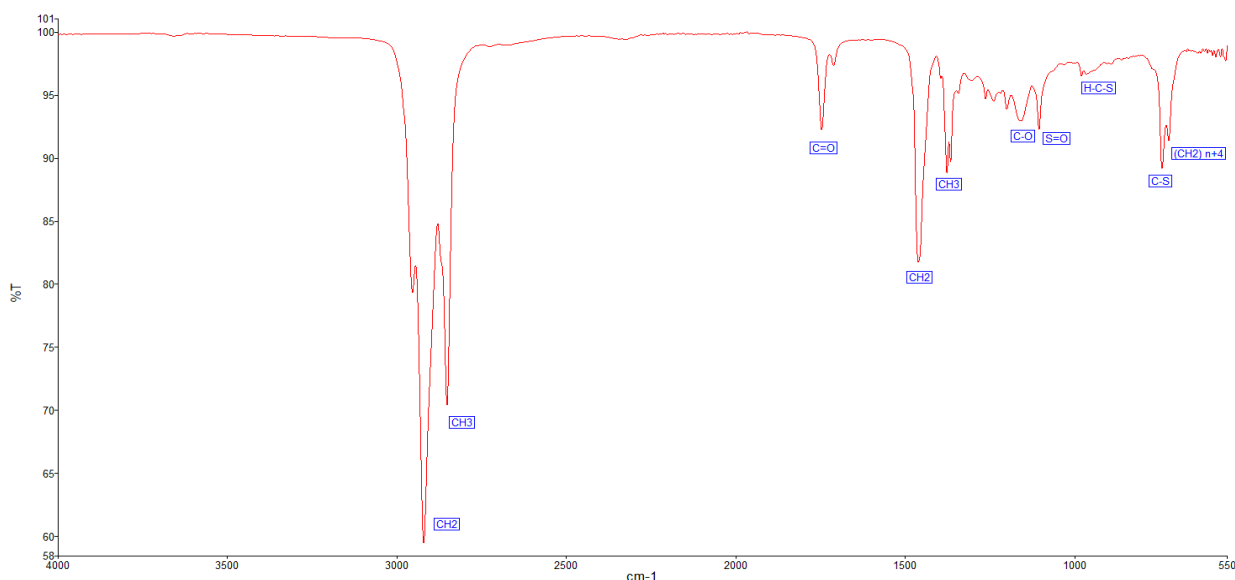


Figura 33. Espectro IR de Aditivo B

Se observa que la muestra de aditivo A posee esteres que tienen grupos carboxilos, enlaces carbono-azufre, son esteres de cadena corta entrecruzados con azufre o comúnmente llamados tioesteres, este tipo de esteres poseen una característica que ya ha sido estudiada y comprobada su buen funcionamiento a altas presiones, por esta razón son ampliamente utilizados en aditivos lubricantes EP (de extrema presión) en sus formulaciones reforzando el estudio que este tipo de aditivos están aportando y documentarse como tecnología activada con calor.

Los picos que se revelaron en aditivo B mostrados en la grafica de la **Figura 33** se encuentran en la longitud de onda 1745 cm^{-1} que pertenece a un ester, tambien mostro un pico a 1715 cm^{-1} , perteneciente a un acido carboxilico.

Una vez que un aditivo lubricante es sometido a condiciones de altas presiones y temperaturas se sigue conservando, a pesar de que existen mínimas modificaciones, observar **Figuras 34 y 35**, como se corroboró en el análisis térmico, quiere decir que la composición de estos aditivos no cambia en gran medida, con esta caracterización se puede interpretar que la degradación de los aditivos lubricantes es muy baja con ambos resultados que hemos visto hasta el momento, pero esto debe comprobarse pensando en la composición química presente en ellos, lo que se encontró presente fueron las moléculas más comunes que son alcoholes, aminas, ácidos grasos, ester, con la finalidad de obtener un producto eficaz que promueva la formación de película para la protección de las superficies.

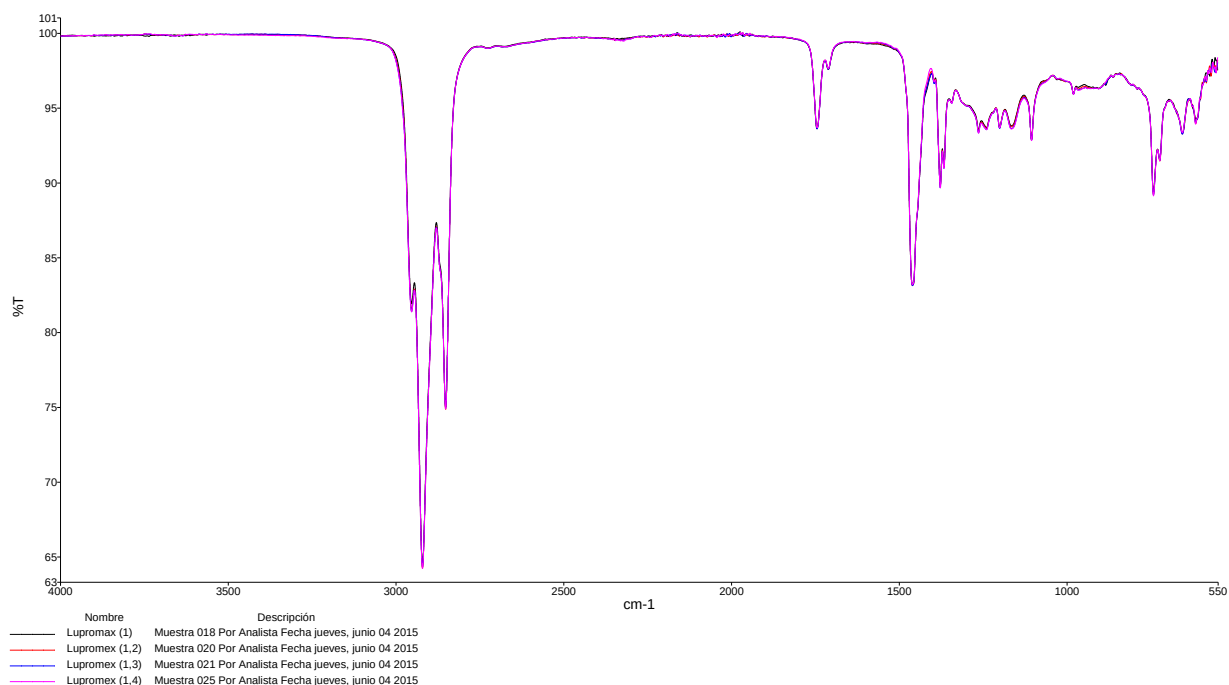


Figura 34. Espectros IR de Aditivo A nuevo y usados.

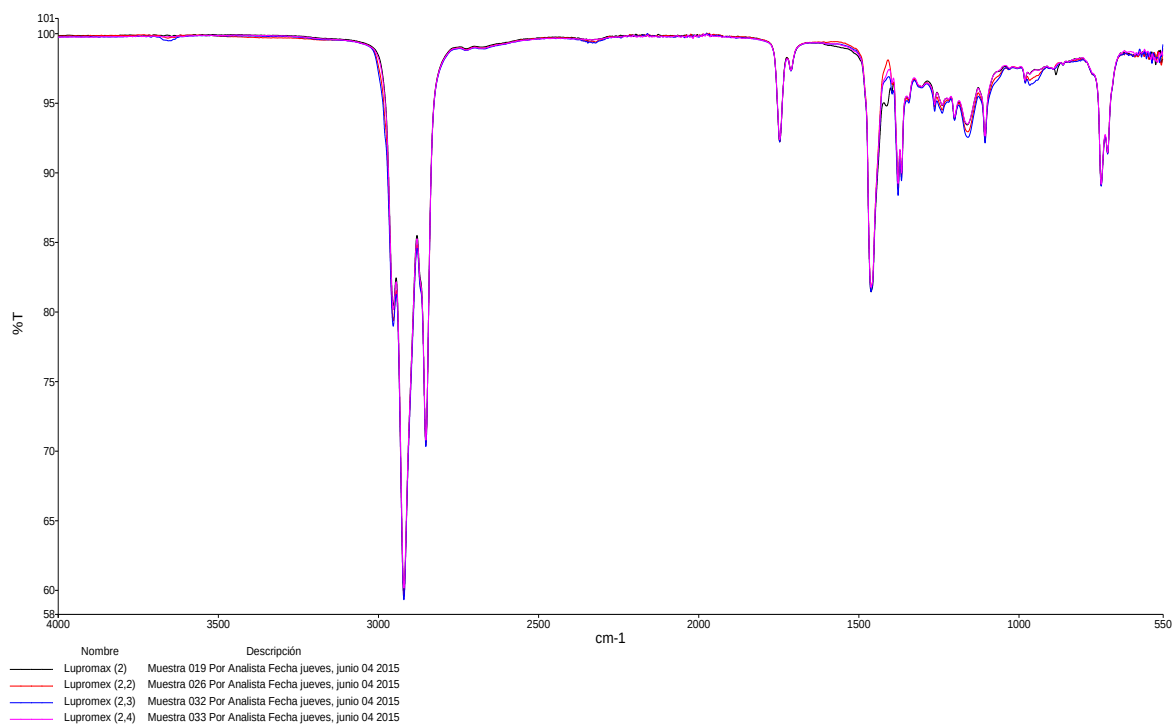


Figura 35. Espectros IR de Aditivo B nuevo y usados.

En la **Figura 34** y **Figura 35**, se combinaron los aditivos en estado original y tres muestras del cada aditivo que fueron utilizados en los ensayos tribológicos (no mostrados en esta sección), todos ellos fueron sometidos a condiciones de carga y temperatura, como se menciono anteriormente, al combinarlos no se muestra algún cambio drástico en su composición, los cambios mínimos corroboran los resultados en las curvas de barrido diferencial de calor, y que más adelante se demostraran en conjunto con los ensayos tribológicos y con la caracterización por SEM y EDS.

5.5 Densidad, Viscosidad Cinemática y Dinámica

El conocer las propiedades fisicoquímicas de un aceite lubricante es de gran importancia, nos adentramos a conocer su comportamiento y a su vez su desempeño cuando se integran todas las herramientas en un sistema.

La densidad es una propiedad clave para un sistema de lubricación y está ligada con la viscosidad, matemáticamente se utilizan para cálculos de conversión.

A medida que aumenta la densidad, el fluido se vuelve más grueso, y esto conduce al efecto de retardo en que las partículas se asienten, llegando a causar contaminación, problemas de bloqueo e inclusive corrosión. Lo ideal en un sistema es poder eliminar la mayor parte de contaminantes presentes mediante filtros para mantener el sistema limpio.

La densidad fue medida con dos distintos métodos, con densímetro que es un método manual y muy visual y que puede llegar poseer un mayor margen error por el manejo y que depende de la experiencia de la persona que realiza los experimentos, los resultados se muestran en la **Tabla 13**, y el segundo método fue utilizando el equipo Stabinger, que al mismo tiempo nos arroja datos de Viscosidad tanto dinámica como cinemática, dicho equipo nos proporciona datos más precisos, pero muy similares a los que se obtuvieron con el uso del densímetro. Los resultados de densidad (ρ) obtenida por el equipo se muestran en la **Tabla 14**.

Tabla 13. Resultados de densidad con uso de Densímetro a temperatura ambiente.

Aditivo	Densidad g/cm ³
Aditivo A	0.928
Aditivo B	0.927

Tabla 14. Resultados de densidad a 40 °C y 100 °C en equipo Stabinger.

Densidad a 40°C			
	Aditivo A	Aditivo B	Unidades
ρ	0.9151	0.8805	g/cm ³
Densidad a 100°C			
ρ	0.8744	0.8404	g/cm ³

De esta misma operación se obtuvieron los datos de Viscosidades dinámica (μ) y cinemática (ν), el mismo programa realiza el análisis y nos muestra las tres variables, tal como se observa en las **Tablas 15 y 16**, a distintas temperaturas.

Tabla 15. Resultados de Viscosidad dinámica y densidad a 40°C

Viscosímetro a 40°C			
	Aditivo A	Aditivo B	Unidad
μ	33.91	27.91	mPa·s
ν	37.058	31.697	mm ² /seg (cSt)
ρ	0.9151	0.8805	g/cm ³

Tabla 16. Resultados de Viscosidad dinámica y densidad a 100°C

Viscosímetro a 100°C			
	Aditivo A	Aditivo B	Unidad
μ	5.8555	5.4915	mPa·s
ν	6.6964	6.5344	mm ² /seg (cSt)
ρ	0.8744	0.8404	g/cm ³

La determinación de las viscosidades no tiene sentido si no se definen las temperaturas, estas son reportadas en dos distintas temperaturas de operación, 40 y 100°C, que son las bases de los sistemas de clasificación SAE e ISO.

Otro método utilizado para la obtención de la viscosidad cinemática se realizó por medio del baño viscosímetro, utilizando el tipo Cannon-Fenske, en las **Tablas 17 y 18** se muestra el detalle de la reproducibilidad de las pruebas, con el fin de obtener mayor precisión en las lecturas, finalizando con la obtención de un solo resultado tomando el promedio de todas las mediciones.

Para el aditivo A tomado a 40°C se obtuvo una viscosidad cinemática de 39.77206 mm²/seg, si se compara este resultado con el obtenido por el equipo, es similar, registrada la medición de 37.058 mm²/seg, la variación resulta por el error humano al realizar las mediciones.

Cabe mencionar que los datos obtenidos entre los dos métodos muestran pequeñas discrepancias al ser comparados, pero que no se encuentran muy alejados numéricamente, el método del baño del viscosímetro es el que puede llegar a causar problemas de precisión

en los datos por el ya mencionado error humano, por ello, se decidió tomar los datos obtenidos con el equipo como los datos finales registrados por cada prueba.

Tablas 17 y 18. Toma de tiempos y resultados de Viscosidad Cinemática para Aditivo A.

Baño Viscosímetro capilar 200 No. R358			Baño Viscosímetro capilar 150 No. P398		
Aditivo A a 40°C			Aditivo A a 100°C		
No. Medición	Tiempo (seg)	Calculo Viscosidad (Factor * tiempo)	No. Medición	Tiempo (seg)	Calculo Viscosidad (Factor * tiempo)
1	374.9	39.35063	1	202.59	6.68547
2	378.28	39.70540	2	202.84	6.69372
3	377.93	39.66867	3	203.36	6.71088
4	375.78	39.44300	4	203.56	6.71748
5	379.43	39.82611	5	205.30	6.77490
6	379.4	39.82296	6	205.02	6.76566
7	378.5	39.72850	7	205.28	6.77424
8	380.25	39.91218	8	206.52	6.81516
9	381.68	40.06228	9	206.20	6.80460
10	383.0	40.20083	10	207.46	6.84618
		39.77206			6.75883

El mismo caso sucede para el aditivo B puesto a prueba bajo baño de viscosímetro, los resultados de las mediciones en conjunto con el resultado final se encuentran en las **Tablas 19 y 20**.

Tablas 19 y 20. Toma de tiempos y resultados de Viscosidad Cinemática para Aditivo B.

Baño Viscosímetro capilar 200 No. R343			Baño Viscosímetro capilar 150 No. P375		
Aditivo B a 40°C			Aditivo B a 100°C		
No. Medición	Tiempo (seg)	Calculo Viscosidad (Factor * tiempo)	No. Medición	Tiempo (seg)	Calculo Viscosidad (Factor * tiempo)
1	319.16	35.14175	1	189.32	6.44635
2	321.12	35.35756	2	190.31	6.48006

3	322.00	35.45445
4	320.34	35.27168
5	322.44	35.50290
6	322.29	35.48639
7	322.19	35.47537
8	324.50	35.72972
9	324.16	35.69229
10	324.87	35.77046
		35.48826

3	190.22	6.47699
4	190.57	6.48891
5	190.93	6.50117
6	190.96	6.50219
7	191.87	6.53317
8	191.53	6.52160
9	191.94	6.53556
10	192.9	6.56859
		6.50546

5.6 Acidez

La compresión del grado de acidez nos ofrece información sobre las tolerancias del aceite, dependiendo del tipo y las condiciones de operación, estos límites de acidez se encuentran establecidos para no sobrepasarlos, un incremento brusco es un indicativo de problemas en el funcionamiento óptimo, ocasionando contaminación, incrementos en la fatiga mecánica o la pérdida de la capacidad de los aditivos, aquí es donde se torna interesante para este estudio. En las **Tablas 21 y 22**, se realizó el registro de los datos obtenidos de la titulación volumétrica para encontrar el valor del punto final de dicha titulación, son datos que se tomaron del momento exacto donde se originó el cambio de color de las muestras, y a partir de las mediciones, se realizaron los cálculos con el uso de la fórmula del acidez para la obtención de la acidez total en mg de KOH. Se tomaron 5 lecturas para cada aditivo y se realizó un promedio de los datos que se encontraban dentro de los márgenes permisibles.

Tabla 21. Datos obtenidos y Determinación del número de Acidez de Aditivo A

Mediciones de Acidez Aditivo A			
No. Medición	V _{inicial} (mL)	V _{final} (mL)	Acidez (mg KOH)/g
1	1.04	1.96	4.9368
2	1.98	2.82	4.488
3	2.82	3.83	5.4417
4	3.83	4.85	5.4978
5	4.85	5.81	5.1612
			5.1051

Tabla 22. Datos obtenidos y Determinación del número de Acidez de Aditivo B

Mediciones de Acidez Aditivo B			
No. Medición	V inicial (mL)	V final (mL)	Acidez (mg KOH)/g)
1	5.81	6.84	5.5539
2	6.84	7.83	5.3295
3	7.83	8.84	5.4417
4	8.84	9.89	5.6661
5	0	1.14	6.171
			5.63244

5.7 Color

Se utilizó el colorímetro para la obtención visual del Color ASTM correspondiente a cada Aditivo, ver resultado en **Tabla 23**, medir el color se basa en una comparación visual de la cantidad de luz transmitida a través de la profundidad del aceite, esta fuente de luz estándar hace coincidir la muestra con una diapositiva de vidrio, estos valores estándares varían entre 0.5 y 8 en incrementos de 0.5, si la muestra queda entre dos valores enteros, se toma el valor más alto. Este método se utiliza para la fabricación de aceites para fines de control de calidad.

El color puede utilizarse como indicador de la salud del aceite lubricante, puede variar de transparente a opaco, los colores se basan en el crudo con que se fabrican, su viscosidad, métodos y grado de tratamiento durante refinado y dependiendo de los aditivos incluidos.

Un cambio de color del aceite lubricante significa un cambio en su composición química o por la presencia de contaminantes presentes, la posibilidad de que exista oscurecimiento es debido a los carbonos insolubles que provienen de alguna falla térmica.

Tabla 23. Resultado de Color ASTM.

Resultado Color ASTM	
Aditivo A	Aditivo B
4	4.5

Los resultados mostrados en la **Tabla 23**, nos muestra que ambos aditivos se encuentran en el rango del color numero 4, la gama de colores listada en la tabla ASTM D 1500 nos muestra la coordinación de la cromaticidad que producen los tres filtros utilizados (rojo, verde y azul) para emular la respuesta del ojo humano al color y la luz.

5.8 Ensayos Tribológicos: Tribómetro Pin-on-Disk

El tribómetro Pin-on-Disk (por sus siglas en ingles pin/bola sobre disco), se utilizó para realizar ensayos de desgaste mediante el contacto y rozamiento del par mecánico bola y disco trabajando en un medio lubricado y en condiciones de temperatura controlada, como finalidad de obtener los coeficientes de fricción bajo variaciones de carga y comparar estos resultados variando la temperatura controlada. Es importante mencionar que el coeficiente de fricción no es una propiedad de los materiales sino un parámetro medido que depende en gran parte de las condiciones ambientales.

Se realizaron cuatro pruebas con distintas cargas aplicadas: 1N, 5N, 10N y 20N, en un disco por cada aditivo por separado a una temperatura ambiente de 40°C, la condición del paro de cada prueba fue de 200 vueltas, el programa mostraba una humedad del 46%, se reprodujo la misma operación con el uso del módulo de calentamiento para el incremento de la temperatura a 120°C, se utilizaron en total cuatro discos y cuatro bolas para los ensayos tribológicos. Disco 1 y disco 2 están asignados al aditivo A a 40°C y 120°C, respectivamente, mientras que el disco 3 y 4 le corresponden a las pruebas de aditivo B a 40°C y 120°C. Los discos fueron analizados con el uso de SEM y EDS (no mostrados en este apartado).

En la **Figura 36** se muestran las cuatro graficas de la prueba para el disco 1 lubricado con aditivo A, en la primera grafica (a) resulta claro observar la variación en el rango de la medición del coeficiente de fricción, se muestra una pequeña inestabilidad, esto se dio debido a que fue la primera prueba y se tuvieron ciertos problemas al colocar el primer disco en el modulo, se tuvo que colocar una liga de presión para fijar el disco con el sujetador de la muestra y los tornillos se ajustaran para el sumo cuidado de alguna inestabilidad al momento de realizar la prueba, pero la oscilación se mantuvo dentro de los

rangos comunes, se registro un COF de 0.108, al incrementar la carga a 5N en la segunda grafica (b) como es de esperarse se incremento el valor del coeficiente de fricción, al inicio de la prueba se muestra una pequeña inestabilidad pero se va estabilizando hasta llegar a valores constantes para distancias más cortas, registrando un valor final de 0.173. De igual manera en la aplicación de 10N y 20 N, observar graficas (c) y (d), sucedió una inestabilidad al inicio de ambas pruebas, es un estado común por un cierto periodo al arranque, seguido por un estado de estabilidad que hace constante al coeficiente de fricción para ser medido, se registraron valores de COF de 0.115 y 0.152, respectivamente, estos resultados se pueden observar en la **Tabla 12**.

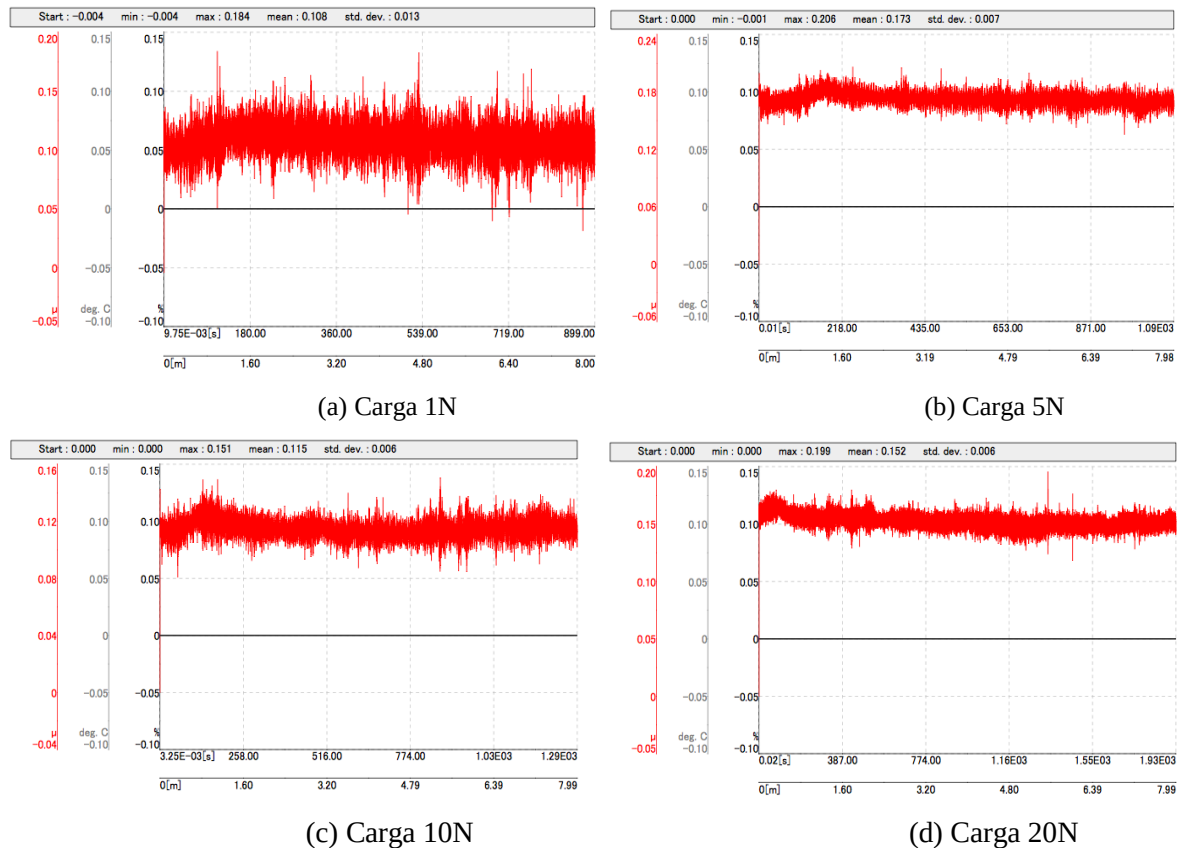


Figura 36. Coeficientes de Fricción en función del tiempo bajo carga - Aditivo A a 40°C

En la **Tabla 24**, se muestran los datos registrados por carga y por aditivo, también se incluyó la huella midiendo el diámetro de la cicatriz que se genero debido al desgaste en la

bola utilizando un microscopio calibrado por cada ensayo realizado, como fue de esperarse la huella se fue incrementando con la carga.

Tabla 24. Resultados de los coeficientes de fricción a distintas cargas a 40°C.

Variación de la carga a 40°C	Aditivo A		Aditivo B	
Carga	COF	Huella (µm)	COF	Huella (µm)
1N	0.108	12.5	0.156	12.5
5N	0.173	15.5	0.059	12.5
10N	0.115	13.75	0.131	16.25
20N	0.152	17.5	0.084	18.75

Tabla 25. Resultados de los coeficientes de fricción a distintas cargas a 120°C.

Variación de la carga a 120°C	Aditivo A		Aditivo B		
	Carga	COF	Huella (µm)	COF	Huella (µm)
	1N	0.142	8.75	0.171	7.5
	5N	0.044	11.25	0.07	10
	10N	0.057	13.75	0.064	16.25
20N	0.078	18.75	0.072	20	

Al incrementar la temperatura y trabajar a 120°C y hacer la comparación, los coeficientes de fricción se redujeron prácticamente a la mitad en relación a la carga, se observan los resultados en **Tabla 25**.

Los resultados de fricción de las pruebas Pin-on-disk confirman que el coeficiente de fricción entre las superficies deslizantes depende del tiempo, existen pruebas destructivas donde se les aplica carga máxima y se deja correr en tiempo indeterminado hasta que el material queda con daño severo e irreversible. Una de las razones importantes que puede ser determinante en el grado de desgaste causado es la geometría del par mecánico analizado, es donde el mecanismo de transferencia del metal juega un papel importante en la determinación del coeficiente de fricción, para ello se necesita un trabajo de investigación detallado para conocer los efectos de la incrustación de asperezas y los

desechos del mismo desgaste producido, además de conocer el efecto de la película del lubricante.

El objetivo de estos ensayos tribológicos es confirmar la formación de la tribopelícula o comúnmente llamada nanopelícula dado que trabajo en ese nivel de formación, al someter los aditivos lubricante en tales condiciones de carga y temperatura con la finalidad de transferir los resultados en términos del desempeño.

5.9 Microscopia Electrónica de Barrido

Los discos sometidos a ensayos tribológicos bajo carga y temperatura controlada, fueron caracterizados con la técnica de microscopia electrónica de barrido para la obtención la micrografía de las superficies de los discos. La relación del aditivo trabajado en dos temperaturas se pueden observar en la **Tabla 25** con la asignación de disco para relacionarlos con las imágenes SEM que se mostraran a partir de este punto.

Tabla 25. Parámetros de Prueba y asignación de Disco.

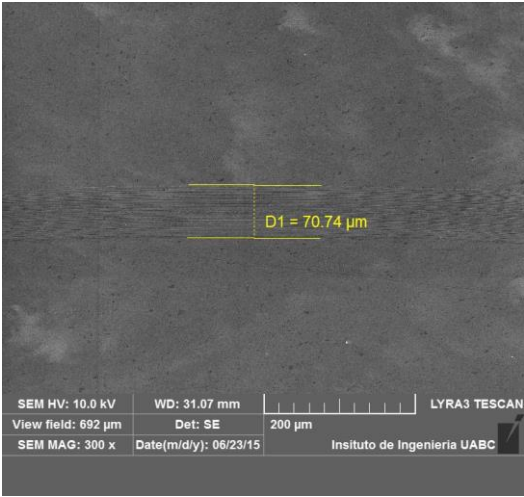
Aditivo	40°C	120°C
A	Disco 1	Disco 3
B	Disco 2	Disco 4

Al final de los ensayos fue posible observar la distribución de las pistas de desgaste en la zona de contacto del par mecánico, con el uso del microscopio se hizo la medición del ancho de las huellas de desgaste en cada disco con cada carga aplicada, la tabla 26 muestra la concentración de resultados.

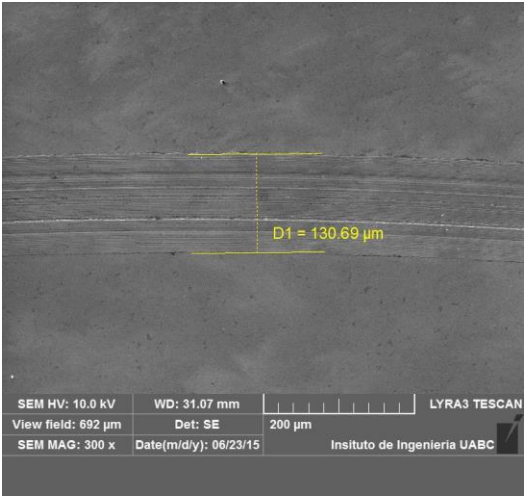
Tabla 26. Resultados de Huella de Desgaste por Disco.

Disco	Carga			
	1N	5N	10N	20N
1	70.74 μm	130.69 μm	179.38 μm	266.24 μm
2	76.59 μm	153.16 μm	200.33 μm	258.16 μm
3	72.08 μm	130.22 μm	186.46 μm	246.99 μm
4	86.5 μm	150.47 μm	193.69 μm	243.15 μm

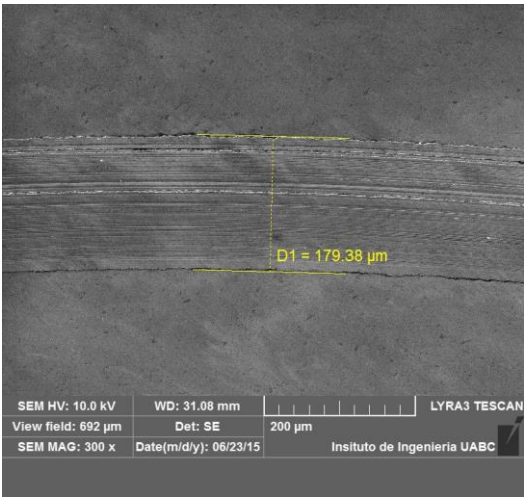
En las **Figura 37, 38, 39 y 40** se presentan las cuatro morfologías mediante SEM de cada Disco sometido a las distintas cargas y temperaturas, mostradas en la **Tabla 25**.



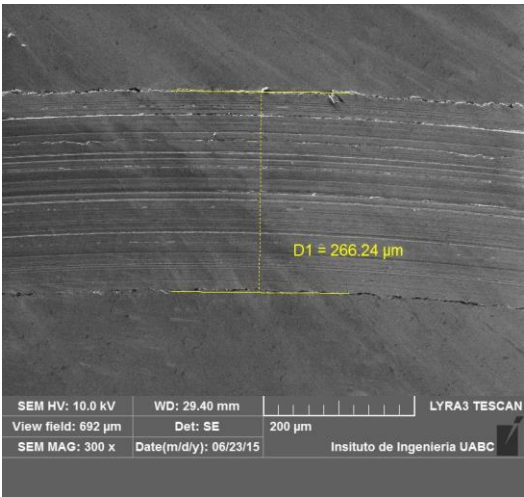
(a) 1N



(b) 5N

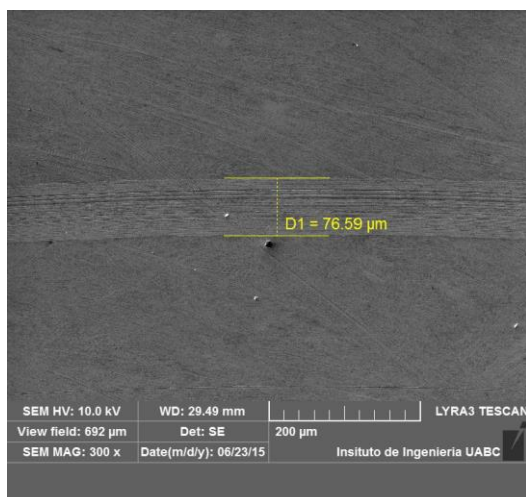


(c) 10N

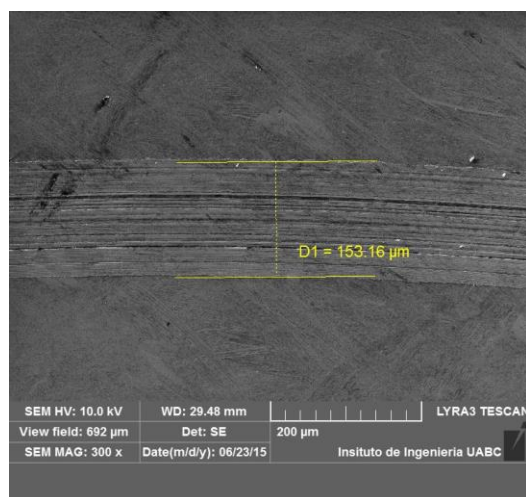


(d) 20N

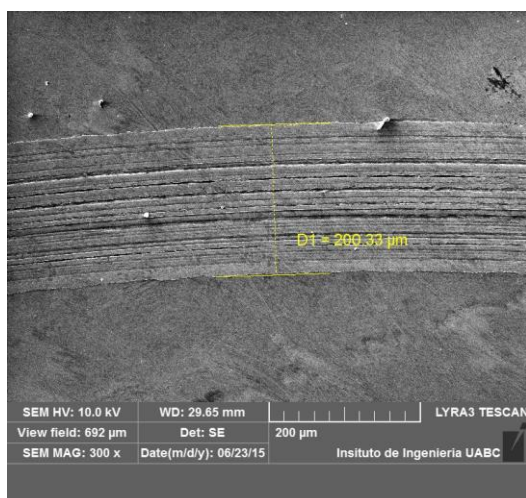
Figura 37. Micrografía SEM Disco 1.



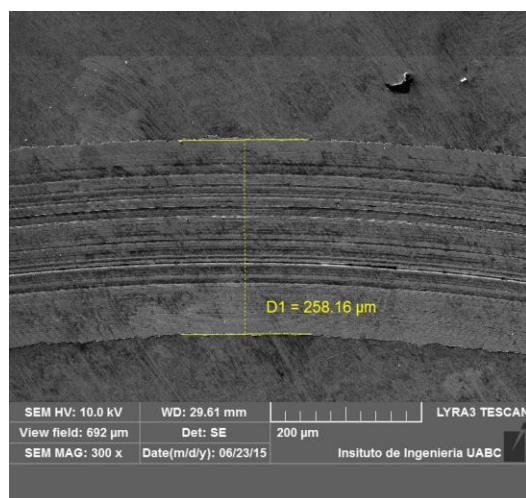
(a) 1N



(b) 5N

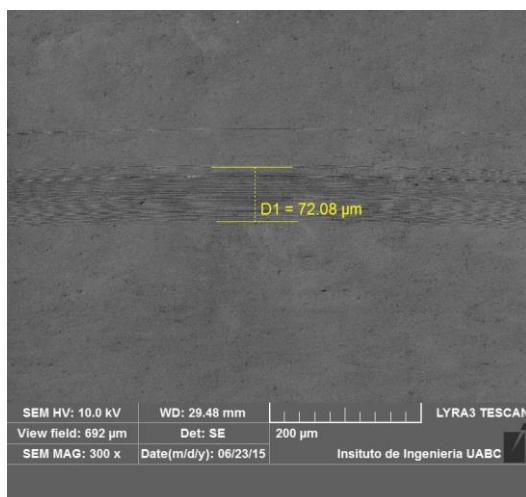


(c) 10N

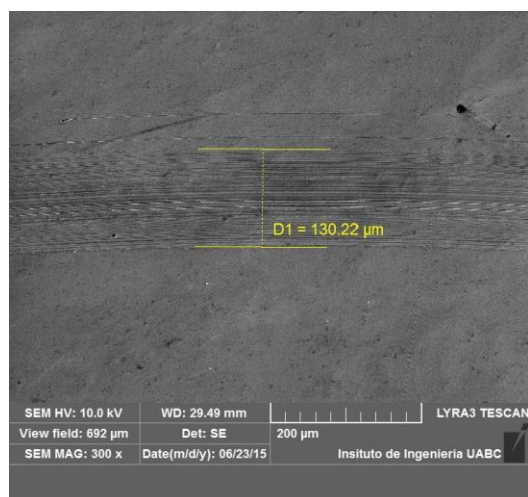


(d) 20N

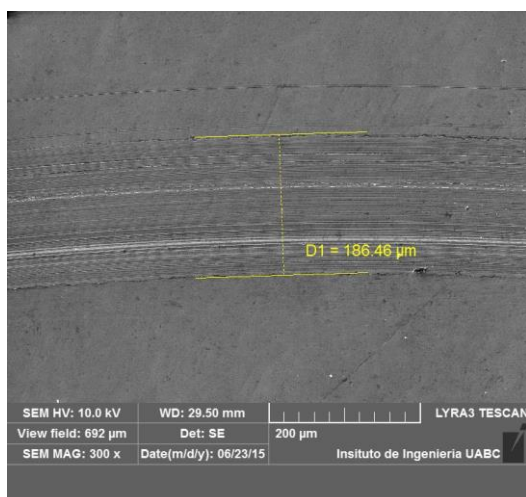
Figura 38. Micrografía SEM Disco 2.



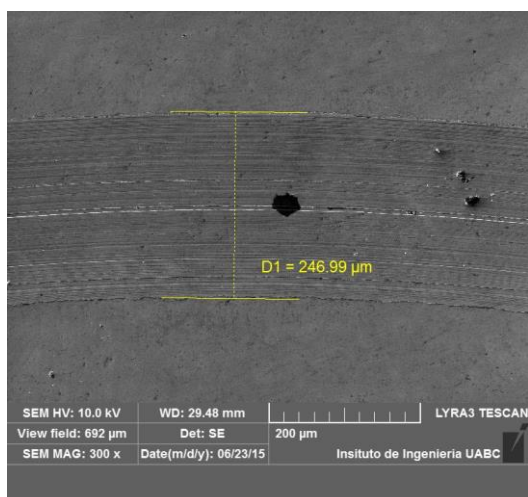
(a) 1N



(b) 5N

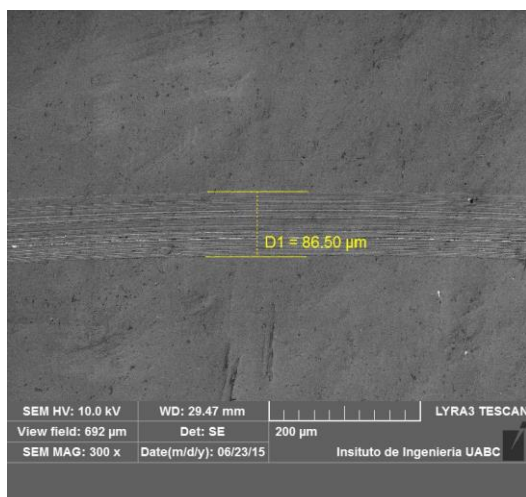


(c) 10N

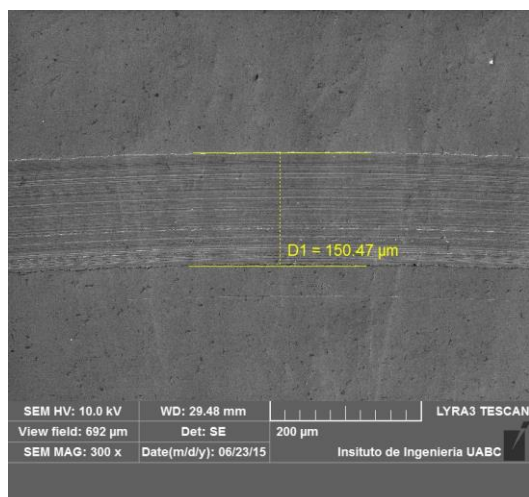


(d) 20N

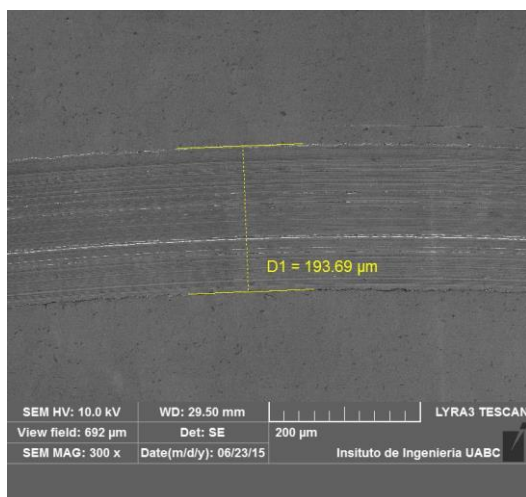
Figura 39. Micrografía SEM Disco 3.



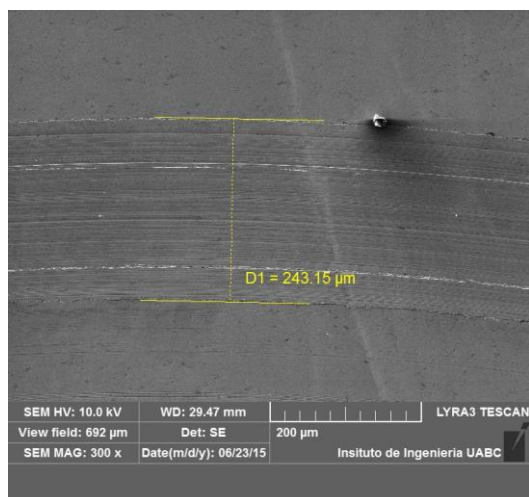
(a) 1N



(b) 5N



(c) 10N



(d) 20N

Figura 40. Micrografía SEM Disco 4.

Al observar las morfologías con el fin de evaluar si existe algún depósito de las partículas que pueden llegar a incrustarse en las rugosidades de la superficie, estas partículas como nos ha indicado la literatura, es el amortiguamiento que se dará con la formación de la tribopelícula (nanopelícula).

Los patrones observados en las huellas son muy uniformes una vez que se ajusta el camino que siguió el mecanismo en rodamiento, se puede observar el tamaño del ancho de las huellas, si analizamos los discos expuestos a la máxima carga (20N) comparando el disco 2

con el 4, los cuales fueron puestos a pruebas a distintas temperaturas, hablando del mismo aditivo, la huella con la mayor carga es más pequeña con una diferencia de $15.01\mu\text{m}$, lo que nos indica una tendencia de menor desgaste, esto es significativo pensando que a altas temperaturas el desgaste siga mostrando una menor cantidad o que se mantenga en un desgaste mínimo a mas altas presiones.

5.10 Espectroscopia de Rayos X de dispersión de energía

El análisis EDS se realizo para determinar la composición elemental de la partícula que se ha agregado tras los ensayos tribológicos de desgaste buscando los residuos depositados al ser sometidos a carga y temperatura.

Se analizaron dos puntos, el objeto 2 es la parte donde no hubo contacto entre superficies, y el objeto 1 es donde se dio lugar al rodamiento, por medio de SEM y EDS en conjunto se analizaron para encontrar la composición en esos dos puntos, mostrados en las **Figuras 40, 41 y 42**.

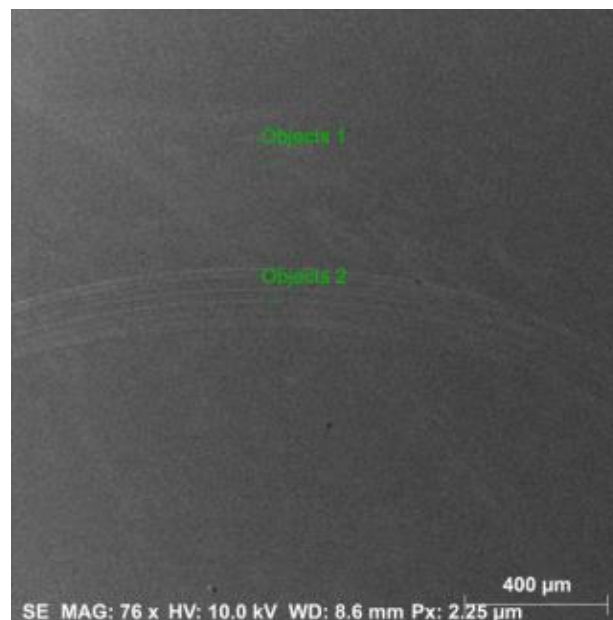
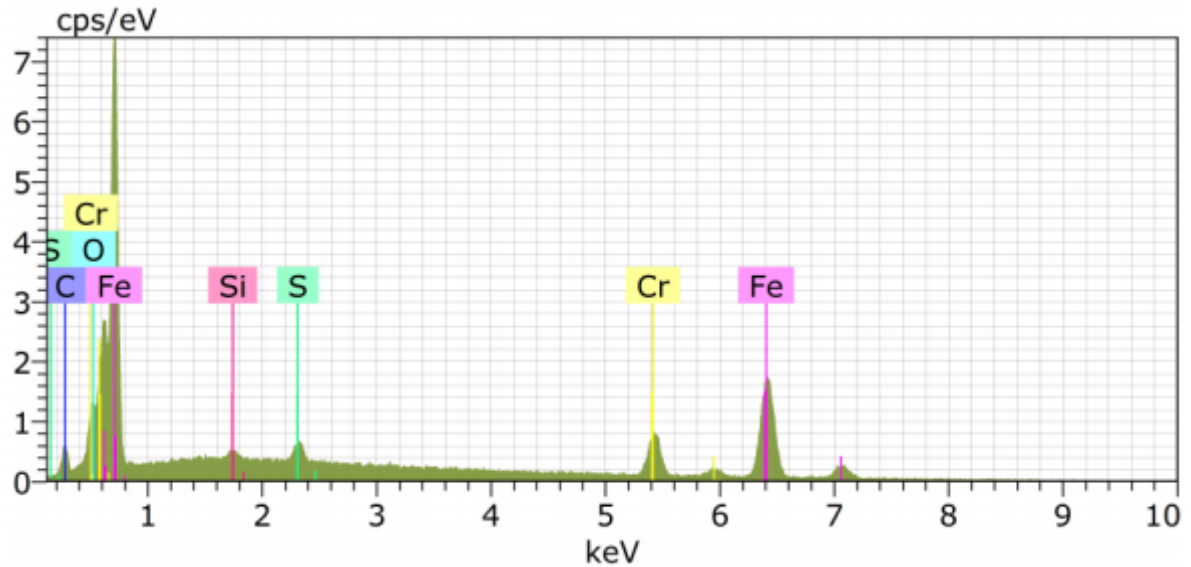


Figura 40. Micrografía SEM Disco 1, carga 20N.



Spectrum: Objects 1

El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
				[wt. %]	[wt. %]	[at. %]	[wt. %]
Fe	26	K-series	24054	90.43	82.89	74.12	4.04
Cr	24	K-series	9322	14.13	12.95	12.44	0.58
C	6	K-series	1991	2.40	2.20	9.16	0.48
S	16	K-series	3015	0.90	0.82	1.28	0.06
O	8	K-series	1637	0.80	0.73	2.28	0.18
Si	14	K-series	1187	0.45	0.41	0.73	0.05
Total:			109.10	100.00	100.00		

Figura 41. EDS análisis de Objeto 1 en Disco 1

En el Objeto uno se encontró Hierro (Fe) que son la superficie en rodamiento que son de acero inoxidable, Carbono y Azufre que forman parte del aditivo lubricante. Lo interesante es evaluar las variaciones en composición que puede haber entre los puntos donde se sometieron a desgaste en conjunto con carga y temperatura.

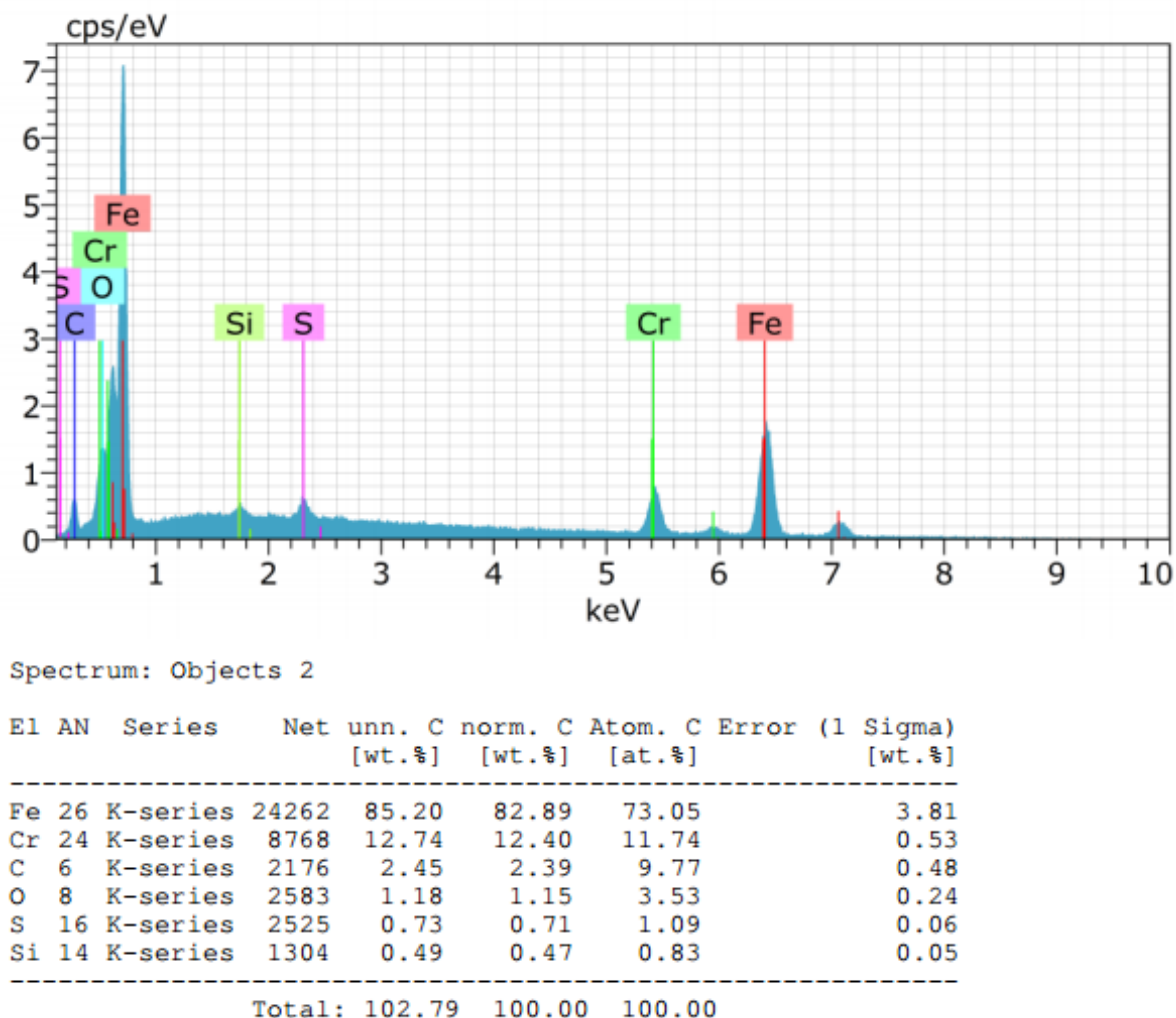


Figura 42. EDS análisis de Objeto 2 en Disco 1.

Como era de esperarse se puede observar en la composición encontrada en el Objeto 2 donde el análisis se dio en la huella ocasionada por el movimiento de los rodamientos en contacto, aun bajo carga se mantiene la presencia del aditivo, existe gran similitud al comparar los contenidos de Carbono y Azufre.

Finalmente, con la imagen de SEM podemos observar el patrón que deja la huella como si se puliera, la finalidad es encontrar esas partículas que se llegaron a depositar sobre la interfaz de las rugosidades de la superficie en distintas zonas.

En la disminución del Hierro que es debido al desgaste del metal, estas partículas que se separan son envueltas por el aditivo que forman parte de la película que se va creando de

manera uniforme, esto lo podemos observar con una mayor magnificación para corroborar la presencia de dichas partículas, mostradas en **Figura 43**.

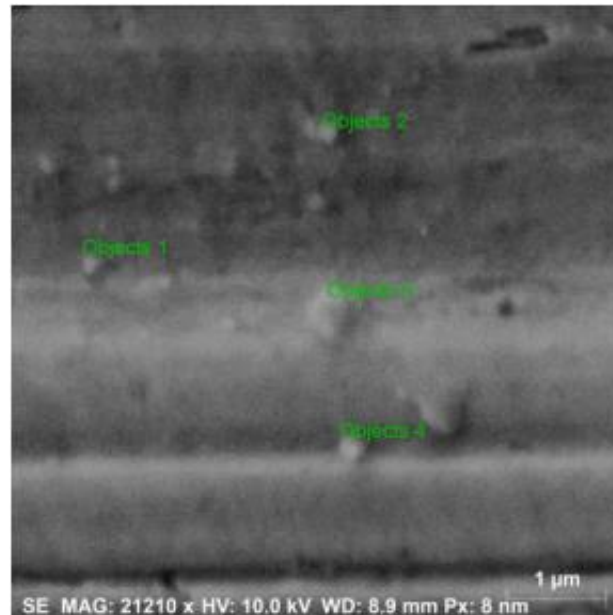


Figura 43. Imagen SEM Multipuntos de Partículas.

Al analizar el disco 2 a una carga de 20N con la ayuda de SEM a una magnificación mayor, en las líneas nos encontramos en la escala de 1μm, las partículas tienen magnitudes menores a 100nm, al observar los objetos nos encontramos esa película formada que es constante y de nivel nanométrico sobre la superficie, a pesar que alrededor haya cúmulos mayores a los 100nm, la gran parte de estas partículas se encuentran por debajo de estas dimensiones, por lo que se corrobora que la tribopelícula o nanopelícula se va moldeando entre las dos superficies.

Capítulo 6.

6. Conclusiones

El desempeño de estos aditivos lubricantes estudiados que poseen la tecnología activada por calor (HAT) se produce a través de las sustancias químicas, orgánicas que muestran buen desempeño cuando son sometidas a estas altas presiones, hablando de la carga que existe entre las dos superficies en rodamiento que puede generar fricción.

La composición química encontrada en estos aditivos de alto desempeño, los cuales son acreedores de elementos metálicos provee buenos efectos para la disminución del coeficiente de fricción, el aditivo lubricante es el que favorece que el coeficiente de fricción disminuya y se debe a las partículas sólidas presentes en el, que al hacer contacto con las superficies en contacto formara la película que deseamos encontrar para mantener el dispositivo mecánico en rodamiento para disminuir la posibilidad de desgaste.

Los esteres a altas temperaturas y altas presiones en presencia con el metal produce un enlace con nanopartículas del metal y/o previamente agregadas a la formulación, dado que a ese nivel se encontraron partículas en el patrón formado por el par mecánico en presencia del aditivo lubricante presente en forma de una tribopelícula, este espesor molecular tiende a ser muy afín a las distancias que separan las dos superficies en rodamiento.

Las tribopelículas formadas en las superficies crean el amortiguamiento para la disminución de la fricción entre las partes en movimiento y por consiguiente un desgaste mínimo, una vez que la película se forma requiere de una cantidad mínima de lubricante, a pesar de ser tan delgada, cumple con el propósito de proporcionar el soporte.

Químicamente, el amortiguamiento se crea a partir de los esteres presentes en la composición de los aditivos lubricantes que se encontraron en el análisis infrarrojo y que en conjunto con el análisis térmico con la temperatura de transición donde se forma la meseta alrededor de los 220°C son los puntos clave del estudio, es muy probable que en esa

transición se registre la formación de la película dado que alcanza su estabilidad en ese punto.

Si fue posible evaluar las propiedades del aditivo lubricante y demostrar bajo un modelo físico químico que el desempeño de los mismos es incrementado por la presencia de calor y este puede ser favorecido por la capacidad de trabajo a extrema presión.

El desempeño se puede ver incrementado dependiendo de la composición del lubricante al cual vaya ser agregado el aditivo.

Referencias

- 1.- Bodner, G. and Orgill, M., *Theoretical frameworks for research in chemistry/science education*. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2007.
- 12.- Bart, J., Gucciardi, E. and Cavallaro, S., *Biolubricants: Science and Technology*, 2013.
- 3.- Ludema, K., *Friction, wear, lubrication*. Boca Raton: CRC Press, 1996.
- 4.- Z. Szeri, A., *Tribology*. University of Pittsburgh, 1980.
- 5.- Bowden, F.P., *The Influence of Surface Films on the Friction, Adhesion, and Surface Damage of Solids*, *Annals of the New York Academy of Science*, 53(1951) 805-823.
- 6.- S. C. Tung, M. L. McMillan, *Automotive tribology overview of current advances and challenges for the future*, *Tribology International*, 37 (2004) 517–536.
- 7.- Clauss, F., *Solid lubricants and self-lubricating solids*. New York: Academic Press, 1972.
8. Garcés Rafael, Salas, Joaquin, *Vegatable oil basestocks for lubricants*, *Grasas y Aceites*, 62 (1) (2011) 21-28.
9. Hamrock Bernard., Schmid, Steven R., Jacobson Bo., *Fundamentals of Fluid Film Lubrication*. Marcel Dekker, Inc., 1994.
10. F.P. Bowden, J.N. Gregory, D. Tabor, *Lubrication of metal surfaces by fatty acids*, *Nature* 156 (1945) 97–101.
11. Mortier Roy M., Fox, Malcolm F., Orszulik Stefan T., *Chemistry and Technology of Lubricants*, Springer, Tercera edicion, United Kingdom, 2010.
12. Anand Kumar Tripathi, Ravikrishnan, Vinu, *Characterization of Thermal Stability of Synthetic and Semi-Synthetic Engine Oils*, *Lubricants*, 3 (2015) 54-79.

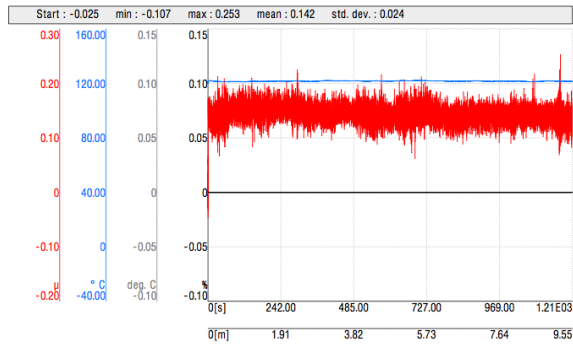
13. Rudnick, Leslie R., *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*, CRC Press, Segunda Edición, 2009.
14. <http://noria.mx/lublearn/el-papel-de-los-aditivos-extrema-presion-ep-en-los-aceites-para-engranajes/>
15. Czichos Horst, Chapter 1: *Introduction to Friction and Wear*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1986.
16. Tulio Piovan, Marcelo, Conceptos básicos de la teoría de la lubricación y de tribología en general,
<https://www.frbb.utn.edu.ar/frbb/images/carreras/elementosdemaquinas/cap07-02.pdf>
17. Saka Nannaji, Jahanmir Said, Randall Nicholas, Wedeven Lavern, *Tribology: Friction, Wear and Lubrication*, a professional program, <http://professional.mit.edu/programs/short-programs>
18. Bhushan B., *Modern Tribology Handbook Volume one: Principles of Tribology*, CRC Press, 2000.
19. Saka Nannaji, *Surface Topography*, Laboratory for Manufacturing and Productivity Massachusetts Institute of Technology, a professional program, <http://professional.mit.edu/programs/short-programs>
20. Mang T., Dresel W. *Lubricants and Lubrication*, Wiley-VCH, Segunda Edición, 2007.
21. Faraldos M., Goberna C., *Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales*, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Segunda Edición, 2011.
22. Conesa Ferrer Juan A., *Curso básico de análisis térmico*. San Vicente : Club Universitario, 2000. Recuperado de [http:// www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf](http://www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf).
23. Fraga Grueiro L., *Estudio Cinético, dinamo mecánico y termogravimétrico del sistema epoxidico BADGE (n=0) / m-XDA, mediante las técnicas de análisis térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT*. Alicante. 97-104. 2001.

24. García Braham R. *Curso de Análisis Térmico TGA*, equipo Perkin Elmer, Universidad Autónoma de Coahuila Facultad de Ciencias Químicas.
25. American Standard for Testing and Materials, *ASTM E1131-08, Standard Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*.
26. Texto recuperado de:

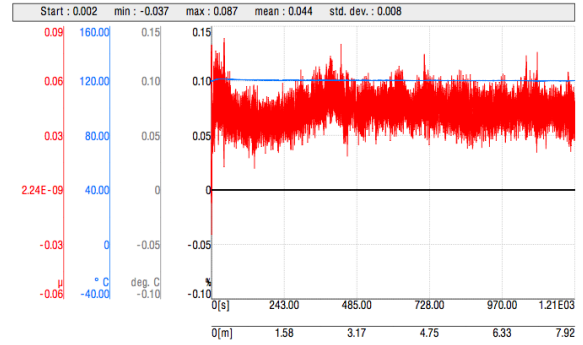
<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/Spectrpy/InfraRed/infrared.htm>
27. Geach Alistair, *Infrared Analysis as a Tool for Assessing Degradation in Used Engine Lubricants*, Wearcheck.
28. Chiu M., Prenner E., *Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions*, J Pharm Bioallied Sci. 3(1) (2011) 39–59.
29. Sturtevant J., *Biochemical applications of differential scanning calorimetry*, Ann Rev Phys Chem. 38 (1987) 463–88.
30. Freire E., *Differential scanning calorimetry*, Methods Mol Biol. 40 (1997) 191–218.
31. Schawe J., Riesen R., Widmann J., *Interpreting DSC curves Part 1: Dynamic measurements*, Mettler Toledo thermal analysis systems.
32. Stuart Barbara, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2004.
33. Schrader B., *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*, VCH, 1995.
34. Hernández Albañil H., Espejo Mora H., *Mecánica de Fractura y Análisis de falla.*, Universidad Nacional de Colombia, 1ra. Edición, Colombia, 2002.
35. Khursheed Anjou, *Scanning Electron Microscope Optics and Spectrometers*, World Scientific Publishing Co., 2011.
36. Agarwal B.K., *X-ray Spectroscopy*, 2da. edición, Springer, Berlin, 1991.

37. Goldstein, J. I., *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, 3ra. edicion, Plenum Press, New York, 2003.
38. Russ, J. C., *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis*, Butterworths. London, 1984.
39. Randall N.X., *Tribological Characterization of Biomaterials*, ASM Handbook Volume 23, 2012.
40. ASTM D4310, *Determination of Sludging and Corrosion Tendencies of Inhibited Mineral Oils*, ASTM International.
41. ASTM D943, *Oxidation Characteristics of Inhibited Mineral Oils*, ASTM International.
42. ASTM D943, *Performance of Active API Service Category Engine Oils*, ASTM International.
43. ASTM D2782, *Measurement of Extreme-Pressure Properties of Lubricating Fluids (Timken Method)*, ASTM International.
44. ASTM G99, *Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*, ASTM International
45. Randall N., *Tribological Testing*, Laboratory for Manufacturing and Productivity Massachusetts Institute of Technology, a professional program, <http://professional.mit.edu/programs/short-programs>

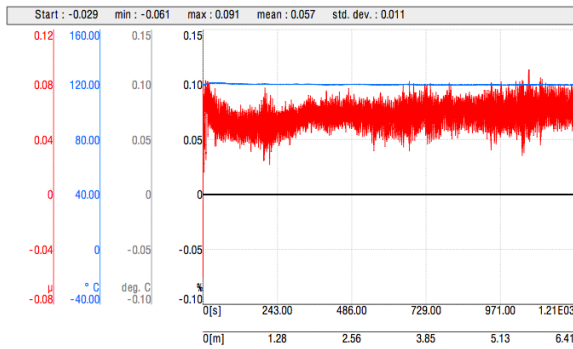
Anexos



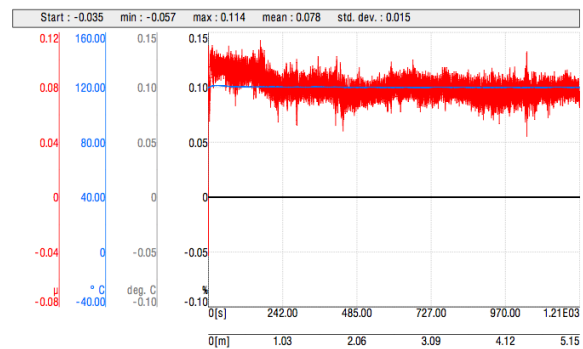
(a) Carga 1N



(b) Carga 5N

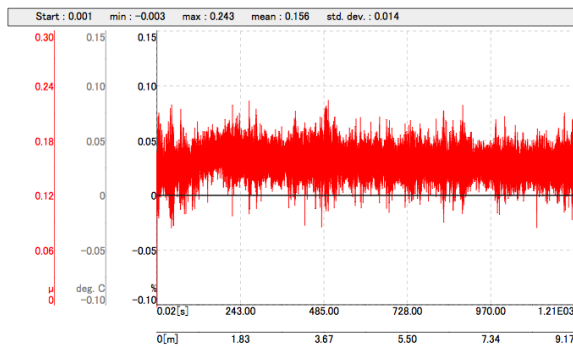


(c) Carga 10N

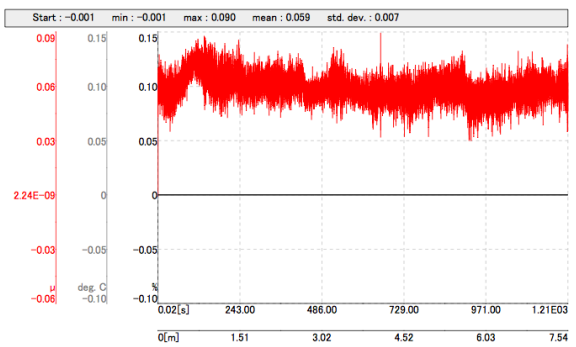


(d) Carga 20N

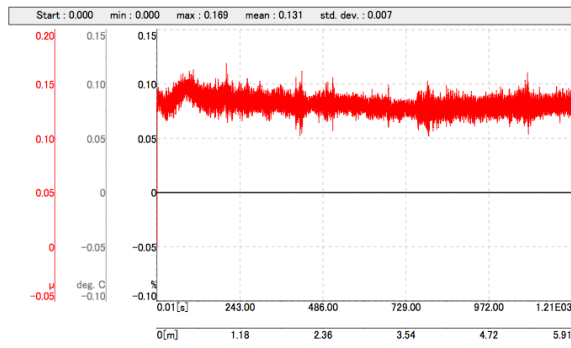
Figura 44. Coeficientes de Fricción en función del tiempo bajo carga - Aditivo A a 120°C



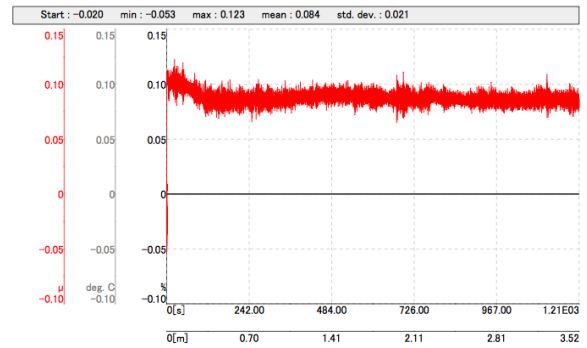
(a) Carga 1N



(b) Carga 5N

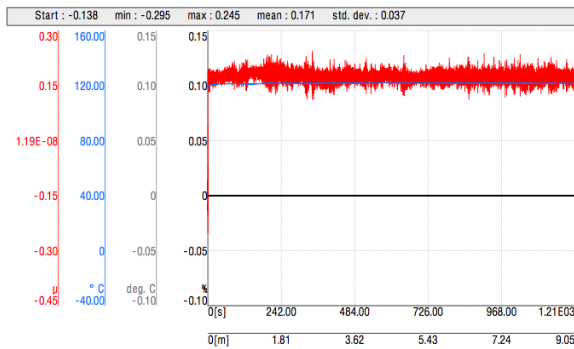


(c) Carga 10N

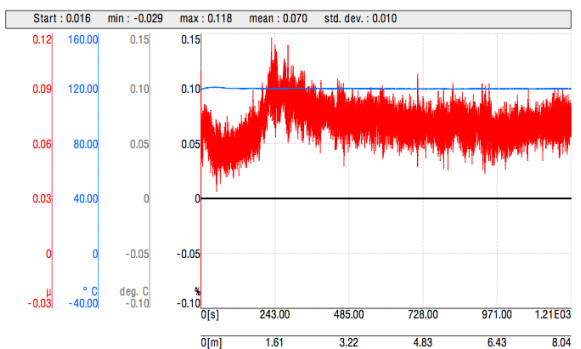


(d) Carga 20N

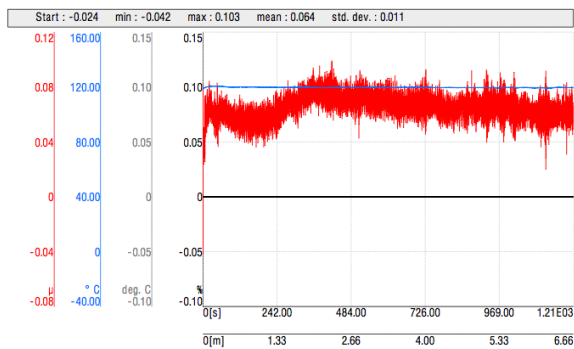
Figura 45. Coeficientes de Fricción en función del tiempo bajo carga - Aditivo B a 40°C



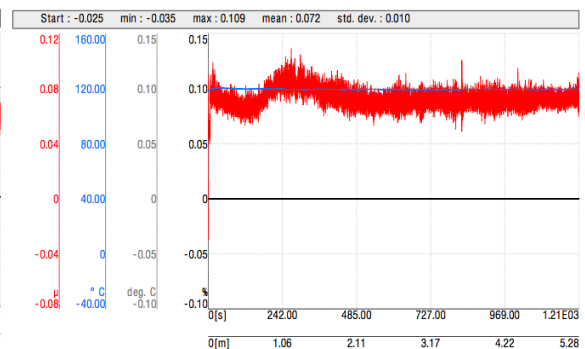
(a) Carga 1N



(b) Carga 5N



(c) Carga 10N



(d) Carga 20N

Figura 46. Coeficientes de Fricción en función del tiempo bajo carga - Aditivo B a 120°C

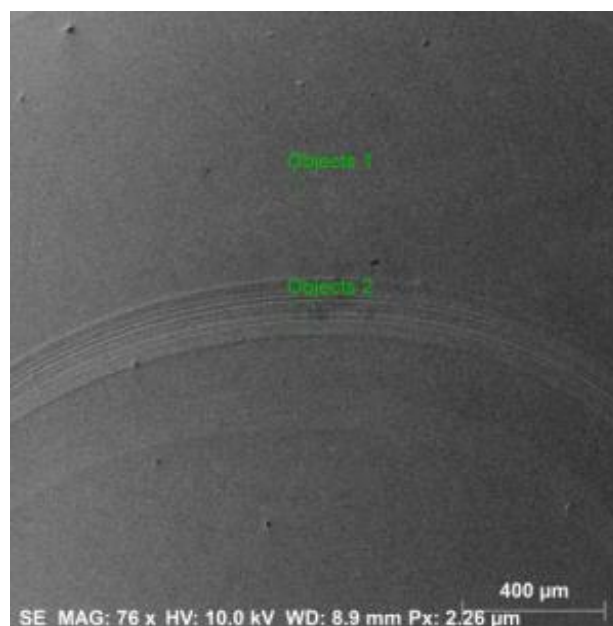


Figura 47. Micrografía SEM Disco 2, carga 20N.

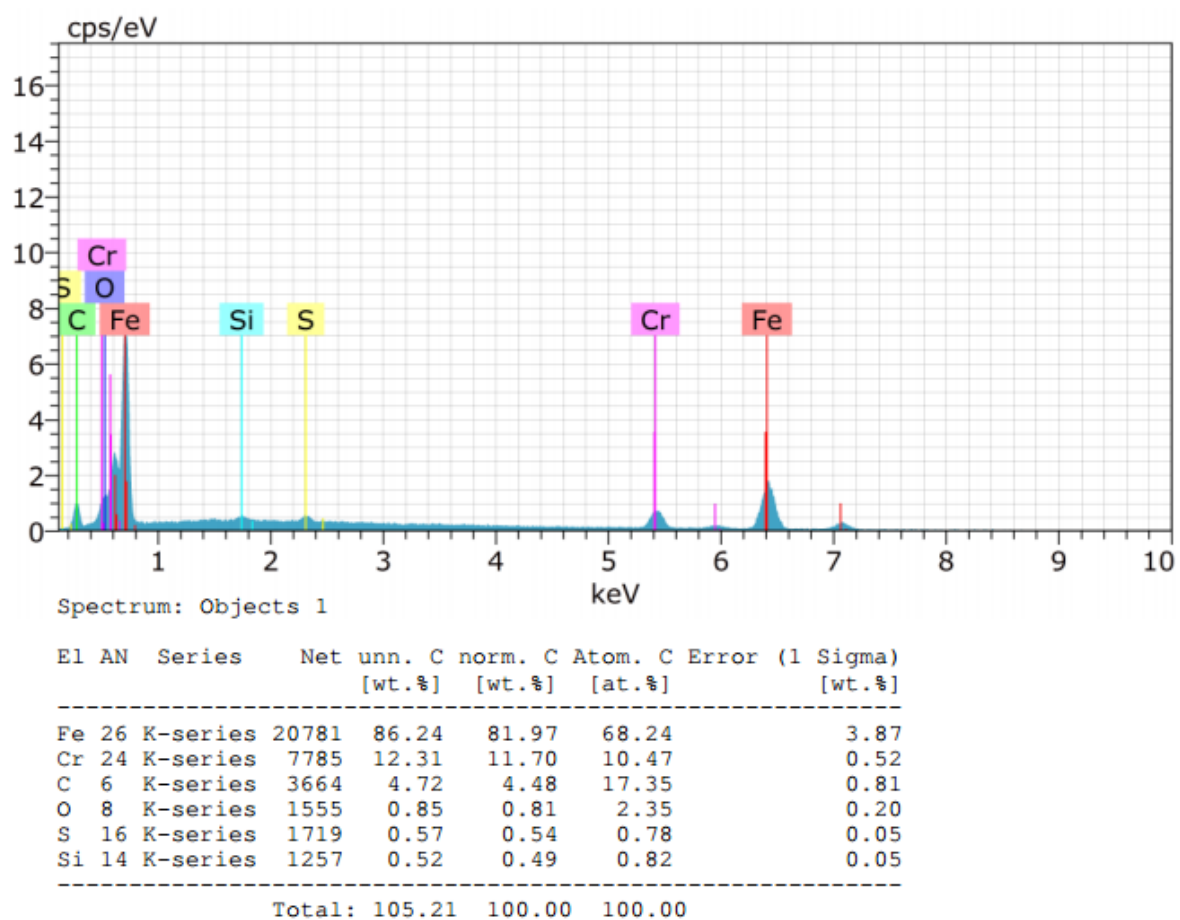


Figura 48. EDS análisis de Objeto 1 en Disco 2.

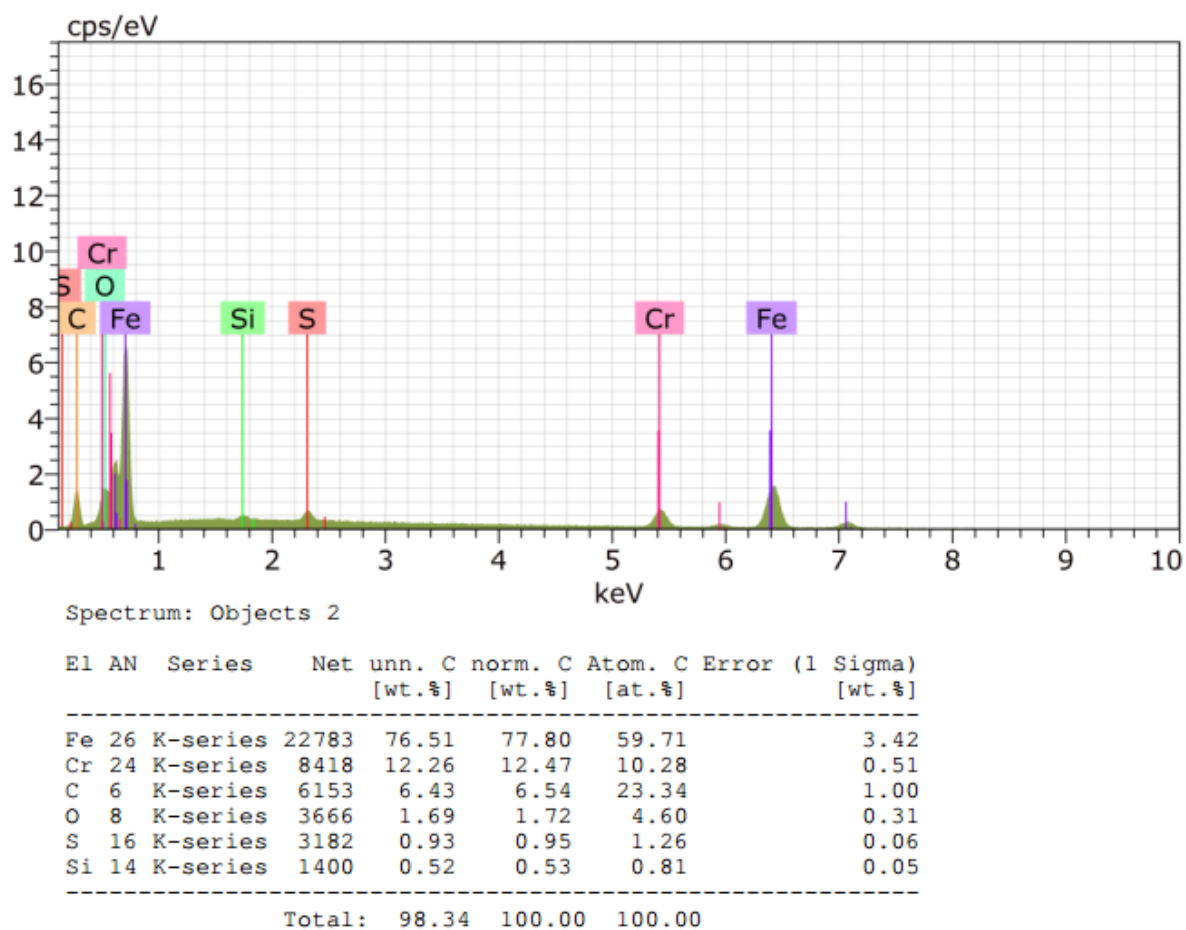


Figura 49. EDS análisis de Objeto 2 en Disco 2.

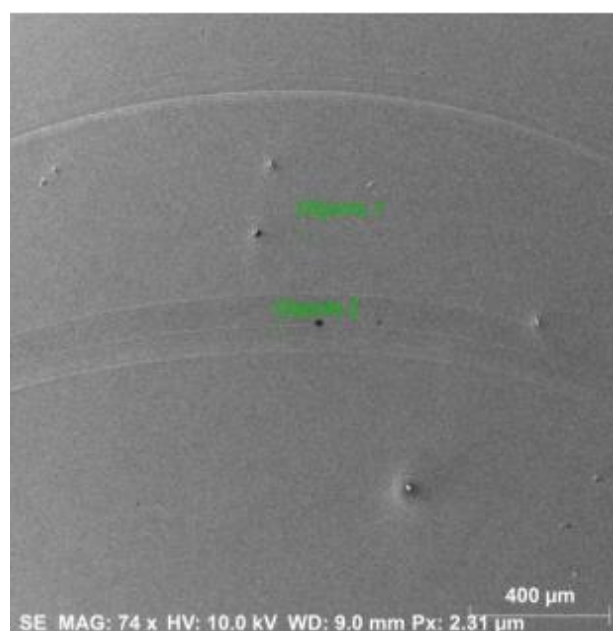
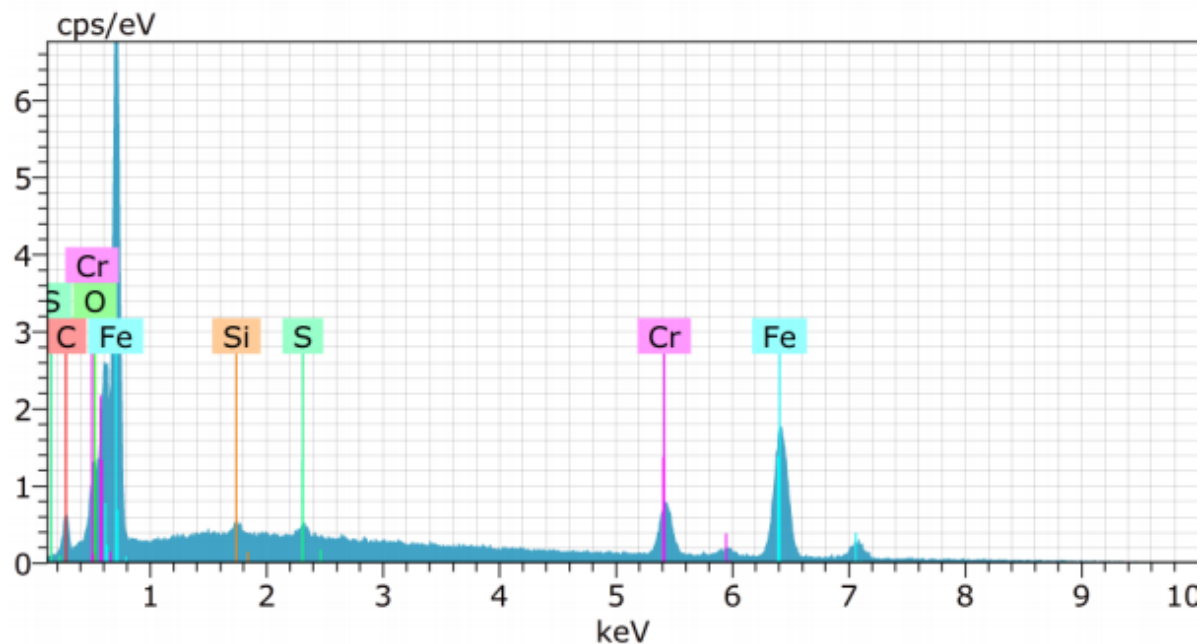


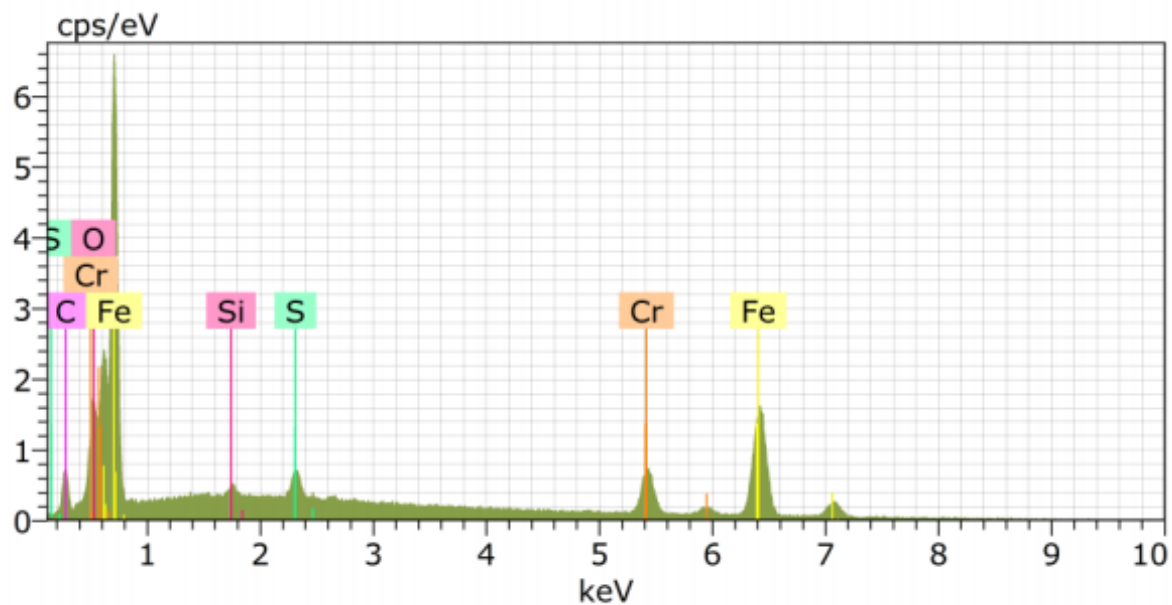
Figura 50. Micrografía SEM Disco 3, carga 20N.



Spectrum: Objects 1

El	AN	Series	Net unkn.	C norm.	C Atom.	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Fe	26	K-series	24194	82.13	82.75	73.66
Cr	24	K-series	9002	13.08	13.18	12.60
C	6	K-series	2154	2.34	2.36	9.77
O	8	K-series	1748	0.77	0.78	2.42
Si	14	K-series	1272	0.48	0.48	0.85
S	16	K-series	1525	0.45	0.46	0.71
Total:			99.25	100.00	100.00	

Figura 51. EDS análisis de Objeto 1 en Disco 3.



Spectrum: Objects 2

El	AN	Series	Net	unn. C	norm. C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Fe	26	K-series	23283	77.09	79.87	66.71	3.45
Cr	24	K-series	8911	12.54	13.00	11.66	0.52
C	6	K-series	2919	3.09	3.21	12.45	0.56
O	8	K-series	5140	2.24	2.32	6.75	0.37
S	16	K-series	3806	1.09	1.13	1.65	0.07
Si	14	K-series	1242	0.46	0.48	0.79	0.05
Total:			96.51	100.00	100.00		

Figura 52. EDS análisis de Objeto 2 en Disco 3.

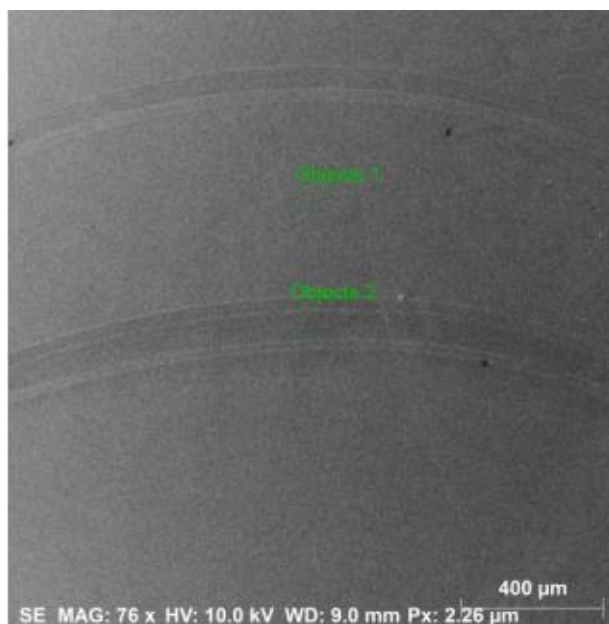


Figura 53. Micrografía SEM Disco 4, carga 20N.

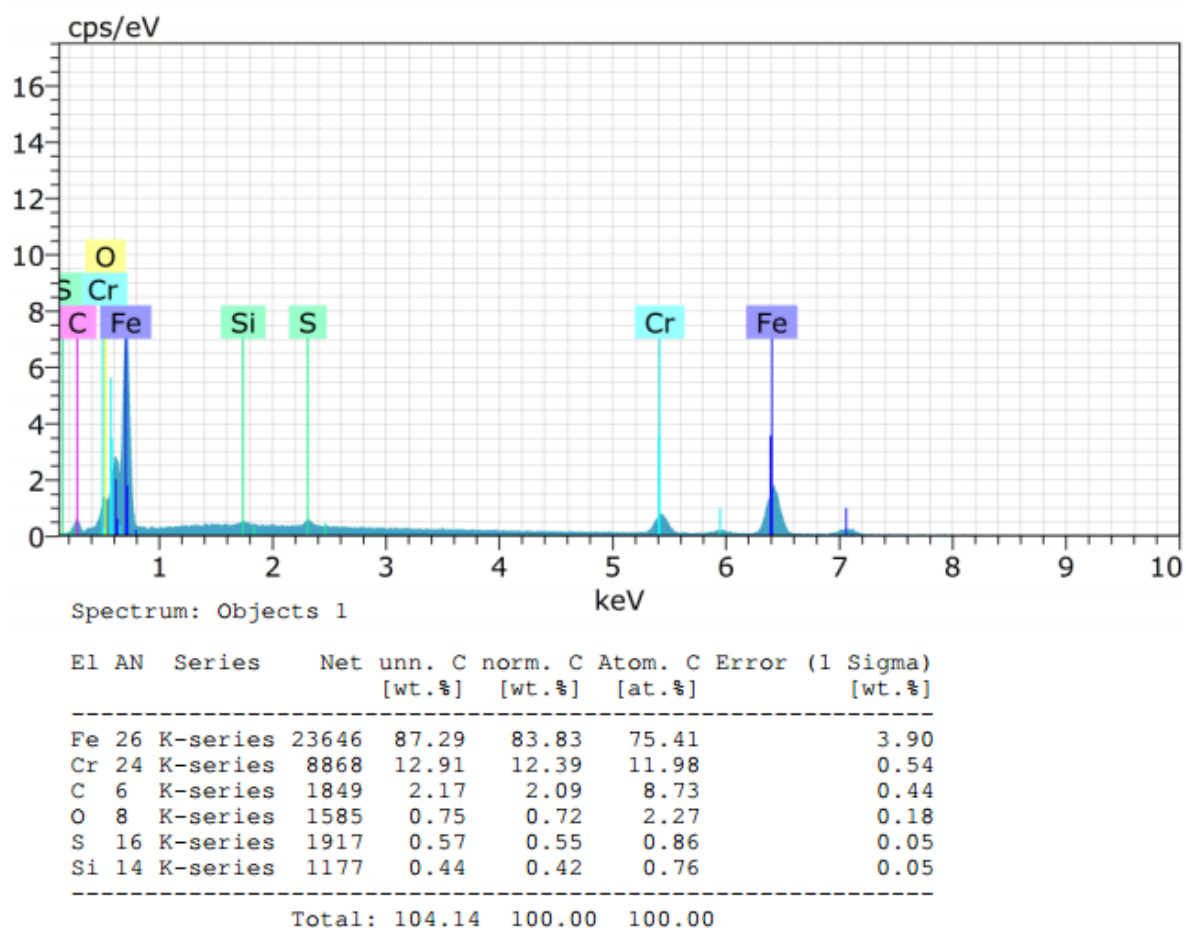


Figura 54. EDS análisis de Objeto 1 en Disco 4.

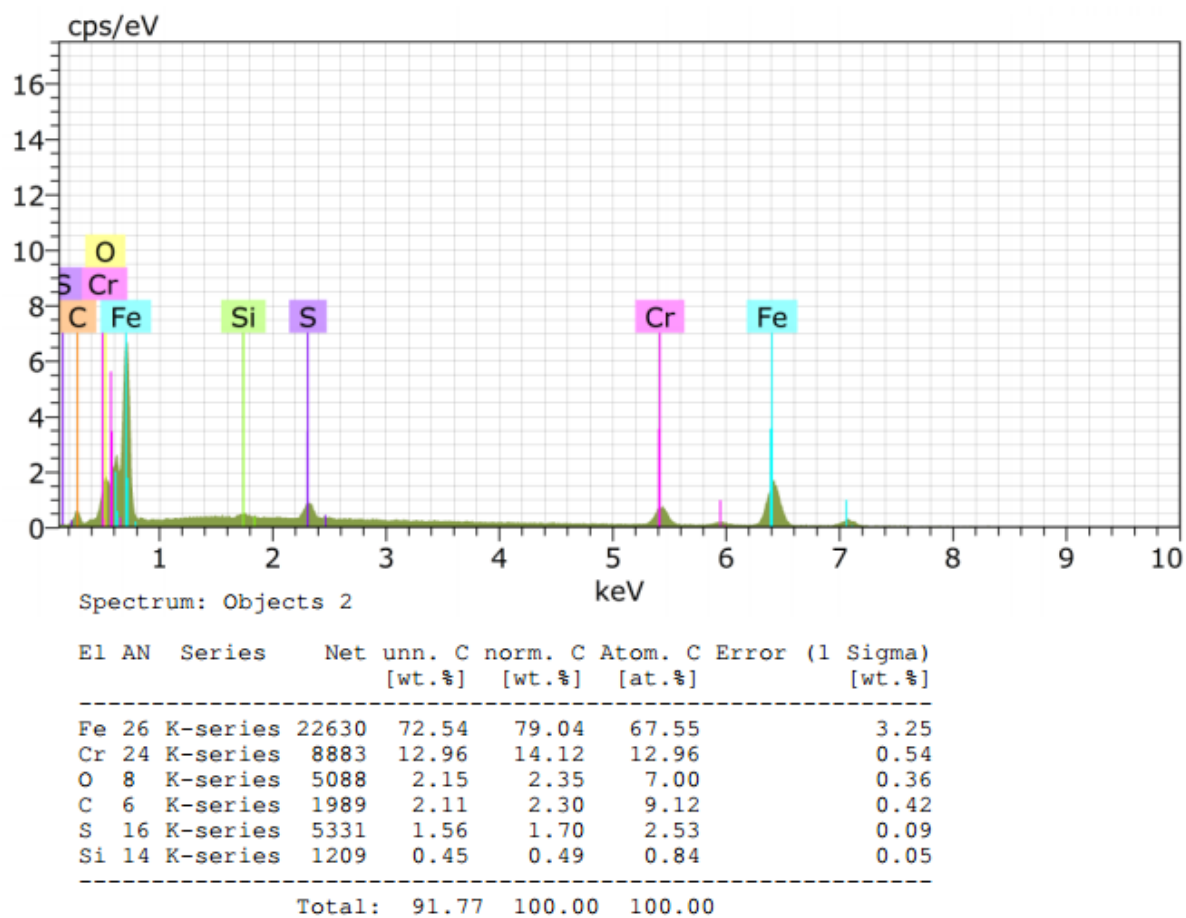


Figura 55. EDS análisis de Objeto 2 en Disco 4.