



“PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE NANOTUBOS DE
CARBONO COMO ADITIVO LUBRICANTE PARA
SISTEMAS RODANTES-DESLIZANTES”

M. C. I. Q. Jesús Antonio Carlos Cornelio



PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR
EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA
TESIS

DIRIGIDA POR:

Asesor Dr. Javier Lara Romero

Dr. Alejandro Toro Betancur

Dra. Lina Marcela Hoyos

Dr. Rafael Huirache Acuña

Dr. José Apolinar Cortés



MAYO DE 2016

UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

RESUMEN

PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE NANOTUBOS DE CARBONO COMO ADITIVO LUBRICANTE PARA SISTEMAS RODANTES-DESLIZANTES

Por:

Jesús Antonio Carlos Cornelio

Mayo de 2016

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Javier Lara Romero

La lubricación es el fenómeno por el que se evita el rozamiento entre dos sólidos que tienen movimientos relativos entre sí; de esta manera reduce tanto la fricción como el desgaste. El lubricante está diseñado para evitar el contacto directo entre superficies en movimiento relativo mutuo, y así reducir tanto la fuerza de fricción entre estas superficies como el desgaste. Los lubricantes se han convertido en un elemento esencial de la vida actual. Los lubricantes deben de contener aditivos químicos que son adicionados a un fluido para mejorar su capacidad de lubricar mediante la formación de películas sólidas como resultado de reacciones químicas. En este trabajo se presenta un estudio de las propiedades tribológicas de los nanotubos de carbono como un aditivo lubricante evaluados en una máquina de ensayos disco-disco

Para la obtención de los nanotubos de carbono se utilizó el método de síntesis Deposición Química de Vapor (CVD por sus siglas en inglés), utilizando acetileno como fuente de carbono y como catalizadores cobalto para la obtención de nanotubos de carbonos delgados (menores a 10 capas), y níquel para nanotubos de carbono gruesos (mayores a 10 capas). Los nanotubos de carbono (NTC) se purificaron con ácidos y se funcionalizaron mediante un tratamiento de ácido carboxílicos. Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante microscopia

electrónica de alta resolución (TEM-HR), microscopia electrónica de barrido (SEM), espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja (IR-TF).

Como aditivo lubricante se utilizaron tres bases lubricantes: una base agua (destilada), una base sintética comercial (Terpel Celerity 2T BIO ANTIHUMO) y una polialfaolefina (PAO-S4 GX 320). Los ensayos tribológicos se realizaron a dos presiones de contacto específicas (0.8 y 1.1Gpa). Se ensayaron diversas concentraciones de NTC dispersos en la base lubricante. Se encontró que la mejor respuesta tribológica se obtiene cuando se usan los nanotubos de carbono de pared múltiple puesto que se observa una alta resistencia al desgaste y una reducción del coeficiente de fricción.

Palabras Claves: Lubricación, Nanotubos de Carbono, Coeficiente de Fricción, Tribología, superficie

ABSTRACT

TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES AS LUBRICANT ADDITIVE IN ROLLING-SLIDING SYSTEM

By:

Jesús Antonio Carlos Cornelio

May 2016

Doctor of Sciences in Chemical Engineering

Advice by: Dr. Javier Lara Romero

Lubrication is the phenomenon whereby the friction between two solids having relative movements together is avoided. Both lubrication reduces friction and wear. The lubricant is designed to prevent direct contact between surfaces in mutual relative movement, and therefore reduce the frictional force between these surfaces and wear. Lubricants must contain chemical additives that are added to a fluid to enhance its ability to lubricate by forming solid films as a result of chemical reactions. This paper presents a study of the tribological properties of carbon nanotubes is presented as a lubricant additive evaluated in a testing twin-disk machine.

To produce carbon nanotubes synthesis method Chemical Vapor Deposition (CVD) is used, using acetylene as the carbon source and as cobalt catalysts for the production of thin Carbon Nanotubes (less than 10 layers), and nickel to thick Carbon Nanotubes (greater than 10 layers). CNTs were purified and functionalized using a conventional acid treatment. The materials obtained are characterized by transmission electron microscope of high resolution (HR-TEM), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and infrared spectroscopy (FTIR).

Lubricant additive 3 base oils were used: a basic water (distilled), a synthetic base (Terpel Celerity BIO 2T anti-smoke) and polyalphaolefin (Pao S4 GX 320).

The tribological tests were performed two specific contact pressures (0.8 and 1.1 GPa). NTC various concentrations were tested dispersed in the lubricant base. It was found that the best tribological response occurs when Multi Walled Carbon Nanotubes high wear resistance and reduced coefficient of friction observed is used.

Keywords: Lubrication, Carbon Nanotubes, Coefficient of Friction, Tribology, surface

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis doctoral, si bien ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación por parte del autor y sus asesores, no hubiese sido posible su finalización sin la colaboración de todas y cada una de las personas que a continuación hago mención y muchas de las cuales han sido un soporte esencial en momentos de angustia y desesperación.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo otorgado para la realización de este proyecto.

A la Alianza del Pacífico por el apoyo brindado para la realización de mi estancia doctoral.

Al Dr. Javier Lara Romero por el apoyo y confianza en este trabajo.

Al Posgrado de Ingeniería Química por ese invaluable apoyo para que me ausentara 3 años para la realización de este trabajo en el Grupo de Tribología y Superficies de la Universidad Nacional de Colombia.

Al Dr. Alejandro Toro Betancur por su enorme apoyo para poder realizar mi estancia de investigación en la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, en el grupo de Tribología y Superficies (GTS).

A la Dra. Lina Marcela Hoyos por su disponibilidad y ayuda para usar el laboratorio de la Universidad Pontificia Bolivariana.

A la Master Paula Cuervo (GTS) por su enseñanza y por el tiempo dedicado para el desarrollo de este trabajo. A la Master Luz María (UPB) por estar siempre disponible para realizar el trabajo de laboratorio.

A todas las personas que conocí en este largo camino que significó mi doctorado: Álvaro, Xabina, Guillermo, Andrey, Bettina. Las amistades construidas en este largo camino: Marcela, Paulina, Andrés, Julia, Bruno, Teo. Por estar tanto en los momentos buenos como en los momentos difíciles. Y a todas las personas que directa e indirectamente ayudaron en mi trabajo de tesis.

Muchas gracias a todos.

DEDICATORIAS

Primero y antes que nada quiero dedicar esta tesis a Dios, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante toda esta etapa de mi formación doctoral.

A mi familia que a pesar de no estar conmigo en un país al que llegué sin conocer a nadie, estuvo presente siempre y, se preocupó por mi bienestar en Colombia.

Muchas gracias papá y mamá porque sus consejos me ayudan a tomar las decisiones correctas, porque sus esfuerzos han hecho que no me falte nada y porque su amor me ha enseñado a amar a los que me rodean.

Alicia Cornelio Ascencio, Eulogio Carlos Ramírez.

Sonrío porque eres mi hermano. Me río porque no puedes hacer nada por ello.

Andrea, Isabel, Mayte, Víctor.

Lo mejor de este tiempo en Colombia no fue algo, fue alguien, tú.

Ferney Andrés Valdés Tabares.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	2
1.1 GENERALIDADES.....	2
1.2 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO.....	5
1.3 JUSTIFICACIÓN.....	5
1.4 HIPÓTESIS	6
1.5 OBJETIVOS.....	6
MARCO TEÓRICO.....	9
2.1 TRIBOLOGÍA: ARTE, CIENCIA Y TECNOLOGÍA.....	9
2.2 LUBRICACIÓN.....	10
2.3 LUBRICANTES	11
2.4 ADITIVOS LUBRICANTES	12
2.5 NANOTUBOS DE CARBONO	15
2.5.1 ESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO	16
2.5.2 QUIRALIDAD TUBULAR DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO	18
2.5.3 MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE LOS NTC.....	19
2.5.3.1 MÉTODO DE DESCARGA DE ARCO	20
2.5.3.2 ALTA PRESIÓN (HIPCO).....	21
2.5.3.3 MÉTODO DE SPRAY PIROLISIS O ROCÍO PIROLÍTICO	22
2.5.3.4 MÉTODO DE VAPORIZACIÓN LÁSER O ABLACIÓN LÁSER	23
2.5.3.5 MÉTODO DE DEPÓSITO EN FASE VAPOR O CVD	24
2.5.4 PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	25
2.5.4.1 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS.....	26
2.5.4.2 PROPIEDADES TÉRMICAS	26
2.5.4.3 PROPIEDADES ÓPTICAS.....	27

2.5.4.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	27
2.5.5	APLICACIONES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO	28
2.5.5.1	ELECTRÓNICA.....	28
2.5.5.2	SENSORES	28
2.5.5.3	INSTRUMENTACIÓN CIENTÍFICA.....	29
2.5.5.4	FOTÓNICA.....	29
2.5.5.5	MATERIALES.....	30
2.5.5.6	BIOTECNOLOGÍA Y QUÍMICA	30
2.5.5.7	MECÁNICA	30
2.5.6	NANOTUBOS DE CARBONO COMO ADITIVO LUBRICANTE	31
METODOLOGÍA.....		34
3.1	SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO	35
3.2	PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO	36
3.2.1	PURIFICACIÓN	36
3.2.2	FUNCIONALIZACIÓN	37
3.3	OBTENCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE PROBETAS RUEDA-RIEL	38
3.4	EVALUACIONES TRIBOLÓGICAS.....	39
3.5	CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS	40
3.5.1	MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).....	40
3.5.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	42
3.5.3	ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (IR-TF)	44
3.5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	46
3.5.5	REOLOGÍA DE LUBRICANTES	48
3.5.6	MOJABILIDAD (ÁNGULO DE CONTACTO)	49

RESULTADOS.....	52
4.1 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO	52
4.1.1 MICROESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO.....	52
4.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	55
4.1.3 PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO.....	57
4.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA.....	60
4.1.5 DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LAS BASES LUBRICANTES.....	62
4.2 EVALUACIONES TRIBOLÓGICAS.....	63
4.2.1 RESISTENCIA AL DESGASTE	67
4.2.2 DAÑO SUPERFICIAL.....	68
4.2.3 ENSAYOS DE VISCOSIDAD (REOLÓGIA)	70
4.2.3.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CIZALLAMIENTO.....	70
4.2.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	71
4.2.3.3 EFECTO DEL TIEMPO	72
4.3 ENSAYOS TRIBOLÓGICOS DEL PAO	73
4.3.1 RESISTENCIA AL DESGASTE	77
4.3.2 DAÑO SUPERFICIAL.....	78
4.3.3 ENSAYOS DE VISCOSIDAD (REOLOGÍA)	80
4.3.3.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CIZALLAMIENTO.....	80
4.3.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	82
4.3.3.3 EFECTO DEL TIEMPO	83
4.3.4 MOJABILIDAD (ÁNGULO DE CONTACTO)	84
CONCLUSIONES.....	89
RECOMENDACIONES	91

TRABAJO A FUTURO Y LOGROS OBTENIDOS	92
REFERENCIAS	94

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. 1 Usos actuales y futuros de los Nanotubos de Carbono [7].....	4
Figura 2. 1 Representación de un sistema tribológico.....	10
Figura 2. 2 Estructura química de los compuestos comerciales más utilizados como aditivos anti-desgaste y de presión extrema.....	14
Figura 2. 3 Imágenes ilustrativas de Nanotubos de pared sencilla (SWNT) y de pared múltiple (MWNT)	16
Figura 2. 4 Representación de la formación de un nanotubo de carbono. (a) Lamina de grafeno, (b) enrollamiento de la lámina de grafeno para formar el nanotubo (c) nanotubo de carbono formado	16
Figura 2. 5 Estructura de los nanotubos de carbono. (a) Armchair, (b) Quiral y (c) Zigzag	17
Figura 2. 6 Vector quiral y las propiedades metálicas de los nanotubos de carbono	19
Figura 2. 7 Métodos más usados para la síntesis de nanotubos de carbono.....	20
Figura 2. 8 Diagrama del método de descarga de arco	21
Figura 2. 9 Diagrama del método de alta presión (HiPCO).....	22
Figura 2. 10 Diagrama del método de rocío pirolítico.....	23
Figura 2. 11 Diagrama del método de vaporización láser o ablación láser	24
Figura 2. 12 Diagrama del método de deposición química en fase vapor o CVD .	25
Figura 3. 1 Esquema general de la metodología planteada.....	34
Figura 3. 2 Equipo de síntesis de nanotubos de carbono por CVD.....	36
Figura 3. 3 Proceso de purificación de nanotubos de carbono	37
Figura 3. 4 Mecanismo de funcionalización con ácido carboxílico [58]	38
Figura 3. 5 Corte y extracción de probetas para los ensayos tribológicos [61]	39
Figura 3. 6 Esquema general de la disco-disco [61].....	40
Figura 3. 7 a) Equipo SEM usado para la caracterización b) Imagen típica de un NTC.....	42

Figura 3. 8 a) Equipo MET usado para la caracterización b) Imagen típica de un NTC.....	44
Figura 3. 9 a) Equipo IR-TF usado para la caracterización b) Espectro típico de un NTC funcionalizado (superior).....	46
Figura 3. 10 a) Equipo Raman usado para la caracterización b) Espectro Raman típico de NTC	48
Figura 3. 11 a) Viscosímetro Brookfield LVDV-II+Pro usado para la caracterización b) Diagrama de viscosidad típico de un aceite	49
Figura 3. 12 a) Dispositivo Dataphysics OCA Number 15 usado para la caracterización b) Ángulo de contacto típico de un aceite	50
Figura 4. 1 Imagen SEM de NTC crecidos con a) catalizador de Co, b) Catalizador de Ni.....	52
Figura 4. 2 Imagen de TEM, mostrando un análisis del diámetro y (b) esquema de perfiles mostrando el número de capas de un NTC crecido a partir de níquel.....	53
Figura 4. 3 Imágenes de TEM en las cuales se muestra el número de capas de nanotubos crecidos a partir de Co como catalizador, (a) nanotubo con 4 capas, (b) 10 capas, c) Imagen TEM que muestra 2 nanotubos con diferentes tamaños.....	54
Figura 4. 4 Análisis de Espectroscopia Raman para los nanotubos obtenidos a) Nanotubos de carbono pared sencilla b) Nanotubos de carbono de pared múltiple	56
Figura 4. 5 Dispersión de NTC a) sin purificar y b) purificados y funcionalizados .	58
Figura 4. 6 Imágenes SEM de los nanotubos de carbono obtenidos. a) MWCNT sintetizados, b) MWCNT purificados, c) SWCNT sintetizados, d) SWCNT purificados.....	59
Figura 4. 7 Análisis de elementos EDX de nanotubos de carbono a) SWCNT sintetizados, b) SWCNT purificados.....	60
Figura 4. 8 Secciones del espectro IR de los NTC en las condiciones de sintetizados, purificados y funcionalizados, a) sección 1 (de 800 a 1800 cm^{-1}) y b) sección 2 (de 2600 a 4000 cm^{-1}).....	61

Figura 4. 9 Soluciones obtenidas a partir de la dispersión de los NTC en la base lubricante. a) Base agua, b) Base sintética y c) PAO.....	62
Figura 4. 10 (a) Coeficiente de fricción a 1.1GPa, (b) Coeficiente de fricción a 0.8GPa.....	65
Figura 4. 11 (a) Coeficiente de fricción promedio a 1.1GPa, (b) Coeficiente de fricción promedio a 0.8GPa.....	67
Figura 4. 12 (a) Pérdida de masa total a 1.1GPa (b) Pérdida de masa total a 0.8GPa.....	68
Figura 4. 13 Aspecto de las superficies gastadas después de los ensayos disco-disco. ML: pérdida de masa, SW: SWCNT de, MW: MWCNT de, O: Aceite, W: Agua, C: concentración de CNT.....	69
Figura 4. 14 Imágenes de SEM de las superficies ensayadas.....	70
Figura 4. 15 Viscosidad vs velocidad de cizallamiento, 25°C.....	71
Figura 4. 16 Curva de viscosidad vs temperatura.....	72
Figura 4. 17 Curva de viscosidad vs Tiempo.....	72
Figura 4. 18 (a) Coeficiente de fricción a 1.1GPa, (b) Coeficiente de fricción a 0.8GPa.....	74
Figura 4. 19 (a) Coeficiente de fricción promedio a 1.1GPa, (b) Coeficiente de fricción promedio a 0.8GPa.....	76
Figura 4. 20 (a) Pérdida de masa total a 0.8GPa (b) Pérdida de masa total a 1.1GPa.....	77
Figura 4. 21 Imágenes de las superficies en las diferentes condiciones evaluadas para el PAO.....	78
Figura 4. 22 Imágenes de SEM de las superficies ensayadas.....	79
Figura 4. 23 Viscosidad vs. Velocidad de cizalla para PAO. a) T=25°C, b) T=40°C, c) T=100°C.....	82
Figura 4. 24 Viscosidad vs. Temperatura para PAO. Velocidad de cizalla 30 s ⁻¹ ..	83
Figura 4. 25 Viscosidad vs. Tiempo para PAO. Velocidad de cizalla 30 s ⁻¹ a) T=25°C, b) T=40°C, c) T=100°C.....	84
Figura 4. 26 Ángulo de contacto para el Pao y PAO-NTC.....	85

LISTADO DE TABLAS

Tabla 2. 1 Quiralidad en nanotubos de carbono en las capas de grafeno	17
Tabla 3. 1 Parámetros óptimos para el crecimiento de NTC en un equipo CVD...	35
Tabla 4. 1 Relaciones de bandas para los nanotubos de carbono.....	57
Tabla 4. 2 Descripción de los ensayos para la base agua y la base sintética	63
Tabla 4. 3 Resumen de los resultados del COF y la pérdida de masa después de los ensayos disco-disco	66
Tabla 4. 4 Descripción de los ensayos para la polialfaolefina	73
Tabla 4. 5 Resumen de los resultados del COF y pérdida de masa después de los ensayos disco-disco	75
Tabla 4. 6 Tiempo de estabilidad y ángulo de contacto para PAO y PAO-NTC	86
Tabla 4. 7 Resultado generales obtenidos para los diferentes contactos tribológicos	87

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

La función más importante de los lubricantes es la reducción de la fricción y el desgaste y, en algunos casos, el movimiento relativo de dos superficies sólo es posible si un lubricante está presente. Actualmente, el ahorro de energía y recursos, así como la reducción de las emisiones contaminantes se han convertido en asuntos ambientales centrales, por lo cual los lubricantes están atrayendo cada vez más la conciencia pública. La investigación científica ha demostrado que el 0,4% del Producto Interno Bruto (PIB) se podría ahorrar en términos de energía en los países industrializados, si el conocimiento tribológico actual, la ciencia de la fricción, el desgaste y la lubricación, se aplicaran con eficiencia a los procesos que requieren una buena lubricación [1].

Los lubricantes modernos están formulados a partir de una amplia gama de fluidos base y aditivos químicos. El fluido base tiene varias funciones, pero es principalmente el lubricante que proporciona la capa de fluido para separar superficies en movimiento. También, elimina el calor al tiempo que minimiza la fricción. Muchas de las propiedades del lubricante se mejoran o se crean mediante la adición de aditivos químicos especiales para el fluido base. Por ejemplo, la estabilidad a la oxidación y la degradación en un aceite de motor se mejora mediante la adición de antioxidantes, mientras que las propiedades anti-desgaste en lubricantes de presión extrema (EP) se da por la adición de aditivos especiales. El fluido base actúa de base como el portador de estos aditivos y, por tanto, este fluido debe ser capaz de mantenerse en solución en todas las condiciones normales de trabajo [2].

Los nanotubos de carbono (NTC) son una forma alotrópica del carbono, como el diamante o el grafito. Su estructura puede considerarse procedente de una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de

enrollamiento y la manera en la como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distintos diámetros y geometrías interna. Los nanotubos conformados como si las esquinas de una hoja se uniesen por sus extremos formando un tubo, se denominan nanotubos de pared sencilla, o SWNTs (Single-Walled Nanotubes en inglés). Existen también nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros a modo de "muñecas matriuska" y lógicamente de grosores crecientes desde el centro a la periferia. Estos últimos son los nanotubos de pared múltiple o MWNTs (Multi-walled Nanotubes). Se conocen derivados en los que el tubo está cerrado por media esfera de fullereno, y otros que no están cerrados [3].

Los nanotubos suelen presentar una elevada relación longitud/radio, ya que el radio suele ser inferior a un par de nanómetros y, sin embargo, la longitud puede llegar a ser incluso de centímetros.

La estabilidad y robustez de los enlaces entre los átomos de carbono, del tipo sp^2 - sp^3 , les proporciona la capacidad de ser la fibra más resistente que se puede fabricar hoy en día. Por otro lado, frente a esfuerzos de deformación muy intensos, los nanotubos de carbono son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico. El módulo de Young de los nanotubos podría llegar a oscilar entre 1,3 y 1,8TPa, si bien hasta la fecha sólo se han podido obtener experimentalmente hasta los 0,8TPa. Además, estas propiedades mecánicas podrían mejorarse: por ejemplo en los SWNTs, uniendo varios nanotubos en tipo cuerda. De esta forma, aunque se rompiese un nanotubo, dado que se comportan como unidades independientes, la fractura no se propagaría a las otras unidades colindantes. En otros términos, los nanotubos pueden funcionar como resortes extremadamente firmes ante pequeños esfuerzos y, frente a cargas mayores, pueden deformarse drásticamente y volver posteriormente a su forma original. Diversos estudios han tratado de medir las propiedades mecánicas y la tensión máxima soportada por un nanotubo, con resultados heterogéneos, si bien se podría asumir a modo orientativo que la tensión máxima podría rondar los

150GPa. Este dato implica que un cable de 1cm de grosor formado por nanotubos podría aguantar un peso de unas 1.500 toneladas. Por comparación, un cable equivalente del mejor acero conocido puede soportar 20 toneladas [4]. Aunado a lo anterior, los nanotubos de carbono han incrementado el interés científico y tecnológico en virtud a sus propiedades (Figura 1.1). El potencial que los nanotubos de carbono tienen en el área de tribología está relacionado con sus propiedades mecánicas [5-6].

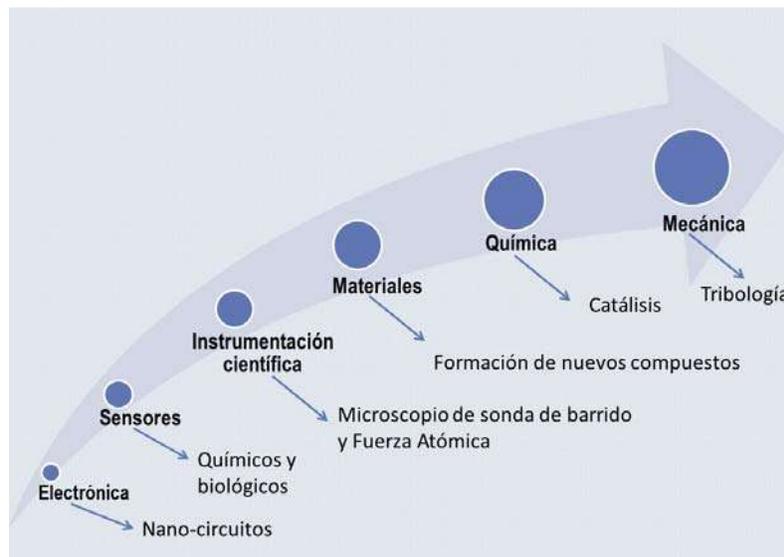


Figura 1. 1 Usos actuales y futuros de los Nanotubos de Carbono [7]

De acuerdo a lo mencionado en los párrafos anteriores, este trabajo propone el uso de nanotubos de carbono (pared sencilla y pared múltiple) como aditivos lubricantes para sistemas rodantes deslizantes evaluados a dos diferentes presiones de contacto. (0.8 y 1.1GPa) y concentraciones, dispersados en tres bases lubricantes, usando como espécimen de estudio probetas de riel que fueron extraídas de tramos de R370CrHT y rueda ER8 (EN13262), manufacturados por la empresa *Voestalpine Schienen GMBH-Austria* y suministrados por la Empresa de Transporte Masivo del Valle de Aburrá (*Metro de Medellín*).

1.2 DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO

Esta tesis es organizada de la siguiente forma: en el **Capítulo 2** se presenta el marco teórico del trabajo, en el cual se exponen las principales ideas y estudios realizados por otros autores. Dichos estudios sustentan el trabajo presentado en esta tesis, así como el objetivo general y los objetivos particulares, el **Capítulo 3** da a conocer la metodología llevada a cabo para lograr el desarrollo de este trabajo, el **Capítulo 4** presenta los resultados obtenidos con la metodología planteada para el desarrollo de la investigación de este proyecto, por último el **Capítulo 5** contiene las conclusiones generales, el trabajo propuesto para el futuro y los logros obtenidos durante el desarrollo de esta tesis.

El **Apéndice A** presenta los cálculos generales de las presiones de contacto realizados para hacer los ensayos tribológicos, el **Apéndice B** da a conocer los logros obtenidos durante el desarrollo de esta investigación (artículos publicados y eventos académicos).

1.3 JUSTIFICACIÓN

La reducción de la fricción y el desgaste son críticos en la industria del transporte moderno debido a un impacto en los costos de consumo de energía y mantenimiento. El reto medioambiental, la disponibilidad de energía y el incremento de la congestión en las grandes ciudades han generado un interés cada vez mayor por los ferrocarriles, lo cual trae como consecuencia la preponderancia de esta industria a nivel mundial. El costo de las inversiones en infraestructura de carreteras también contribuye a un mayor interés acerca de las posibilidades que ofrece el transporte por ferrocarril para contribuir a un desarrollo sostenible. La fricción en la zona de contacto entre las pestañas de las ruedas del material rodante y los rieles determina el desgaste de la rueda y del raíl. Los intervalos de mantenimiento de los vehículos y de la vía férrea están muy determinados por este proceso de desgaste e influyen radicalmente en el coste del

ciclo de vida total de los vehículos y de la vía férrea. Por tanto, pueden conseguirse ahorros de energía considerables reduciendo la fricción en esas zonas de contacto, dicha fricción debe considerarse inevitable, puesto que se produce en todo contacto de la pestaña de las ruedas de un tren en cada trayecto. Otro aspecto medioambiental positivo es la reducción del ruido. La necesidad urgente de desarrollar nuevos lubricantes con aditivos que mejoren sus propiedades ha tomado gran importancia. En este sentido, desde que se conoció la existencia de los nanotubos de carbono, se han ido descubriendo sus interesantes propiedades y éstas han abierto un mundo de posibles aplicaciones en las que continuamente se consiguen importantes progresos. El uso de nanotubos de carbono como aditivos lubricantes es una alternativa que está siendo evaluada por investigadores alrededor del mundo. El desarrollo de un proyecto que integre la síntesis de NTC, su purificación y funcionalización, así como la evaluación de las propiedades tribológicas y reológicas, resulta una propuesta esencial que permitirá generar más conocimiento sobre el uso de los nanotubos de carbono como aditivo lubricante.

1.4 HIPÓTESIS

Los nanotubos de carbono sintetizados, purificados y funcionalizados empleados como aditivos lubricantes dispersos en una base lubricante en condiciones de lubricación de un sistema férreo lograrán tener un efecto en la disminución del coeficiente de fricción, daño superficial, incrementar la resistencia al desgaste y mejorar las propiedades reológicas del fluido aditivado.

1.5 OBJETIVOS

1.5.1 OBJETIVO GENERAL

- Evaluar las propiedades tribológicas y reológicas del efecto de la adición de nanotubos de carbono usados como aditivos lubricantes dispersos en un fluido lubricante.

1.5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanotubos de carbonos de pared sencilla y de pared múltiple por medio de la técnica de deposición química de vapor (CVD).
- Purificar y funcionalizar los nanotubos de carbono de pared sencilla y pared múltiple, para lograr la dispersión en la base lubricante.
- Evaluar las propiedades tribológicas de los nanotubos de carbono como aditivos lubricantes en aceite sintético, agua y polialfaolefina para un sistema de rueda-riel.
- Evaluar las propiedades reológicas de los nanotubos de carbono como aditivos en un fluido lubricante.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

MARCO TEÓRICO

2.1 TRIBOLOGÍA: ARTE, CIENCIA Y TECNOLOGÍA.

A principios de los años 60, en una época en la que la tecnología se desarrollaba con el correspondiente incremento en costos de producción asociado a los nuevos avances técnicos, se observó de manera global un marcado aumento en reportes de fallas en fábricas y maquinaria debido a fenómenos relacionados con el desgaste de piezas y equipos. En procesos de producción continuos, estas fallas resultaban más costosas que nunca. Esta tendencia fue identificada por especialistas involucrados en el área de fricción, desgaste y lubricación. Un gran número de artículos científicos relacionados con diferentes tópicos de esta problemática fueron publicados en esa época. La magnitud de este problema llevó a algunos países industrializados a realizar investigaciones con mayor coordinación y efectividad, así como a fortalecer los procesos formativos en el campo de la lubricación. En Inglaterra se conformó un grupo de trabajo encabezado por el Dr. H. Peter Jost, con la finalidad de establecer el estado de la investigación y educación en el campo de la lubricación en ese país. Al tratar de analizar por qué las razones por las cuales esta área había sido histórica y ampliamente despreciada, a pesar de su importancia tecnológica y económica, el grupo de trabajo encontró tres razones principales:

- La naturaleza interdisciplinaria de esta área, la cual incluye la participación de ingenieros, físicos, metalúrgicos y químicos, entre otros,
- Solo en avances tecnológicos en métodos de producción de años recientes se había valorado la importancia y la interdependencia de las diferentes disciplinas relacionadas con el tema, y
- El término “lubricación” era usado en un sentido tan limitado que evitaba que la gente tuviera una comprensión del impacto económico que esta área representaba.

En ese momento no existía una palabra que describiera completamente el sentido de los tres puntos antes mencionados. El director del grupo de investigación consultó el Diccionario Inglés Oxford y encontró que la palabra griega *tribos*, que significa “rozamiento”, parecía ser la más adecuada para definir estos conceptos. Después de analizarlo, el término *tribología* fue recomendado para describir el propósito de la investigación del grupo de trabajo.

El término *tribología* fue definido como “la ciencia y tecnología de superficies en movimiento que interactúan entre sí y las prácticas y fenómenos relacionados con ellas” (Figura 2.1). El 9 de marzo de 1966, el gobierno del Reino Unido publicó el reporte del grupo de trabajo denominado el “Reporte Jost” en el cual se menciona por primera vez la palabra *tribología* [8, 9].

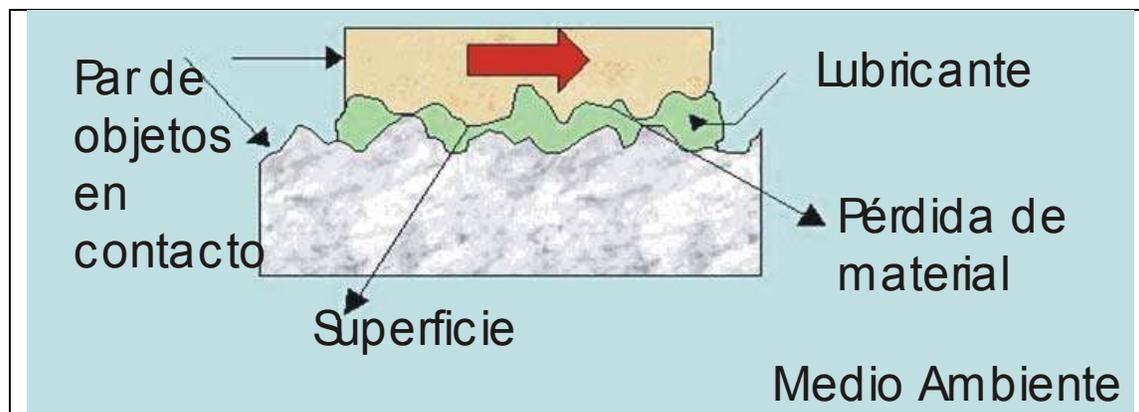


Figura 2. 1 Representación de un sistema tribológico

2.2 LUBRICACIÓN

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

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

Se inició entonces la búsqueda de aditivos que solucionaran, o ayudaran a solucionar, una serie de problemas como la corrosión, la no dispersión de partículas, la combustión ácida y el desgaste. Sin embargo, este desarrollo ha sido eminentemente empírico, y no llegó a entender detalladamente los mecanismos químicos existentes en la lubricación. El rápido desarrollo de las técnicas analíticas en las últimas décadas ofrece una oportunidad sin precedentes para analizar la compleja química que rige el fenómeno de la lubricación. Actualmente, una de las mayores fuerzas conductoras detrás del desarrollo de los lubricantes es el medio ambiente, es decir, la disminución del consumo de combustible [10, 11].

2.3 LUBRICANTES

Un lubricante es un medio de separación de dos partes que se mueven una respecto a otra sometidas a rozamiento. Su función es impedir el contacto directo entre ambas y con ello disminuir el rozamiento y el desgaste. Además el lubricante puede refrigerar y cerrar herméticamente los lugares de rozamiento [12].

La lubricación es el fenómeno por el que se evita el rozamiento entre dos sólidos que tienen movimientos relativos entre sí, gracias a la fricción sólido-líquido que es mucho menor que la fricción sólido-sólido [13]. La lubricación reduce tanto la fricción como el desgaste puesto que el lubricante está diseñado para evitar el contacto directo entre superficies en movimiento relativo mutuo. Sin embargo, además de esta función principal, el lubricante también es necesario

para eliminar los contaminantes de la fricción de las superficies y para proteger las superficies metálicas de la corrosión [12-14].

2.4 ADITIVOS LUBRICANTES

Los aditivos lubricantes son compuestos químicos que son adicionados a un fluido para mejorar su capacidad de lubricar mediante la formación de películas sólidas como resultado de reacciones químicas. Involucran principalmente el uso de moléculas que contienen cloro, azufre y fósforo en su estructura [11-15].

Existen aditivos que se utilizan para cubrir un gran número de funciones entre las que se encuentran los inhibidores de corrosión, oxidación, formación de espuma y crecimiento de bacterias, detergentes, dispersantes, controladores de viscosidad y fluidez, etc. Probablemente los aditivos más importantes en un lubricante sean los que ayudan a mejorar las propiedades de fricción y desgaste. Estos aditivos pueden ser divididos en los siguientes tres grupos:

- Aditivos de adsorción
- Aditivos anti-desgaste
- Aditivos de presión extrema

Los aditivos del primer grupo, llamados también “modificadores de fricción”, son principalmente ácidos grasos o ésteres y aminas de esos ácidos grasos. Usualmente contienen un grupo polar (-OH) localizado en un extremo de su estructura química lo que mejora su adsorción y permite unir la molécula con la superficie más fácilmente. La película lubricante formada es efectiva a temperaturas y presiones de contacto bajas. Se estima que estos aditivos dejan de ser eficientes a temperaturas superiores a ~150°C.

Los aditivos anti-desgaste permiten operar en condiciones de presión y temperatura en las cuales los aditivos de adsorción dejan de ser efectivos. Estos

aditivos, una vez que son adsorbidos químicamente sobre la superficie, reaccionan para formar una película superficial sólida protectora. Entre los aditivos más comunes dentro de este grupo se encuentran moléculas como dialquil difosfato de zinc (en inglés ZnDDP), fosfato de tricrecilo (en inglés TCP), fosfato dilaurico, fosfato de dietilo, fosfato de dibutilo, y fosfato de tributilo, entre muchos otros. El ZnDDP es un aditivo muy importante utilizado en aceites lubricantes automotrices. Originalmente fue desarrollado como agente antioxidante y detergente, pero al ser utilizado se encontraron excelentes propiedades anti-desgaste. Existen muchos estudios que intentan explicar la efectividad de esta molécula y coinciden que al reaccionar con superficies de hierro, se forma una película sólida de poli-fosfato de zinc con inclusiones de óxido de hierro y sulfuro de hierro.

Los aditivos de presión extrema son diseñados para reaccionar con superficies metálicas bajo condiciones muy severas de presión y temperatura, y a velocidades relativamente bajas. Contienen usualmente cloro, azufre o fósforo en su estructura química. Estas moléculas reaccionan con la superficie metálica expuesta para formar una película sólida de baja resistencia al corte, la cual reduce fricción y desgaste. Algunos ejemplos de aditivos comerciales de este tipo incluyen a las parafina y grasas cloradas, disulfuro de dibencilo, ácidos grasos sulfurados, mercaptanos, iso-buteno fosfosulfurizado, etc. El disulfuro de molibdeno es también considerado un aditivo de presión extrema ya que ofrece una excelente lubricación a presiones de contacto muy elevadas. La figura 2.6 muestra la estructura química de los aditivos anti-desgaste y de presión extrema más comunes utilizados comercialmente [16, 17].

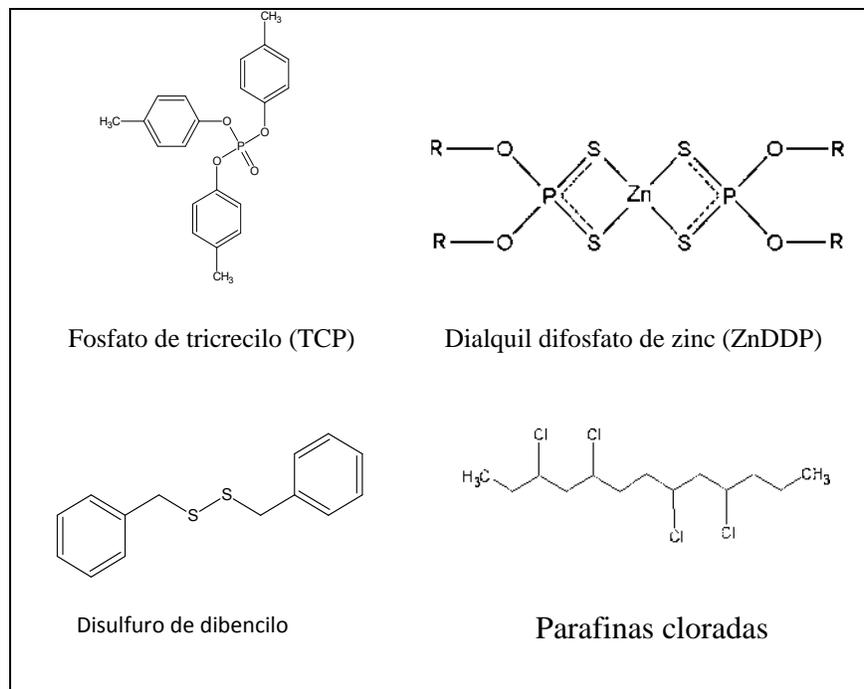


Figura 2. 2 Estructura química de los compuestos comerciales más utilizados como aditivos anti-desgaste y de presión extrema

Una buena lubricación es de gran importancia para condiciones particularmente arduas de trabajo, tales como altas temperaturas y presiones extremas. Bajo estas condiciones severas, los aditivos se utilizan típicamente para mejorar las propiedades tribológicas de los lubricantes. Los aditivos tradicionales tales como sulfuros, cloruros y fosfatos se emplean para evitar que los materiales sufran desgaste y cizalladura [18]. Las nano-partículas como aditivos para lubricantes han atraído considerable atención en los últimos años debido a sus excelentes propiedades mecánicas y químicas y sus propiedades anti-desgaste. Se ha reportado que las propiedades de presión extrema y capacidad de carga mejoran y el coeficiente de fricción tiende a disminuir con la adición de nano-partículas en aceite [19, 20]. Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (CNTs, por sus siglas en inglés) en 1991, estos han atraído mucho interés debido a sus notables propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, químicas y ópticas [21].

En relación con sus propiedades mecánicas, los nanotubos de carbono se han estudiado en diversas formas para aplicaciones tribológicas incluyendo su uso como aditivos para lubricantes de aceite [22] y agua [23]. Además, los nanotubos de carbono se utilizan como refuerzos para metales y cerámicos, tales como Cu [24], Ni [21] y Al_2O_3 [25], o como refuerzos en materiales poliméricos tales como polimetacrilato de metilo (PMMA) [26], polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) [27], poliamida 6 (PA6) [28], entre otros.

2.5 NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono han atraído un gran interés de parte de la comunidad científica en los últimos años desde su descubrimiento por lijima en 1991 [29, 30]. Los nanotubos de carbono (NTC) están contruidos por cilindros de grafeno concéntricos producidos en un horno de baja corriente. Se caracterizan por tener distancias entre capas de 3.4 Å, un poco mayores que la distancia entre capas del grafito (3.35 Å). Según lijima atribuye estas características morfológicas a la curvatura del tubo y a las interacciones de Van der Waals entre los cilindros sucesivos, obtenidos en atmósfera inerte y óptimas condiciones de corriente y presión. En los años 90's se dieron a conocer en la comunidad científica los nanotubos de pared múltiple (MWNT) y de pared sencilla (SWNT) (Figura 2.3). Desde entonces el desarrollo de estos nuevos materiales ha venido aumentando, encontrando además diferentes aplicaciones y usos prácticos a partir de sus excepcionales propiedades físicas, mecánicas y químicas [31, 32].

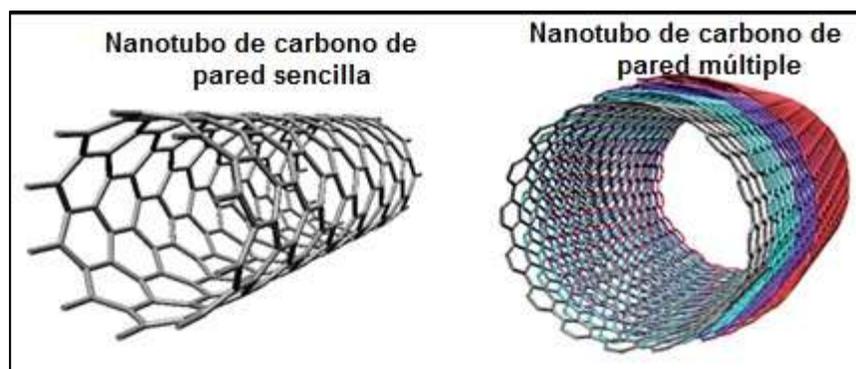


Figura 2. 3 Imágenes ilustrativas de Nanotubos de pared sencilla (SWNT) y de pared múltiple (MWNT)

2.5.1 ESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono son estructuras cilíndricas que están basadas en la red hexagonal de átomos de carbono unidas mediante un enlace covalente y formando una lámina de grafito. Los NTC pueden ser consideradas moléculas individuales, debido a su pequeño tamaño [3]. Dependiendo del número de capas de grafito de la pared se pueden llamar pared sencilla (single-walled), doble pared (two layers), triple pared (three layers) y así sucesivamente. Los nanotubos de carbono con un gran número de cilindros concéntricos (más de 10 capas) son conocidos como nanotubos de pared múltiple (multiwalled nanotubes). Una sola hoja de grafito, es la estructura básica del nanotubo de carbono (Figura 2.4). [30-33].

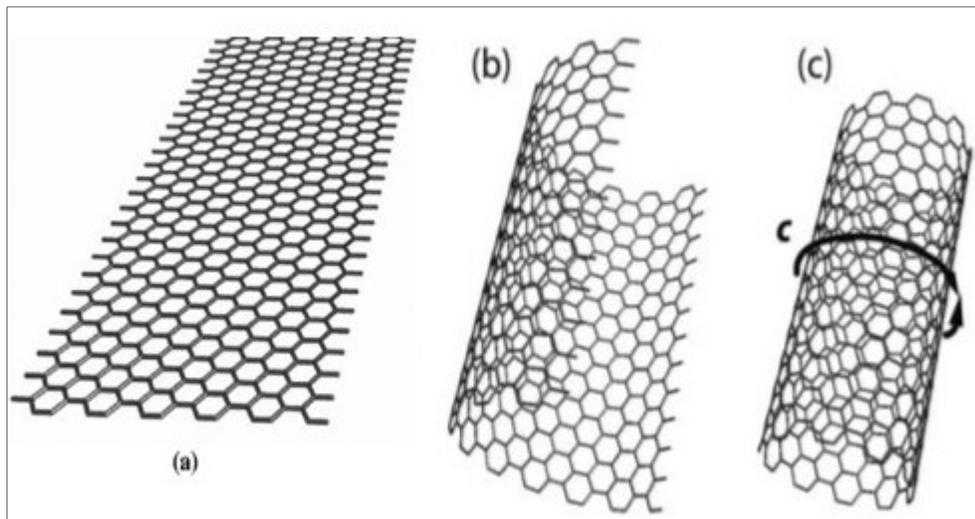


Figura 2. 4 Representación de la formación de un nanotubo de carbono. (a) Lámina de grafeno, (b) enrollamiento de la lámina de grafeno para formar el nanotubo (c) nanotubo de carbono formado

Hay dos tipos de enrollamiento no quirales y uno quiral. Las estructuras conocidas como no quirales son: “armchair” y “zigzag”. (Ver Tabla 2.1 y Figura 2.5) [34].

Tabla 2. 1 Quiralidad en nanotubos de carbono en las capas de grafeno

Estructura	Implicaciones
Armchair	Las bandas C-C de cada hexágono son perpendiculares al eje del tubo
Zigzag	Las bandas C-C de cada hexágono son paralelas al eje del tubo
Quiral	Las bandas C-C presentan un ángulo de inclinación en relación al eje, se puede entender como un enrollamiento en hélice.

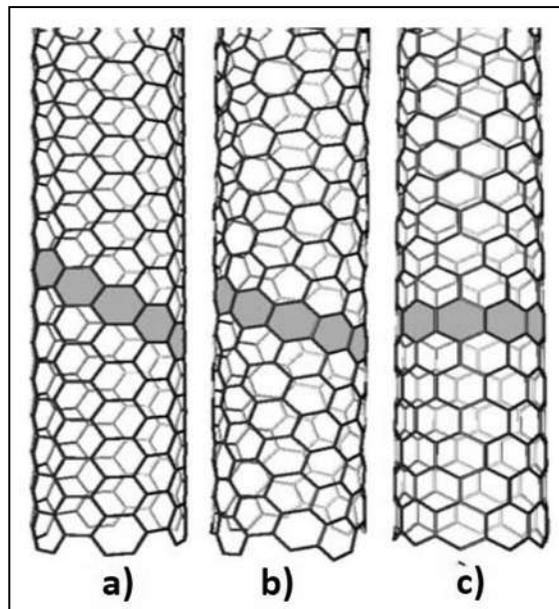


Figura 2. 5 Estructura de los nanotubos de carbono. (a) Armchair, (b) Quiral y (c) Zigzag

2.5.2 QUIRALIDAD TUBULAR DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

La quiralidad del tubo puede ser definida en términos del vector quiral C_n ($C_n = ma_1 + na_2$), el cual se puede determinar conociendo el diámetro del tubo d . Este vector define la dirección del enrollamiento de las capas de grafeno en cada punto de orientación o referencia (m, n) .

$$d = \frac{a(m^2 + mn + n^2)^{1/2}}{\pi} \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde $a = 1.42\sqrt{3}$ Å y corresponde al enrejado constante de las capas de grafeno.

Note que la distancia entre C-C es de 1.42 Å.

Para determinar la estructura “armchair” y “zigzag” en términos de (m, n) y la inclinación del ángulo θ es necesario conocer las siguientes condiciones:

$$\theta = 0, (m, n) = (p, 0), \text{ donde } p \text{ es entero (zigzag)}$$

$$\theta = \pm 30, (m, n) = (2p, -p) \text{ o } (p, p) \text{ (armchair)}$$

El ángulo quiral θ (ángulo entre C_n y la dirección del zigzag) está definido como:

$$\theta = \arctan\left(-\frac{\sqrt{3}n}{2m+n}\right) \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

Teóricamente los cálculos indican que todos los tubos armchair son metálicos y que los cilindros en Zigzag muestran valores de $m-n$ múltiplos de tres (Figura 2.6). De esta manera la condición de la conductividad metálica para estas estructuras tubulares puede escribirse así:

$$\frac{(2m+n)}{3} = \text{Número _ entero} \quad (\text{Ecuación 2.3})$$

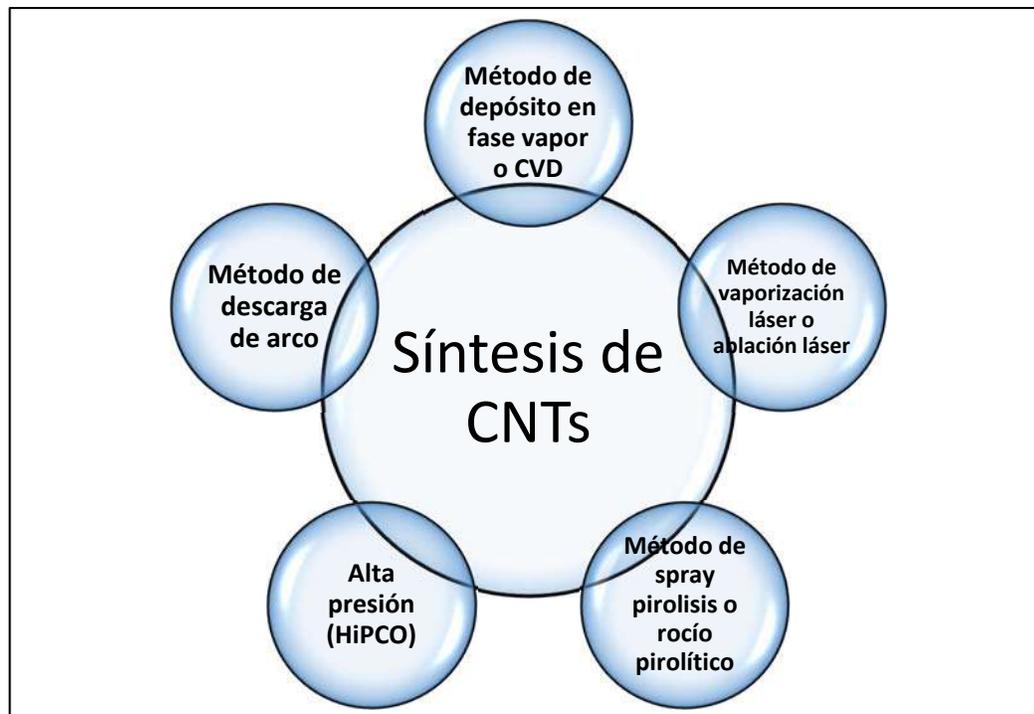


Figura 2. 7 Métodos más usados para la síntesis de nanotubos de carbono.

2.5.3.1 MÉTODO DE DESCARGA DE ARCO

Este método consta de dos electrodos de grafito conectados a una fuente de alimentación, separados por unos milímetros, sumergidos en atmósfera de helio o argón a baja presión, de manera que cuando se hace circular una corriente de 100 A, salta una chispa que crea un plasma. El carbono del ánodo se evapora en el plasma, debido a la alta temperatura alcanzada, pero se deposita a su vez en el ánodo (Figura 2.8). El material depositado está compuesto por nanotubos y otras nano-partículas de carbono. Los nanotubos obtenidos son de pared sencilla aunque introduciendo ciertos elementos de transición como el Fe, Co, Ni se llega a catalizar nanotubos de pared múltiple [32-36].

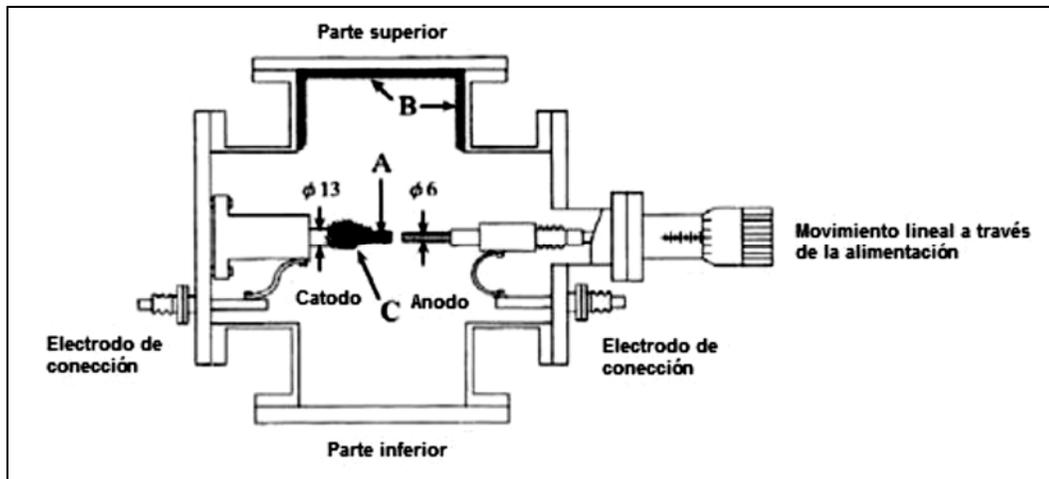


Figura 2. 8 Diagrama del método de descarga de arco

Las características del proceso de formación y los nanotubos resultantes presentan un rendimiento normal de hasta 30% en peso.

- Ventaja: las altas temperaturas y los catalizadores metálicos añadidos a las barras puede producir nanotubos con pocos defectos estructurales.
- Limitaciones: los tubos tienden a ser cortos (máximo 50 micras) y a depositarse en formas y tamaños aleatorios.

2.5.3.2 ALTA PRESIÓN (HIPCO)

Mediante este procedimiento se producen nanotubos de pared sencilla en fase gaseosa (1200°C, 10 atm). Se hace pasar monóxido de carbono a presión alta junto a pequeñas cantidades de catalizador a través de un reactor calentado a temperatura alta (800° C-1200°C), tal como lo muestra el diagrama de la figura 2.9. No son necesarias medidas de purificación debido al uso de CO como materia prima. Este método permite producir grandes cantidades de SWNT (~450mg/h). Se verifica la siguiente reacción, utilizando Fe(CO)₅ como catalizador [32].



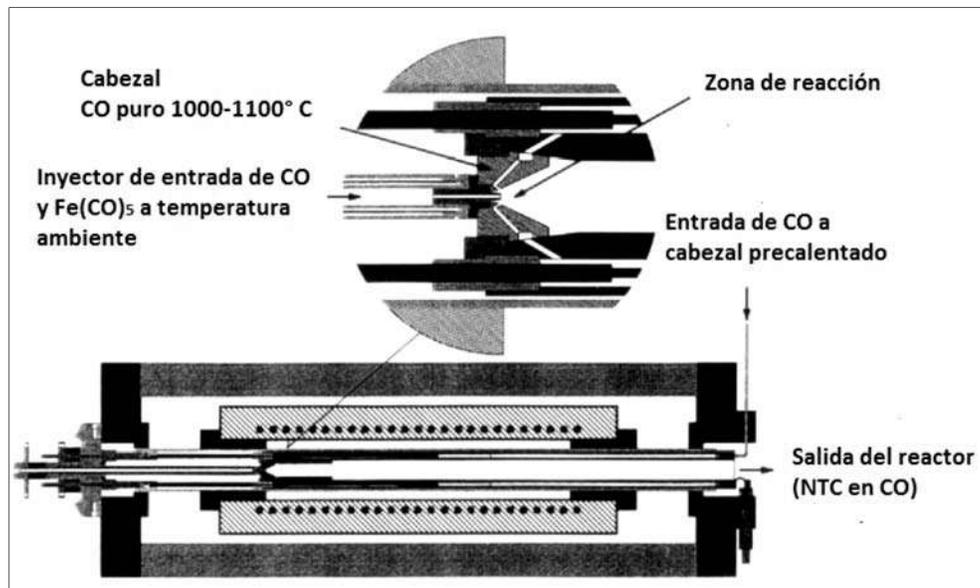


Figura 2. 9 Diagrama del método de alta presión (HiPCO)

2.5.3.3 MÉTODO DE SPRAY PIROLISIS O ROCÍO PIROLÍTICO

El método de spray-pirólisis consiste en inyectar una mezcla metaloceno/solución de hidrocarburo a través de un vaporizador en un horno de reacción. El metaloceno es un compuesto que tiene la función de formar una capa fina de nanopartículas metálicas que actúan formando núcleos para el crecimiento de nanoestructuras de carbono, en una atmósfera inerte a baja presión y temperaturas elevadas (Figura 2.10). Debido a las altas temperaturas, el metaloceno se aglutina en nanopartículas separadas que cual sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos [32-36].

Se obtienen nanotubos de carbono de pared múltiple, los cuales tienen diámetro interior entre 5-10nm, diámetro exterior entre 60-70nm, tienen capas múltiples, exhiben Módulos de Young de aproximadamente 1200GPa, fuerza tensil de 150GPa y densidad aproximada de 2.6g/cm³ [32].

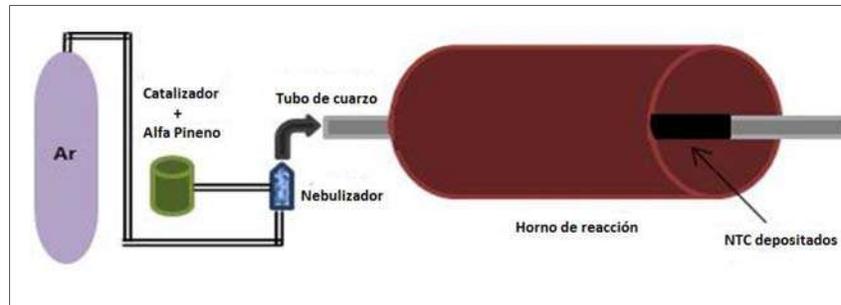


Figura 2. 10 Diagrama del método de rocío pirolítico

2.5.3.4 MÉTODO DE VAPORIZACIÓN LÁSER O ABLACIÓN LÁSER

Las propiedades de los nanotubos de carbono preparados por este proceso dependen en gran medida de muchos parámetros, tales como: las propiedades láser (fluencia de energía, potencia y longitud de onda de oscilación), la composición química y estructural del material objetivo, la presión de la cámara y la composición química, el flujo y la presión del gas tampón, la temperatura del sustrato, la distancia entre el objetivo y los sustratos [35]. Este proceso consiste en el bombardeo de una barra de grafito con pulsos intensos de haz láser, en un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte (Figura 2.11). Así se genera el gas caliente de carbono a partir del cual se forman los nanotubos al condensarse en las paredes frías del reactor [32].

Las características de este método son el rendimiento normal de hasta un 70 por ciento en peso.

- Ventajas: producen nanotubos de pared única con una gama de diámetros que se puede controlar variando la temperatura de reacción.
- Limitaciones: este método necesita usar rayos láser de alta potencia, por lo que resulta muy costoso.

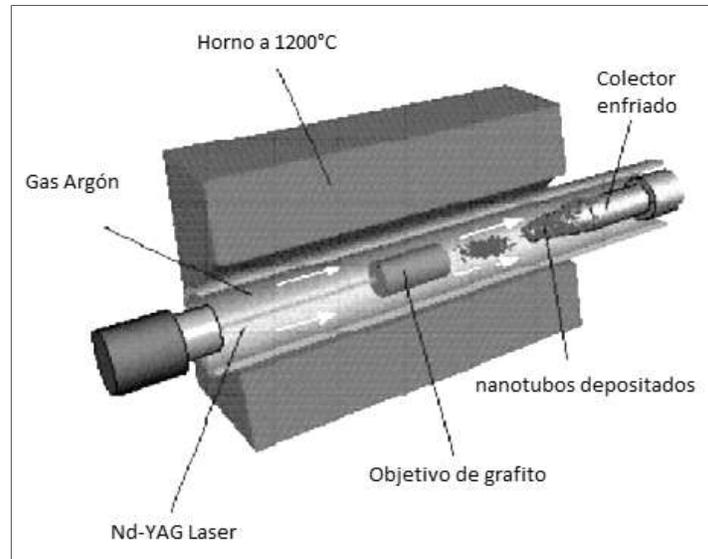


Figura 2. 11 Diagrama del método de vaporización láser o ablación láser

2.5.3.5 MÉTODO DE DEPÓSITO EN FASE VAPOR O CVD

Este método consiste en colocar en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico (Fe, Co, Ni y otros), que se calienta entre 700 y 900°C (Figura 2.12). Posteriormente se introduce en la cámara un gas de un hidrocarburo como el metano. Al descomponerse el gas, libera átomos de carbono que se irán depositando sobre las partículas catalíticas del sustrato para dar lugar a los nanotubos. Los diámetros de los nanotubos que se forman están relacionados con el tamaño de las partículas de metal, así este tamaño se puede controlar por depósito de patrones (o máscaras) de metal [32].

El método del sustrato es versátil y permite obtener los distintos tipos de filamentos con alta selectividad. Mediante este método se han sintetizado NTC pared múltiple mediante metano y monóxido de carbono. Sin embargo, al ser un proceso discontinuo que requiere de tiempos de residencia muy largos, las cantidades a producir son muy pequeñas y los costos altos. Sus características son: Rendimiento normal: de 20 a casi 100 por ciento en peso.

- Ventajas: el CVD es el más sencillo de los tres métodos para su aplicación a escala industrial. Podría emplearse para fabricar nanotubos largos, necesarios en las fibras empleadas en materiales compuestos.
- Limitaciones: los nanotubos fabricados así suelen ser de pared múltiple y a veces están plagados de defectos. De ahí que los tubos tengan sólo una décima de la resistencia a la tracción respecto a los fabricados por la descarga de arco.

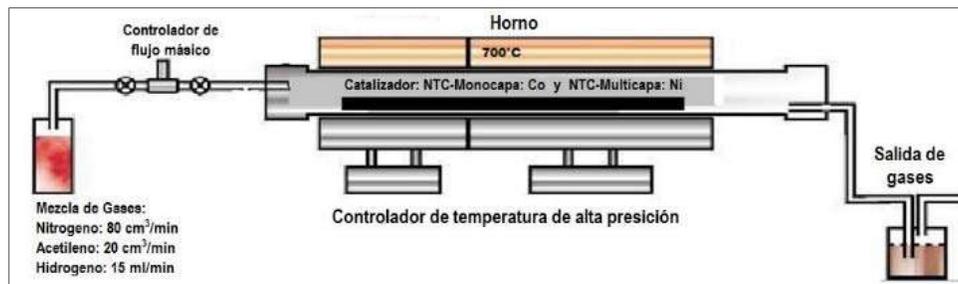


Figura 2. 12 Diagrama del método de deposición química en fase vapor o CVD

2.5.4 PROPIEDADES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

En esta sección se describen las propiedades generales más significativas de los nanotubos de carbono, que aportan valor añadido para diversas aplicaciones. Desde el principio la teoría predijo excepcionales propiedades para los nanotubos de carbono, que han podido ser comprobadas experimentalmente a medida que ha evolucionado la instrumentación científica. Las propiedades son diferentes en los SWCNT y los MWCNT. Además dependen fuertemente de sus dimensiones (diámetro y longitud) y de los defectos presentes en el nanotubo (vacantes o impurezas ocupando el lugar de un átomo de carbono, deformaciones, inclinaciones). También dependen de la forma en que están dispuestos los hexágonos de la lámina de grafito, es decir, de cómo se enrollaría la hipotética lámina de grafito que daría lugar al nanotubo [37].

2.5.4.1 PROPIEDADES ELECTRÓNICAS

Los nanotubos de carbono son muy versátiles y se pueden comportar como conductores o semiconductores: los semiconductores (MWNTs) presentan resistividades a 300K de 1.2×10^{-4} a $5.1 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ y energías de activación de $< 300 \text{ meV}$. Además, los conductores (SWNTs), muestran resistividades de 0.34×10^{-4} a $1.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Cabe mencionar que los cambios en las propiedades electrónicas y mecánicas se deben a los defectos en la configuración hexagonal, los cuales se controlan con las condiciones de operación usadas durante la síntesis [31].

2.5.4.2 PROPIEDADES TÉRMICAS

Es sabido que otras especies alotrópicas del carbono como el diamante y el grafito (en su dirección planar) tienen unas conductividades térmicas muy elevadas, lo cual plantea de inicio la posibilidad de que los nanotubos de carbono presenten así mismo conductividades elevadas. Berber y sus colaboradores [38] predijeron teóricamente la conductividad térmica de SWCNT individuales en $6600 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ a temperatura ambiente, mucho mayor que la del diamante. Estudios experimentales sobre nanotubos individuales, sitúan los valores de conductividad en torno a $3000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ tanto para SWCNT como para MWCNT. Sin embargo, la conductividad del material en bruto es del orden de $100\text{--}102 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, debido a que el dominio cristalino es muy pequeño, y no se presenta una continuidad semejante a la de los metales conductores como cobre, plata, oro, etc., que presentan conductividades del orden de $3 \cdot 10^2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$.

Además de la alta conductividad que presentan estos nanomateriales, los NTC exhiben una importante estabilidad térmica. En este sentido su resistencia a la oxidación es mucho mayor que la de otras especies carbonosas como los fulerenos, el grafito y el diamante [3].

2.5.4.3 PROPIEDADES ÓPTICAS

Las propiedades ópticas hacen referencia a la absorción luminosa, fotoluminiscencia y la dispersión Raman. La absorción óptica en los nanotubos de carbono proviene de la transición electrónica entre la banda de conducción y la banda de valencia, de manera que puede distinguirse el tipo de nanotubo por la frecuencia de la radiación absorbida. Se ha observado una fuerte absorción luminosa en el rango desde el ultravioleta cercano (200nm) hasta el infrarrojo lejano (200 μ m) de un papel de nanotubos fabricado por CVD [39].

Este fenómeno se debe a la presencia de diversos gaps de energía, por la variedad de quiralidades existentes, y las reflexiones entre los nanotubos enmarañados, haciendo un magnífico cuerpo negro. La fotoluminiscencia es un fenómeno que se produce por la absorción de la luz, generando un estado excitado y la posterior reemisión de luz de menor energía, regresando el material a su estado inicial. La fotoluminiscencia de los SWCNT se polariza a lo largo del eje del tubo permitiendo monitorizar la orientación [3].

2.5.4.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas están relacionadas con la estructura molecular del grafeno. Los enlaces en el plano del grafeno, son enlaces covalentes σ , de mucha mayor energía que los enlaces perpendiculares al plano, enlaces π , de menor energía. Los estudios teóricos iniciales sobre SWCNT [40, 41, 42] indican módulos de Young de hasta 5,5TPa, aunque estudios posteriores sitúan el módulo en torno a 0,8TPa, que depende del diámetro del nanotubo [43]. Estudios similares para MWCNT indican una resistencia de 1–1,2TPa [44]. En cuanto a los resultados experimentales, se han encontrado valores de módulo de 0,3 a 1,47TPa para SWCNT y de 0,3 a 1,8TPa para MWCNT. La gran variedad en los resultados obtenidos se deben a la diferente naturaleza en su procesos de fabricación, a los defectos presentes en los nanotubos y a la dificultad para medir las propiedades mecánicas, especialmente en los SWCNT que siempre aparecen agrupados en

haces tras su síntesis. El modo de fallo predominante en los MWCNT es un fenómeno de desenvainamiento entre los nanotubos interiores y los exteriores [45]. Las resistencias máximas obtenidas son superiores a los 50TPa, y el alargamiento máximo a rotura es de un 5,3%.

2.5.5 APLICACIONES DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono tienen cada vez más aplicaciones debido a las propiedades que poseen. A continuación se dan conocer las posibles aplicaciones potenciales más importantes que se enmarcan en la literatura.

2.5.5.1 ELECTRÓNICA

A pesar de las extraordinarias propiedades mecánicas y térmicas de los nanotubos de carbono, de las que tanto se habla en la literatura, sus primeras aplicaciones prácticas han sido electrónicas, planteándose como una posible revolución en determinadas áreas como la informática. Las peculiares propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono son las que han permitido utilizarlos en aplicaciones electrónicas, como por ejemplo en nano-circuitos, emisión de campo, filtros, IR y opto-eléctrica [32-37].

2.5.5.2 SENSORES

Un sensor es un dispositivo que detecta cierta característica del medio externo, la transforma en otra que pueda ser fácilmente transmisible, medible y procesable, y transmite esta última al dispositivo de control correspondiente. Realiza, por tanto, dos labores fundamentales: detección y transducción. El detector y el transductor pueden ser elementos separados o estar ambos integrados en el transductor. Es muy habitual que la característica a medir se transforme en magnitudes eléctricas, ya que éstas son fácilmente manipulables.

Los nanotubos de carbono se presentan como una opción interesante para la fabricación de sensores de pequeño tamaño, portátiles, rápidos y de bajo consumo. En muchos casos, se aprovecha la circunstancia de que las

propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono dependen fuertemente de su estructura atómica y electrónica y cualquier modificación de origen físico o químico que se produzca en ésta provocará un cambio en dichas propiedades. La medición del cambio nos permitirá tener un reflejo de la característica que lo provocó. Los sensores reportados en la literatura son sensores químicos y biológicos, sensores mecánicos, electromagnéticos, y de emisión de campo [32-37].

2.5.5.3 INSTRUMENTACIÓN CIENTÍFICA

Los nanotubos de carbono pueden ser utilizados para mejorar las prestaciones de ciertos instrumentos científicos. En concreto pueden utilizarse como puntas de las sondas de microscopios de sonda de barrido y como abertura por la que circulan las partículas en suspensión de un contador coulter [32-37].

2.5.5.4 FOTÓNICA

Mientras la electrónica funciona con corrientes de electrones, la fotónica es la ciencia y la tecnología encargadas de generar y procesar corrientes de fotones, principalmente en el espectro visible y en el infrarrojo cercano. Aunque estrictamente la palabra *luz* hace referencia sólo a la radiación visible por el ojo humano, extenderemos el concepto en este apartado de forma que cuando hablemos de luz nos referiremos tanto a la radiación visible como a infrarrojo cercano.

También la fotónica mira hacia los nanotubos de carbono en busca de nuevas opciones para la fabricación de dispositivos mejorados que le permitan, no sólo mejores resultados, sino también independizarse de la electrónica a la que tiene que recurrir en algunas ocasiones para realizar acciones que no puede llevar a cabo por sí misma [32-37]. Las nuevas aplicaciones fotónicas se basarán en las siguientes principales propiedades ópticas de los nanotubos de carbono.

- Presentan fotoluminiscencia.

- Son absorbentes saturables de luz.

2.5.5.5 MATERIALES

Los nanotubos de carbono pueden ser la base para la formación de nuevos materiales. Y pueden hacerlo de dos formas: o bien agrupándose para formar haces o bien mezclándose con otros materiales para formar compuestos (también se pueden llamar “nano-compuestos” por ser parte de su composición al menos un material con alguna dimensión nano-métrica).

En el caso de los haces, el resultado será una fibra con diámetro nanoscópico y la longitud mucho mayor que el radio. Así, mientras los nanotubos de carbono individuales son preferidos para ciertas aplicaciones como la electrónica molecular los haces son mejores para aplicaciones estructurales, o bien aislados o bien formando parte de compuestos. Los nanotubos se mantienen unidos en los haces mediante fuerzas de Van der Waals, y se ha comprobado que su estabilidad es mayor si el conjunto se retuerce que si el haz está formado por nanotubos rectos [37].

2.5.5.6 BIOTECNOLOGÍA Y QUÍMICA

Sobresalen especialmente las aplicaciones médicas como las más ampliamente comentadas en la revisión bibliográfica como por ejemplo la liberación de fármacos, el diagnóstico por imagen, la prótesis, la adsorción y la absorción, la catálisis, la electro-síntesis.

2.5.5.7 MECÁNICA

Unas de las primeras propiedades que se destacaron tras el descubrimiento de los nanotubos de carbono fueron sus propiedades mecánicas: un módulo de Young del orden de 1TPa, una resistencia a la tracción en torno a los 50GPa y una elongación del 10%. Estas propiedades son superiores a las de cualquier material conocido y, desde el inicio, marcaron una línea de investigación para evaluar sus

propiedades tribológicas sometidas a diferentes cargas de presión. La tendencia normal ha consistido en dispersar los nanotubos en matrices de otros materiales, con el fin de transferir parte de los beneficios mecánicos de los nanotubos a los materiales. Debido a que los nanotubos de carbono presentan estas propiedades se propone su uso como aditivo en una base lubricante [37-46].

2.5.6 NANOTUBOS DE CARBONO COMO ADITIVO LUBRICANTE

Esta sección presenta un panorama general del estado del arte sobre los estudios realizados con nanotubos de carbono y como han proporcionado una visión en el desarrollo como posible nuevo aditivo en una base lubricante, así como sus efectos en el coeficiente de fricción, y daño superficial.

Hasta ahora, no se han estudiado las propiedades tribológicas macroscópicas de los nanotubos de carbono. Los estudios realizados que se encuentran en la literatura utilizan los nanotubos como refuerzo en diversas matrices: diamante de película delgada [47], poliamida [48], Ni [49], Ni-P [50], materiales compuestos de carbono/carbono [51] y alúmina [52, 53]. Estos recubrimientos compuestos presentan una mayor resistencia al desgaste y una menor fricción.

Miyoshi y colaboradores estudiaron los nanotubos de carbono como un lubricante sólido. Los nanotubos fueron alineados sobre una superficie o se dispersaron en un disolvente y se depositaron por evaporación del disolvente [54]. Los coeficientes de fricción obtenidos fueron cerca de 0,05 en aire y 0.009 en vacío y se observó una buena resistencia al desgaste. Estos resultados podrían indicar que la presencia de nanotubos de pared múltiple (MWCNT) en el área de contacto, reduce al mínimo la fricción tal vez por la rodadura de estos nanotubos. Además la presencia de los nanotubos conduce a una disminución en la energía superficial de la interfaz y del área de contacto, esto quizás se debe a que se reduce al mínimo el módulo elástico de los MWNT. También se llevaron a cabo varias simulaciones sobre las propiedades tribológicas de los nanotubos: por

ejemplo, Buldum y Lu estudiaron el movimiento de nanotubos en una superficie de grafito y la influencia de la orientación del nanotubo en comparación con el grafito [55]. Ni y Sinnott estudiaron el comportamiento de los nanotubos sometidos a presiones hidrostáticas [56].

En resumen, se puede decir que hay que tomar en cuenta ciertas características de los nanotubos para poder describir la influencia de estos en los diferentes parámetros de las propiedades tribológicas de los nanotubos, como son el número de paredes, cristalinidad y la presencia del catalizador. Sin embargo los resultados son variables para cada uno de los estudios realizados, pero todos concluyen que los nanotubos tienen un efecto beneficioso en la reducción y/o control del coeficiente de fricción así como en la disminución del daño superficial. También el uso de estructuras de nanotubos de carbono como posible aditivo lubricante para controlar y/o disminuir el coeficiente de fricción en sistemas rueda-riel es una nueva tendencia de uso de estos material que podrían empezar a reemplazar a los aditivos convenciones que actualmente se usan en estos sistemas, en donde se requieren que los lubricantes soporten grandes presiones, temperaturas. Debido a las propiedades mecánicas que presentan estas estructuras los convierten en candidatos potenciales para ser utilizados en aplicaciones ferroviarias.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

METODOLOGÍA

La figura 3.1 presenta un esquema de la metodología desarrollada en este proyecto. Se inició con la síntesis de los nanotubos de carbón, su posterior purificación y funcionalización para incorporar los grupos funcionales que permitan la dispersión de los NTC en una base lubricante. Se obtuvieron y se acondicionaron las probetas obtenidas de secciones de rueda y riel para los ensayos tribológicos. Se prepararon las soluciones con nanotubos de carbono en la base lubricante. Por último se evaluaron las propiedades lubricantes de los nanotubos de carbono como aditivo.

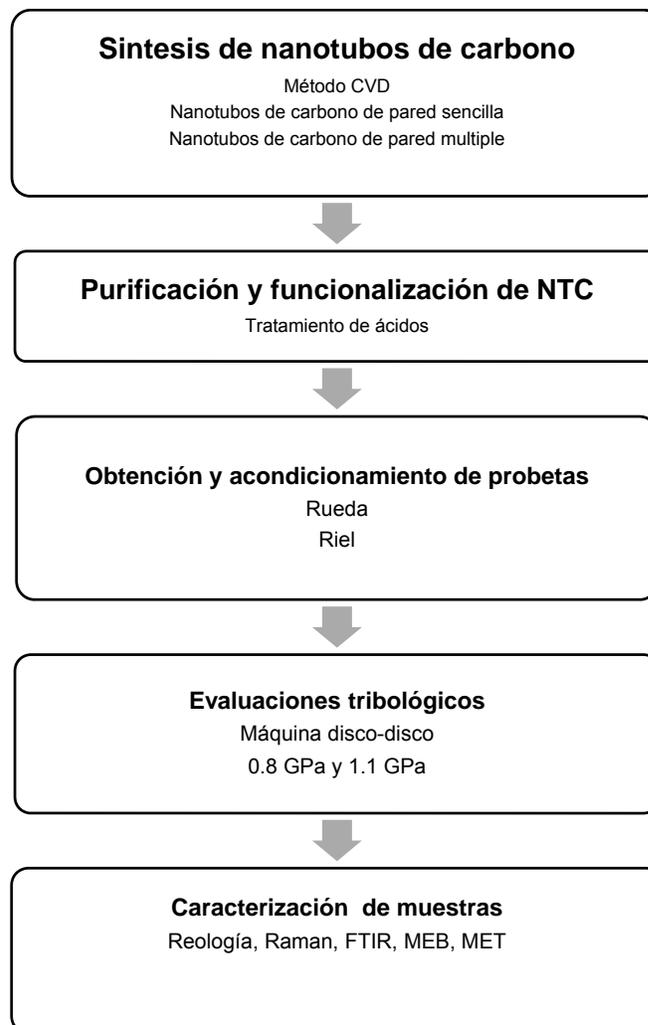


Figura 3. 1 Esquema general de la metodología planteada

3.1 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Los nanotubos de carbono se pueden obtener a partir de innumerables fuentes de carbono y haciendo uso de varias energías de activación. La técnica de obtención usada en este trabajo fue la deposición química de vapor (CVD). La síntesis de los NTC fue realizada empleando los parámetros óptimos de operación del reactor CVD, presentados en la tabla 3.1 descrita por Hoyos [31].

Tabla 3. 1 Parámetros óptimos para el crecimiento de NTC en un equipo CVD

Parámetros	Valor
Pre calentamiento (minutos)	10
Temperatura de reducción (°C)	700
Tiempo de reducción (minutos)	20
Vacío (Torr)	180
Temperatura de crecimiento (°C)	700
Tiempo de crecimiento (minutos)	20
Precursor de C	Acetileno
Flujo del precursor (l/min)	0.5
Tiempo de enfriamiento (minutos)	60

Una vez que los sustratos con las partículas catalizadoras (cobalto para la obtención de nanotubos de carbono de pared sencilla, y níquel para nanotubos de carbono de pared múltiple), han sido colocados dentro de la cámara de reacción del horno (tubo orientado de manera horizontal), se crea un vacío (18mmHg) y se hace pasar una corriente de N₂ hasta que la temperatura se eleve a 700°C. Posterior a esto, el catalizador es reducido en una atmósfera de 80% v/v de N₂ y 20% v/v de H₂, por una duración de 20 minutos. Posterior al tiempo de reducción comienza el crecimiento de los NTC mediante el principio de operación de este equipo. Este proceso tiene una duración de 20 minutos donde se hace pasar una mezcla de Acetileno-Nitrógeno. Terminada la etapa de crecimiento de los nanotubos de carbono se inicia la etapa de enfriamiento en una atmósfera de H₂.

El reactor utilizado para la síntesis de NTC es un reactor CVD desarrollado en la Universidad Pontificia Bolivariana Sede Medellín.



Figura 3. 2 Equipo de síntesis de nanotubos de carbono por CVD

3.2 PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

A continuación, se describe el proceso utilizado para la purificación y funcionalización de los nanotubos obtenidos por medio de la síntesis.

3.2.1 PURIFICACIÓN

Para la purificación, la cual busca eliminar los restos de catalizador, se empleó un método de purificación basado en el lavado repetido de la muestra con diferentes ácidos. El proceso de purificación y funcionalización está compuesto por tres pasos, dos relacionados con la purificación y uno con la funcionalización. El primer componente que se elimina de la muestra es la sílice, que actúa como soporte de las partículas catalizadoras. Para este primer paso, se agrega HF al 2% en volumen, y la solución es sometida a agitación por 30 minutos (paso 1). Luego se lava varias veces para eliminar por completo el HF y se adiciona HCl en una concentración al 2M (paso 2). Se agita por 30 minutos y nuevamente la muestra es lavada varias veces para ser sometida a un tratamiento de secado a

80°C en ambiente de O₂ en aire y en un horno convencional por una hora, finalmente la muestra se pasa a un desecador completamente sellado por 24 horas [57]. En la figura 3.3 se esquematizan los pasos realizados:

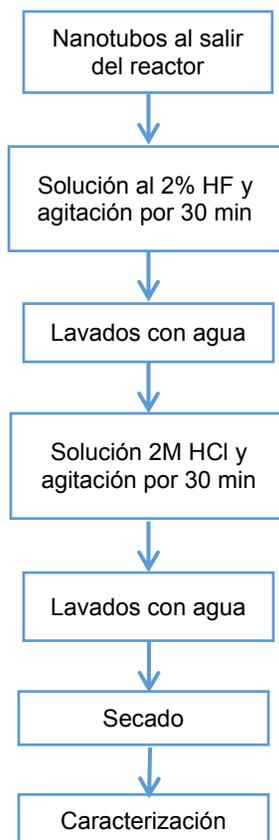


Figura 3. 3 Proceso de purificación de nanotubos de carbono

3.2.2 FUNCIONALIZACIÓN

Para la funcionalización de los nanotubos de carbono, el método está basado en la investigación de Matthew W. Marshall y colaboradores del 2006 [58], quienes propusieron un método simple de funcionalización de los nanotubos de carbono con ácido carboxílico. Se utiliza 1ml de solución 3:1 (V/V) de H₂SO₄ y HNO₃ por cada 2mg de nanotubos, esto se somete a agitación ultrasónica por 20 minutos en agua a 20°C (paso 3) utilizando hielo para el control de la temperatura, evitando el rompimiento de los nanotubos para mantener su longitud original

(Figura 10). Después del tratamiento anterior, el material es lavado en agua desionizada limpiando el excedente de ácidos hasta llegar a un pH de alrededor de 5. Luego el material se seca en horno sellado a 60°C.

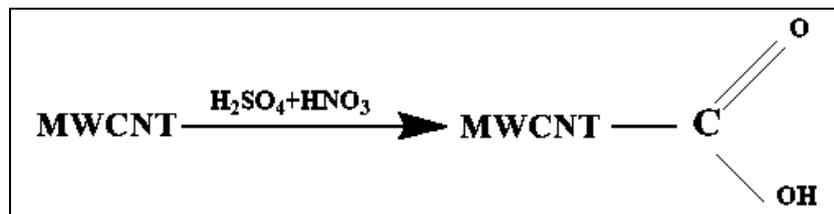


Figura 3. 4 Mecanismo de funcionalización con ácido carboxílico [58]

3.3 OBTENCIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE PROBETAS RUEDA-RIEL

Todos los especímenes "rail" se extrajeron a partir de secciones de ER8 y rail R370CrHT fabricados por Voestalpine Schienen GMBH-Austria y suministrados por la Empresa de Transporte Masivo del Valle de Aburrá (Metro de Medellín) (Figura 3.5). La composición química fue medida por espectroscopia de emisión óptica y las propiedades mecánicas del rail y la rueda están dentro de los rangos establecidos por las normas europeas EN 13674-1: 2011 [59] y EN 13262:2004 [60]. Los especímenes "rueda" fueron extraídos de distintas secciones de la zona de rodamiento de una rueda comercial proporcionada por Metro de Medellín, se les realizó un tratamiento térmico para que la dureza estuviera entre 245-275HB, como lo establece la norma EN 13262:2004. Primero los discos de rueda fueron austenizados y homogeneizados a 840°C por 30 minutos, luego se enfriaron en un baño de sales a 450°C (tratamiento térmico isotérmico) durante 20 segundos y finalmente se terminaron de enfriar en aceite a temperatura ambiente. Para los tratamientos térmicos las dimensiones de los discos fueron 1mm mayor y posterior a eso, se maquinaron nuevamente hasta las dimensiones finales [61].

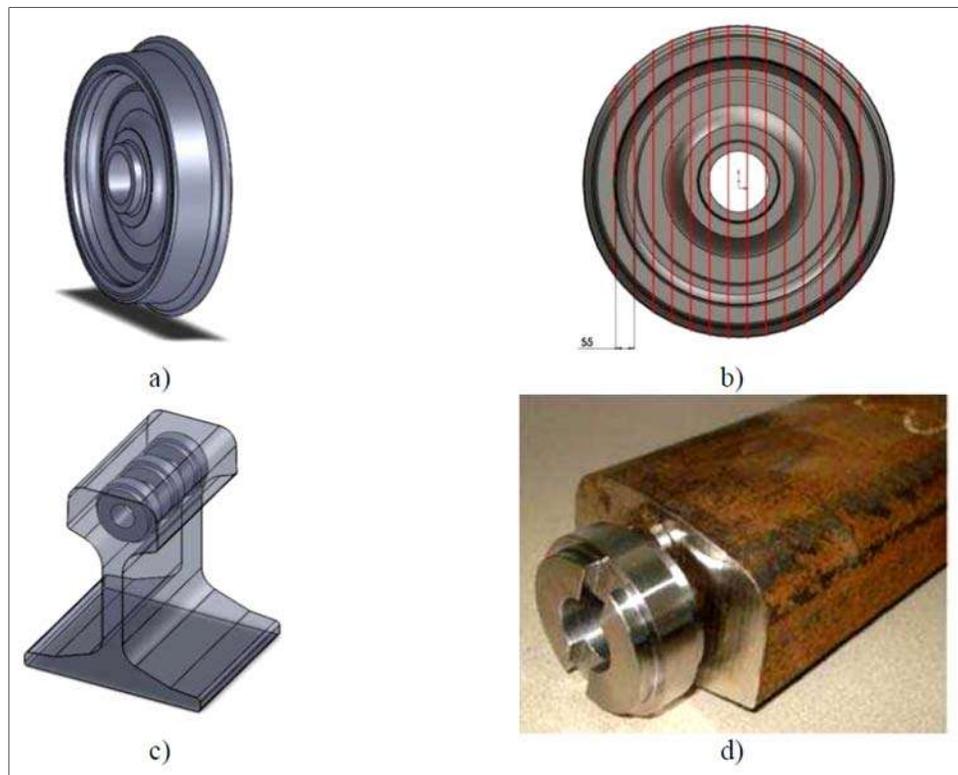


Figura 3. 5 Corte y extracción de probetas para los ensayos tribológicos [61]

3.4 EVALUACIONES TRIBOLÓGICAS

Los ensayos para medir el coeficiente de fricción y el desgaste se realizaron en una máquina de Disco-Disco (MDDv2) (Figura 3.4) instalada en el laboratorio de Tribología y Superficies de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. La máquina MDDv2 es usada para simular el tribo-sistema rueda-riel, con el fin de obtener condiciones similares a las generadas en la operación de un sistema férreo. Este equipo consta de dos discos encontrados, en los cuales la velocidad, la presión de contacto y el porcentaje de deslizamiento (creepage) son controlados. Los ensayos de laboratorio se realizaron con un deslizamiento (creepage) de un 5% para la base aceite y agua a una presión de contacto de 0.8GPa y 1.1GPa, para la PAO se ensayó con una presión de contacto de 1.1GPa y un deslizamiento de 5% y para 0.8GPa un deslizamiento de un 0%, esto con el

fin de tener un punto de comparación entre los porcentajes de deslizamiento. En aras de tener evidencia significativa de la fatiga todas las muestras se sometieron a un período de pre-agrietamiento que correspondiente a 4000 ciclos en condición seca, después el lubricante se añadió a la interfaz de contacto para 10000 ciclos sin interrupción de la prueba en absoluto. Antes de iniciar cada ensayo, las muestras se limpiaron ultrasónicamente en alcohol durante 5 minutos, luego se secaron a temperatura ambiente y se pesaron en una balanza con un poder de resolución de 0.0001g.

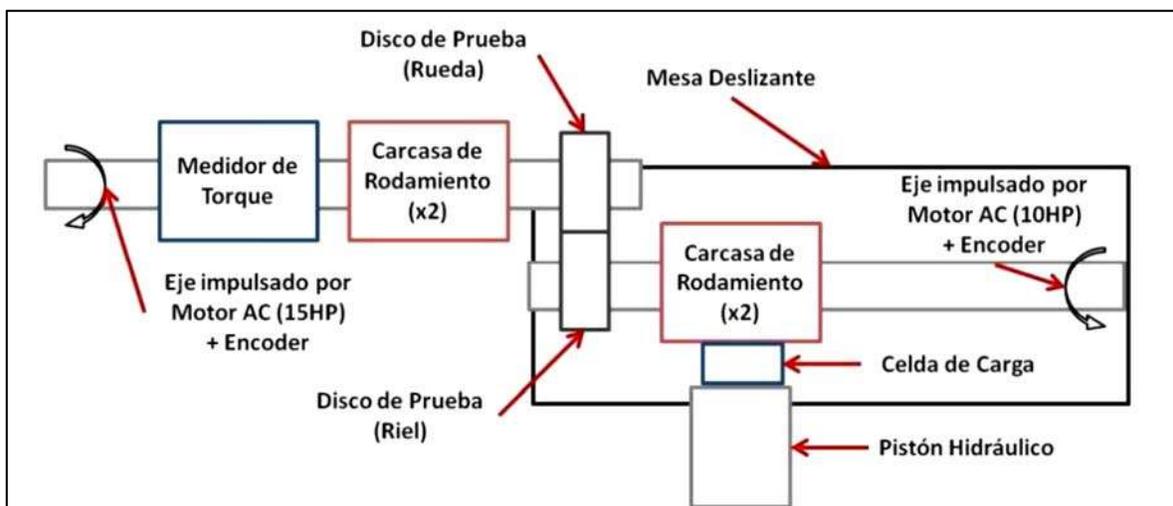


Figura 3. 6 Esquema general de la disco-disco [61]

3.5 CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

A continuación se describen brevemente las técnicas de caracterización utilizadas para el estudio de las propiedades estructurales, texturales y superficiales de los materiales preparados.

3.5.1 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)

El microscopio electrónico de barrido MEB o SEM (del inglés Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para

formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro-dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) que permite coleccionar los rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semi-cuantitativo y de distribución de elementos en superficies.

Se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de los distintos materiales con los que trabajan los investigadores científicos y las empresas privadas, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Los principales usos del SEM son la alta resolución (~100nm), la gran profundidad de campo que les da una apariencia tridimensional a las imágenes y la preparación sencilla de las muestras [62]. Los nanotubos de carbono obtenidos (SWCNT y MWCNT), así como las superficies de las probetas ensayadas fueron caracterizados por SEM mediante el uso de un equipo JEOL JSM-6490 LV (Figura 3.7).

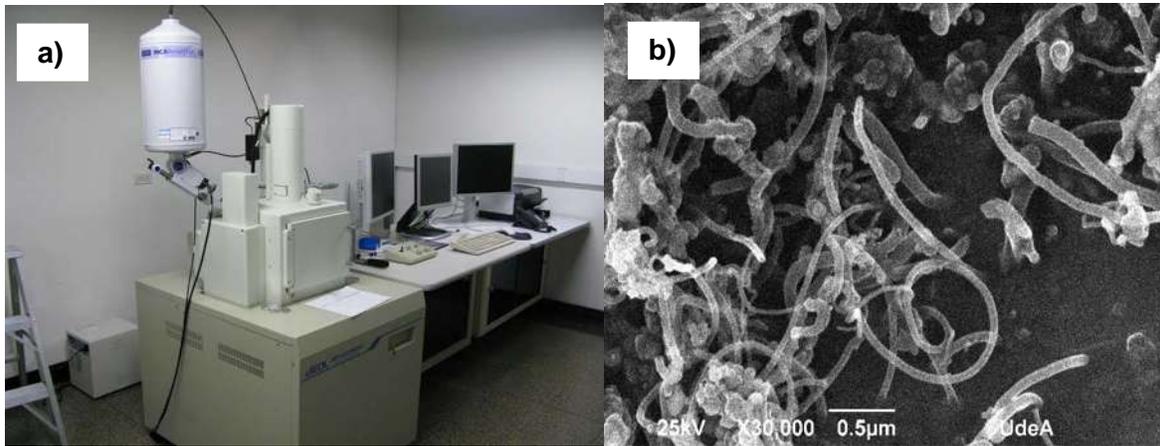


Figura 3. 7 a) Equipo SEM usado para la caracterización b) Imagen típica de un NTC

3.5.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

El MET fue diseñado y construido basándose en los mismos principios de un microscopio fotónico con la diferencia que en vez de usar energía luminosa emplea haces de electrones y reemplaza las lentes ópticas de vidrio por lentes construidas mediante campos electromagnéticos. Los principales componentes del microscopio electrónico de transmisión son [32]:

- **Un cátodo**, constituido por un filamento de alambre de tungsteno que calienta e irradia un chorro de electrones cuya velocidad y longitud de onda están relacionadas con el voltaje de la energía eléctrica que se le aplica.
- **Un ánodo**, encargado de orientar los haces de electrones, reagruparlos y acelerar su recorrido.
- **Lente condensadora (primer campo electromagnético)**: los haces de electrones provenientes del ánodo son concentrados por este primer campo electromagnético y dirigidos hacia él.
- **Soporte de la muestra**: dependiendo de la densidad que posean los componentes del espécimen, los haces de electrones los atraviesan, son

absorbidos, reflejados o son desviados en su recorrido a través de la muestra.

- **Lente objetivo (segundo campo electromagnético):** los electrones que atraviesan la muestra o los desviados por los componentes de la misma llegan a esta zona donde son enfocados para formar una imagen ampliada.

- **Lente ocular o de proyección (tercer campo electromagnético):** en esta lente la imagen se vuelve a enfocar y proyectar ampliándola numerosas veces hacia una pantalla fluorescente o un dispositivo de procesamiento de imágenes.

Todos los componentes del microscopio electrónico están contenidos dentro de una columna metálica conectada a un sistema de alto vacío. Es imprescindible que exista el vacío dentro de la columna pues los electrones son desviados fácilmente si existen partículas o moléculas suspendidas. Los electrones que atraviesan o son desviados por estructuras del espécimen que poseen escasa o nula densidad llegan a la pantalla fluorescente y estimulan sus partículas.

Los nanotubos de carbono sintetizados fueron estudiados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (MET-HR) usando un microscopio Tecnai F20 Super Twin TMP, con una fuente de emisión de campos, resolución de 0.1nm en 200Kv, magnificación máxima en TEM 1.0 MX, cámara GATAN US 1000XP-P

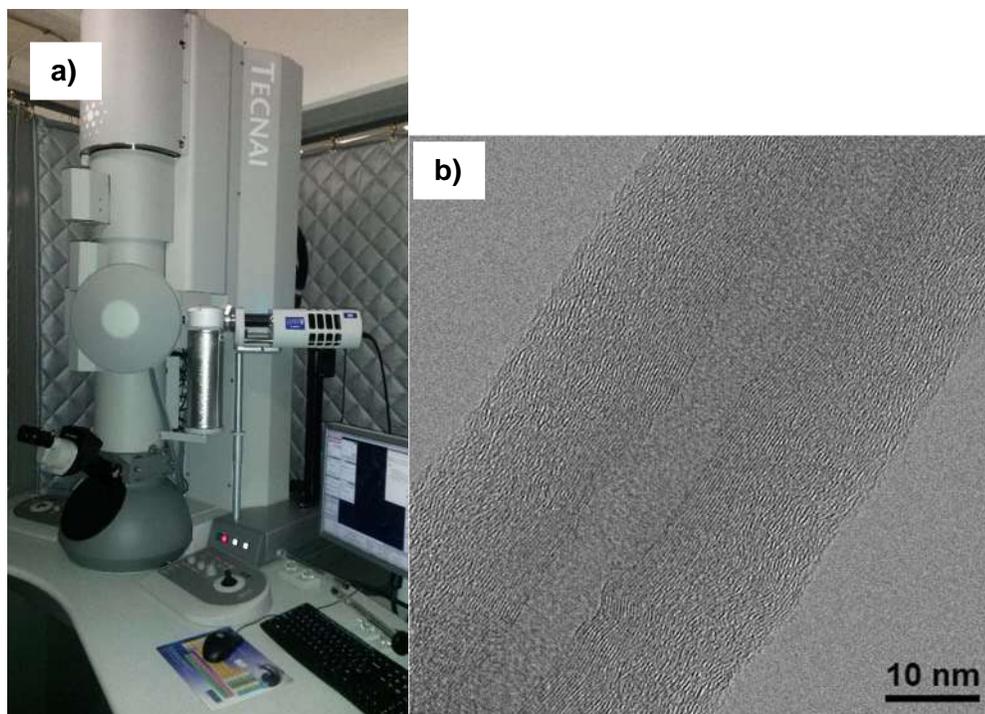


Figura 3. 8 a) Equipo MET usado para la caracterización b) Imagen típica de un NTC

3.5.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE TRANSFORMADA DE FOURIER (IR-TF)

La espectroscopia de infrarrojo es una de las mejores herramientas para resolver problemas de estructura molecular y de identificación química. A pesar de que normalmente se hayan estudiado compuestos orgánicos, también los compuestos inorgánicos que contienen cationes o aniones poliatómicos dan lugar a espectros de infrarrojo útiles [63]. La región infrarroja del espectro se extiende entre la luz visible y la de las microondas y abarca aproximadamente desde 750nm hasta unos 1000 μ m. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: las de tensión y las de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico (huella dactilar), debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como O₂ y Br₂) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda del infrarrojo medio (entre 4000 y 1300 cm⁻¹) se suelen observar una serie de bandas de absorción provocadas por las vibraciones entre únicamente dos átomos de la molécula. Estas vibraciones derivan de grupos que contienen hidrógeno o de grupos con dobles o triples enlaces aislados.

En la zona del espectro electromagnético IR con longitudes de onda comprendidas entre 1300 y 400 cm⁻¹ (infrarrojo lejano), la asignación de las bandas de absorción a vibraciones moleculares es más difícil de realizar, debido a que cada una de ellas está generada por absorciones individuales sumadas (multiplicidad de las bandas). Es la denominada “zona de la huella dactilar” (flexión de enlaces CH, CO, CN, CC, entre otros). En esta zona de longitudes de onda, pequeñas diferencias en la estructura y constitución de las moléculas dan lugar a variaciones importantes en los máximos de absorción [64]. Los espectros de IR-TF de las muestras caracterizadas fueron obtenidos con un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrumone, detector DTGS con una resolución de 4cm⁻¹ y un rango de número de onda de 450 a 4000cm⁻¹ (Figura 3.9).

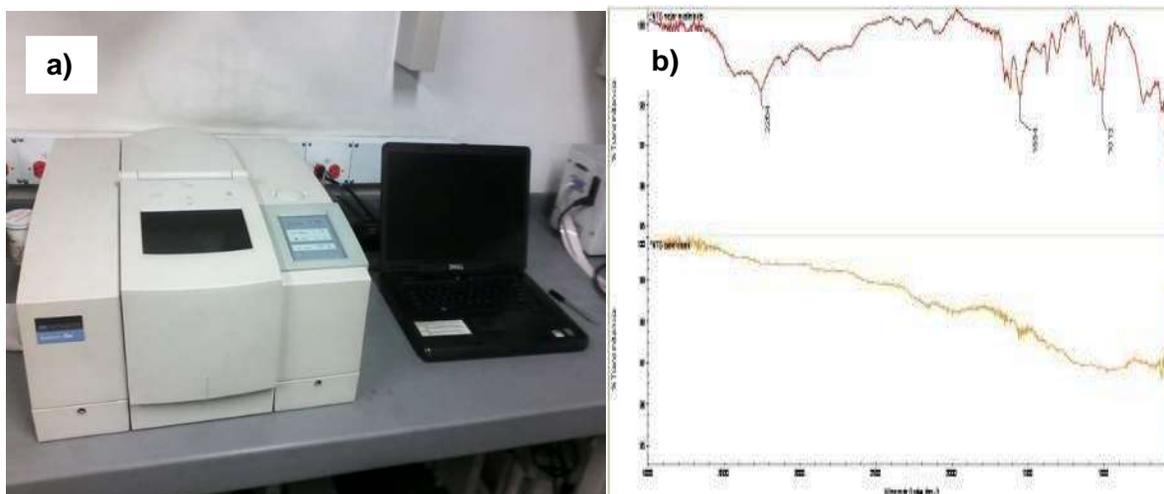


Figura 3. 9 a) Equipo IR-TF usado para la caracterización b) Espectro típico de un NTC funcionalizado (superior)

3.5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz. Para explicar este efecto, consideramos a la radiación electromagnética como partícula. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado de diferentes maneras:

- Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente.
- Dispersión inelástica: hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido. Este cambio o desplazamiento puede ocurrir de dos maneras: cuando el fotón le cede energía a la molécula, la energía de la radiación dispersada es menor que la de la radiación incidente (dispersión Stokes); en cambio, si el fotón obtiene energía de la molécula se observa lo contrario (dispersión anti-Stokes). El desplazamiento en la frecuencia corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula (vint).

El efecto Raman de mayor importancia es el que se refiere a la energía vibracional, aunque también se estudian los efectos rotacionales y electrónicos. En todas las espectroscopias, existe un mecanismo que explica la interacción de la radiación incidente con los niveles moleculares de energía. Tal como se mencionó anteriormente, el efecto Raman se explica con la dispersión de la luz. Este fenómeno tiene su origen en la interacción de la radiación electromagnética con una nube electrónica deformable (polarizable). Para que una vibración sea activa en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar con el movimiento vibracional. Tanto la espectroscopia de IR como la de Raman miden energías vibracionales, pero estas se basan en diferentes reglas de selección siendo así complementarias [32].

Los espectros Raman de las muestras analizadas se obtuvieron en un equipo espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labram HR de alta resolución con una distancia focal de 800 mm, Laser spot size: de 1 a 300mm, detector CCD con resolución de 1024x256 pixeles, Rango espectral optimizado de 400–1100nm y rejillas de difracción de 1800 y 600 líneas/m y láser He/Ne de 633nm de 17mW. (Figura 3.10).

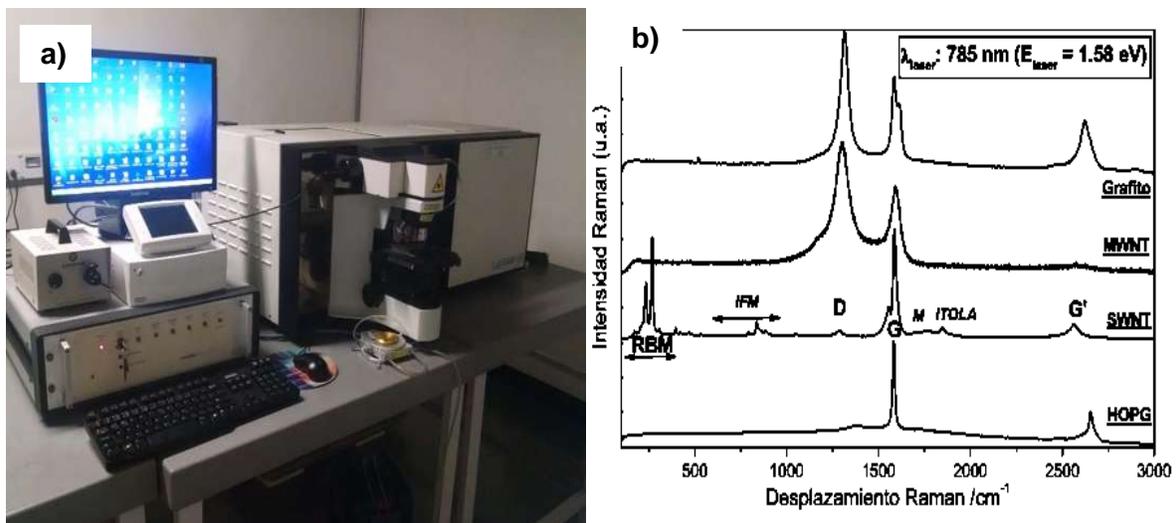


Figura 3. 10 a) Equipo Raman usado para la caracterización b) Espectro Raman típico de NTC

3.5.5 REOLOGÍA DE LUBRICANTES

Los parámetros clave tales como la consistencia, propiedades de flujo, o la viscosidad en el caso de aceites, son vitales para alcanzar la eficacia de la lubricación en la aplicación de lubricantes. Estos son términos comunes que aparecen en casi todas las especificaciones de lubricantes. Entre estos términos, la viscosidad es también el único valor de lubricante que se adopta en el proceso de diseño para la lubricación hidrodinámica y elastohidrodinámica. Existen diferentes maneras de estudiar la reología de los lubricantes. Sin embargo los elegidos para el desarrollo de este trabajo están comprendidas en lo que se denomina “la reología de rotación” [65].

La caracterización reológica de las soluciones se llevó a cabo en un viscosímetro Brookfield LVDV-II+Pro con baño de temperatura e interfaz bidireccional RS-232PC y el software Rheocalc® (Figura 3.11). El equipo tiene la capacidad de realizar ensayos con velocidad variable de 0,01 a 200 rpm (revoluciones por minuto), un rango de temperatura de prueba de 0°C a 100°C y una velocidad de cizalla máxima de 57s^{-1} a 200 rpm.

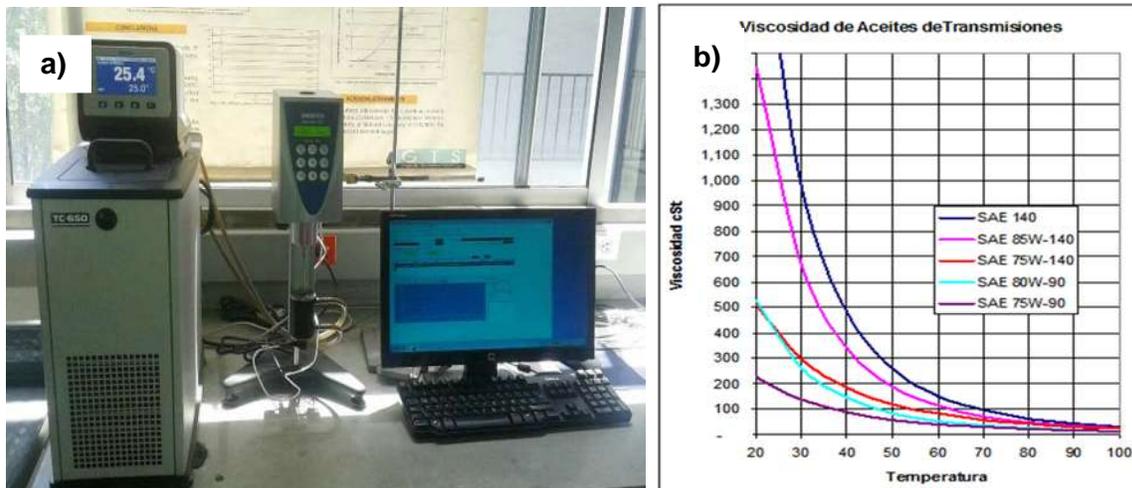


Figura 3. 11 a) Viscosímetro Brookfield LVDV-II+Pro usado para la caracterización b)

Diagrama de viscosidad típico de un aceite

Los ensayos de rampa de velocidad controlada se realizaron con un husillo LV SC4-16 de tal manera que la velocidad de rotación del husillo incrementa las revoluciones por minuto (rpm) cada 30 segundos, y se registraron los cambios de viscosidad para determinar el comportamiento newtoniano o no newtoniano de los lubricantes estudiados. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad también se midió a través de la realización de pruebas en un rango ubicado de 0°C y 100°C con una velocidad fija de 30 rpm. Finalmente, los lubricantes se ensayaron a una velocidad de cizalla específica durante 1200 segundos con el fin de observar cualquier cambio en la viscosidad respecto al tiempo.

3.5.6 MOJABILIDAD (ÁNGULO DE CONTACTO)

La mojabilidad ocurre generalmente dentro de un ambiente que puede consistir en un gas u otro líquido inmiscible; se puede referir a cada uno de ellos como un fluido. Un sistema de mojado se caracteriza por un ángulo de contacto (AC), que se define como el ángulo entre la tangente a la interfase líquido-líquido y la tangente a la superficie sólida en la línea de contacto entre las tres fases [65]. La mojabilidad es la capacidad de un líquido para mantener el contacto con una superficie sólida, como resultado de las interacciones intermoleculares cuando las dos están en

contacto. El grado de mojabilidad (humectabilidad) se determina mediante un equilibrio entre la fuerza adhesiva y fuerzas de cohesión. En un sistema rueda-riel las fases presentes son, sólido; ferrocarril y líquido; modificador de fricción.

El ángulo de contacto se midió utilizando un dispositivo Dataphysics OCA Number 15 series (Figura 3.12) con una jeringa con capacidad de 1ml para aplicar una gota en la superficie de la muestra. La superficie usada para los ensayos de mojabilidad fue una sección de riel de ferrocarril de 5x8x14 cm, cuya rugosidad superficial fue caracterizada usando un dispositivo Mitutoyo SJ-201. Se realizaron ensayos a las muestras preparadas con nanotubos de carbono, así como al aceite base como punto de referencia.

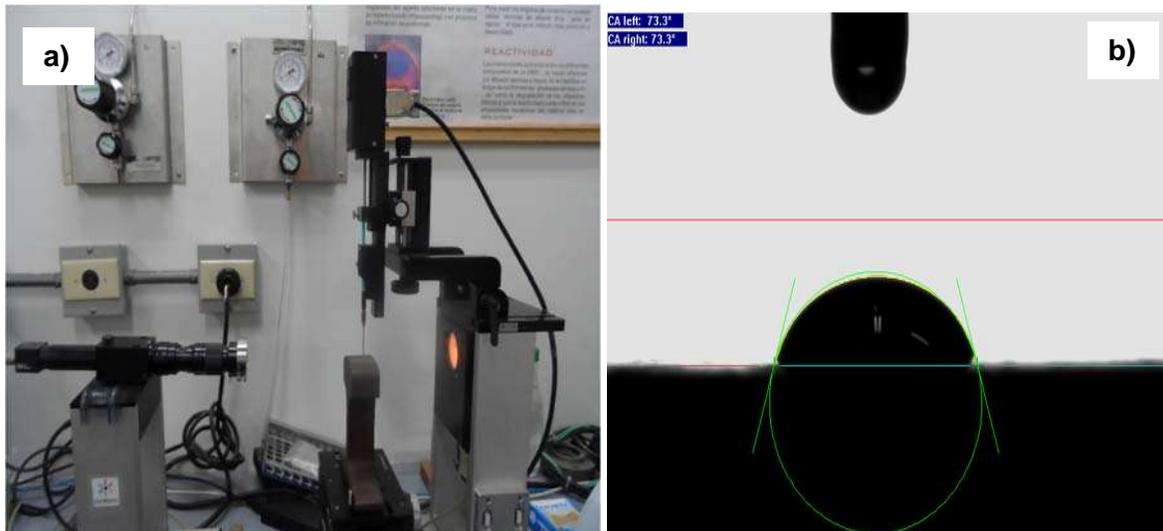


Figura 3. 12 a) Dispositivo Dataphysics OCA Number 15 usado para la caracterización b) Ángulo de contacto típico de un aceite

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

RESULTADOS

Este capítulo presenta los resultados del trabajo, la síntesis de los nanotubos de carbono, su respectiva purificación mediante un tratamiento ácido, y la funcionalización para lograr la dispersión en un fluido, y por último las evaluaciones tribológicas en la maquina disco-disco.

4.1 SÍNTESIS DE NANOTUBOS DE CARBONO

Una vez obtenidos los nanotubos de carbono por el método de CVD, se caracterizaron por las técnicas mencionas en el capítulo anterior y las cuales son presentadas a continuación.

4.1.1 MICROESTRUCTURA DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO

En la Figura 4.1 se muestra el aspecto de los nanotubos de carbono obtenidos a partir del proceso de síntesis por CVD. La imagen 4.1a muestra la obtención de NTC a partir del Co utilizado como catalizador, y en la cual se puede observar una baja productividad de estructuras de nanotubos de carbono en comparación cuando usamos el catalizador de Ni y en la cual se puede observar que la obtención de estructuras de nanotubos de carbono es mucho mayor (Figura 4.1b).

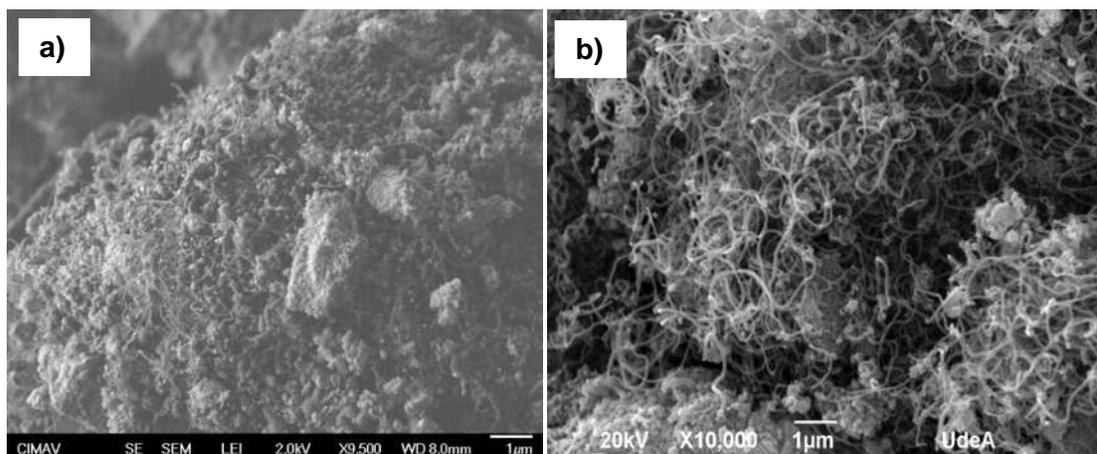


Figura 4. 1 Imagen SEM de NTC crecidos con a) catalizador de Co, b) Catalizador de Ni

En la figura 4.2 se muestra el análisis estructural por TEM de los nanotubos de carbono crecidos a partir de níquel como catalizador (MWCNT's). El diámetro externo que presentan los NTC es de 85nm aproximadamente, mientras que el diámetro interno es de 23nm. El análisis de la figura 4.2b muestra que los NTC tienen aproximadamente 69 capas hacia cada lado del nanotubo; éstas están separadas una de otra de aproximadamente 0.34nm, distancia correspondiente a la separación entre láminas de grafeno en el grafito.

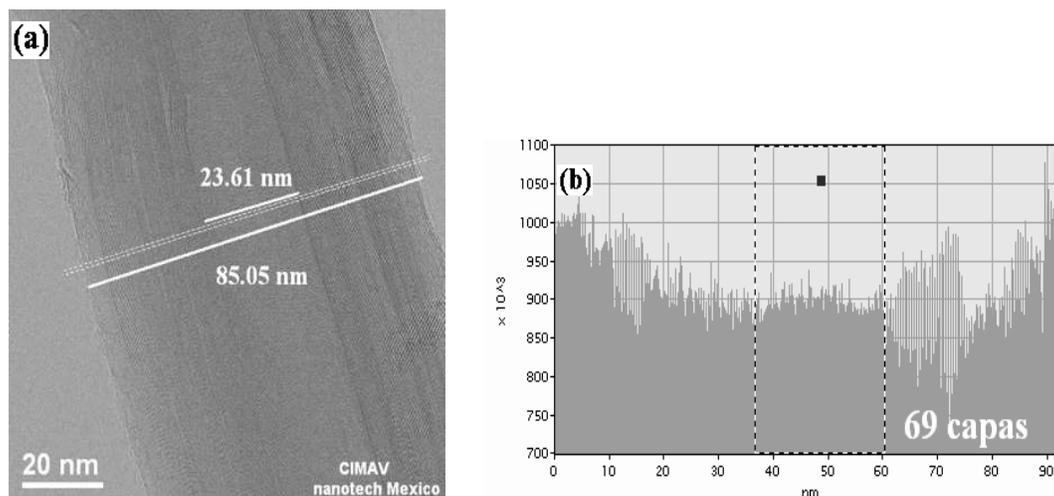


Figura 4. 2 Imagen de TEM, mostrando un análisis del diámetro y (b) esquema de perfiles mostrando el número de capas de un NTC crecido a partir de níquel

La Figura 4.3 presenta el análisis estructural por TEM de NTC crecidos con el cobalto como catalizador (SWCNT's). Se puede observar que el número de capas es reducido (menos de 10 capas) en comparación con el crecimiento usando níquel (69 capas). En este caso el menor número de capas observado es de 4 (obsérvese la Figura 4.3a) y de 10 capas (ver Figura 4.3b). Para el nanotubo de 4 capas el diámetro interno es de aproximadamente 6.5nm mientras que el diámetro externo corresponde a 8nm; en cambio para el nanotubo con 10 capas el diámetro externo e interno es de 12 y 5nm respectivamente. También debe observarse que el nanotubo es cerrado de la punta (Figura 4.3b). En la imagen 4.3c muestra el análisis sobre dos nanotubos crecidos en las mismas condiciones que los anteriores. Los diámetros exteriores miden entre 27.22 y 42.12nm, mientras que

los radios interiores oscilan entre 9.16 y 9.5nm. Lauren en el año 2010 [66] realizó un estudio donde se correlaciona el peso y la densidad de los nanotubos de carbono con relación al número de capas y reporta que nanotubos de carbono multicapa cuyo diámetro externo este por debajo de los 20nm son considerados sistemas de nanotubos de carbono de pared sencilla, porque además expone que las propiedades mecánicas son similares, y dicho concepto acelera las aplicaciones de los nanotubos de carbono a nivel industrial.

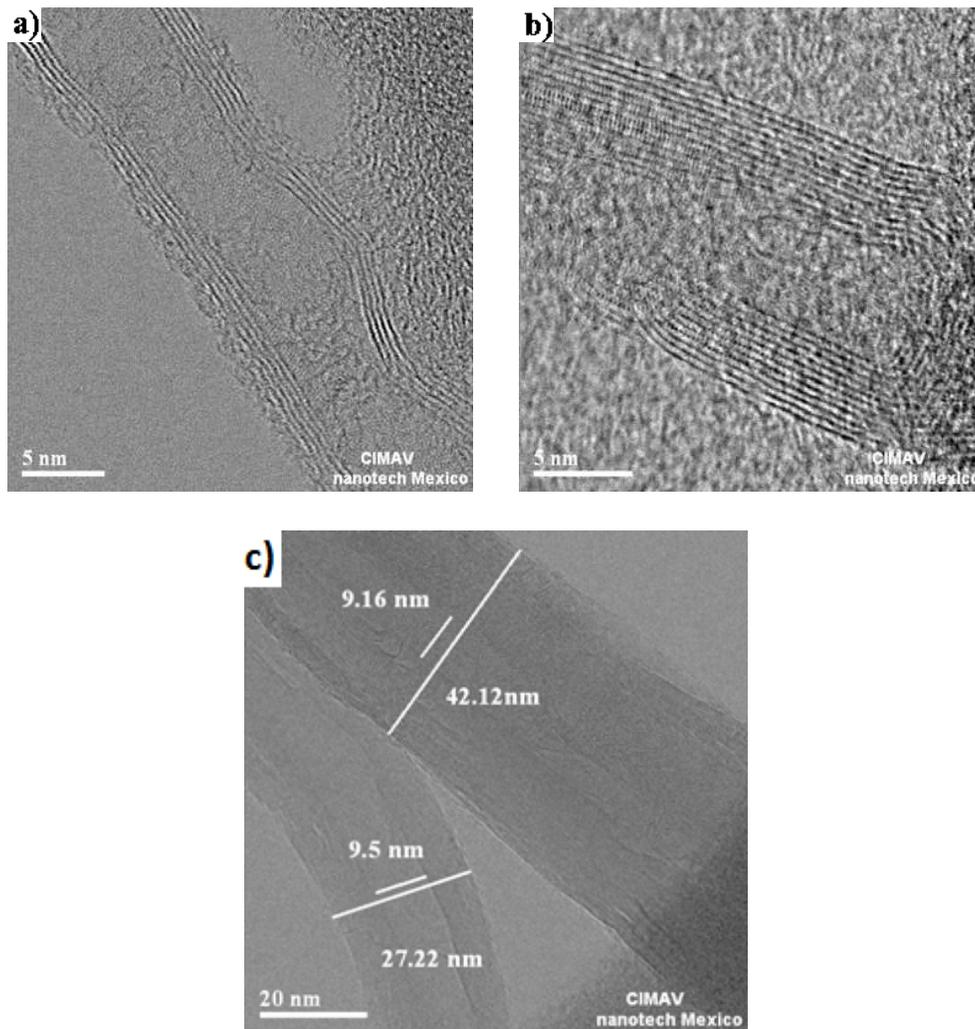


Figura 4. 3 Imágenes de TEM en las cuales se muestra el número de capas de nanotubos crecidos a partir de Co como catalizador, (a) nanotubo con 4 capas, (b) 10 capas, c) Imagen TEM que muestra 2 nanotubos con diferentes tamaños

Puesto que en el desarrollo de esta tesis se utilizó la metodología de síntesis de estructuras de nanotubos de carbono reportada por Hoyos [31], en sus estudios, se analizó por que el catalizador de Ni promueve más el crecimiento de estructuras de nanotubos de carbono en comparación con el catalizador de Co y en sus investigaciones muestra el estudio realizado para cada uno de los catalizadores, por ejemplo para NTC-Ni muestra que la pérdida de peso inicia alrededor de los 590°C y es la única pérdida de peso, mostrando que la producción de NTC por este método es más eficiente que el cobalto y que los contaminantes se reducen a la presencia del catalizador en la muestra. En comparación para los NTC-Co se muestra que la pérdida de peso significativa inicia en los 600°C lo que demuestra estabilidad en las capas de grafeno de NTC, aunque se presenta una reacción exotérmica entre los 350 y 400°C mostrando una combustión de carbones amorfos que contaminan la muestra, los cuales no se depositaron como carbón grafitizable y organizado como lo es el grafeno.

En conclusión los NTC-Ni en el área que corresponde a la pérdida de carbón grafitizable se da en una sola reacción, lo que corrobora la homogeneidad y la calidad del depósito. Además, es notable que las energías necesarias para descomponer los NTC-Co, presentan dos secciones reaccionantes, lo que permite predecir que el carbono depositado no es homogéneo.

4.1.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

En la figura 4.4 se observan espectros Raman para los nanotubos de carbono con sus relaciones de las bandas D, G y G' para cada etapa. De acuerdo a las bandas características de éstos materiales y a la relación de intensidad entre las bandas D y G se determinó el grado de grafitización de las paredes del nanotubo, así como, la presencia de defectos en la red de los mismos. La banda de vibración G, característica de los NTC, está localizada a $\sim 1580\text{cm}^{-1}$, dicha banda es la correspondiente a la vibración fundamental (de primer orden) de elongación tangencial y se le asigna el modo de vibración E_{2G} , la banda D, (denominada de

esta manera por su nombre en inglés “Disorder induced”) se atribuye a los defectos que puede contener el nanotubo en la red y a las impurezas presentes, dicha banda está localizada a $\sim 1330\text{cm}^{-1}$ y que corresponde al modo de vibración A_{1G} , mientras que la banda G' localizada en $\sim 2660\text{cm}^{-1}$ corresponde a un sobretono del modo D. La relación de las bandas D y G (I_D/I_G) aumenta con el desorden estructural. La relación de bandas G' y G ($I_{G'}/I_G$) aumenta a medida que se incrementa la alineación de las capas de grafito en los NTC.

La figura 4a muestra el Raman para nanotubos de pared sencilla, y la figura 4b muestra el Raman obtenido para los de pared múltiple. Los NTC sintetizados, purificados y funcionalizados se caracterizaron mediante espectroscopia de Raman para conocer los cambios de cristalinidad que el tratamiento con ácidos puede provocar en la estructura de los NTC.

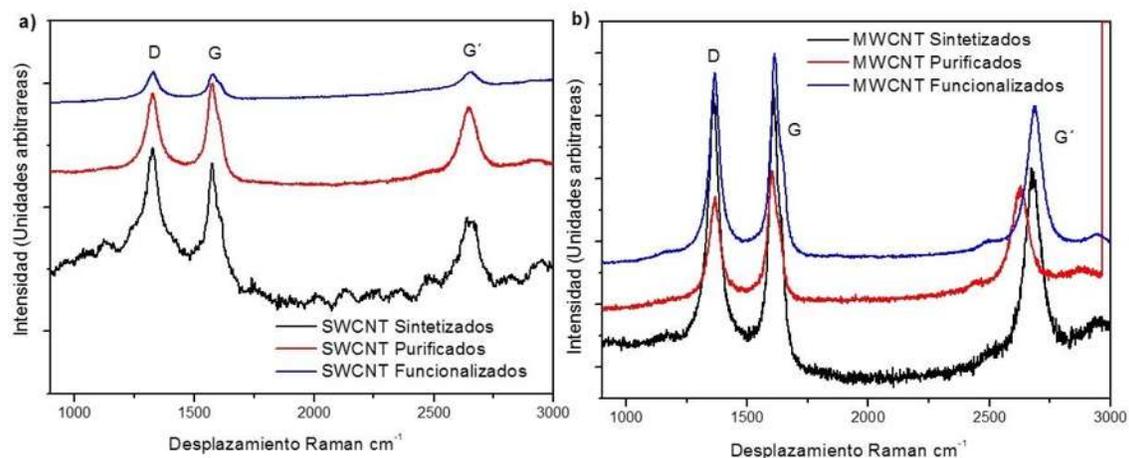


Figura 4. 4 Análisis de Espectroscopia Raman para los nanotubos obtenidos a) Nanotubos de carbono pared sencilla b) Nanotubos de carbono de pared múltiple

En la tabla 4.1 se observan los valores de las relaciones de las bandas D, G y G' . La relación de las bandas D y G (I_D/I_G) en los NTC sintetizados es 0,84 y este se mantiene estable en cada una de las etapa de purificado y funcionalizado. Esta correlación de la banda nos puede indicar que al eliminar el cobalto, níquel o formar los grupos carboxílicos superficiales no hay daño en la estructura de los NTC y conservan su cristalinidad [32].

Tabla 4. 1 Relaciones de bandas para los nanotubos de carbono

	SWCNT		MWCNT	
	I _D /I _G	I _{G'} /I _G	I _D /I _G	I _{G'} /I _G
NTC Sintetizados	0,84	1,67	0,84	1,69
NTC Purificados	0,84	1,67	0,84	1,68
NTC Funcionalizados	0,84	1,69	0,84	1,68

La relación de las bandas G y G' (I_G/I_{G'}) es un indicativo de la rugosidad en la superficie de los NTC, es decir, del ordenamiento alineado de las paredes de los NTC, desde la superficie al interior [32, 67]. Para los NTC sintetizados el valor es de 1.69 mientras que en los purificados y funcionalizados oscila entre 1.67-1.68. Esta ligera disminución puede ser asociada a un reacomodo del nivel de alineamiento que logran tener las paredes de los NTC se puede atribuir a la eliminación de partículas de cobalto o níquel de la superficie de los NTC y/o por el efecto térmico del calentamiento durante cada paso y el cual logra promover una reestructuración de los NTC [32].

4.1.3 PURIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO

La purificación y funcionalización de los NTC tiene como objetivo de buscar de eliminar la mayor cantidad de cobalto y níquel proveniente del catalizador contenido en los NTC y al mismo tiempo incorporar grupos carboxilos para dispersarlos en la base lubricante. En la figura 4.5 se muestran los resultados de la dispersión de NTC sintetizados (imagen 4.5a) y NTC purificados y funcionalizados (imagen 4.5b) agitando las soluciones por 30 minutos con agitación magnética y por 1 minuto con agitación en el equipo de ultrasonido (lanza ultrasónica). En las imágenes se puede apreciar claramente que los NTC sin funcionalizar no logran ser dispersados en la base lubricante y tienden a aglomerarse en la parte superior del volumen del lubricante. Por el contrario, la observa que los NTC purificados y funcionalizados logran ser dispersados completamente en la base lubricante.

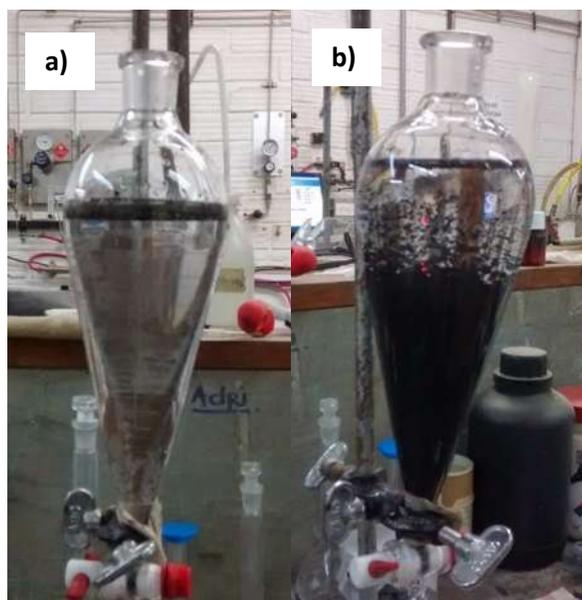


Figura 4. 5 Dispersión de NTC a) sin purificar y b) purificados y funcionalizados

La Figura 4.6 presenta el aspecto de los nanotubos de carbono obtenidos. Las figuras 4.6a y 4.6c muestran los nanotubos antes del proceso de purificación, mientras que las figuras 4.6b y 4.6d presentan las muestras purificadas. Es evidente que la purificación remueve de manera eficiente los residuos del catalizador así como los restos de sílice en las muestras obtenidas con níquel como catalizador, pero el proceso no es tan exitoso en las muestras fabricadas usando cobalto.

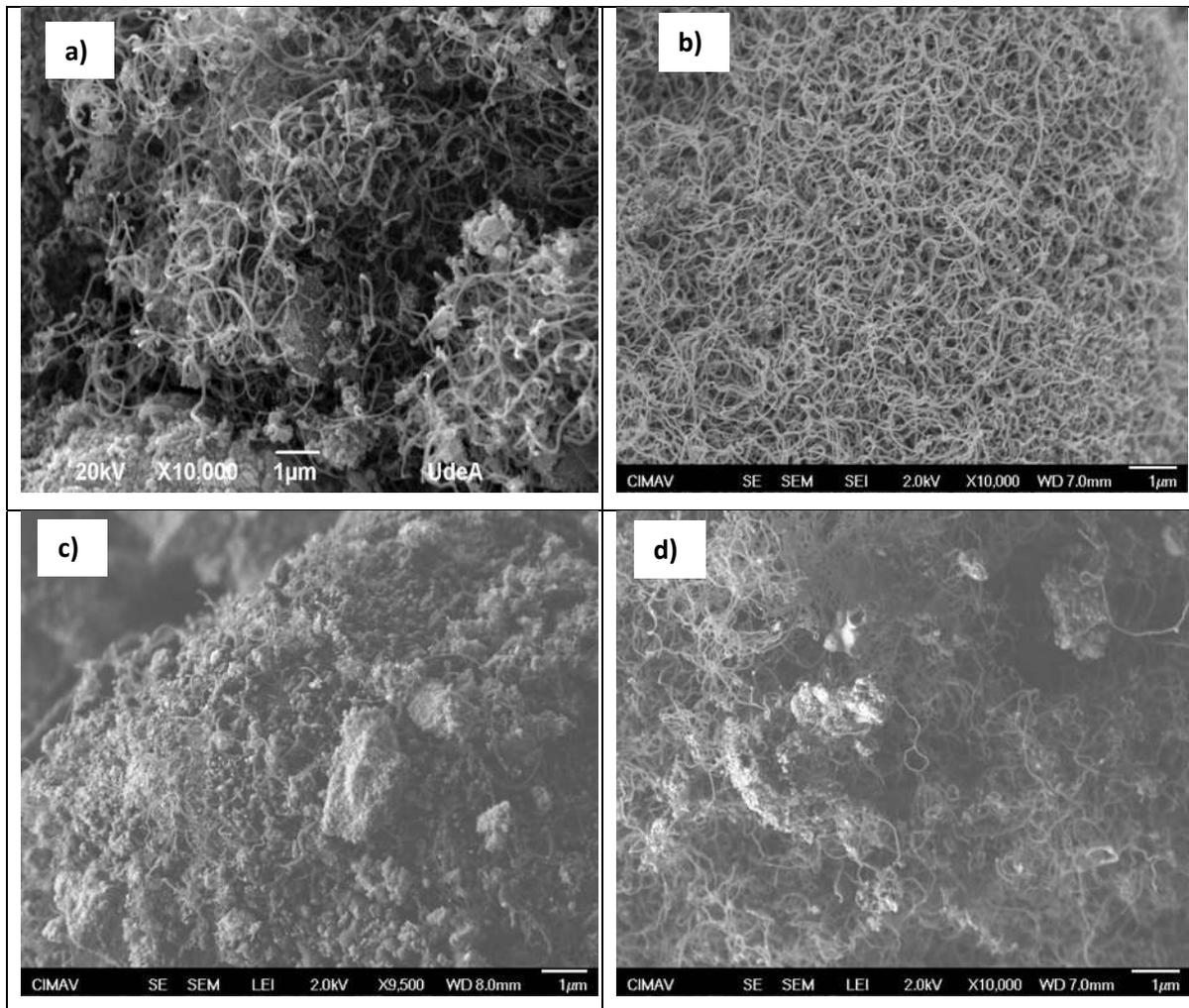


Figura 4. 6 Imágenes SEM de los nanotubos de carbono obtenidos. a) MWCNT sintetizados, b) MWCNT purificados, c) SWCNT sintetizados, d) SWCNT purificados

En la figura 4.7 se muestra el análisis de elementos realizado por EDX sobre una zona de aglomerados de nanotubos de carbono del antes y después de haber realizado el proceso de purificación. En la imagen 4.7a se realizó después de la síntesis de obtención de los nanotubos de pared sencilla, y podemos observar que la presencia del catalizador en la muestra es evidente (~47.89% en peso). La imagen 4.7b muestra el análisis de elementos realizado una vez que se le aplico el proceso de purificación, y el cual podemos afirmar que el proceso de purificación de los nanotubos de carbono no es tan exitoso en la eliminación de la impurezas en los nanotubos de carbono de pared sencilla como los nanotubos de carbono de

pared múltiple, puesto que aún se evidencia la presencia de material catalítico (~11.87% en peso) a como se puede apreciar en las imágenes SEM (Figura 4.6).

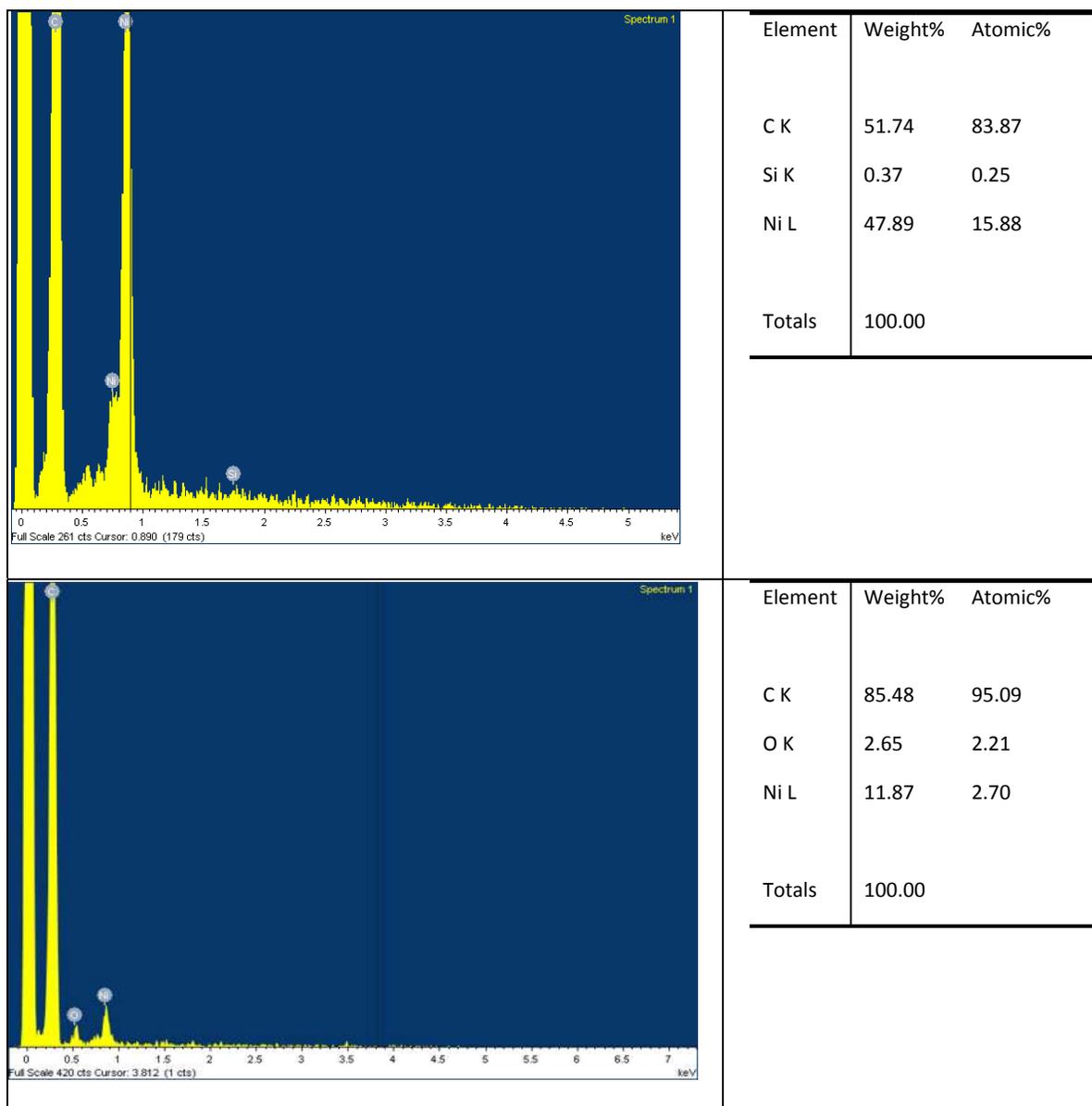


Figura 4. 7 Análisis de elementos EDX de nanotubos de carbono a) SWCNT sintetizados, b) SWCNT purificados

4.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El análisis mediante FTIR se presenta en dos secciones para tener una mejor visualización de las señales detectadas. La primera sección comprende el

intervalo de longitudes de onda de 900 a 1800cm^{-1} (Figura 4.8a) y la segunda sección se localiza entre 2600 y 4000cm^{-1} (Figura 4.8b).

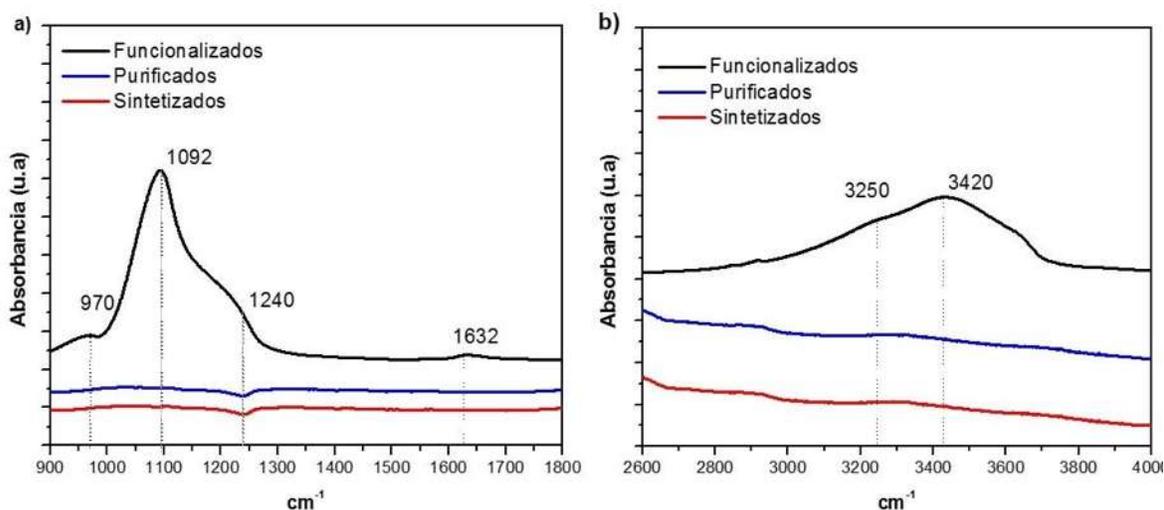


Figura 4. 8 Secciones del espectro IR de los NTC en las condiciones de sintetizados, purificados y funcionalizados, a) sección 1 (de 800 a 1800 cm^{-1}) y b) sección 2 (de 2600 a 4000 cm^{-1})

En ambas secciones se observa que los NTC sintetizados y NTC purificados obtenidos al realizar los pasos 1 y 2 del tratamiento con ácidos no producen ninguna señal relacionada con la presencia de algún grupo funcional orgánico (Ver sección 2.2). Por el contrario, los NTC funcionalizados obtenidos al realizar el paso 3 del tratamiento con ácidos generan señales que pueden ser asociadas a la formación de grupos orgánicos sobre los NTC. En la sección 1 se detectan señales a las siguientes longitudes de onda: 970 , 1092 , 1240 y 1632 cm^{-1} las cuales corresponden a la formación de dímeros carboxílicos que interactúan entre sí por puentes de hidrógeno. En la sección 2 se detectan señales localizadas a 3250 y 3420 cm^{-1} que corresponden al estiramiento de grupos hidroxilos asociados a los grupos carboxílicos que interactúan por puentes de hidrógeno [68].

4.1.5 DISPERSIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO EN LAS BASES LUBRICANTES

Para la preparación de las soluciones se utilizaron como fluido lubricante tres bases: una base de solo agua (destilada), una base sintética comercial (Terpel Celerity 2T BIO ANTIHUMO) y una polialfaolefina (PAO S4 GX 320 de P&G Colombia). Se midieron 20ml de cada base y se les agregó 0.01% y 0,05% en peso de MWCNT's y SWCNT's respectivamente (Figura 4.9). Para obtener una mezcla homogénea de las soluciones preparadas y con el fin de que los nanotubos se dispersaran bien en la base lubricante, las soluciones se sometieron a 30 min de agitación mecánica seguidos de agitación ultrasónica (lanza ultrasónica) durante 1 min.

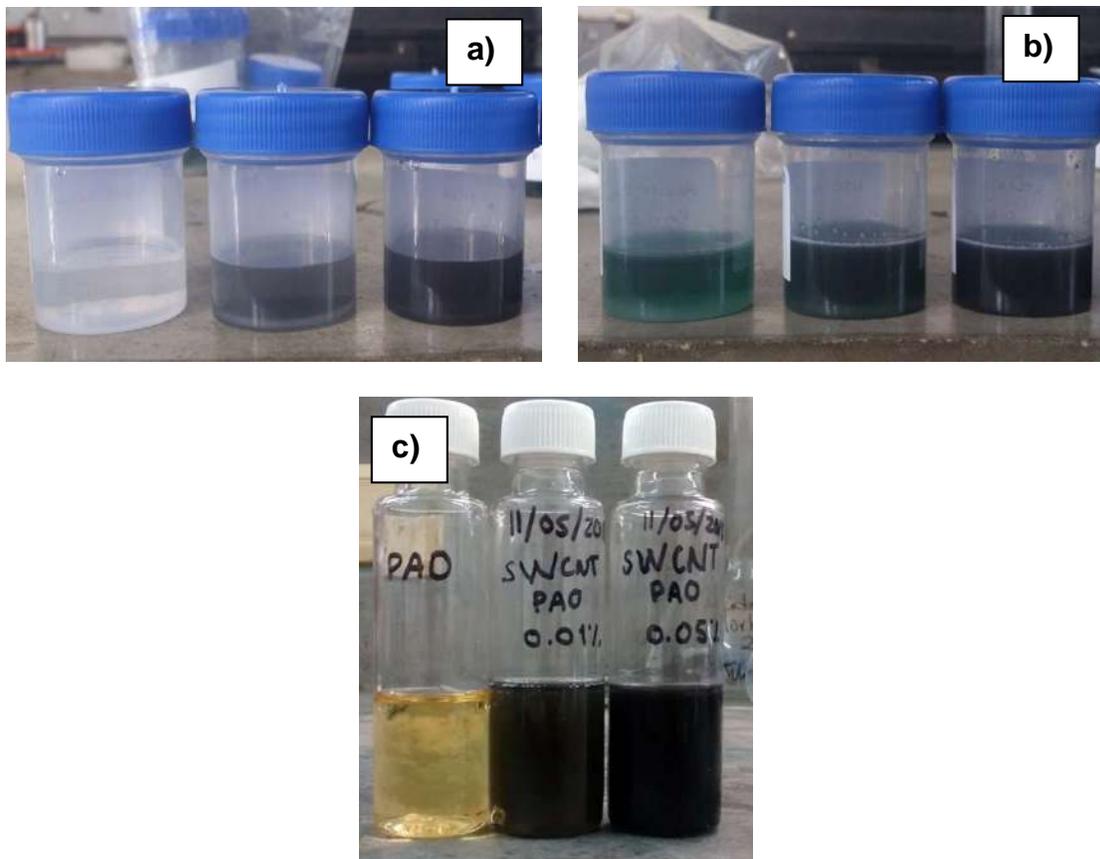


Figura 4. 9 Soluciones obtenidas a partir de la dispersión de los NTC en la base lubricante. a) Base agua, b) Base sintética y c) PAO

4.2 EVALUACIONES TRIBOLÓGICAS

En una primera etapa, se evaluaron la base aceite y la base sintética para comparar la capacidad de lubricación de los NTC en el agua y en la base sintética, luego se realizaron los ensayos en la polialfaolefina (PAO).

Las condiciones detalladas de los ensayos para todos los experimentos se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4. 2 Descripción de los ensayos para la base agua y la base sintética

Ensayo- Nomenclatura	Condiciones			
	Presión tribológica 5% (GPa)	Tipo de CNT's	Lubricante	Concentración de CNT's (%)
E1	1.1	MWCNT	Aceite	0,01
E2	0.8	MWCNT	Aceite	0,01
E3	1.1	MWCNT	Agua	0,01
E4	0.8	MWCNT	Agua	0,01
E5	1.1	SWCNT	Aceite	0,01
E6	0.8	SWCNT	Aceite	0,01
E7	1.1	SWCNT	Agua	0,01
E8	0.8	SWCNT	Agua	0,01
E9	1.1	MWCNT	Aceite	0,05
E10	0.8	MWCNT	Aceite	0,05
E11	1.1	MWCNT	Agua	0,05
E12	0.8	MWCNT	Agua	0,05
E13	1.1	SWCNT	Aceite	0,05
E14	0.8	SWCNT	Aceite	0,05
E15	1.1	SWCNT	Agua	0,05
E16	0.8	SWCNT	Agua	0,05
E17	1.1	MWCNT	Aceite	0,10
E18	1.1	Sin CNT	Aceite	0,00
E19	0.8	Sin CNT	Aceite	0,00
E20	1.1	Sin CNT	Agua	0,00
E21	0.8	Sin CNT	Agua	0,00
E22	1.1	Sin CNT	Seco	0,00
E23	0.8	Sin CNT	Seco	0,00

La Figura 4.10 muestra la variación del COF con el número de ciclos durante los ensayos tribológicos. En términos generales, los efectos de la adición de nanotubos de carbono en agua o aceite son opuestos, ya que el COF tiende a disminuir en los ensayos donde se usan los nanotubos de carbono como aditivo lubricante en la base aceite, mientras que el coeficiente de fricción aumenta en las pruebas nanotubos de carbono en agua a como se muestra más adelante en la tabla 4.3.

Además, se puede observar que en los ensayos en los que se añadieron nanotubos de carbono al lubricante, el tiempo requerido para estabilizar el coeficiente de fricción después de aplicar el lubricante es más corto, generalmente debajo de 1000 ciclos (5000 ciclos en total). En los ensayos donde se utilizó agua sin nanotubos de carbono el coeficiente de fricción se estabilizó después de 5000 ciclos (9000 ciclos en total), y en los ensayos realizados con base aceite sin nanotubos de carbono, el tiempo necesario para que este se estabilizara era superior. Actualmente se han planteado varias hipótesis para explicar el efecto positivo que la adición de nanotubos de carbono que mejoran las propiedades de los lubricantes. En primer lugar, como el módulo de elasticidad de los NTC es muy alto, la capacidad del lubricante para evitar el contacto metálico entre las superficies se mejora, lo que conduce a la reducción de desgaste adhesivo y el coeficiente de fricción. Además, si las presiones de contacto son muy altas, se ha reportado que los NTC pueden deformarse y adoptar una forma laminar, es decir, actúan como un lubricante sólido que forma una capa de transferencia sobre las superficies del par tribológico [69].

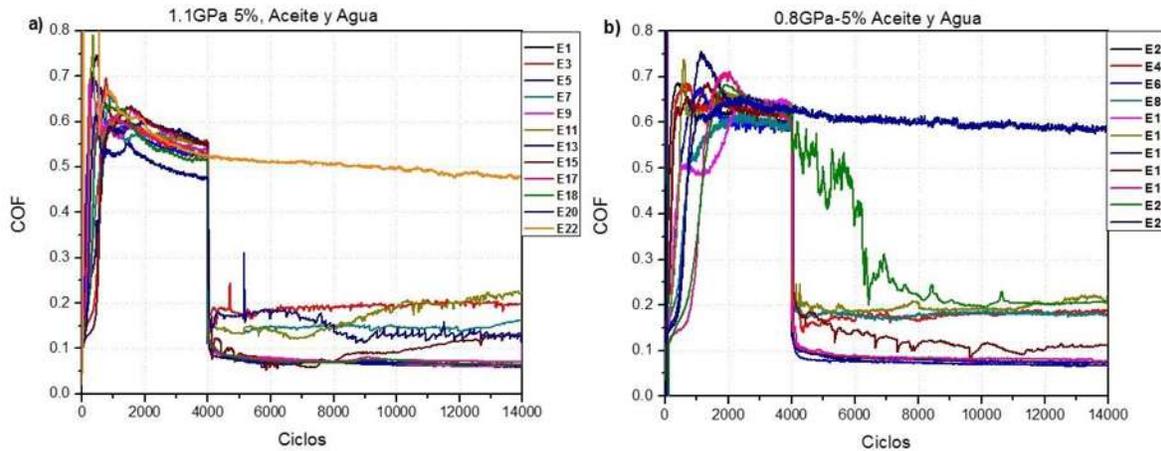


Figura 4. 10 (a) Coeficiente de fricción a 1.1GPa, (b) Coeficiente de fricción a 0.8GPa

En la tabla 4.3 se puede observar un resumen de los ensayos realizados, y el cual muestra que el aumento del COF (coeficiente de fricción), va desde 0.063 hasta 0.593. Cuando se realiza un ensayo en condición seca se puede observar que los coeficientes de fricción que se obtienen a las dos presiones ensayados son muy altos, 0.491 para 1.1GPa y 0.593 para 0.8GPa, esto debido a que no existe la presencia de alguna película lubricante que se interponga entre el contacto de las dos intercaras de las superficies. Cuando se pone en contacto dos superficies lubricadas en este caso usando los lubricantes antes mencionado sin NTC se puede observar que el COF disminuye considerablemente, debido a que existe una película de lubricante que evita el contacto entre ellas. En el caso de los ensayos, cuando se usa agua con NTC, se puede observar que el coeficiente de fricción para una presión de 0.8GPa es de 0.108 y obteniendo una pérdida de masa de 0.268 usando nanotubos de pared sencilla y para una presión de 1.1GPa se presenta cuando usamos NTC de pared sencilla que presenta un coeficiente de fricción de 0.105 y una pérdida de masa de 0.492. Para el aceite con NTC los valores del COF están entre 0.063 y 0.076. Se puede observar que a una presión de 0.8GPa se obtiene un COF de 0.69 usando nanotubos de pared múltiple a una concentración de 0,01%, sin embargo la menor pérdida de masa se presenta cuando se usa una concentración mayor de nanotubos de pared múltiple (0,05%). En el caso de la presión de 1.1GPa el menor coeficiente de fricción (0.063) se

obtiene cuando se usan nanotubos de pared múltiple a una concentración de 0,01% y el cual presenta la menor pérdida de masa obtenida.

Tabla 4. 3 Resumen de los resultados del COF y la pérdida de masa después de los ensayos disco-disco

Ensayo	Condición: presión (GPa), Tipo de CNT's (SWCNT's, MWCNT's), Lubricante (O: Oil, W: Water, D: Dry), CNT's (%) concentración	Coeficiente de fricción		Pérdida de masa (g)		
		Valor	Desviación	Rail	Rueda	Total
E1	1.1, MW, O, 0,01	0,063	0,003	0,236	0,162	0,397
E2	0.8, MW, O, 0,01	0,069	0,002	0,093	0,128	0,221
E3	1.1, MW, W, 0,01	0,197	0,004	0,470	0,107	0,577
E4	0.8, MW, W, 0,01	0,182	0,005	0,072	0,188	0,260
E5	1.1, SW, O, 0,01	0,066	0,002	0,264	0,165	0,429
E6	0.8, SW, O, 0,01	0,070	0,001	0,073	0,124	0,197
E7	1.1, SW, W, 0,01	0,148	0,005	0,416	0,165	0,581
E8	0.8, SW, W, 0,01	0,182	0,003	0,189	0,141	0,330
E9	1.1, MW, O, 0,05	0,066	0,005	0,283	0,156	0,439
E10	0.8, MW, O, 0,05	0,076	0,002	0,074	0,081	0,155
E11	1.1, MW, W, 0,05	0,194	0,002	0,696	0,141	0,837
E12	0.8, MW, W, 0,05	0,199	0,010	0,170	0,122	0,292
E13	1.1, SW, O, 0,05	0,067	0,003	0,284	0,128	0,412
E14	0.8, SW, O, 0,05	0,076	0,002	0,082	0,125	0,208
E15	1.1, SW, W, 0,05	0,105	0,016	0,366	0,126	0,492
E16	0.8, SW, W, 0,05	0,108	0,008	0,109	0,159	0,268
E17	1.1, MW, O, 0,10	0,074	0,003	0,296	0,119	0,416
E18	1.1, O	0,070	0,003	0,318	0,207	0,525
E19	0.8, O	0,082	0,002	0,256	0,054	0,309
E20	1.1, W	0,129	0,006	0,688	0,183	0,872
E21	0.8, W	0,206	0,008	0,239	0,162	0,401
E22	1.1, D	0,491	0,009	0,087	0,327	0,414
E23	0.8, D	0,593	0,007	0,068	0,123	0,191

La Figura 4.11 muestra el coeficiente de fricción promedio medido en la zona estable después de aplicar el lubricante en la interfaz del contacto (véase la Figura 4.10). La figura 4.11a presenta los resultados para la condición de 1.1GPa y 5% de deslizamiento tanto para la base-aceite como para la base-agua, y la figura

4.11b da a conocer los resultados para la condición de 0.8GPa y 5% de deslizamiento para la base aceite y la base agua.

Comparando el comportamiento tribológico de las muestras en todos los ensayos en los que se usó el nanotubo de carbono como aditivo lubricante, se encontró que se obtienen los valores más bajos de coeficiente de fricción cuando se usa una concentración baja de MWCNT (0,01%) en la base-aceite, mientras que cuando se adicionan SWCNT como aditivos lubricantes en agua, se obtienen valores más altos de coeficiente de fricción a una concentración de 0,05%.

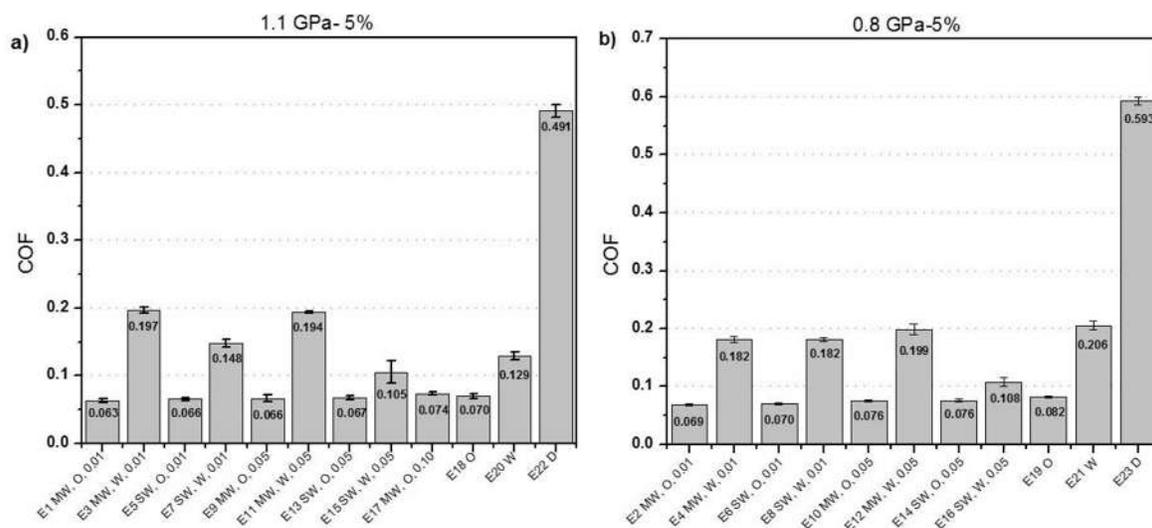


Figura 4. 11 (a) Coeficiente de fricción promedio a 1.1GPa, (b) Coeficiente de fricción promedio a 0.8GPa

4.2.1 RESISTENCIA AL DESGASTE

En la figura 4.12a se presentan los resultados de la pérdida de masa de las muestras después de los ensayos disco-disco con una presión de contacto de 1,1GPa. La mejor resistencia al desgaste de las muestras sucede cuando se usaron los SWCNT a una concentración de 0,01% en la base aceite, mientras que

la mayor pérdida de masa se produce cuando se añadió 0,05% de concentración de MWCNT en la base agua.

En el caso de la presión de contacto de 0,8GPa (Figura 4.12b) la pérdida de masa más baja se presentó en la condición donde se usaron MWCNT a 0,05% en base aceite, mientras que la mayor pérdida de masa se produjo cuando se añadió 0,01% de SWCNT en base agua.

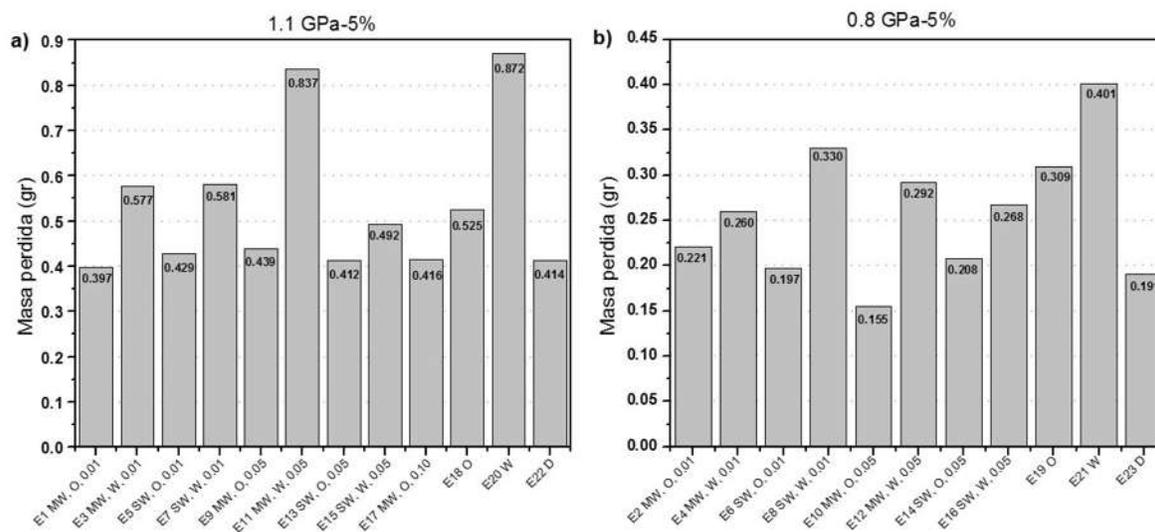


Figura 4. 12 (a) Pérdida de masa total a 1.1GPa (b) Pérdida de masa total a 0.8GPa

4.2.2 DAÑO SUPERFICIAL

La Figura 4.13 muestra las imágenes representativas de las superficies desgastadas después de las diferentes condiciones de ensayo. Algunas de las superficies tienen un color oscuro distintivo debido a la unión de nanotubos de carbono, especialmente en las muestras E1, E9, E10, E11 y E16. Todas las superficies presentan signos de daños relacionados con el desprendimiento de pequeñas partículas, muy probablemente debido a la fatiga por contacto rodante (RCF). En algunos casos marcas de ratchetting, que es un mecanismo de desgaste basado en la acumulación unidireccional de una deformación plástica en

los contactos debida a sus constantes interacciones producto del deslizamiento entre las superficies también son visibles a simple vista. El análisis de los resultados de pérdida de masa indica que las superficies con adherencia sustancial de NTC presentan menos daño en la superficie, y se obtuvo el mejor rendimiento tribológico cuando se usó aceite con SWCNT en el contacto interfacial. La adición de MWCNT al aceite también es beneficiosa, pero su efecto fue más evidente en las pruebas con baja presión de contacto (0.8GPa).

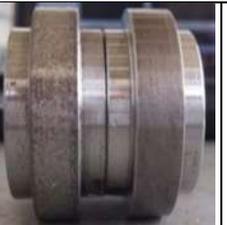
				
a) (Riel-Rueda) 1.1GPa y 5% deslizamiento, Celerity	b) (Riel-Rueda) 1.1GPa y 5% deslizamiento, Celerity aditivado con 0,01% MWCNT	c) (Riel-Rueda) 1.1GPa y 5% deslizamiento, Celerity aditivado con 0,05% MWCNT	d) (Riel-Rueda) 1.1GPa y 5% deslizamiento, Celerity aditivado con 0,01% SWCNT	e) (Riel-Rueda) 1.1GPa y 5% deslizamiento, Celerity aditivado con 0,05% SWCNT
				
f) (Riel-Rueda) 0.8GPa y 0% deslizamiento, Celerity	g) (Riel-Rueda) 0.8GPa y 0% deslizamiento, Celerity aditivado con 0,01% MWCNT	h) (Riel-Rueda) 0.8GPa y 0% deslizamiento, Celerity aditivado con 0,05% MWCNT	i) (Riel-Rueda) 0.8GPa y 0% deslizamiento, Celerity aditivado con 0,01% SWCNT	j) (Riel-Rueda) 0.8GPa y 0% deslizamiento, Celerity aditivado con 0,05% SWCNT

Figura 4. 13 Aspecto de las superficies gastadas después de los ensayos disco-disco. ML: pérdida de masa, SW: SWCNT de, MW: MWCNT de, O: Aceite, W: Agua, C: concentración de CNT

La figura 4.14 muestra el aspecto de las superficies desgastadas observadas en el SEM. La Figura 4.14a corresponde a una condición seca en donde el ratchetting puede ser identificado. En las Figuras 4.14b, 4.14c y 4.14d aparecen las superficies ensayadas con lubricante (base agua y/o base aceite) y nanotubos

de carbono en las zonas donde se observó previamente la adherencia de los nanotubos. Se puede observar que las superficies son más lisas debido a la deposición de sólidos proporcionados por el lubricante aunque varias marcas de ratchetting todavía están presentes como consecuencia de la etapa de preformación de grietas durante los primeros 4000 ciclos de las pruebas.

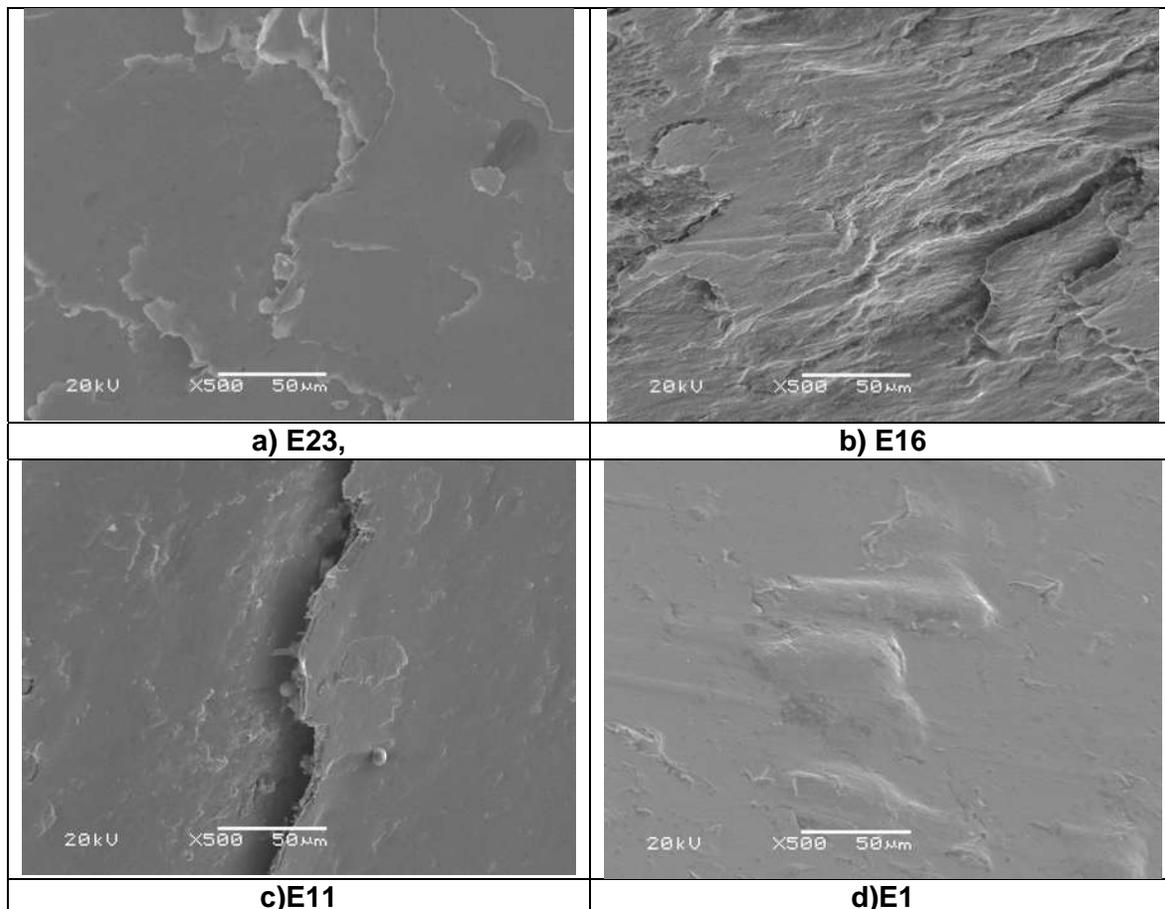


Figura 4. 14 Imágenes de SEM de las superficies ensayadas

4.2.3 ENSAYOS DE VISCOSIDAD (REOLÓGIA)

4.2.3.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CIZALLAMIENTO

La Figura 4.15 presenta la viscosidad como una función de la velocidad de cizallamiento para el aceite lubricante a 25°C. Se puede observar que la

viscosidad aumenta con la velocidad de cizallamiento desde el comienzo de las pruebas hasta el punto en que se alcanza una velocidad de cizallamiento de 30s^{-1} . Después de eso, todas las muestras analizadas mostraron un comportamiento estable. En términos generales, los lubricantes que contienen MWCNT mostraron valores de viscosidad ligeramente más bajos al final de las pruebas. El comportamiento dilatante observado para velocidades de cizallamiento por debajo de 30s^{-1} , se asocia comúnmente a reordenamientos en la distribución del NTC en el fluido [70].

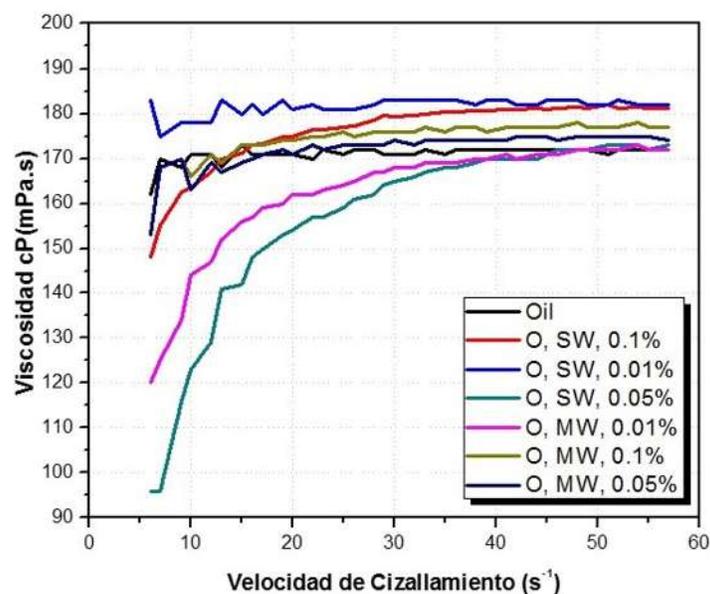


Figura 4. 15 Viscosidad vs velocidad de cizallamiento, 25°C

4.2.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La Figura 4.16 muestra la variación de la viscosidad con la temperatura para todos los lubricantes estudiados. No se observa ningún efecto significativo por la adición de CNT en el comportamiento de la temperatura del aceite lubricante.

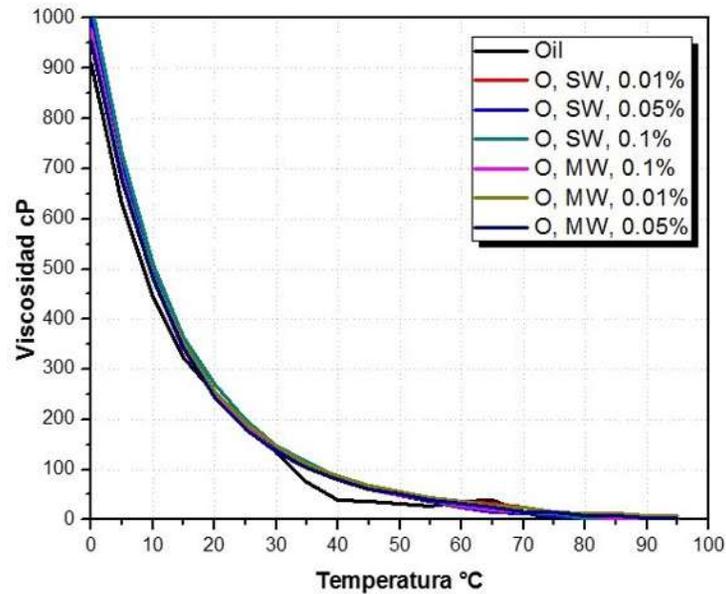


Figura 4. 16 Curva de viscosidad vs temperatura

4.2.3.3 EFECTO DEL TIEMPO

En la Figura 4.17 aparecen los resultados de las pruebas realizadas durante 600 segundos a 25°C y velocidad de cizallamiento constante, y se puede observar que la viscosidad es independiente del tiempo para todas las muestras analizadas.

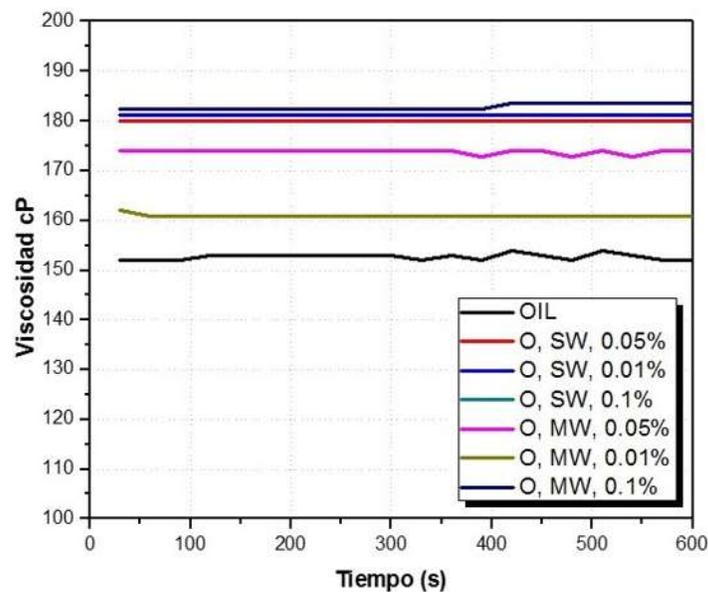


Figura 4. 17 Curva de viscosidad vs Tiempo

4.3 ENSAYOS TRIBOLÓGICOS DEL PAO

En una segunda etapa se realizaron los ensayos utilizando la polialfaolefina (PAO) como fluido base lubricante. Los ensayos de laboratorio para la PAO se llevaron a cabo a una presión de contacto de 1.1GPa y un deslizamiento de 5%, y a 0.8GPa con un deslizamiento de 0%. Siguiendo la misma metodología para los ensayos en la base agua y en la base aceite y no variar los resultados de los ensayos todas las muestras se sometieron a un período de pre-agrietamiento que correspondiente a 4000 ciclos en condición seca, luego el lubricante se añadió a la interfaz de contacto para 10000 ciclos sin interrupción de la prueba en absoluto. Antes de iniciar cada ensayo, las muestras se limpiaron ultrasónicamente en alcohol durante 5 minutos, después se secó a temperatura ambiente y se pesaron en una balanza con un poder de resolución de 0.0001 g.

Las condiciones detalladas de los ensayos para todos los experimentos se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4. 4 Descripción de los ensayos para la polialfaolefina

Ensayo- Nomenclatura	Condiciones			
	Presión tribológica GPa	Tipo de CNT's	% deslizamiento	Concentración de CNT's (%)
PAO1	1.1	MWCNT	5%	0,01
PAO2	1.1	MWCNT	5%	0,05
PAO3	1.1	SWCNT	5%	0,05
PAO4	0.8	SWCNT	0%	0,05
PAO5	0.8	MWCNT	0%	0,01
PAO6	1.1	SWCNT	5%	0,01
PAO7	0.8	MWCNT	0%	0,05
PAO8	0.8	SWCNT	0%	0,01
PAO9	0.8	Sin CNT	0%	0,00
PAO10	1.1	Sin CNT	5%	0,00
PAO11	0.8	Seco	0%	0,00
PAO12	1.1	Seco	5%	0,00

La Figura 4.18 da a conocer la variación del COF con el número de ciclos durante los ensayos tribológicos. En términos generales, los efectos de la adición de nanotubos de carbono a la polialfaolefina se puede observar en la figura 4.18a) que el COF tiende a disminuir en los ensayos donde se usan nanotubo de carbono de pared múltiple como aditivo lubricante a bajas concentraciones (0,01%), mientras que el coeficiente de fricción para para una presión de 0.8GPa (Figura 4.18b) tiende a disminuir al usar una concentración muy baja de nanotubos de pared sencilla (0,01%) a como se muestra más adelante en la tabla 4.5.

Además, se puede observar que en los ensayos en los que se añadieron nanotubos de carbono, el tiempo requerido para estabilizar el coeficiente de fricción, después de aplicar el lubricante son más cortos, generalmente debajo de 2000 ciclos (6000 ciclos en total). En los ensayos donde se utilizó PAO sin nanotubos de carbono evaluado a una presión de contacto de 1.1GPa el coeficiente de fricción se estabilizó después de 5000 ciclos (9000 ciclos en total), y en los ensayos realizados a una presión de contacto de 0.8GPa con PAO sin nanotubos de carbono el coeficiente de fricción no se estabilizó durante todo el tiempo que duró el ensayo, a comparación de las soluciones que se estabilizan a partir de los 2000 ciclos (6000 ciclos en total).

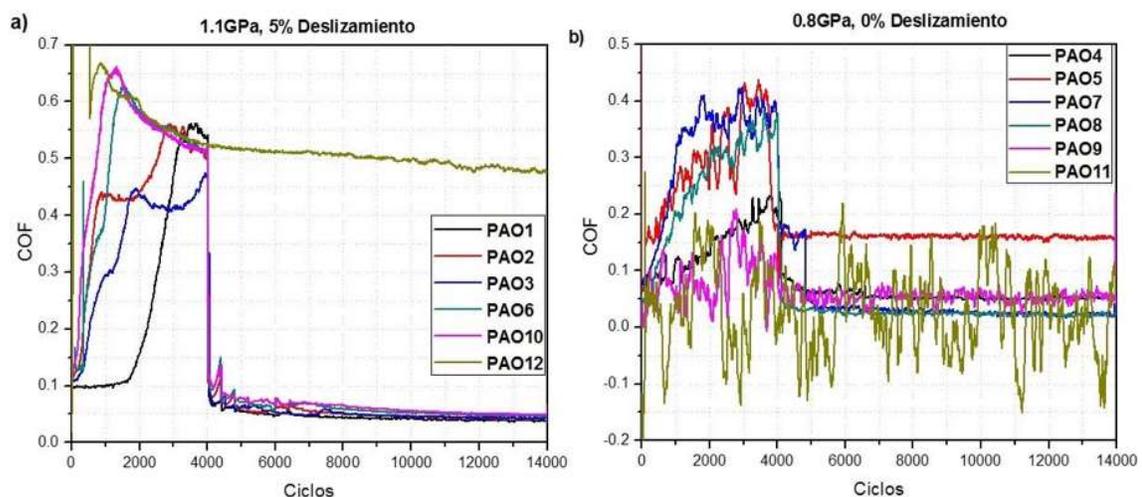


Figura 4. 18 (a) Coeficiente de fricción a 1.1GPa, (b) Coeficiente de fricción a 0.8GPa

En la tabla 4.5 se puede observar un resumen de los valores obtenidos de los valores del COF y la pérdida de masa obtenida en los ensayos con la polialfaolefina. Los ensayos realizados muestran que el aumento del COF (coeficiente de fricción), va desde 0.042 hasta 0.058. En el caso del ensayo en seco se puede observar que los valores obtenidos del COF para una presión de contacto de 1.1GPa fueron de 0.491 con un porcentaje de deslizamiento del 5%, en comparación de la presión de 0.8GPa que es de 0.010 con una deslizamiento del 0%. En el caso de la presión de 1.1GPa con un porcentaje de deslizamiento del 5% el menor COF se obtuvo (0.042) cuando se aditiva con nanotubos de pared múltiple a una concentración de 0,01%, respecto al ensayo en donde el PAO no está aditivado, también podemos observar que la pérdida de masa se ve ligeramente disminuida. Para los ensayos a una presión de contacto de 0.8GPa y un porcentaje de deslizamiento del 0%, el mejor coeficiente de fricción (0.024) se presenta cuando se usa nanotubos de pared sencilla a una concentración de 0,01% y se obtiene una pérdida de masa de 0.017, sin embargo cuando se aditiva con nanotubos de pared múltiple a una concentración de 0,01% se obtiene una menor pérdida de masa respecto a los de pared sencilla.

Tabla 4. 5 Resumen de los resultados del COF y pérdida de masa después de los ensayos disco-disco

Ensayo	Condición: presión (GPa), Tipo de CNT's (SWCNT's, MWCNT's), % Deslizamiento (0 y 5%), CNT's (%) concentración	Coeficiente de fricción		Pérdida de masa (g)		
		Valor	Desviación	Rail	Rueda	Total
PAO1	1.1 MWCNT 5% 0,01	0.042	0.004	0.090	0.087	0.177
PAO2	1.1 MWCNT 5% 0,05	0.048	0.006	0.147	0.104	0.251
PAO3	1.1 SWCNT 5% 0,05	0.047	0.004	0.110	0.210	0.320
PAO4	0.8 SWCNT 0% 0,05	0.053	0.004	0.002	0.034	0.036
PAO5	0.8 MWCNT 0% 0,01	0.160	0.003	0.001	0.003	0.004
PAO6	1.1 SWCNT 5% 0,01	0.055	0.007	0.163	0.108	0.271
PAO7	0.8 MWCNT 0% 0,05	0.027	0.004	0.013	0.029	0.042
PAO8	0.8 SWCNT 0% 0,01	0.024	0.002	0.009	0.008	0.017

PAO9	0.8 Sin CNT 0%	0.054	0.010	0.014	0.04	0.054
PAO10	1.1 Sin CNT 5%	0.058	0.007	0.173	0.109	0.282
PAO11	0.8 Seco 0%	0.010	0.014	0.065	0.115	0.180
PAO12	1.1 Seco 5%	0.491	0.009	0.087	0.327	0.414

La Figura 4.19 muestra el coeficiente de fricción promedio medido en la zona estable después de aplicar el PAO en la interfaz del contacto (véase la Figura 4.18). En la figura 4.19a podemos observar los resultados para la condición de 1.1GPa y 5% de deslizamiento, mientras que la figura 4.19b presenta los resultados para la condición de 0.8GPa y 0% de deslizamiento.

Comparando el comportamiento tribológico de las muestras en todos los ensayos en los que el nanotubo de carbono fue utilizado como aditivo lubricante se encontró que se obtienen los valores más bajos de coeficiente de fricción cuando se usa una concentración baja de MWCNT (0,01%) en la base-aceite, mientras que cuando se añaden SWCNT como aditivos lubricantes en agua, se alcanzan valores más altos de coeficiente de fricción a una concentración de 0,05%.

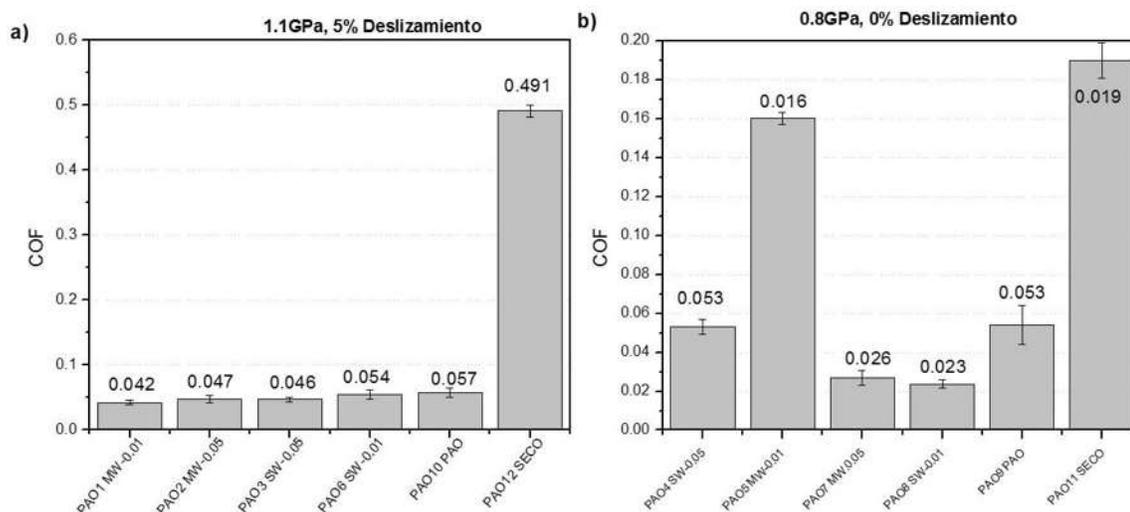


Figura 4. 19 (a) Coeficiente de fricción promedio a 1.1GPa, (b) Coeficiente de fricción promedio a 0.8GPa

4.3.1 RESISTENCIA AL DESGASTE

La figura 4.20a da a conocer los resultados de la pérdida de masa de las muestras después de los ensayos disco-disco con una presión de contacto de 0.8GPa. La mejor resistencia al desgaste de las muestras se presentó en la condición en la que se usó MWCNT a una concentración de 0,01%, mientras que la mayor pérdida de masa se produjo cuando se añadió 0,05% de concentración de MWCNT.

En el caso de la presión de contacto de 1.1GPa (Figura 4.20b), la pérdida de masa más baja se presentó en la condición donde se usaron MWCNT a 0,01%, mientras que la mayor pérdida de masa se produjo cuando se añadió 0,05% de SWCNT. En las dos presiones ensayadas, se puede observar que cuando se usan nanotubos de pared múltiple es cuando se presenta la menor pérdida de masa, lo que nos lleva a suponer que esta concentración es óptima para tener un desgaste controlado en las superficies.

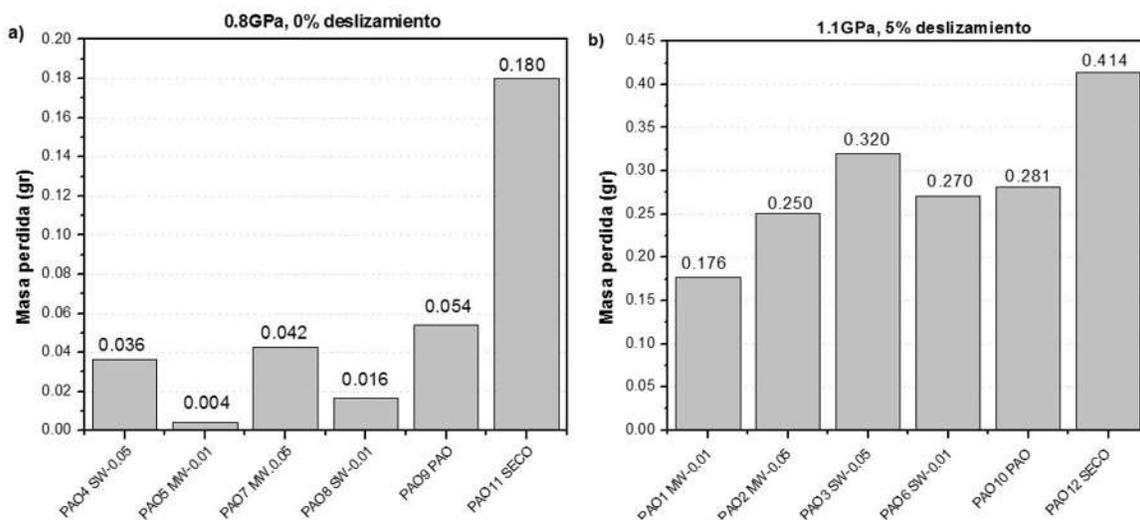


Figura 4. 20 (a) Pérdida de masa total a 0.8GPa (b) Pérdida de masa total a 1.1GPa

4.3.2 DAÑO SUPERFICIAL

En la Figura 4.21 aparecen las imágenes representativas de las superficies desgastadas después de las diferentes condiciones de ensayo del PAO. Se puede observar que ninguna de las superficies presenta adherencia de nanotubos de carbono a diferencia de los evaluados en la base aceite y base agua. En las superficies 4.21a), 4.21b), 4.21c), 4.21d) y 4.21e) se puede notar signos de daños relacionados con el desprendimiento de pequeñas partículas, muy probablemente debido a la fatiga por contacto rodante (RCF); en algunos casos marcas de ratchetting también son visibles a simple vista. El análisis de los resultados de pérdida de masa indica que las superficies en general presentan poca pérdida de masa porque se puede decir que los nanotubos de carbono se interponen en la interface del contacto, evitando así un rozamiento entre ellas.

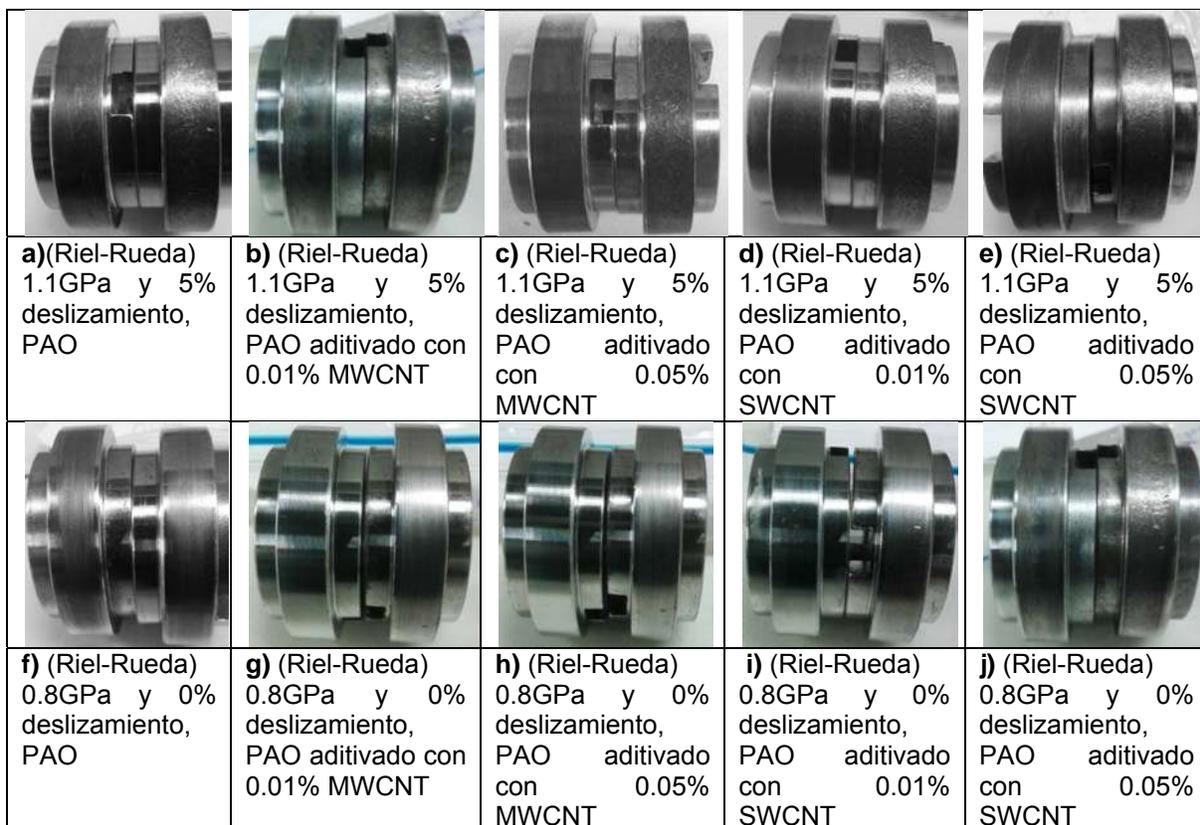


Figura 4. 21 Imágenes de las superficies en las diferentes condiciones evaluadas para el PAO

La figura 4.22 muestra el aspecto de las superficies desgastadas observadas en el SEM. La Figura 4.22a corresponde a una condición de lubricación en donde el ratchetting puede ser identificado a simple vista; en las Figuras 4.22b, 4.22c y 4.22d aparecen las superficies ensayadas con PAO y con nanotubos de pared sencilla. Se puede observar que las superficies son más lisas quizás porque los nanotubos de carbono se interponen en el área de contacto cuando las dos superficies se encuentran, aunque varias marcas de ratchetting todavía están presentes debido a la etapa de pre-formación de grietas durante los primeros 4000 ciclos de las pruebas.

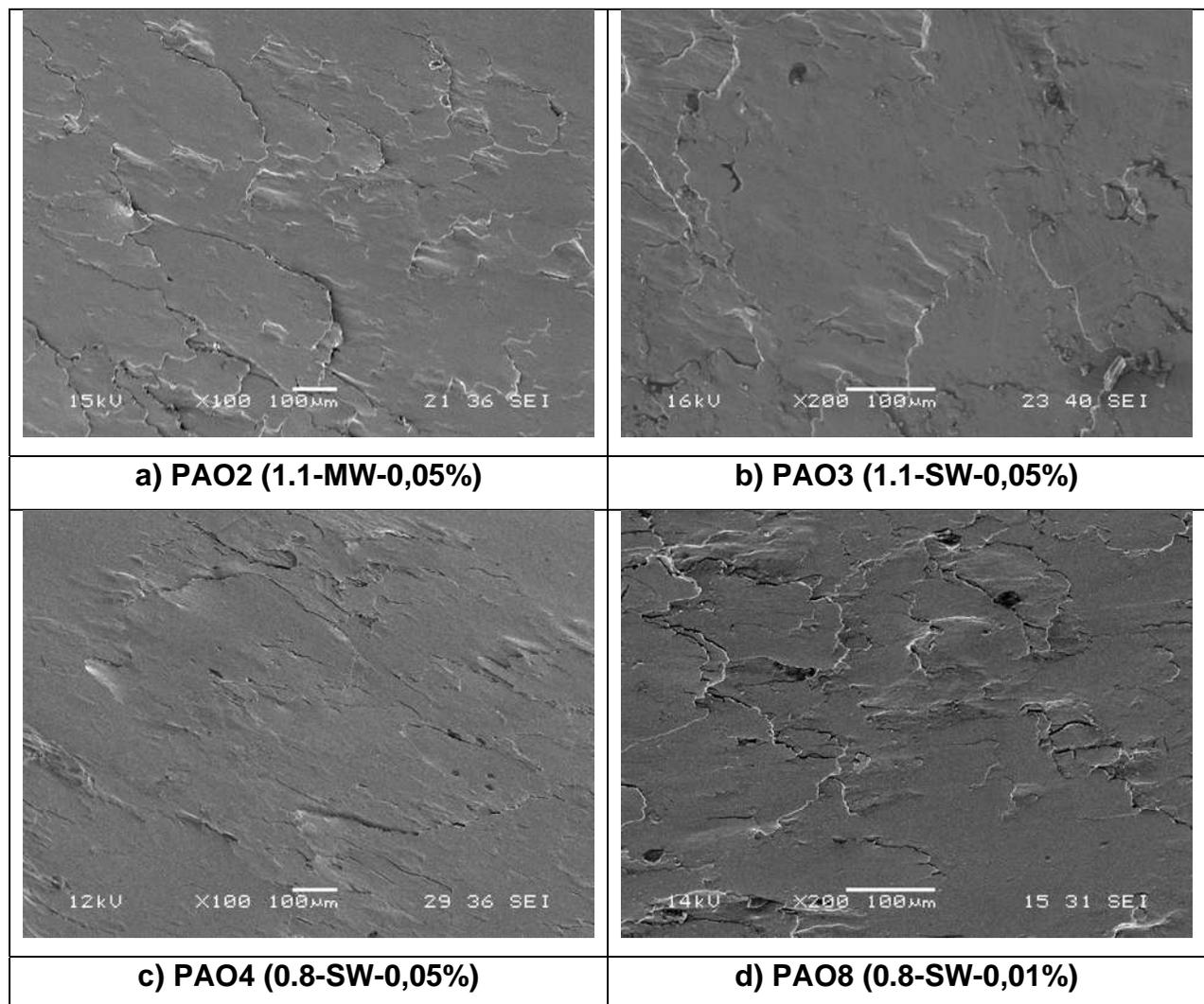


Figura 4. 22 Imágenes de SEM de las superficies ensayadas

4.3.3 ENSAYOS DE VISCOSIDAD (REOLOGÍA)

Esta sección da a conocer los resultados obtenidos tras los ensayos reológicos a los cuales fueron sometidas las soluciones preparadas con el PAO y los NTC.

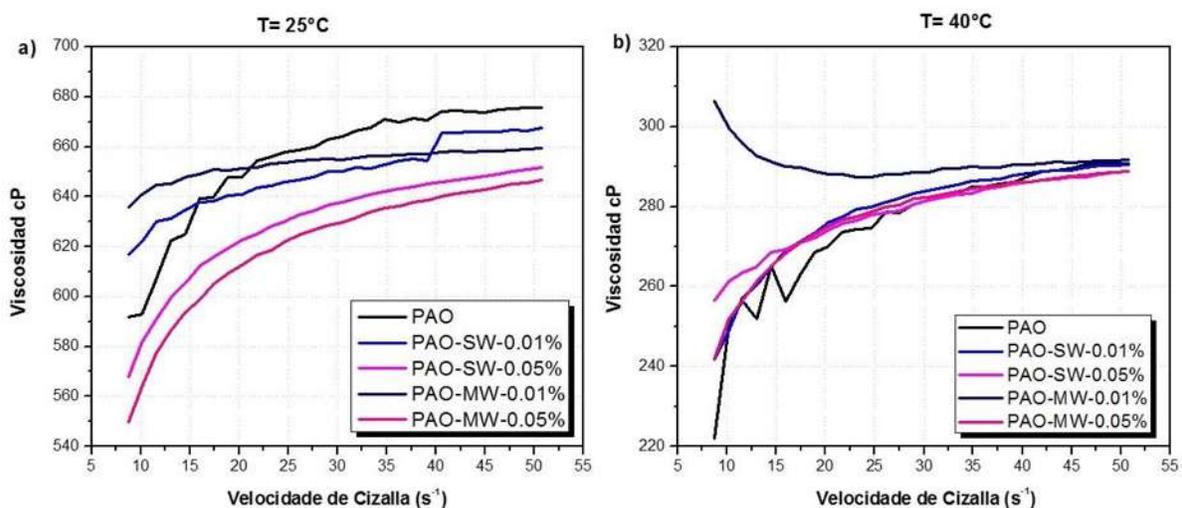
4.3.3.1 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE CIZALLAMIENTO

En la figura 4.23 se observa el comportamiento de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla para tres temperaturas: 25°C, 40°C y 100°C. En general, para las temperaturas de 25°C y 40°C, la viscosidad aumentó con la velocidad de cizalla tanto para las muestras aditivadas con NTC como para las de PAO sin aditivos, lo cual indica un comportamiento dilatante (shear thickening) en ambos casos. Sin embargo, para bajas velocidades de cizalla, se notó una caída en la viscosidad para el PAO aditivado con 0,05% tanto para pared sencilla como para pared múltiple, así como un aumento para la concentración menor de NTC. Cuando la velocidad de cizalla aumenta ($>20\text{s}^{-1}$) todas las soluciones de PAO-NTC manifiestan la tendencia dilatante pero tienen una viscosidad del orden de 20cP menor con respecto al PAO. A la temperatura de 40°C, el PAO-MWCNT 0,01% presenta rasgos de pseudoplasticidad (shear thinning) y a partir de una velocidad de cizalla de 30s^{-1} tiende a ser un fluido newtoniano (ver Figura 5b). Para la temperatura de 100°C y por encima de una velocidad de cizalla de 20s^{-1} todos los aceites exhibieron un comportamiento newtoniano. A esta misma temperatura y, para velocidades de cizalla muy bajas el PAO aditivado en la mayoría de los casos, presentó un comportamiento dilatante, puesto que sólo el PAO-SWCNT 0,05% mostró una tendencia a ser pseudoplástico.

Los resultados, comparados con otros estudios donde se evaluaron nanotubos de pared múltiple (MWCNT) con porcentajes de 0,3% y 1% [70-71] muestran que la viscosidad no cambia significativamente con la velocidad de cizalla al estar en una condición de temperatura del fluido de 25°C. Sin embargo, cuando la concentración de nanotubos está por debajo de 0,3%, comparando con los

resultados obtenidos a concentraciones más bajas se observa un cambio importante en la viscosidad con respecto al PAO sin aditivo.

En la literatura, se encuentran resultados de viscosidad-velocidad de cizalla a temperaturas por encima de 25°C cuando la concentración de MWCNT es alta. Por ejemplo Echandía y otros [70] encontraron que a 55°C, la viscosidad alcanza valores mayores que el lubricante no aditivado pero la mezcla tiene un comportamiento pseudoplástico. Para el caso de las concentraciones bajas utilizadas en este trabajo, se detectó que, a 40°C la mezcla con la concentración de 0,05% de NTC tiene una viscosidad aproximada a la del PAO no aditivado y su comportamiento es dilatante, en cambio a la concentración de 0,01% la viscosidad aumenta para bajas velocidades de cizalla y a altas velocidades de cizalla se aproxima a la del PAO mostrando un comportamiento pseudoplástico. En general, el comportamiento del fluido al variar la velocidad de cizalla (dilatante, pseudoplástico y/o newtoniano) sufre cambios de gran magnitud en función de la concentración de NTC y naturalmente depende de la temperatura en la que se realice la prueba de viscosidad-velocidad de cizalla.



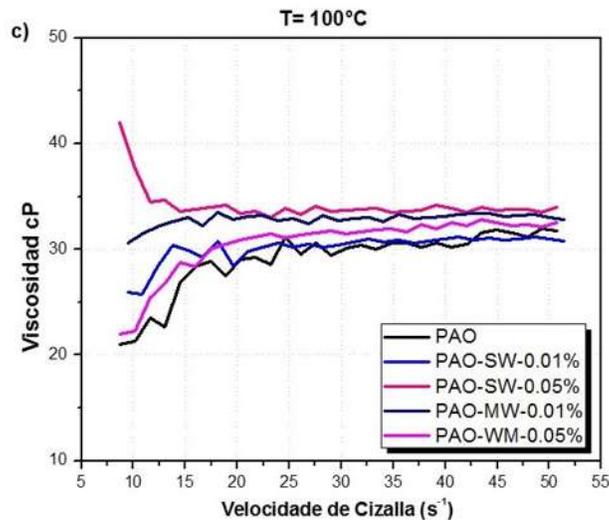


Figura 4. 23 Viscosidad vs. Velocidad de cizalla para PAO. a) T=25°C, b) T=40°C, c) T=100°C

4.3.3.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

En la Figura 4.24 aparece la variación de la viscosidad de los lubricantes según la temperatura. Puede notarse que los resultados obtenidos para el aceite no aditivado coinciden con el valor de la ficha técnica, correspondiente a un lubricante de base sintética PAO. Además, se observa que el PAO aditivado con nanotubos presenta una tendencia muy similar a la del aceite base, de manera que se puede decir que los nanotubos no modifican la respuesta del lubricante hasta una temperatura de aproximadamente 60°C. A temperaturas mayores se nota un ligero incremento de la viscosidad con respecto al PAO; las razones para este comportamiento puede en principio atribuirse a las propiedades térmicas de los nanotubos, pero para ser concluyente sobre este punto, es necesario adelantar pruebas específicas que se encuentran en ejecución y escapan al propósito de este trabajo.

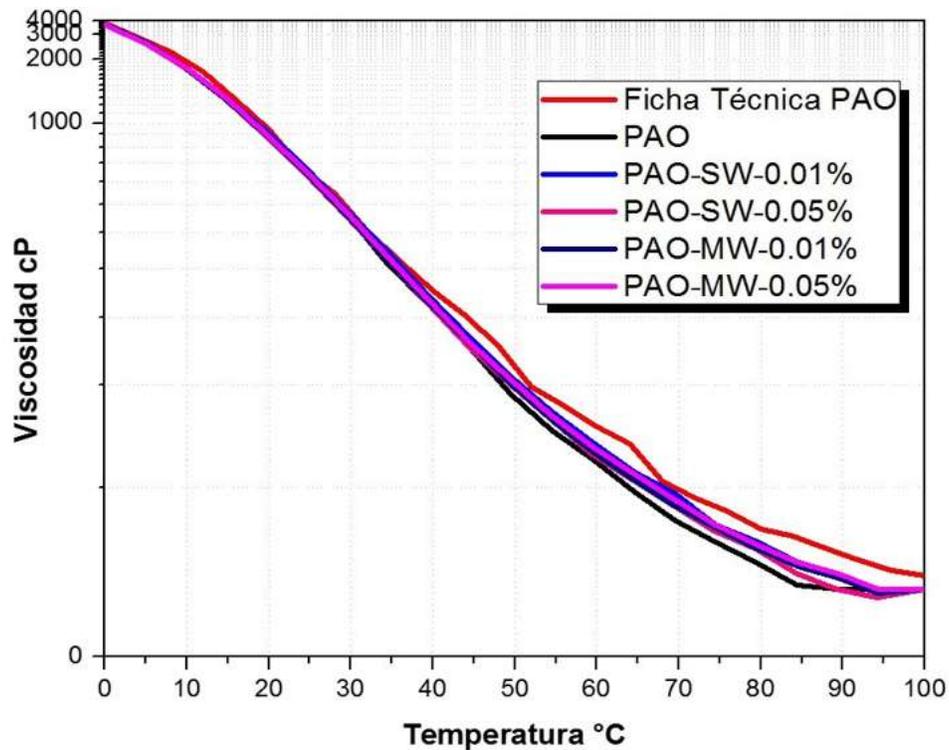


Figura 4.24 Viscosidad vs. Temperatura para PAO. Velocidad de cizalla 30 s^{-1}

4.3.3.3 EFECTO DEL TIEMPO

En la Figura 4.25 se observan los resultados de la variación de la viscosidad con respecto al tiempo para una velocidad de cizalla fija de 30 s^{-1} . Al igual que el PAO no aditivado, la mayoría de las mezclas PAO-NTC presentó un comportamiento independiente del tiempo. Sólo al inicio de las pruebas se observó una variación, especialmente en las mediciones a 25°C y 40°C , la cual se atribuyó principalmente a la acomodación del equipo utilizado en los ensayos.

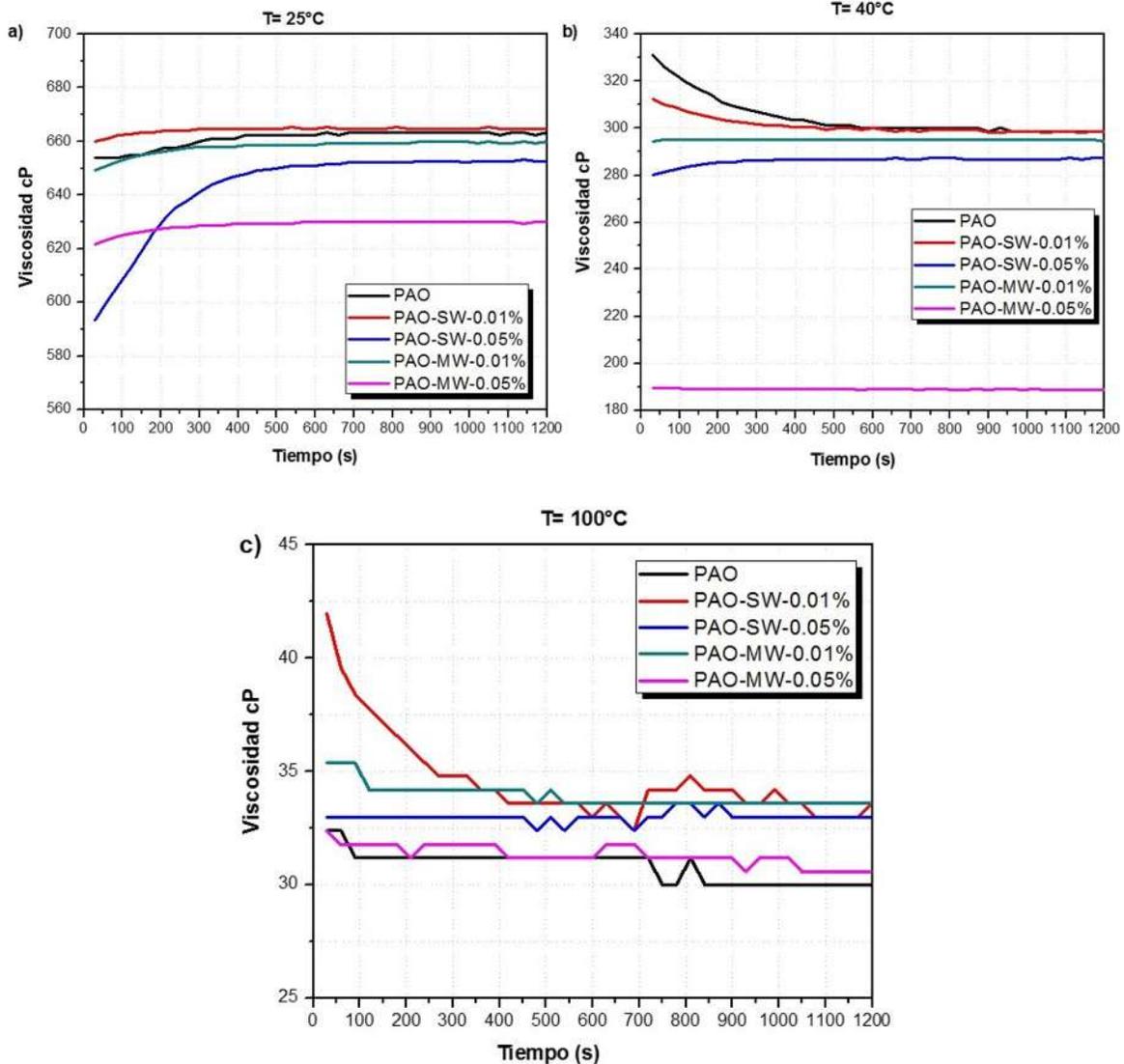


Figura 4. 25 Viscosidad vs. Tiempo para PAO. Velocidad de cizalla 30 s⁻¹ a) T=25°C, b) T=40°C, c) T=100°C

4.3.4 MOJABILIDAD (ÁNGULO DE CONTACTO)

La Figura 4.26 muestra la variación del ángulo de contacto respecto al tiempo. En términos generales se puede observar que la adición de nanotubos de carbono tiene un efecto poco significativo en el ángulo de contacto del PAO. Sin embargo, puede decirse que existe una pequeña tendencia del ángulo de contacto a disminuir con nanotubos de carbono de pared sencilla, mientras que cuando se

usan nanotubos de pared múltiple, el ángulo de contacto se incrementa respecto al PAO.

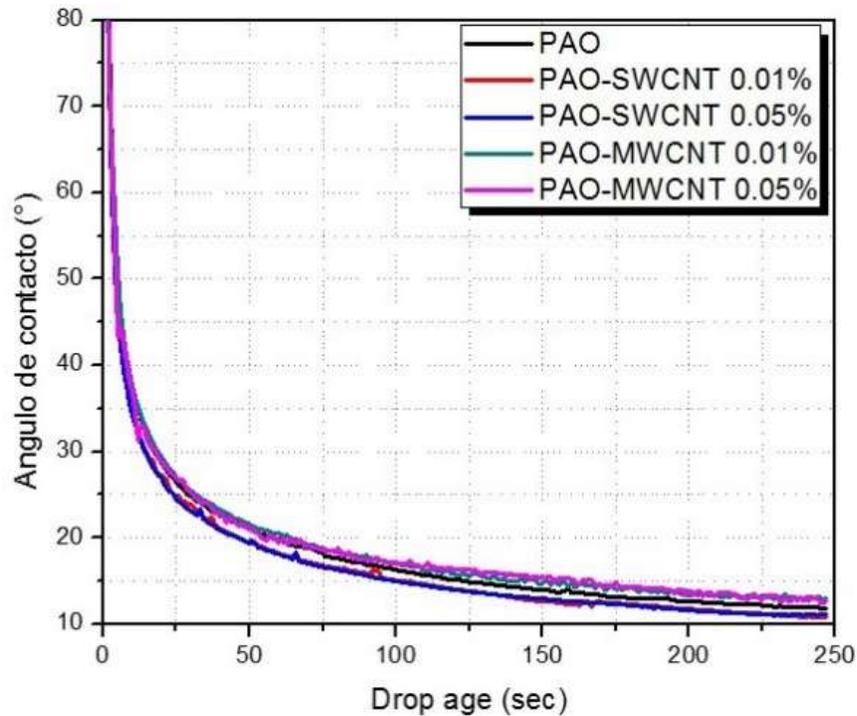


Figura 4. 26 Ángulo de contacto para el Pao y PAO-NTC

En la tabla 4.6, aparece el tiempo que requiere la gota para poder estabilizarse así como el ángulo de contacto promedio. Comparando el tiempo de estabilidad de la gota cuando se usan nanotubos de carbono de pared sencilla estos requieren un menor tiempo de estabilidad y por lo tanto el ángulo de contacto disminuye con respecto al PAO. Cuando se usan nanotubos de carbono de pared múltiple el tiempo de estabilidad de la gota aumenta así como el ángulo de contacto con respecto al PAO. Se puede reportado en la literatura que este efecto se puede deber al peso y la densidad que presentan los nanotubos de carbono de pared sencilla respecto a los de pared múltiple, en la cual puede influir el número de paredes, así como el diámetro interno y externo de los nanotubos de carbono usados [66].

Tabla 4. 6 *Tiempo de estabilidad y ángulo de contacto para PAO y PAO-NTC*

Muestra	Tiempo de estabilidad (s)	Ángulo de contacto (°)
PAO	30	11
PAO-SWCNT 0.01%	28	10.5
PAO-SWCNT 0.05%	28	10.5
PAO-MWCNT 0.01%	35	13
PAO-MWCNT 0.05%	35	13

En la tabla 4.5 se presenta un resumen de los resultados obtenidos al evaluar el efecto de las propiedades tribológicas de los nanotubos de carbono dispersos en las tres diferentes bases lubricantes utilizadas en este trabajo de investigación. Cabe destacar que para obtener estos resultados se tomaron en cuenta los coeficientes de fricción obtenidos así como la pérdida de masa en cada ensayo. En términos generales se puede observar que cuando se lubrica con agua se requiere más % en peso de nanotubos de carbono debido a que el agua puede ser considerada un lubricante que carece de propiedades tribológicas que nos ayuden a mitigar el coeficiente de fricción y el desgaste cuando se está llevando a cabo el contacto tribológico. Sin embargo cuando se aditiva con una base aceite, los resultados obtenidos cuando para la base sintética y la polialfaolefina, el porcentaje en peso de nanotubos de carbono se reduce a 0,01% debido a que estas bases lubricantes están diseñadas para mejorar las propiedades tribológicas y que cuando se les refuerza con un aditivo lubricante, como en nuestro caso nanotubos de carbono se tiene mejores resultados en el coeficiente de fricción, desgaste e incluso un efecto en la viscosidad.

Tabla 4. 7 Resultado generales obtenidos para los diferentes contactos tribológicos

Nanotubo de carbono	% wt de CNT	Presión tribológica y % de deslizamiento	Base lubricante	Coefficiente de Fricción	Desgaste
SWCNT	0,05%	1,1 GPa-5%	Agua	0,105	0,492
SWCNT	0,05%	0,8 GPa-5%	Agua	0,108	0,268
MWCNT	0,01%	1,1 GPa-5%	Base sintética	0,063	0,397
MWCNT	0,01%	0,8 GPa-5%	Base sintética	0,069	0,221
MWCNT	0,01%	1,1 GPa-5%	PAO	0,042	0,177
SWCNT	0,01%	1,1 GPa-0%	PAO	0,024	0,017

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Y

RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

1. En este estudio, se evaluaron las propiedades tribológicas de los nanotubos de carbono utilizados como aditivos lubricante con el uso de una máquina de ensayo disco-disco. Se logró obtener nanotubos de carbono de pared sencilla y pared múltiple mediante la técnica CVD, bajo las condiciones de síntesis descritas en la sección de metodología.
2. Los coeficientes de fricción y pérdidas de masa obtenidos en las pruebas realizadas con la base aceite y la base agua, fueron consistentemente más bajos cuando se adicionan los nanotubos de carbono en la base-aceite o base-agua, los valores del coeficiente de fricción que se observan son muy bajos, ~ 0.063 .
3. La mejor respuesta tribológica se obtuvo con las probetas evaluadas (rail de acero en contacto con rueda de acero) cuando se adicionaron MWCNT a una concentración de 0,01% en la base-aceite. Para el lubricante base-agua el COF también fue bajo, pero el rendimiento tribológico era mejor para la concentración más alta de SWCNT (0,05%).
4. Los resultados de viscosidad indican que las concentraciones de nanotubos de carbono utilizados condujeron a cambios en la respuesta de los lubricantes con la velocidad de cizallamiento, especialmente para las pruebas de baja velocidad. Por otro lado, no se observaron efectos de la adición de nanotubos en la respuesta de los lubricantes con la temperatura.
5. La reducción del coeficiente de fricción y la alta resistencia al desgaste pueden estar relacionadas con la formación de una película de carbono amorfo transferido por los nanotubos de carbono. El aspecto de color oscuro de las superficies apoya esta hipótesis, pero se requieren más

estudios sobre la química de las superficies desgastadas para revelar los mecanismos reales y mejorar las propiedades tribológicas del tribo-sistema.

6. Para los ensayos realizados con la polialfaolefina, los coeficientes de fricción y pérdida de masa son más bajos cuando se adicionan los nanotubos de carbono a bajas concentraciones (0,01%)
7. La mejor respuesta tribológica para los ensayos realizados con el PAO se obtuvo cuando se adicionaron MWCNT a una concentración de 0,01% a una presión de 1.1GPa. Para la presión de 0.8GPa el rendimiento tribológico se presenta cuando se adiciona la concentración baja de SWCNT (0,01%).
8. Las propiedades reológicas de nanotubos de carbono como aditivos en un aceite lubricante base polialfaolefina (PAO), indican que las concentraciones de NTC utilizadas condujeron a cambios en la respuesta del lubricante con la velocidad de cizallamiento, dependiendo del tipo de nanotubo usado como aditivo. Por otro lado, no se observaron efectos significativos de la adición de nanotubos en la respuesta del lubricante con la temperatura.
9. Al igual que el PAO sin NTC, la mayoría de las mezclas PAO-NTC presenta un comportamiento independiente del tiempo. La modificación del PAO con NTC aumenta de resistencia al corte del lubricante, lo que podría ser significativo frente al desgaste y al coeficiente de fricción. Aunque los cambios son de pequeña magnitud, se observó que la mojabilidad del PAO aumenta con NTC de pared múltiple y disminuye con NTC de pared sencilla

RECOMENDACIONES

1. Para posteriores estudios se recomienda analizar con mayor veracidad y con más técnicas de caracterización las superficies de las probetas de ensayos con el de determinar con exactitud qué se quedó adherido en la superficie de la probeta.
2. Probar los nanotubos en otras bases lubricantes en aceites para, de esta manera poder especificar su capacidad como aditivo lubricante.
3. Someter los nanotubos de carbono como aditivo a más evaluaciones reológicas para definir su efecto en la base lubricante.
4. Modificar los nanotubos de carbono estructuralmente con otros metales (Mo, Fe, W, MoS₂, WS₂, etc.) para determinar si en conjunto logran disminuir y/o mantener el coeficiente de fricción. Igual que la pérdida de masa en los estándares requeridos en el sistema a usar.

TRABAJO A FUTURO Y LOGROS OBTENIDOS

1. Trabajar con nanotubos de carbono dopados con diferentes metales para su uso como aditivo lubricante.
 2. Utilizar nuevas bases lubricantes para probar la eficacia de los nanotubos de carbono en el control del desgaste de las superficies ensayadas así como el coeficiente de fricción
 3. Ensayar los nanotubos de carbono dopados y no dopados en diferentes sistemas de lubricación como en motores de automóviles.
- I. Se logró obtener la Beca de movilidad: “ALIANZA DEL PACIFICO”, para poder realizar la estancia de investigación en el periodo AGOSTO 2013 a JULIO 2014.
 - II. Se participó en 2 congresos internacionales: a) ***Second International Brazilian Conference on Tribology - TriboBR 2014 held on November 3rd to 5th, 2014 - Foz do Iguaçu - Paraná – Brazil*** y b) ***VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES – CIM 2015 del 28 al 30 de octubre en Paipa, Boyacá –Colombia*** en las modalidades de PONENCIA.
 - III. Se obtuvo la publicación de 2 artículos: a) ***Cornelio, J. A. C., Cuervo, P. A., Hoyos-Palacio, L. M., Lara-Romero, J., & Toro, A. (2015). Tribological properties of carbon nanotubes as lubricant additive in oil and water for a wheel–rail system. Journal of Materials Research and Technology*** y b) ***L.F. Jaramillo, P. A. Cuervo, J. A. Carlos, M. I. Ardila, W. Orozco, L. M. Hoyos, A. Toro, J. Lara. "Modificación y Evaluación de un Lubricante con Nanotubos de Carbono para Aplicaciones en Sistemas Rodantes-Deslizantes" Revista CINTEX, Vol. 20/N°2/Julio-Diciembre 2015/ ISSN 0122-350X pag. (9-33).***

- IV. Se tiene un tercer artículo en revisión en la revista DYNA: **Jesús Antonio Carlos Cornelio, Paula Andrea Cuervo Velásquez, María Isabel Ardila, William Orozco Murillo, Luís Felipe Jaramillo Zuluaga, Lina Marcela Hoyos Palacio, Javier Lara Romero, Alejandro Toro, PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LOS NANOTUBOS DE CARBONO COMO ADITIVO EN UN FLUIDO LUBRICANTE.**

REFERENCIAS

- [1] Theo Mang and Wilfried Dresel "Lubricants and Lubrication" WILEY-VCH 2007
- [2] R. M. Mortier, M. F. Fox, S. T. Orszulik, "Chemistry and Technology of lubricants" Springer 2009
- [3] Sánchez Carrillo Adrián "Resistencia al rayado de nanocomposites de poliestireno reforzados con nanotubos de carbono modificados" Tesis de Pregrado, Universidad Politécnica de Cartagena, Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, Cartagena Colombia. Octubre 2013.
- [4] Martínez Fuentes Daniel "Líquidos Iónicos y Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple como Lubricantes de Contactos Policarbonato-Acero Inoxidable" Tesis de Grado en Ingeniería Industrial 2012 Cartagena, Colombia
- [5] Lu, H. F., Fei, B., Xin, J. H., Wang, R. H., Li, L., Guan, W. C. (2007). "Synthesis and lubricating performance of a carbon nanotube seeded miniemulsion". Carbon, 45(5), 936-942.
- [6] Joly-Pottuz, L., Dassenoy, F., Vacher, B., Martin, J. M., Mieno, T. (2004). "Ultralow friction and wear behaviour of Ni/Y-based single wall carbon nanotubes (SWNTs)". Tribology International, 37(11), 1013-1018.
- [7] Rivas Martínez María Jesús, Ganzer José Román, Cosme Huertas María Luisa "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono"2007. Fundación Madrid para el Conocimiento Velázquez, 76. E-28001 Madrid. ISBN-13: 978-84-612-1528-7 Documento en línea: <http://www.uned.es/experto-universitario-gestion-I-d/bibliografia/bibliografia%202/bibliografia/aplicaciones%20actuales%20y%20futuras%20de%20los%20nanotubos%20de%20carbono.pdf>
- [8] H. Peter Jost. Tribology: How a Word was coined 40 years ago. "Tribology and Lubrication Technology" 3, 24-29 (2006).
- [9] Duncan Dowson. History of Tribology. London, GB: Professional Engineering Publishing, 1998.

-
-
- [10] Fuentes Ramírez Rosalba. ¿Para qué sirve la Tribología? Facultad de Química, Universidad de Guanajuato correo: rosalfaf@mailbanamex.com Tomado en línea: <http://quimica.ugto.mx/revista/1/tribologia.htm>, Fecha de consulta 02/10/2015.
- [11] Del Castillo Rodríguez Felipe Díaz, "Lecturas de Ingeniería 2: Tribología: fricción, desgaste y lubricación" Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, Laboratorio de tecnología de materiales (2007).
- [12] Gutiérrez Franco Angélica "Evaluación tribológica de nuevos materiales que reduzcan el desgaste en piezas mecánicas y la contaminación ambiental" Tesis de Maestría en Ciencias, Universidad Veracruzana-Centro De Investigación En Micro Y Nanotecnología, Junio 2011
- [13] F. J González Fernández. "Teoría y práctica del mantenimiento industrial avanzado". FC editorial, 129 (2005).
- [14] V. Stepina, V. Vesely. "Lubricants and special Fluids". Tribology series, 23. ELSEVIER 2, 9 (1992).
- [15] Albarracín Aguillón Pedro "Aditivos de presión extrema por reacción química y por untuosidad" Medellín, Colombia. Documento en línea julio 24 de 2002. Consultado en 2010.
- [16] Ocampo Macías Teoxahual "Cinética de crecimiento de películas tribológicas a partir de la reacción de disulfuro de dietilo sobre hierro" Tesis de maestría Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Morelia Michoacán, México Febrero 2008.
- [17] Mang Theo, Dresel Wilfried "Lubricants and lubrication 2nd Ed." Editorial Wiley-VCH 2007 (Pag. 700-701).
- [18] Liu L, Fang Z, Gu A, Guo Z. "Lubrication effect of the paraffin oil filled with functionalized multiwalled carbon nanotubes for bismaleimide resin. Tribology" Letters, 2011; 42(1); 59-65.
- [19] Tao X, Jiazheng Z, Kang X. "The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive". Journal of Physics D: Applied Physics, 1996; 29(11); 2932.

-
-
- [20] Shen M, Luo J, Wen S. "The tribological properties of oils added with diamond nano-particles". *Tribology transactions*, 2001; 44(3); 494-498.
- [21] Arai S, Fujimori A, Murai M, Endo M. "Excellent solid lubrication of electrodeposited nickel-multiwalled carbon nanotube composite films". *Materials Letters*, 2008; 62(20); 3545-3548.
- [22] Chen C. S, Chen X H, Xu L. S, Yang Z, Li W. H. "Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive". *Carbon*, 2005; 43(8); 1660-1666.
- [23] Peng Y, Hu Y, Wang H. "Tribological behaviors of surfactant-functionalized carbon nanotubes as lubricant additive in water". *Tribology Letters*, 2007; 25(3); 247-253.
- [24] Lin C. B, Chang Z. C, Tung Y. H, Ko Y. Y. "Manufacturing and tribological properties of copper matrix/carbon nanotubes composites". *Wear*, 2011; 270(5); 382-394.
- [25] Ahmad I, Kennedy A, Zhu Y. Q. "Wear resistant properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites". *Wear*, 2010; 269(1); 71-78.
- [26] Carrión F. J, Espejo C, Sanes J, Bermúdez M. D. "Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics". *Composites Science and Technology*, 2010; 70(15); 2160-2167.
- [27] Samad M. A, Sinha S. K. "Mechanical, thermal and tribological characterization of a UHMWPE film reinforced with carbon nanotubes coated on steel". *Tribology International*, 2011; 44(12); 1932-1941.
- [28] Meng H, Sui G. X, Xie G. Y, Yang R. "Friction and wear behavior of carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites under dry sliding and water lubricated condition" *Composites Science and Technology*, 2009; 69(5); 606-611.
- [29] Iijima, Sumio, et al. "Helical microtubules of graphitic carbon". *Nature*, 1991, 354(6348), 56-58.
- [30] Thomsen, Christian, and Stephanie Reich. "Raman scattering in carbon nanotubes". *Light Scattering in Solid IX*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. 115-234.

-
-
- [31] Hoyos Palacio, Lina Marcela. “Efecto de catalizadores metálicos soportados sobre sílice sol-gel, para la síntesis de nanotubos de carbono mediante deposición química de vapor, a partir de metano” Tesis de Doctorado, Universidad Pontificia Bolivariana Sede Medellín Colombia Febrero 2011.
- [32] López Tinoco Julián “Síntesis de nanopartículas metálicas de Ce y Zr soportadas sobre nanotubos de carbono y su aplicación en la adsorción de colorantes sintéticos” Tesis de Doctorado, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Morelia Michoacán Agosto 2014.
- [33] Klabunde Kenneth J. and Richards Ryan M. “Nanoscale materials in chemistry” Second Edition John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey pp.441 2009.
- [34] Berrio Sierra Juan Esteban “Funcionalización de nanotubos de carbono para la modificación de la interacción del endotelio vascular con las lipoproteínas” Tesis de Maestría, Universidad Pontificia Bolivariana, Escuela De Ingenierías, Medellín Colombia Octubre 2015.
- [35] Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., Kizek, R. (2011). “Methods for carbon nanotubes synthesis-review”. Journal of Materials Chemistry, 21(40), 15872-15884.
- [36] Díaz Hurtado Jorge Bruno, “Síntesis de nano-partículas de oro decoradas con GSH soportadas sobre nanotubos de carbono y su uso en la fabricación de biosensores” Tesis de Maestría, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Morelia Michoacán Agosto 2013.
- [37] Rivas María J., Ganzer José Román, Cosme Huertas María Luisa. “Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono”. Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología, Informe de Vigilancia Tecnológica. Madrid, España (2007).
- [38] Berber S., Kwon Y.K Y Tománek D. “Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes”. Physical Review Letters, vol. 84(20), pp. 4613-4616 (2000).

-
-
- [39] Mizuno K., Ishii J., Kishida H., Hayamizu Y., Yasuda S., Futaba D.N., Yumura M. Y Hata K. "A black body absorber from vertically aligned single-walled carbon nanotubes". *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 106(15), pp. 6044-6047 (2009).
- [40] Salvetat-Delmotte J.P. Y Rubio A. "Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners". *Carbon*, vol. 40(10), pp. 1729-1734 (2002).
- [41] Sinnott S.B., Shenderova O.A, White C.T Y Brenner D.W., "Mechanical properties of nanotubule fibers and composites determined from theoretical calculations and simulations". *Carbon*, vol. 36(1–2), pp. 1-9 (1998).
- [42] Yakobson B.I. Y Avouris P., "Mechanical properties of carbon nanotubes, in *Carbon Nanotubes*" vol. 80, dresselhaus m.s., dresselhaus g., y avouris P.Eds, ed Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 287-327 (2001).
- [43] Gao G., Çağın T. Y Goddard W.A. "Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes". *Nanotechnology*, vol. 9(3), pp. 184-191 (1998).
- [44] Hernández E., Goze C., Bernier P. Y Rubio A. "Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes". *Physical Review Letters*, vol. 80(20), pp. 4502-4505 (1998).
- [45] Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F. Y Ruoff R.S. "Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load". *Science*, vol. 287(5453), pp. 637-640 (2000).
- [46] Popov, V. N. "Carbon nanotubes: properties and application". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 43(3), 61-102 (2004).
- [47] Schittenhelm, H., Geohegan, D. B., Jellison, G. E., Puretzky, A. A., Lance, M. J., Britt, P. F. (2002). "Synthesis and characterization of single-wall carbon nanotube–amorphous diamond thin-film composites". *Applied physics letters*, 81(11), 2097-2099.
- [48] Cai, H., Yan, F., Xue, Q., Liu, W "Investigation of tribological properties of Al₂O₃-polyimide nanocomposites". *Polymer Testing*, 22(8), 875-882 (2003).

-
-
- [49] Wang, L., Tu, J. P., Chen, W. X., Wang, Y. C., Liu, X. K., Olk, C., Zhang, X. B. "Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings". *Wear*, 254(12), 1289-1293 (2003).
- [50] Chen, W. X., Tu, J. P., Wang, L. Y., Gan, H. Y., Xu, Z. D., Zhang, X. B. "Tribological application of carbon nanotubes in a metal-based composite coating and composites". *Carbon*, 41(2), 215-222 (2003).
- [51] Lim, D. S., An, J. W., & Lee, H. J. "Effect of carbon nanotube addition on the tribological behavior of carbon/carbon composites". *Wear*, 252(5), 512-517 (2002).
- [52] Lim, D. S., You, D. H., Choi, H. J., Lim, S. H., Jang, H. "Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina-CNT composites". *Wear*, 259(1), 539-544 (2005).
- [53] Sun, J., Gao, L., Jin, X. "Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes". *Ceramics international*, 31(6), 893-896 (2005).
- [54] Miyoshi, K., Street Jr, K. W., Vander Wal, R. L., Andrews, R., Sayir, A. "Solid lubrication by multiwalled carbon nanotubes in air and in vacuum". *Tribology Letters*, 19(3), 191-201 (2005).
- [55] Buldum, A., & Lu, J. P. "Atomic scale sliding and rolling of carbon nanotubes". *Physical Review Letters*, 83(24), 5050 (1999).
- [56] Ni, B., & Sinnott, S. B. "Tribological properties of carbon nanotube bundles predicted from atomistic simulations". *Surface Science*, 487(1), 87-96 (2001).
- [57] Garcia-Garcia, A., "Obtención y caracterización teórica y experimental de nanotubos de carbono dopados con diferentes elementos", Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional: Santiago de Querétaro, Qro. p. 230. 2010
- [58] Marshall, M.W., S. Popa-Nita, and J.G. Shapter, "Measurement of functionalised carbon nanotube carboxylic acid groups using a simple chemical process". *Carbon*, 44(7): p. 1137-1141(2006).
- [59] CEN-European Committee for Standardization [<http://www.en-standard.eu>]. European Union: CEN [Citado 2014 Octubre 16] Disponible en: <http://www.en-standard.eu/csn-en-13674-1-railway-applications-track-rail-part-1-vignolerailway-rails-46-kg-m-and-above/>.

-
-
- [60] CEN-European Committee for Standardization [<http://www.en-standard.eu>]. European Union: CEN [Citado 2014 Octubre 16] Disponible en: <https://www.standard.no/en/webshop/productcatalog/productpresentation/?ProductID=370542>
- [61] Maya Johnson Santiago “Estudio del comportamiento de concentradores de esfuerzo bajo condiciones de fatiga en aceros para rieles” Tesis de Maestría, Universidad Nacional De Colombia, Facultad De Minas, Medellín, Antioquia, Colombia Diciembre 2013
- [62] Pease, R. F. W., Nixon, W. C. “High resolution scanning electron microscopy”. *Journal of Scientific Instruments*, 42(2), 81 (1965).
- [63] Olsen, E. D. “Métodos ópticos de análisis”. Reverté. (1990)
- [64] Nakamoto, K. “Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds”. John Wiley & Sons, Ltd (1986).
- [65] Perez de Brito Andrey Fabio. “Effect of Lubricant Degradation on the Tribological Performance of a Wheel-Rail System” Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas Sede Medellín Colombia Febrero 2015.
- [66] Laurent, C., Flahaut, E., Peigney, A. (2010). “The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter”. *Carbon*, 48(10), 2994-2996.
- [67] Domingo, C., Santoro, G. “Raman spectroscopy of carbon nanotubes. *Óptica Pura y Aplicada*”, 40, 175-186, 2007.
- [68] Lambert, J. B., Shurvell, H. F., Lightner, D. A., Cooks, R. G. “Introduction to organic spectroscopy”. Macmillan Publishing Company, 1987.
- [69] Martin JM, Ohmae N. “Nanolubricants: carbon-based nanolubricants”, vol. 13. John Wiley & Sons; 2008.p. 93–147.
- [70] Echandía, L., Mejía, S., Osorio, D., Rojas, N. “Efecto reológico de la agregación de nanopartículas a fluidos lubricantes”. *Revista Colombiana de Materiales*, (5), 100-106, 2014.
- [71] Sánchez, M. C., Berjano, M., Guerrero, A., Gallegos, C. “Evolución de las propiedades reológicas de emulsiones aceite vegetal en agua durante el proceso de emulsificación y almacenamiento”. *Grasas y aceites*, 51(4), 230-238, 2000.

