Modificación y Evaluación de un Lubricante con Nanotubos de Carbono para Aplicaciones en Sistemas Rodantes-Deslizantes

Modification and Evaluation of a Lubricant with Carbon Nanotubes for Application in Rolling-Sliding Pairs

L. F. Jaramillo[1], P. A. Cuervo[1+], J. A. Carlos[2], M. I. Ardila[3+], W. Orozco[3*], L. M. Hoyos[4], A. Toro[1*], J. Lara[2*]

Recibido: 7 de octubre de 2015

Aceptado:17 de noviembre de 2015

Resumen

Todo lo que el hombre fabrica sufre un desgaste progresivo y si éste no se controla se genera gran consumo de energía, sustitución de componentes y en consecuencia, paros en la producción que elevan los costos y traen consigo pérdidas económicas. Los lubricantes hacen parte de este panorama en la medida en que ayudan a controlar el desgaste, conseguir un óptimo coeficiente de fricción, mejorar la capacidad de resistir cargas y reducir calentamiento. Diversos materiales a base de carbono han sido ampliamente estudiados como aditivos en lubricantes, entre los que se destacan los nanotubos de carbono. En este trabajo se sintetizaron, purificaron y funcionalizaron nanotubos de carbono mediante la técnica de deposición química de vapor, los cuales fueron luego adicionados a una polialfaolefina; las propiedades reológicas de las diversas mezclas fueron evaluadas, así como las propiedades tribológicas en condiciones rodante-deslizantes en una máquina

[1] Grupo de Tribología y Superficies, Universidad Nacional de Colombia sede Medellín.([1]lufjaramillo-zu@unal.edu.co, [1+] pacuervo@unal.edu.co, [1*]aotoro@unal.edu.co).

[2] Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, México ([2]iqcornelio@gmail.com , [2*]jlara_romero@hotmail.com).

[3] Grupo de Mantenimiento y Materiales (IDEGMA), Facultad de Ingeniería, Institución Universitaria Pascual Bravo, Medellín, Colombia.([3+]isabel.ardila@pascualbravo.edu.co, [3*]william.orozco@pascualbravo.edu.co).

[4] Centro de Bioingeniería, Grupo de Dinámica Cardiovascular, Facultad de Medicina, Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia ([4]lina.hoyos@upb.edu.co).

L. F. Jaramillo, P. A. Cuervo, J. A. Carlos, M. I. Ardila, W. Orozco, L. M. Hoyos, A. Toro, J. Lara-Romero. "Modificación y Evaluación de un Lubricante con Nanotubos de Carbono para Aplicaciones en Sistemas Rodantes-Deslizantes". Revista CINTEX, Vol. 20, No. 2, pp. 9-33. 2015.

de ensayos disco-disco. Los ensayos se realizaron con 0 % de deslizamiento y una presión de contacto de 0,8 GPa. Como resultado se identificaron las principales características estructurales de los nanotubos, se encontró que el comportamiento reológico de todas las mezclas estudiadas fue de tipo dilatante, los valores de coeficiente de fricción disminuyeron para el lubricante aditivado y la retentividad varió de acuerdo con el tipo de nanotubo de carbono, disminuyendo para el monocapa y aumentando para el multicapa.

Palabras clave: *Nanotubos de Carbono, Polialfaolefina, Modificadores de fricción, Reología, Tribología***.**

Abstract

Everything man makes undergoes progressive wear and if it is not controlled involves high energy consumption, replacement of parts and therefore production stoppages that raise costs and brings financial losses. Lubricants are part of this scenario to the extent that they help control wear and friction coefficient, improve the load capacity and reduce heating. Various carbon-based materials have been widely studied as additives in lubricants, among which carbon nanotubes stand out. In this paper were synthesized, purified and functionalized carbon nanotubes by chemical vapor deposition, which were then added to a polyalphaolefin; the rheological properties of the various blends were evaluated and the tribological properties were studied under rolling-sliding conditions in a twin-disc testing machine. The tests were performed using 0% of creepage and a contact pressure of 0.8 GPa. As a result, the major structural features of the nanotubes were identified.Iit was found that all blends showed dilatant rheological behavior, the values of friction coefficient were lower for the lubricants containing nanotubes and the retentivity varied according to the type of nanotube, being lower for single-walled and higher for multi-walled.

Keywords: *Carbon nanotubes, Polyalphaolefin, Friction modifiers, Rheology, Tribology.*

1. Introducción

El transporte ferroviario sigue siendo el método más efectivo para mover pasajeros o mercancías entre dos puntos conectados por tierra. Esto se debe a la baja pérdida de energía en el contacto metal-metal entre las ruedas y el riel. En estos sistemas existen diferentes requisitos, pero todos están orientados hacia los mismos objetivos: una mayor durabilidad, reducción de los costos de mantenimiento, y más seguridad. En los últimos años el problema del contacto rueda-riel ha venido tomando una mayor importancia, debido a la alta utilización de estos sistemas de transporte masivo en las urbes, por esa razón el nivel de conocimiento debe ser superior. Para enfrentar un problema tan complejo se requieren conocimientos de varias disciplinas

como mecánica, matemática y física; y de áreas específicas, como mecánica de fractura, mecánica de contacto y tribología [1].

En este contexto la Tribología es fundamental para comprender y optimizar la intercara rueda-riel, con el fin de reducir desgaste desde la modificación de fricción tanto a nivel de las superficies en contacto como la textura, las propiedades mecánicas o con la presencia de un tercer cuerpo (lubricante) entre las superficies de contacto, este último caso es en particular muy utilizado a nivel industrial, se busca un lubricante optimizado que responda a ciertas condiciones de operación y no solo reduzca el desgaste, sino que tenga la capacidad de soportar ciertas condiciones de operación como la presión, temperatura, coeficiente de fricción adecuado para la tracción y el frenado, entre otros.

Para entender la metodología para evaluar un lubricante modificado con nanotubos de carbono, primero es necesario repasar algunos conceptos.

1.1. Nociones básicas de Tribología de sistemas rueda-riel

La Tribología está definida como la ciencia o tecnología que estudia la interacción de superficies en contacto, en otras palabras, estudia la fricción, el desgaste y la lubricación [2]. El modelado, la predicción y el control de la fricción en sistemas de ingeniería con fines de reducir el desgaste son el foco más importante en la ciencia de tribología. La fricción y el desgaste están íntimamente relacionados durante diferentes manifestaciones físicas y químicas que se llevan a cabo en la intercara de los pares tribológicos [2]-[3].

Así, la fuerza de fricción se puede definir como la fuerza que genera una resistencia u oposición al movimiento de un cuerpo sobre otro, esta fuerza tiene su origen en las interacciones que ocurren entre las superficies como consecuencia de la tendencia o presencia de un movimiento relativo entre estas (ver figura 1), en donde las superficies interactúan en regiones discretas muy pequeñas dando lugar al contacto de ambos cuerpos. Se presenta además la disipación de energía dada por los sólidos que se encuentran en deslizamiento.

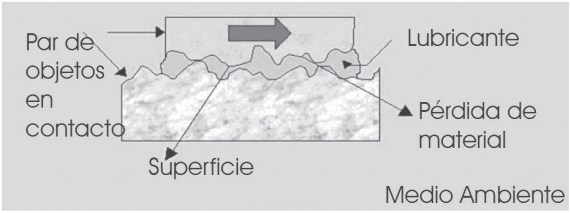


Figura 1. Representación de un sistema tribológico.

El contacto entre las superficies con movimiento relativo genera desgaste por las fuerzas que interactúan en las superficies y por las propiedades específicas de los materiales. El desgaste es la pérdida de material de una superficie de contacto. Un material puede desgastarse por diferentes mecanismos como la adhesión, la abrasión, desgaste tribo-químico y la fatiga de superficie. En el sistema rueda-riel en particular, el desgaste está determinado por las tensiones normales y tangenciales en la zona de contacto y la velocidad de deslizamiento. En la figura 2 se pueden apreciar los diferentes mecanismos [4].

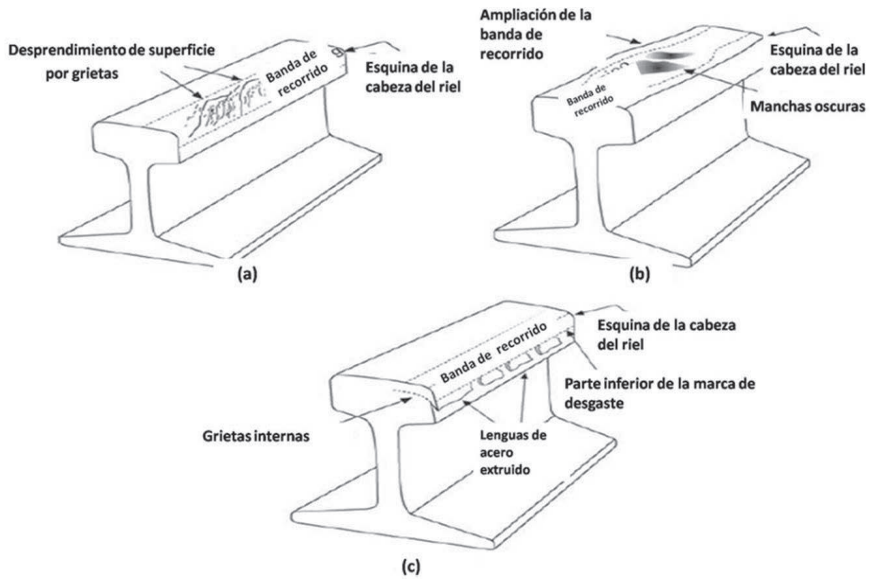


Figura 2. Ilustraciones esquemáticas de tipos comunes de desgaste por fatiga de rieles[4].

El desgaste que con mayor frecuencia se presenta en los sistemas rueda-riel, específicamente en curvas donde las condiciones de contacto son mayores (área de contacto y presión, que generan esfuerzos superficiales mayores) es la Fatiga por Contacto Rodante (*Rolling Contact Fatigue*–RCF por sus siglas en inglés), es una causa importante de falla en componentes sometidos a contacto rodante o rodante/deslizante (rodamientos, engranajes, cojinetes, rueda-riel), RCF se puede definir como el mecanismo de propagación de grietas causado por la alteración del campo de esfuerzos subsuperficial dentro cuerpos en contacto rodante, el proceso de fatiga se presenta muy rápido, ya que las grandes cargas localizadas en pequeñas áreas de contacto llevan a grandes deformaciones, y por tanto a la formación y crecimiento de grietas [4].

1.2. Lubricantes y Modificadores de fricción

Un lubricante se puede definir como cualquier material interpuesto entre dos superficies en movimiento relativo que controla la fricción y el desgaste entre ellas [5]. En el caso de los sistemas ferroviarios los lubricantes se usan para controlar el desgaste pero no para reducir significativamente la fricción, ya que para una adecuada operación (tracción para el arranque y frenado) se requieren ciertos valores mínimos de coeficientes de fricción. Acelerar y frenar usualmente requiere de coeficientes de fricción por encima de 0.2, coeficientes de fricción sobre 0.4 incrementan la posibilidad de fatiga superficial de ruedas y riel [1].

Dada la importancia de controlar el coeficiente de fricción para llegar a las condiciones de operación deseadas y reducción de desgaste es necesario desarrollar lubricantes de uso específico para ciertas zonas de la intercara rueda riel. Los lubricantes usados entre la cabeza del riel y la rueda reciben el nombre de Modificadores de Fricción y se pueden dividir en tres categorías diferentes regiones en contactos rueda-riel (ver figura 3) [6].

- **Modificadores de fricción de bajo coeficiente (lubricantes):** se usan para dar coeficientes por debajo de 0.1 en la intercara entre la esquina de la pestaña del riel y el flanco de la rueda (Región B).
- **Modificadores de fricción de alto coeficiente:** con coeficientes de fricción intermedios entre 0.2 y 0.4, usados en aplicaciones entre el centro de la corona del riel y la rodadura de la rueda (Región A).

- **Modificadores de fricción de muy alto coeficiente (potencializadores de fricción):** se usan para aumentar la adhesión, tanto en tracción como en frenado.

Figura 3. Regiones de contacto rueda-riel [6].

El lubricante en la mayoría de los casos es aceite mineral. En algunos casos se utiliza agua, aire o lubricantes sintéticos cuando hay condiciones especiales de temperatura, velocidad, etc.

Debido a que las máquinas tienen que trabajar en condiciones cada vez más extremas, a altas temperaturas y presiones (en aplicaciones terrestres) y a temperaturas y presiones muy bajas (en aplicaciones espaciales), el consumo de polialfaolefinas (PAO), el lubricante sintético más común, se ha incrementado enormemente en las últimas dos décadas.

El PAO es un aceite parafínico súper refinado de bajo peso molecular que satisface algunos de los requisitos para lubricantes de hidrocarburos ideales, gracias a su estructura química (los lubricantes ideales de hidrocarburos deben tener cadenas lineales, estar completamente saturado y cristalizar a bajas temperaturas), tiene buena estabilidad térmica, al igual que excelente resistencia a la oxidación, posee buena fluidez a bajas temperaturas debido a que no tienen cadenas largas de parafinas y presenta buena compatibilidad al tratamiento con aditivos [7].

El PAO se ha utilizado tradicionalmente en aplicaciones aeroespaciales y de larga vida, pero hoy en día se emplean ampliamente en la formulación de

aceites automotores (motor, engranajes e hidráulicos) y en aviación como fluidos hidráulicos. Mezclados con un éster orgánico, se utilizan para conformar la base lubricante de aceites para engranajes y rodamientos sometidos a altas temperaturas, para turbinas de gas en tierra, para compresores de aire y de refrigeración del tipo tornillo y en aceites para transferencia de calor.

Los fluidos de base-aceite mineral y también productos sintéticos- en general, no pueden satisfacer los requisitos de lubricantes de alto rendimiento sin necesidad de utilizar el beneficio de la tecnología moderna de aditivos. Los aditivos son sustancias químicas que se añaden a las bases lubricantes y que pueden aumentar las propiedades existentes, suprimir propiedades indeseables e introducir nuevas propiedades en los fluidos base y así obtener lubricantes con cualidades específicas [7].

La calidad de un lubricante depende no solo del tipo de base lubricante y de los procesos de refinación, sino también de la calidad y tipo de aditivos utilizados.

En la búsqueda de mejorar las propiedades de los lubricantes con aditivos, los nanotubos de carbono son una nueva fuente de investigación, ya que como refuerzo en materiales compuestos de matrices metálicas y poliméricas, así como aditivo lubricante tiene buenas propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y electrónicas.

1.3. Los Nanotubos de Carbono (NTC)

Los NTC son una forma alotrópica del carbono, como el diamante, el grafito, el grafeno y los fullerenos. Debido a sus excepcionales propiedades, los NTC están siendo estudiados activamente como los fullerenos por su interés fundamental para la química y por sus aplicaciones tecnológicas. Estos son tubos de tamaño nanométrico que dependiendo del grado de enrollamiento y la manera como se conforma la lámina original, pueden tener distinto diámetro y geometría interna. Los NTC pueden existir como estructuras de paredes sencillas formados por una sola capa de grafeno dispuesta en forma cilíndrica (nanotubos de carbono monocapa), o de paredes múltiples (nanotubos de carbono multicapa), cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros [8]. En la figura 4 se observan las estructuras de los NTC monocapa y multicapa.

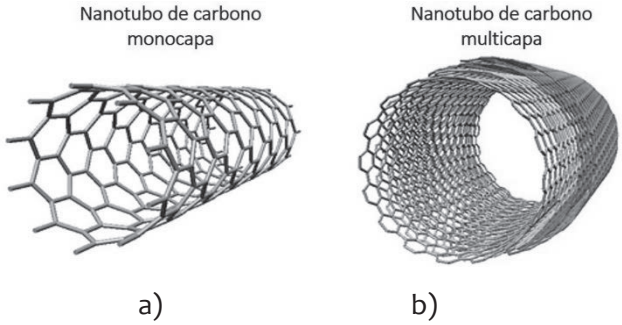


Figura 4. Estructuras de NTC (a) monocapa y (b) multicapa [9].

Los nanotubos monocapa son una muy importante variedad de nanotubos de carbono, ya que presentan propiedades eléctricas y electrónicas que no se alcanzan en las diversas variaciones de tubos multicapa, lo que ha permitido la creación de interesantes aplicaciones a nivel de electrónica molecular y son los más probables candidatos para miniaturización de aplicaciones electrónicas [10]-[11]-[12].

Propiedades de los nanotubos de carbono

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 del orden de 100 nm. Debido a esta característica se pueden considerar como unidimensionales [13].

Los nanotubos de carbono son muy estables a altas temperaturas. Además, exhiben una elevada conductividad térmica (6.000 W/mK, frente a los 3.320 W/mK del diamante puro) en la dirección del eje del nanotubo. Sin embargo, si se les aplica calor en la dirección perpendicular al eje, lo reflejan. Esta propiedad térmica se transfiere a los compuestos en los que son empleados como elemento constituyente. Así, es posible desarrollar materiales con altísima conductividad térmica en una dirección pero aislantes en otra.

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono a escalas microscópicas son excelentes; exhiben alta dureza, tenacidad, resistencia mecánica, flexibilidad y resiliencia. Además, son muy ligeros. Poseen un módulo de Young de hasta 1 TPa (5 veces superior al del acero convencional), una elongación del 10 %, una resistencia a la tracción de 50 GPa (10 veces superior

a la del acero convencional) y una densidad de 135 g/cm^3 (6 veces inferior a la del acero convencional).

Los nanotubos de carbono producen corrientes eléctricas al ser iluminados con luz visible (y a la inversa), presentan fotoluminiscencia y son absorbentes de radiación visible e infrarroja. Estas propiedades se transfieren a los compuestos de los que los nanotubos forman parte, lo que permite conseguir múltiples efectos ópticos en diferentes compuestos [9].

Síntesis de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono pueden ser producidos en cantidades considerables utilizando diversos métodos que se resumen en la figura 5. Cada método de síntesis tiene ventajas y desventajas, las cuales resultan en diferentes mecanismos y cinéticas de crecimiento.

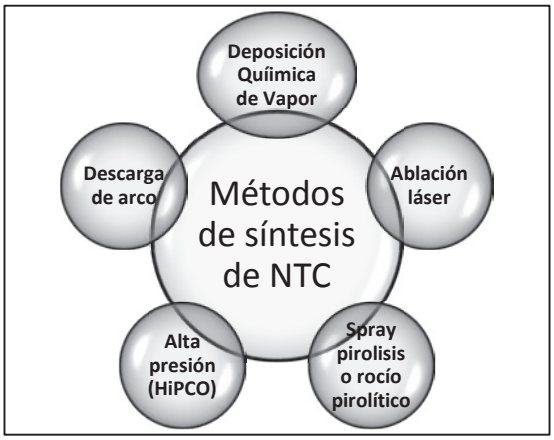


Figura 5. Métodos más usados para la síntesis de nanotubos de carbono [14].

La técnica de descarga de arco consiste en la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito, con un voltaje de 20–25 V y una intensidad de 50–120 A. El ánodo es impregnado con un polvo catalítico, como Fe, Ni, y Co. Los NTC se recogen del cátodo. El uso de catalizador es únicamente necesario en el caso de los NTC monocapa, pero no para los NTC multicapa. Este método produce fácilmente NTC multicapa muy rectos y casi perfectos.

La ablación por láser se utilizó en principio para la síntesis de fullerenos. Posteriores modificaciones han permitido obtener mediante esta técnica NTC. En esta técnica se utiliza un pulso de láser para vaporizar un compuesto de grafito con un catalizador (aleación Co: Ni) en un horno a una temperatura de 1200 °C. Variaciones de este método, utilizando un compuesto de C/ Co: Ni:FeS y la adición de H2 en el gas inerte, pueden originar nanotubos de diámetros superiores a 5 nm.

La deposición química de vapor (CVD) es un proceso en el cual hidrocarburos en estado gaseoso, denominados precursores, se transforman en materiales sólidos en un sustrato en un rango de temperaturas entre 550 y 900 °C. En este proceso se depositan partículas catalíticas en un sustrato que descomponen el gas de hidrocarburo para formar carbono e hidrógeno, depositándose el primero en torno a las partículas catalíticas formando NTC. Como precursores, se utilizan diferentes hidrocarburos como metano, etileno, acetileno, benceno, tolueno y xileno. Cuando se usa monóxido de carbono a alta temperatura y presión se obtiene un crecimiento en fase gaseosa de NTC monocapa. Este método particular de CVD se denomina conversión de alta presión de monóxido de carbono (HiPCO), y da lugar a la producción de NTC monocapa de muy alta pureza. En aplicaciones donde la pureza obtenida mediante la técnica de CVD es insuficiente, se recurre a los métodos de purificación, basados la mayoría de ellos en la eliminación del catalizador con el uso de ácidos y un tratamiento térmico para eliminar especies carbonosas diferentes de los NTC monocapa [15].

Purificación de Nanotubos de Carbono

La síntesis de nanotubos de carbono por CVD permite la formación de carbón amorfo y la adhesión de partículas catalíticas que deben ser eliminadas posteriormente, varios de los métodos de purificación se mencionan a continuación:

- Aislamiento por agentes surfactantes, polímeros, otros coloides, o uso de técnicas a menor escala como TGA y exclusión por cromatografía.
- Microfiltración por ácido nítrico, ácido clorhídrico o fluorhídrico, seguido de métodos oxidativos (Permanganatos o aire). Con este procedimiento

se logra la eliminación casi completa de las partículas catalíticas contenidas en el material amorfo (<w 1%).

- Calentamiento en aire seguido del tratamiento en ácido clorhídrico, reduciendo el carbón amorfo hasta menos del 0.2 %.
- Otros procesos como fluorización y bromatización permiten suspensiones de forma homogénea en solventes orgánicos.

Lamentablemente todas estas técnicas alteran la estructura hexagonal de los nanotubos de carbono, por lo que se debe evitar la formación del carbón amorfo, controlando de manera precisa todas las variables de proceso [16].

Los NTC actualmente se utilizan en diversas aplicaciones tales como catalizadores, sensores, celdas de combustible, aditivos lubricantes, entre otras [9]. En este contexto, a los lubricantes se les agregan aditivos para modificar y mejorar sus propiedades, de manera que como elemento interfacial entre las superficies en contacto, tengan la capacidad de soportar condiciones de operación específicas.

1.4. Reología

La reología es la ciencia del flujo y la deformación de la materia, y estudia la relación entre esfuerzos y deformaciones en los materiales.

Su aplicación es esencial en muchas industrias, pues la aparición a gran escala de procesos de producción de materiales como polímeros, adhesivos, alimentos, cosméticos, plásticos, pinturas, detergentes, fluidos biológicos, asfaltos, aceites, combustibles, etc., dio lugar a un conjunto de nuevos productos con un comportamiento de flujo anormal, que no podía ser explicado por las leyes clásicas.

El estudio del comportamiento reológico de dichos materiales contribuye al conocimiento de su estructura, al control de procesos y al diseño de máquinas que se adecuen a las características de los productos con los que van a ser utilizadas.

Las relaciones entre el esfuerzo y los parámetros que definen la deformación se ilustran en la figura 6.

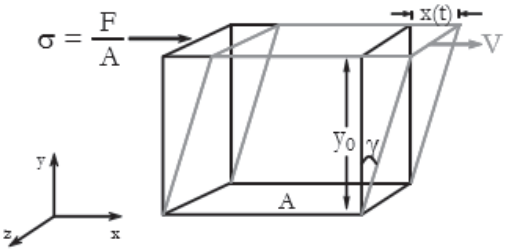


Figura 6. Esfuerzo y deformación para un elemento en cizalla simple.

Y se definen:

Deformación: $\gamma = \frac{X(t)}{y_0}$

Velocidad de deformación: $\dot{\gamma} = \frac{1}{y_0}\frac{dx(t)}{dt}$

Viscosidad: $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}}$

Cuando η es constante, se dice que el fluido es de tipo Newtoniano. Otros tipos de comportamiento según viscosidad, mostrados en una gráfica esfuerzo, velocidad de deformación, se muestran en la figura 7.

Figura 7. Tipos de comportamiento viscoso.

Para medir la relación entre esfuerzo y la deformación producida en el flujo, se utilizan dispositivos denominados reómetros. Dentro de los distintos tipos de reómetros, los reómetros oscilantes son aquellos que proporcionan

más información acerca del modo en que fluye el material para un esfuerzo dado [15].

2. Procedimiento Experimental

Para este trabajo se obtuvieron NTC multicapa y monocapa mediante la técnica CVD. Seguidamente se adicionaron a un lubricante comercial al que se le midieron sus propiedades reológicas. Por último, se hicieron pruebas tribológicas del lubricante sin aditivar y aditivado. La figura 8 muestra un esquema general del procedimiento.

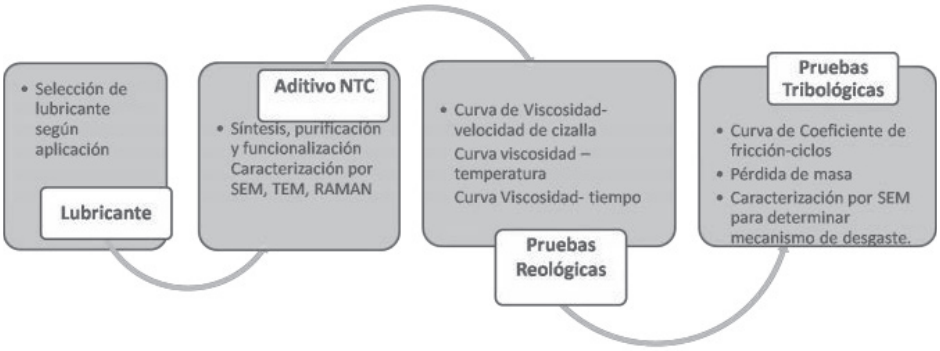


Figura 8. Esquema de los ensayos

2.1. Obtención de los NTC (síntesis, purificación y funcionalización)

Con el fin de ver efectos reológicos y tribológicos, se seleccionaron nanotubos de carbono multicapa y monocapa. Los NTC fueron sintetizados por deposición química de vapor (CVD), este proceso se realiza usando un tubo de cuarzo como sustrato para el crecimiento de los nanotubos y un horno equipado con un controlador de temperatura de alta precisión permitiendo alcanzar la temperatura de reacción requerida a (700°C). Como fuente de carbono se utiliza acetileno; el catalizador que se usa para la producción de NTC multicapa es níquel y para los NTC monocapa es cobalto, la mezcla de gas está compuesta de 80 cc/min de nitrógeno, 20 cc/min acetileno y 15 cc/min de hidrógeno. La secuencia de procesamiento incluye el tiempo de reducción

de 20 min, tiempo de acetileno 20 minutos y el tiempo de enfriamiento de 60 minutos (ver figura 9).

Dado que en la síntesis no todo el catalizador reacciona se pasa a la purificación de los NTC y luego sé funcionalizan con el fin de poder dispersar los NTC en el lubricante, para ello se emplea 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 en la purificación y uno en la funcionalización. El primer componente que se elimina de la muestra es la sílice, que actúa como soporte de las partículas catalizadoras. Para este paso, es agregado HF al 2 % en volumen, y la solución es sometida a agitación por 30 min (paso 1). Posteriormente 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 min y nuevamente la muestra es lavada varias veces para ser sometida a un tratamiento de secado a 80°C en ambiente de O_2 en aire en un horno convencional por una hora, finalmente, la muestra se pasa a un desecador completamente sellado por 24 horas [17].

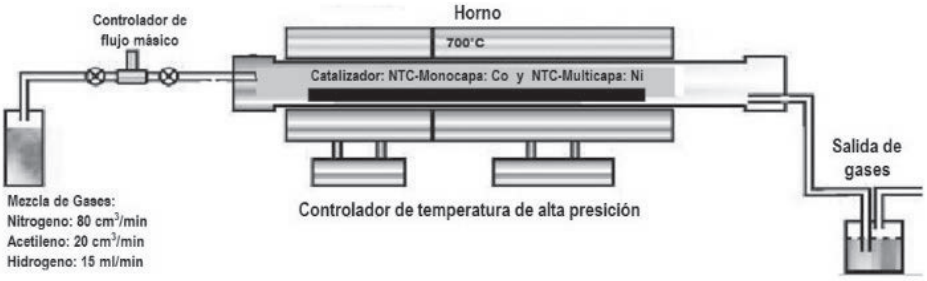


Figura 9. Equipos utilizados para la síntesis de NTC por CVD.

Para la funcionalización de los nanotubos de carbono el método está basado en la investigación de 2006 de Matthew W. Marshall y colaboradores del 2006 [18], quienes propusieron un método simple de funcionalización de los nanotubos de carbono con ácido carboxílico. Se utilizó 1 ml de solución 3:1 (V/V) de H_2SO_4 y HNO_3 por cada 2 mg de nanotubos, esto se sometió a agitación ultrasónica por 20 minutos en agua a 20°C (paso 3) utilizando hielo para control de la temperatura, evitando el rompimiento de los nanotubos para mantener su longitud original (figura 10). Después del tratamiento anterior el

material fue lavado con agua desionizada limpiando el excedente de ácidos hasta llegar un pH de alrededor de 5. El material posteriormente se secó en horno sellado a 60°C.

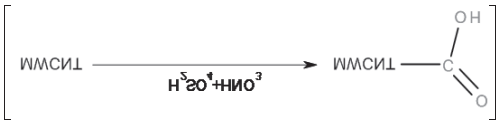


Figura 10. Mecanismo de funcionalización con ácido carboxílico [18].

Con el fin de determinar si se realizó de manera efectiva la purificación y funcionalización se hizo espectroscopia *RAMAN* usando un espectrómetro marca *Horiba Jobin Yvon*, Modelo *Labram HR* de alta resolución con una distancia focal de 800 mm, Láser con *spot size* de 1 a 300 mm, detector CCD con resolución de 1024x256 píxeles, rango espectral optimizado de 400 – 1100 nm y rejillas de difracción de 1800 y 600 líneas/m. También se realizaron pruebas de FTIR con un equipo marca *Perkín Elmer*, modelo *Spectrum One*, detector DTGS con una resolución de 4 cm^{-1} y un rango de número de onda de 450 a 4000 cm^{-1}.

Luego de verificar los NTC obtenidos, se dispersaron en el lubricante seleccionado, que para este proceso se trata de un PAO, ya que es un hidrocarburo sintético que está específicamente diseñado para proporcionar un desempeño superior al de los lubricantes minerales en aplicaciones de engranajes y compresión de gases hidrocarburos, además las propiedades de estos aceites le permiten a los engranajes sinfín transmitir mayor torque a través del reductor, a la vez que en muchos casos reducir la temperatura de operación en el cárter, lo cual se correlaciona con una mayor vida útil de los sellos, del aceite y de las cajas de engranajes.

Así, para la preparación de las soluciones se usó como fluido lubricante una Polialfaolefina (PAO) S4 GX 320 proporcionada por la empresa P&G Colombia. Se midieron 20 ml de PAO y se le agregó 0.01 % y 0.05 % en peso de NTC-monocapa y NTC-multicapa respectivamente para cada solución preparada. Para obtener una mezcla homogénea de las soluciones preparadas y que los nanotubos se dispersaran bien en el PAO, las soluciones se sometieron a 30 min de agitación mecánica seguidos de agitación ultrasónica durante 5 min.

2.2. Estudio Reológico

El segundo paso consistió en medir las propiedades reológicas del lubricante en un reómetro, esta caracterización se llevó a cabo en un viscosímetro *Brookfield* LVDV-II+Pro (ver figura 11) con baño de temperatura e interfaz bi-direccional RS-232PC y el *software* Rheocalc®. 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 57 s^{-1} a 200 RPM.

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 mediante la realización de pruebas en el rango de entre 0°C y 100°C con una velocidad fija de 30 rpm. Finalmente, los lubricantes se ensayaron con una velocidad de cizalla específica durante 1200 segundos con el fin de observar cualquier cambio en la viscosidad respecto al tiempo.

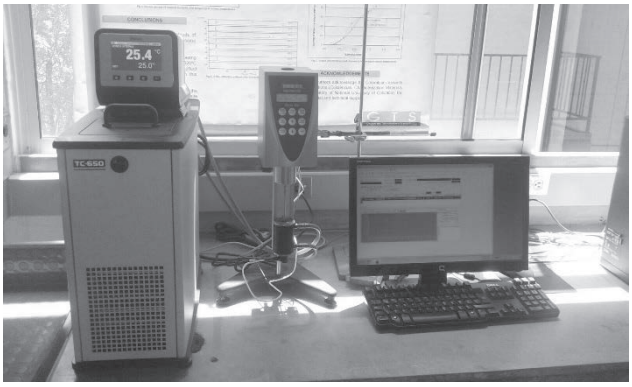


FIGURA 11. VISCOSÍMETRO BROOKFIELDLVDV-II+PRO

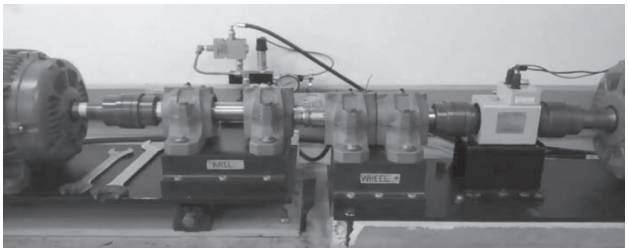
Se determinaron diferentes condiciones, como son la temperatura y RPM, para observar el comportamiento de la viscosidad con relación a la tasa de cizalladura, tiempo y temperatura; y poder clasificar el lubricante como un fluido dilatante, pseudoplástico y/o newtoniano, y si sufre cambios en función de la concentración de NTC.

2.3. Ensayos tribológicos

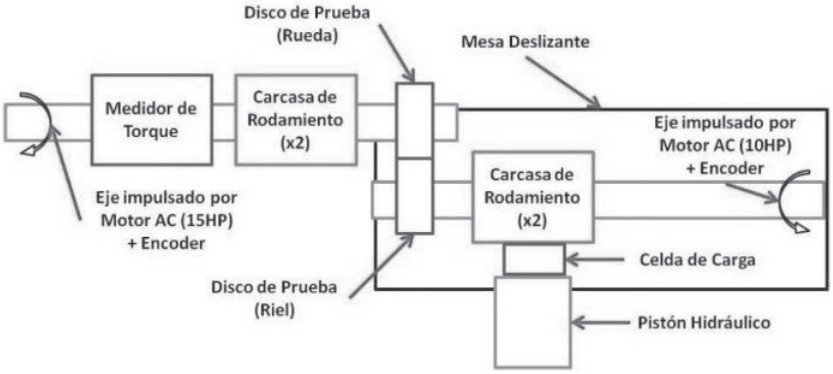
En tercer lugar se realizaron ensayos tribológicos para ver el efecto que el modificador de fricción obtenido tiene sobre un sistema en condición de rodadura-deslizamiento. Para este propósito se utilizó una Máquina Disco-Disco (ver figura 12), instalada en el laboratorio de tribología y superficies de la Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín. La máquina Disco-Disco es usada para simular el tribo-sistema Rueda-Riel, para obtener condiciones similares a las de operación en sistemas férreos [19].

En la máquina disco-disco se reproduce condiciones de contacto (presión y deslizamiento) y en algunos casos se simulan la nucleación y el crecimiento de grietas por fatiga de contacto, la cual es una condición de desgaste crítica en los sistemas rueda-riel. En los ensayos realizados para este trabajo la nucleación de las grietas se estimuló en los primeros 4.000 ciclos en seco, al cabo de los cuales se empezó a adicionar una cantidad fija del modificador de fricción (entre 0.02 g y 0.03 g) en la superficie de la probeta de rueda por medio de un pincel, esta aplicación se repitió cada 400 ciclos (cada minuto).

Para el ensayo tribológico las probetas de riel (ver figura 13) fueron extraídas de tramos de riel R370CrHT, manufacturados por la empresa *Voestalpine Schienen GMBH-Austria* y suministradas por la Empresa de Transporte Masivo del Valle de Aburrá (Metro de Medellín) y las probetas de rueda se extrajeron de una rueda del Metro luego de ser desmontada de un tren en una operación de mantenimiento. Se obtuvieron unas probetas previas y luego se realizó un tratamiento térmico para homogenizar el material con el fin de obtener las condiciones de dureza requeridos por las normas europeas EN 13674-1: 2011 y EN 13262:2004.



a) Máquina disco-disco



b) Esquema del funcionamiento [19]

FIGURA 12. ESQUEMA DE LA MÁQUINA DISCO-DISCO UTILIZADA.

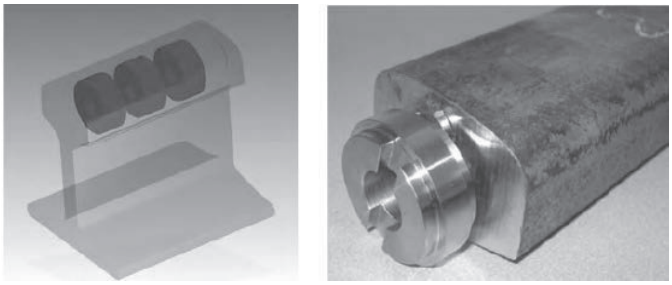


FIGURA 13.EXTRACCIÓN DE PROBETAS DE RIEL [20]

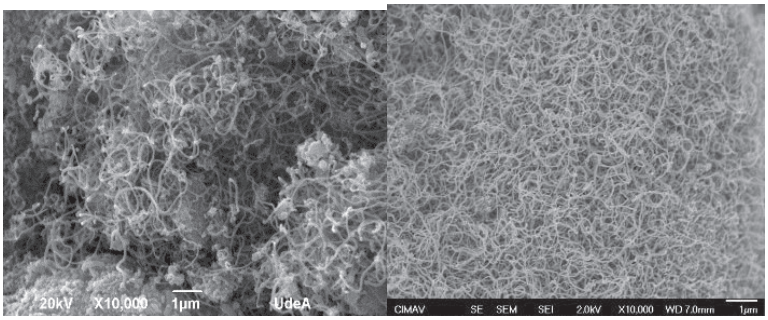
Una vez finalizado el ensayo, las probetas fueron lavadas con desengrasante y luego sumergidas en alcohol y sometidas a limpieza ultrasónica para remover todo resto de modificador de fricción que pudiera haber quedado producto del ensayo. Finalmente, fueron pesadas para cuantificar la pérdida

de masa. De no remover la totalidad del modificador se afecta el resultado de pérdida de masa.

3. Resultados

3.1. Caracterización estructural

La figura 14 presenta el aspecto típico de los nanotubos de carbono obtenidos al ser observados en SEM.



a) b)

FIGURA 14. Imagen SEM del crecimiento de NTC con Ni (multicapa) a) sintetizado b) purificado.

En la figura 15 se presentan imágenes de TEM donde se puede apreciar el tamaño y número de capas obtenidas, siendo posible identificar los NTC. En la figura 15 a, se observa un nanotubo de carbono de 4 capas, el cual es considerado un nanotubo de carbono monocapa por su comportamiento de densidad y propiedades mecánicas. Lauren en el año 2010[21] reporta 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 esté por debajo de los 20 nm son considerados sistemas de nanotubos de carbono monocapa. Adicionalmente expone que las propiedades mecánicas son similares, y dicho concepto acelera las aplicaciones de los nanotubos de carbono a nivel industrial.[21]

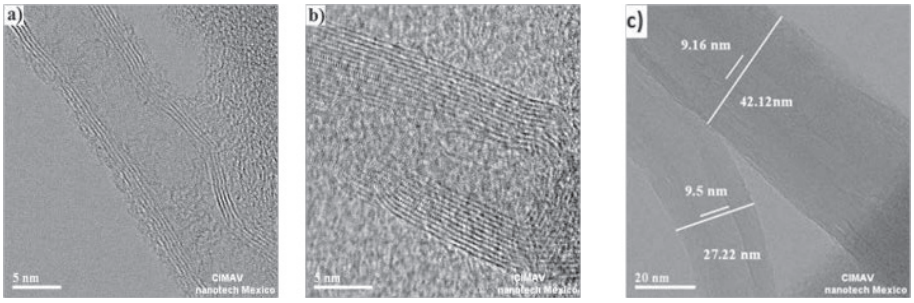


Figura 15. Imágenes TEM en las que se muestra el número de capas de los NTC obtenidos a partir del Co como catalizador (monocapa) (a) NTC con 4 capas, (b) NTC con 10 capas, c) imagen TEM mostrando 2 NTC con diferentes medidas.

La figura 16 muestra los resultados de análisis por espectrometría *Raman* de los NTC obtenidos, en los que se puede conocer los cambios de estructura que el tratamiento con ácidos puede provocar en los NTC entre las muestras antes y después de los procesos de purificación y funcionalización.

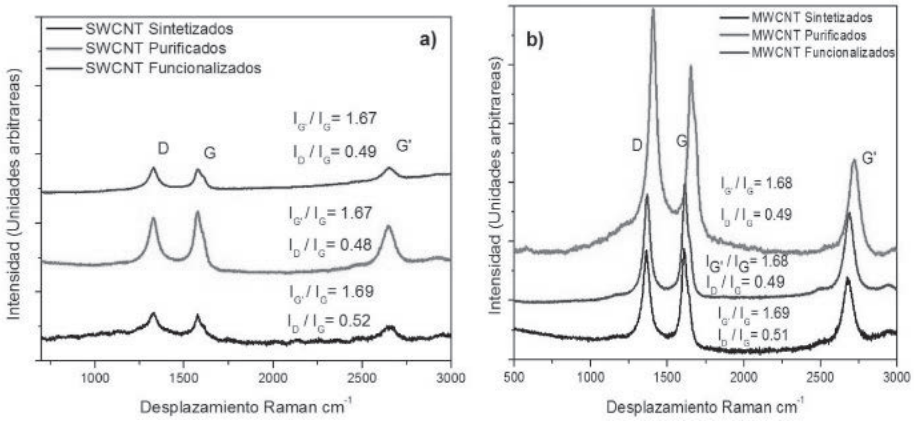


Figura 16. Análisis de espectroscopia Raman para los NTC obtenidos. A) NTC monocapa B) NTC multicapa.

3.2. Caracterización reológica

Los resultados de las pruebas reológicas se presentan en la figura 17 para el PAO aditivado con NTC-monocapa y NTC-multicapa a diferentes concentraciones, donde se ve que en todos los casos el modificador de fricción obtenido tiene un comportamiento dilatante y en general la adición de NTC llevó a valores de viscosidad menores en comparación con el PAO puro.

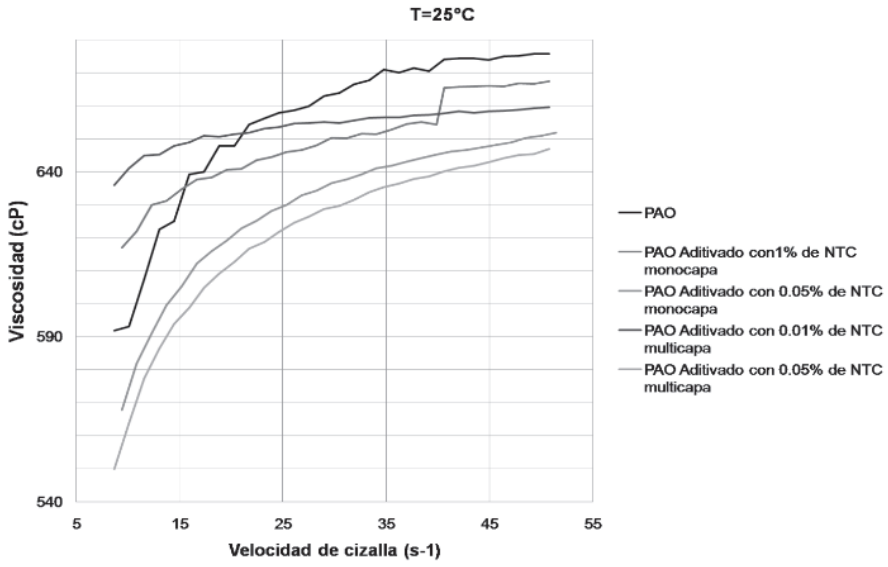


Figura 17. Viscosidad vs. Velocidad de cizalla para PAO con y sin NTC evaluados a una temperatura de 25°C.

3.3. Caracterización Tribológica

De los ensayos disco-disco se obtuvieron curvas de coeficiente de fricción en función del tiempo y/o ciclos de ensayo. En la figura 18 se muestran los resultados del PAO con NTC en donde se simuló la condición de recta con una presión de 0,8 GPa y 0 % de deslizamiento, los cuales nos muestra el comportamiento del coeficiente de fricción a medida que aumenta los ciclos.

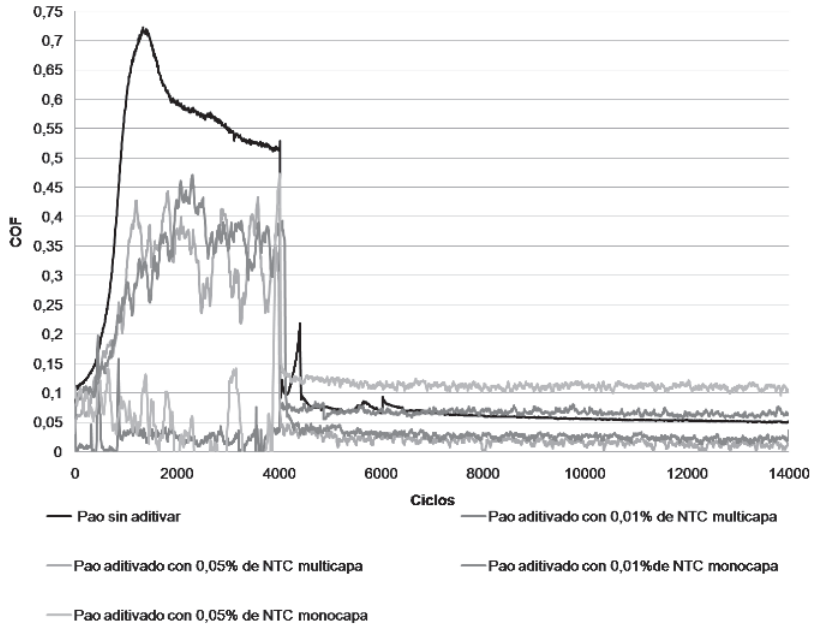


Figura 18. Curvas del coeficiente de fricción frente a los ciclos del ensayo.

En las curvas se puede ver como varía el coeficiente de fricción en los primeros 4000 ciclos en seco y el proceso de acomodamiento de las superficies en contacto, así como su descenso una vez se aplica el modificador de fricción. La rapidez con la que el sistema alcanza valores estables de coeficiente de fricción (COF) una vez el modificador de fricción es aplicado es un indicador importante del comportamiento esperado del sistema en campo, por ejemplo en condiciones de operación de sistemas rueda-riel. Así, por ejemplo, las pruebas con PAO aditivado, que presentan gran estabilidad en el COF muy rápidamente después de los 4000 ciclos, revelan una alta retentividad del modificador de fricción en la superficie lo cual es deseable para sistemas ferroviarios, mientras que la pruebacon PAO sin aditivar, en la que se aprecia una gran variabilidad en el COF.

4. Conclusiones

Actualmente es posible llevar a cabo en Colombia la síntesis, caracterización, purificación y funcionalización de NTC por el método CVD, así como

su incorporación a aceites lubricantes para evaluar su potencial aplicación industrial.

En este trabajo se produjeron NTC-monocapa y multicapa, los cuales fueron adicionados a un aceite lubricante de tipo polialfaolefina (PAO) y la mezcla se evaluó reológicamente y para los ensayos tribológicos se evaluaron los NTC en un lubricante comercial.

Todas las mezclas analizadas presentaron comportamiento dilatante, caracterizado por un aumento de la viscosidad con la tasa de cizalla. En términos de la respuesta tribológica, los menores valores de coeficiente de fricción en pruebas disco-disco se obtuvieron para las mezclas en donde el PAO fue aditivado con nanotubos de carbono multicapa, los cuales alcanzaron mayor estabilidad en fricción (retentividad).

Estos resultados permiten analizar un lubricante aditivado con nanotubos de carbono a nivel, así como la caracterización a nivel reológico y tribológico, la cual permite predecir el comportamiento del coeficiente de fricción y el comportamiento del desgaste, para ser utilizados a nivel industrial. Con los resultados obtenidos se puede decir que el coeficiente de fricción disminuyó y el desgaste se redujo al aditivar el PAO con los NTC, y además que el lubricante al ser aditivado con nanotubos de carbono no varía significativamente la viscosidad.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero de la Institución Universitaria Pascual Bravo mediante proyecto No. IN201404, así como el soporte técnico de los laboratorios de tribología y superficies de la Universidad Nacional de Colombia y del centro de bioingeniería de la Universidad Pontificia Bolivariana.

5. Referencias

[1] R. Lewis, U. Olofsson, Wheel-rail interface handbook, 1.a ed. Boca Raton; Oxford: CRCPress; Woodhead Pub., 2009.

[2] J. S. Rudas Flórez. Modelamiento de la dinámica termo-mecánica presente en un par deslizante con fines de predecir desgaste. Tesis de Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia 2012.

[3] N.P. Such. Tribophysics. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1986, I.V. Kragelskii. Friction and Wear. Butterworth and Co., Bath, 1965, E, Rabinowicz. Friction and Wear of Materials. John Wiley, New York, 1965.

[4] P. A. Cuervo. Análisis experimental del efecto del proceso de reperfilado sobre el desgaste y fatiga por contacto de rodadura de riel en el sistema rueda-riel en el Metro de Medellín. Tesis de Maestría en Ingeniería - Materiales y Procesos. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia, 2014.

[5] ASTM G40-13, Standard Terminology Relating to Wear and Erosion, American Society of Testing and Materials, 2013.

[6] I. Ahmad, A. Kennedy, Y.Q. Zhu, Wear resistant properties of multiwalled-carbon nanotubbes reinforced Al2O3 nanocomposites, Wear, 269, 71-78, 2010.

[7] T. Mang, W. Dresel, Lubricants and lubrication, 2nd, completely revised and extended edition, Wiley, Germany, 2007.

[8] J.H. Lehman, et al., Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, Carbon, 49(8): p. 2581-2602, 2011.

[9] J. López Tinoco, 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 en Ciencias en Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México, 2014.

[10] N.Matsumoto, A. Oshima, S.Sakurai, et al., D.N. Scalability of the Heat and Current Treatment on SWCNTs to Improve their Crystallinity and Thermal and Electrical Conductivities, Nanoscale Research Letters, 10 (1), art. no. 220, p 7, 2015.

[11] M.R. Mohammadizadeh, Structural and electronic properties of ultra-small radius SWCNT, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Volume 31, Issue 1, pp 31-37, 2006.

[12] M.Hamadanian, Z. Tavangar, S. Naseh, Improvement of electronic properties of carboxylated zigzag single wall carbon nanotubes by interaction with benzene derivatives, Current Applied Physics, 15 (12), pp. 1593-1598, 2015.

[13] B. Wang, X. Wang, W. Lou and J.Hao,Rheological and tribological properties of ionic liquid-based nanofluids containing functionalized multi-walled carbon nanotubes. The Journal of Physical Chemistry C, 114(19), 8749-8754, 2010.

[14] J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, et al., Methods for carbon nanotubes synthesis—review, Journal of Materials Chemistry, 21(40), 15872-15884, 2011.

[15] C. Espejo Conesa, Estudio de líquidos iónicos y nanotubos de carbono en la reducción de la fricción y el desgaste de poliestireno, policarbonato y polimetilmetacri-

lato. Tesis de Doctorado, Universidad Politécnica De Cartagena, Departamento de Ingeniería de Materiales y Fabricación, 2012.

[16] L. M. Hoyos Palacio, Tesis Meritoria Magna Cum Laude: 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, Fecha de sustentación 3 diciembre 2010, Biblioteca Universidad Pontificia Bolivariana. Laureles, Medellín, Colombia.

[17] A. Garcia-Garcia, 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.

[18] M.W. Marshall, 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.

[19] S. Maya Johnson, Estudio del comportamiento de concentradores de esfuerzo bajo condiciones de fatiga en aceros para rieles, Tesis de Maestría en Ingeniería Materiales y Procesos, Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Minas,2013.

[20] J. F. Santa, Development of a lubrication system for wear and friction control in wheel/rail interfaces, PhD Thesis, National University of Colombia, Medellin, Colombia, 2012.

[21] C. Laurent, E. Flahautand A. Peigney, The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter. Carbon, 48(10), 2994-2996, 2010.