



UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“Evaluación del comportamiento tribológico de tiometalatos de amonio (Mo y W) como aditivos lubricantes solubles en agua”**

TESIS presentada por:

**I.Q. Jesús Antonio Carlos Cornelio**

Como requisito parcial para obtener el grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**ASESOR: Dr. Javier Lara Romero**

**Co-asesor: Dr. Gabriel Alonso Núñez**

Morelia, Michoacán

Agosto 2012

---

## RESUMEN

### “EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE TIOMETALATOS DE AMONIO (Mo y W) COMO ADITIVOS LUBRICANTES SOLUBLES EN AGUA”

Jesús Antonio Carlos Cornelio  
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Asesor: Dr. Javier Lara Romero  
Co-asesor: Dr. Gabriel Alonso Núñez

Los lubricantes base agua son ampliamente utilizados en procesos de corte y formado de piezas metálicas y requieren el uso de aditivos lubricantes solubles en agua para lograr la reducción de fricción y evitar desgaste de piezas y herramientas en dichos procesos. En este tipo de operaciones las temperaturas de contacto son muy elevadas, superiores incluso a 1000 K, creando un ambiente propicio para que se lleven a cabo diversas reacciones químicas. Para que estos aditivos logren cumplir con esta función requieren formar una película lubricante sólida de estructura lamelar y/o de mayor resistencia al corte que separe las superficies que entran en contacto. Estas películas sólidas serán formadas por la descomposición térmica o por la reacción química de los aditivos lubricantes y las superficies lubricadas. Este proyecto presenta un estudio de las propiedades tribológicas de soluciones acuosas de tiomolibdato de amonio y tiotungstato de amonio evaluados en un tribómetro espiga-disco (pin-on-disk) para contactos acero-acero en condiciones de contacto de capa límite. Las evaluaciones tribológicas fueron realizadas a las mismas condiciones de carga, velocidad relativa entre la espiga y el disco, temperatura del lubricante y tiempo. Para el tiomolibdato de amonio, las soluciones acuosas se prepararon a 0.1, 0.2, 0.25 y 0.3 % en peso de molibdeno y, para el tiotungstato de amonio, las concentraciones evaluadas fueron 0.3 y 0.5% en peso de tungsteno. Las propiedades tribológicas obtenidas fueron la respuesta del coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste para cada concentración indicada para cada aditivo. Tanto para el tiomolibdato de amonio como para el tiotungstato de amonio los valores del coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste más bajos registrados fueron para una concentración de 0.3% en peso de molibdeno y 0.3% en peso de tungsteno respectivamente. Para el tiomolibdato de amonio a concentraciones menores de 0.3% en peso de molibdeno se observó que, después de 1500 segundos, el coeficiente de fricción registrado incrementa rápidamente

---

para posteriormente disminuir gradualmente siguiendo la misma trayectoria. Para el tiotungstato de amonio a 0.5% en peso de tungsteno el coeficiente de fricción aumentó continuamente hasta registrar el valor más alto entre todas las concentraciones para los dos aditivos.

Las zonas de desgaste generadas en los discos de acero para cada concentración fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis de dispersión de energía de rayos X (EDAX) y espectroscopía Raman. Para el caso del tiomolibdato de amonio a una concentración de 0.3% en peso de molibdeno se observó la formación de una película continua de  $\text{MoS}_2$  que cubre la zona de contacto la cual permitió obtener los valores del coeficiente de fricción y de la velocidad de desgaste más bajos. Para las concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.25% en peso de molibdeno se detectó la formación de  $\text{FeS}$  el cual es el posible responsable de la disminución gradual del coeficiente de fricción después de 1500 segundos. Para el tiotungstato de amonio a una concentración de 0.3% en peso de tungsteno solo se observó la presencia de  $\text{FeS}$ . Para la concentración de 0.5% en peso de tungsteno se detectó la presencia de  $\text{WO}_3$  hexagonal el cual generó un mayor coeficiente de fricción y un mayor desgaste para este aditivo.

---

## ABSTRACT

### “EVALUATION OF THE TRIBOLOGICAL BEHAVIOR OF AMMONIUM TIOMETALLATES (Mo and W) AS WATER-SOLUBLE LUBRICANT ADDITIVES”

Jesús Antonio Carlos Cornelio  
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Adviser: Dr. Javier Lara Romero  
Co-adviser: Dr. Gabriel Alonso Núñez

Water based lubricants are widely used in metalworking processes such as cutting and forming of metal parts. These types of lubricants require the use of water-soluble lubricant additives to achieve the reduction of friction and prevent wear of the parts and tools involved in these processes. In these operations temperatures in excess of 1000 K can be attained, thus creating an environment in which chemical reactions can take place. These additives are required to form a solid lubricant film with lamellar structure and/or increased shear strength in order to separate the contact surfaces. These solid films will be formed by thermal decomposition or chemical reaction of the lubricating additives and the lubricated surfaces. This work presents a study of the tribological properties of aqueous solutions of ammonium thiomolybdate and ammonium thiotungstate evaluated in a pin-on-disk tribometer for steel-steel contacts under boundary lubrication. Tribological evaluations were performed at the same loading conditions, relative velocity between the pin and disk, lubricant temperature and time. For ammonium thiomolybdate, aqueous solutions were prepared at 0.1, 0.2, 0.25 and 0.3% wt molybdenum and for the ammonium thiotungstate; the concentrations tested were 0.3 and 0.5% wt tungsten. Tribological properties obtained were the response of the coefficient of friction and wear rate for each concentration indicated for each additive. For both ammonium thiomolybdate to the ammonium thiotungstate values of friction coefficient and lower wear rate were recorded for a concentration of 0.3% wt molybdenum and 0.3% wt of tungsten respectively. For ammonium thiomolybdate at concentrations lower than 0.3% wt of molybdenum it was observed that, after 1500 seconds there was a sudden increased of the friction coefficient followed by a gradual decrease at the same rate. For the ammonium thiotungstate at 0.5% wt., the highest friction coefficient was recorded among all concentrations tested for the two lubricant additives.

---

The wear tracks generated on the steel disks for each concentration were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Analysis (EDAX) and Raman spectroscopy. For the case of ammonium thiomolybdate at a concentration of 0.3% wt of molybdenum the formation of a continuous film of  $\text{MoS}_2$  which covers the entire contact area was observed. This film allowed recording the lowest value of the coefficient of friction and wearing rate. For concentrations of 0.1, 0.2 and 0.25% wt of molybdenum the formation of FeS was detected. This film was responsible for the gradual decrease of the friction coefficient after 1500 seconds. For ammonium thiotungstate at a concentration of 0.3% wt tungsten it only showed the presence of FeS. For the concentration of 0.5% wt of tungsten the presence of hexagonal  $\text{WO}_3$  which generated a higher coefficient of friction and increased wear was detected.

---

## Agradecimientos

Agradezco el apoyo brindado a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo que a través de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química me haya dado la oportunidad de poder realizar mis estudios de posgrado.

Al igual estoy enormemente agradecido con el Dr. Javier Lara Romero por todo su apoyo incondicional que me brindo, por su paciencia y dedicación para que esté tema de investigación fuera hoy una realidad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por haberme otorgado la beca para estudios de posgrado y poder hacer realizar la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

Mucha gente entra y sale de nuestra vida a lo largo de los años. Pero solo los verdaderos amigos dejan huellas en nuestro corazón. A mis compañeros y amigos que conocí en la maestría, Xóchitl, Paty, Maritza, Eusiel, Teo, Julia, Julián, Marichuy, Jorge Luis, Gaby, Cesar y Lalo.

A los Dres. Mariana Estrada, Gabriel Alonso, Jaime Espino, Rafael Huirache y José Lemus por haber formado parte de mi comité tutorial, así como su atención y dedicación a la revisión de mi investigación.

Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como una oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber.

---

## *Dedicatorias*

*Mis padres son lo más bello que he conocido. Todo lo que soy se los debo a ellos. Atribuyo todos mis éxitos en esta vida a la enseñanza moral, intelectual y física que recibí de ellos.*

*Alicia Cornelio Ascencio y Eulogio Carlos Ramírez*

*Hemos aprendido a volar como los pájaros, a nadar como los peces, pero hemos aprendido el arte de vivir juntos, como Hermanos.*

*Andrea, Isabel, Gissela, Mayte y Víctor.*

*“La vida es una oportunidad, benefícate de ella. La vida es belleza, admírala. La vida es un sueño, alcánzalo. La vida es un desafío, enfréntalo. La vida es un juego, juégalo”.*

*Madre Teresa de Calcuta*

---

## INDICE

Resumen

Abstract

Agradecimientos

Dedicatorias

CAPÍTULO 1		INTRODUCCIÓN	Página
1.1		Generalidad	1
1.2		Objetivos	3
1.2.1		Objetivo general	3
1.2.2		Objetivo específicos	3
1.3		Justificación	4
1.4		Alcance del proyecto	5
1.5		Hipótesis	6
CAPÍTULO 2		MARCO TEÓRICO	
2.1		¿Qué es la tribología?	7
2.2		Reseña histórica de la tribología	8
2.3		Objetivos de la tribología	11
2.4		Implicaciones económicas de la tribología	13
2.5		Procesos de lubricación y desgaste	14
2.5.1		Lubricación hidrodinámica	15
2.5.2		Lubricación elasto-hidrodinámica	15
2.5.3		Lubricación de capa límite (boundary) y presión extrema (extreme pressure)	15
2.6		La curva de Stribeck	16
2.7		Coefficiente de fricción	17
2.8		Aditivos lubricantes de capa límite y presión extrema	19
2.8.1		Cloruros	21

---

2.8.2	Sulfuros	22
2.8.3	Fosfatos	22
2.9	Reacciones tribo-químicas	22
2.10	Disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno como lubricantes	24
2.11	Usos del MoS <sub>2</sub> y WS <sub>2</sub> en la lubricación	28

### CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1	Materiales	33
3.1.1	Tiomolibdato de amonio y tiotungstato de amonio	33
3.2	Tribómetro	34
3.2.1	Tribómetro espiga-disco (pin-on-disk)	34
3.2.2	Experimentos en el tribómetro	36
3.3	Técnicas de caracterización	37
3.3.1	Espectroscopía Raman	37
3.3.2	Microscopía electrónica de barrido (MEB)	43
3.3.3	Análisis de dispersión de energía de rayos X (EDAX)	46

### CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1	Tiomolibdato de amonio	48
4.1.1	Coefficiente de fricción	48
4.1.2	Desgaste	50
4.1.3	Análisis químico EDAX y espectroscopía Raman	55
4.1.4	Interpretación de la acción tribológica del tiomolibdato de amonio	60
4.2	Tiotungstato de amonio	62
4.2.1	Coefficiente de fricción	62
4.2.2	Desgaste	63
4.2.3	Análisis químico EDAX y espectroscopía Raman	65

---

4.2.4	Interpretación de la acción tribológica del tiomolibdato de amonio	68
	Conclusiones	71
	Recomendaciones	72
	Referencias	73

### Lista de Figuras

Figura		Pagina
2.1	Representación de un sistema tribológico	8
2.2	El transporte de un coloso egipcio (Mural en la gruta El Bersheh)	9
2.3	Objetivos prácticos de la tribología	12
2.4	Régimen de lubricación. a) Lubricación hidrodinámica, b) Lubricación Elasto-hidrodinámica, c) Lubricación de capa límite.	16
2.5	Curva de Stribeck donde se muestran los diferentes regímenes de lubricación	17
2.6	Estructura química de los compuestos comerciales más utilizados como aditivos anti-desgaste y de presión extrema	21
2.7	Vista conceptual de las reacciones tribo-químicas en diferentes posiciones de la zona de contacto	23
2.8	Representación de la lubricación laminar	25
2.9	Estructura química del grafito	26
2.10	Estructura química del disulfuro de molibdeno	26
2.11	Estructura química del disulfuro de tungsteno	27
3.1	Imagen del tribómetro espiga-disco	34
3.2	Esquema del tribómetro espiga-disco usado	36
3.3	Fotografía de Chandrasekhara Venkata Raman	38
3.4	Diagrama energético en el que las líneas horizontales representas distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones de estados	39

---

	energéticos para diferentes interacciones luz-materia.	
3.5	Espectro Raman del tetracloruro de carbono	40
3.6	Esquema de la óptica de un espectrómetro Raman-FT ( $N_2L$ =Nitrógeno líquido)	41
3.7	Imagen del espectrofotómetro Raman usado	43
3.8	Esquema del microscopio electrónico de barrido	44
3.9	Esquema de las diversas interacciones cuando un haz de electrones interactúa con una muestra	45
3.10	Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5800 LV	45
3.11	Componentes de un sistema típico de EDAX	46
4.1	Evaluaciones tribológicas del tiomolibdato de amonio disuelto en agua variando la concentración en peso del molibdeno para un contacto acero-acero.	50
4.2	Gráfica de posición <i>versus</i> tiempo para 0.10, 0.2 y 0.3% en peso de molibdeno en agua donde se obtienen las tasas de desgaste correspondientes.	51
4.3	Imagen correspondiente a la zona de contacto del disco de acero lubricado con agua.	53
4.4	Imágenes MEB correspondientes a las marcas de desgaste producidas durante las pruebas a concentraciones de molibdeno de a) 0.10%, b) 0.20% c) 0.25% y d) 0.30%.	54
4.5	Imágenes obtenidas por MEB donde se muestra una comparación de las de las huellas de desgaste del experimento detenido (a), y al final del experimento, (b), para una concentración de 0.25% en peso de molibdeno.	55
4.6	Análisis EDAX de película y sustrato para 0.25% en peso de Mo y 3600 segundos.	56
4.7	Mapeo característico donde se puede observar la distribución del hierro, oxígeno, molibdeno y azufre en una sección de la zona de contacto. La figura a) película característica, b) Fe-K, c) Fe-L, d) O, e) Mo y f) S.	57
4.8	Espectros Raman obtenidos del centro de las marcas de desgaste para las concentraciones a) 0.10%, b) 0.20% y c) 0.30% en peso.	58

4.9	Espectros Raman obtenidos para una concentración de 0.25% en peso de aditivo para el experimento detenido a 900 segundos (b) y para el experimento completo (a).	59
4.10	Esquema general de la acción del tiomolibdato de amonio usado como aditivo lubricante en agua	61
4.11	Evolución del coeficiente de fricción al utilizar tiotungstato de amonio como aditivo lubricante soluble en agua	63
4.12	Evaluación de la velocidad de desgaste a partir de la señal de posición de la espiga.	64
4.13	Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las zonas de contacto para las dos concentraciones evaluadas.	65
4.14	Análisis EDAX típico realizado sobre un fragmento de una película sólida formada en la interfase y el sustrato de acero.	66
4.15	Mapeo característico donde se puede observar la distribución del hierro, oxígeno, molibdeno y azufre en una sección de la zona de contacto, a) película característica, b) Fe-L, c) O, d) S, e) W-M.	66
4.16	Espectros Raman del centro de las marcas de contacto para las dos concentraciones evaluadas (a) para 0.30% y (b) para 0.50%.	67
4.17	Análisis de los fragmentos detectados en la orilla del contacto.	68
4.18	Esquema general de la acción del tiotungstato de amonio usado como aditivo lubricante en agua	70

### Lista de tablas

Tabla		Pagina
1	Configuración geométrica de algunas pruebas tribológicas	35
2	Principales líneas de emisión de los láseres de argón y kriptón	42
3	Velocidades de desgaste de cada región para las diferentes concentraciones de molibdeno, $\text{mm/s} \times 10^{-6}$ .	52
4	Porcentajes atómicos de los elementos presentes en la zona de contacto para las diferentes concentraciones de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ evaluadas.	56

---

5	Velocidades de desgaste de cada región para las diferentes concentraciones de tungsteno expresadas en $\text{mm/s} \times 10^{-6}$ .	64
6	Porcentajes atómicos de los elementos presentes en la zona de contacto para las diferentes concentraciones de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ evaluadas.	65

### **Lista de ecuaciones**

Ecuación		Página
2.1	Ecuación para el cálculo de la fuerza de fricción	19
2.2	Ecuación para calcular el coeficiente de fricción	19
3.1	Ecuación de número de onda Raman	40
3.2	Ecuación para el deslizamiento Raman	40

## Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Generalidad

El campo de la tribología ha experimentado un desarrollo vertiginoso en las últimas décadas mejorando un sinnúmero de aplicaciones prácticas de gran utilidad para el hombre. A pesar de su importancia, su ámbito de estudio continúa siendo poco conocido.

El hombre necesita controlar la fricción y desgaste para ahorrar en el consumo de energía, evitar el remplazo de dispositivos que requieran operar bajo el uso de lubricantes y, en procesos de producción de piezas metálicas, disminuir costos de mantenimiento de herramientas preservando la calidad de piezas metálicas producidas. Este ámbito de estudio compete a la TRIBOLOGÍA. Aunque en acciones tan cotidianas como caminar, recoger un objeto, abrir un libro, frenar un vehículo o hacer que un tren pueda desplazarse sobre los rieles se requiere la existencia de una fricción controlada y en las cuales la ausencia absoluta de ella impediría llevarlas a cabo, el objetivo de la tribología es controlarla para evitar costos innecesarios. Toda acción de los seres vivos o de la naturaleza se puede considerar un proceso tribológico que puede ser positivo o negativo según se evite o reduzca al máximo la fricción, o bien la ocasione. La fricción, naturaleza de los materiales, rugosidad, desgaste, lubricación, energía y medio ambiente, son elementos inherentes en muchas de las disciplinas de la ingeniería, puede decirse entonces que la Tribología debería ser objeto de estudio de todas las ingenierías. Por todo esto, la aplicación de los conocimientos de la Tribología deriva en ahorro de materias primas, aumento en la vida útil de las herramientas y la maquinaria, ahorro de recursos naturales, ahorro de energía, protección al medio ambiente y ahorro económico [1].

La mayoría de los lubricantes industriales comerciales son de composición compleja y, dependiendo de las condiciones de contacto, puede funcionar bajo diversos mecanismos de operación. Por ejemplo, en procesos de formación de piezas metálicas, la generación de calor y la alta velocidad de desgaste son fenómenos que el lubricante tiene que controlar. El agua es relativamente barata y posee una gran capacidad de enfriamiento pero una muy pobre capacidad de lubricación. El deseo de proporcionarle cualidades de lubricidad al agua ha generado el desarrollo de un gran número de fluidos usados en cantidades abundantes en

procesos de formación y corte de metales [2]. Los aditivos lubricantes, tales como modificadores de fricción y agentes anti-desgaste, se agregan a los lubricantes con el propósito de reducir al mínimo las interacciones entre las superficie de contacto que pueden ocurrir en un elemento de alguna máquina. Los dicalcogenuros (se llaman calcogenuros a los compuestos binarios de los elementos del grupo 16 (calcógenos) en estado de oxidación  $-2$ ) tales como el disulfuro de molibdeno y de tungsteno, ésteres y ácidos grasos son aditivos representativos típicamente utilizados para estos fines [3]. Además de estos parámetros los fluidos lubricantes son formulados con paquetes de aditivos que proporcionan control de la corrosión, estabilidad del lubricante en ambientes variables de dureza de agua, resistencia al ataque de bacterias, etc.

## **1.2. Objetivos**

### **1.2.1. Objetivo general**

Evaluar las propiedades tribológicas del tiomolibdato de amonio y tiotungstato de amonio como aditivos lubricantes solubles en agua en condiciones de lubricación de capa límite para contactos acero-acero, y determinar la naturaleza química de las películas sólidas lubricantes que logran formar por su descomposición térmica y/o reacción química con las superficies de acero lubricadas.

### **1.2.2. Objetivos específicos**

1. Obtener el coeficiente de fricción del tiomolibdato de amonio y el tiotungstato de amonio como aditivos lubricantes solubles en agua en condiciones de capa límite para contactos acero-acero en un equipo espiga-disco (pin-on-disk) en función de su concentración mediante el registro de la señal de la deflexión de la espiga respecto a la carga empleada durante el transcurso de las pruebas tribológicas.
2. Obtener la velocidad de desgaste del tiomolibdato de amonio y el tiotungstato de amonio como aditivos lubricantes solubles en agua en condiciones de capa límite para contactos acero-acero en un equipo espiga-disco (pin-on-disk) en función de su concentración mediante el registro de la señal de la posición vertical de la espiga respecto a su posición inicial durante el transcurso de las pruebas tribológicas.
3. Obtener imágenes de las zonas de contacto producidas durante las pruebas tribológicas por microscopía electrónica de barrido (MEB) para observar la presencia de las películas lubricantes sólidas formadas en las zonas de contacto.
4. Obtener la distribución de los elementos presentes en las zonas de contacto producidas durante las pruebas tribológicas mediante análisis puntuales y mapeos realizados por el análisis de dispersión de energía de rayos X (EDAX).
5. Determinar la naturaleza química de las películas formadas en las zonas de contacto por la descomposición térmica y/o reacción química de los aditivos con las superficies de acero las pruebas tribológicas mediante el análisis por espectroscopía Raman.

### 1.3. Justificación

Un tercio de la energía producida en el mundo actual, se pierde en fricción y desgaste, trayendo como consecuencias rotura de maquinaria, paros imprevistos que afectan en gran medida al medio ambiente, la seguridad industrial y la eficiencia de una planta, es por eso que los lubricantes se han convertido en un elemento esencial de la vida actual. Se tiene plenamente identificado que las pérdidas económicas causadas por el desconocimiento de conceptos en tribología aplicado a procesos productivos es de aproximadamente el 1.6% del PIB de cada país [4]. Estas pérdidas económicas por fricción y desgaste han motivado que investigadores e ingenieros estén en la búsqueda de nuevos materiales y lubricantes que permitan superar las limitaciones impuestas por las prácticas tradicionales de lubricación. Cuando los fenómenos de desgaste y fricción limiten el funcionamiento y durabilidad de un equipo o herramienta, existe una ventana de oportunidad donde la tribología puede plantear esquemas de mayor productividad y mejora continua. Para poder lograr lo anterior, es necesario contar con el conocimiento del uso adecuado de materiales, fluidos y aditivos lubricantes para las operaciones que se deseen mejorar. Prácticamente todos los metales que utiliza el hombre son sometidos a procesos de deformación y corte entrando en contacto con fluidos lubricantes. Estos procesos requieren un alto consumo energético y pueden causar un desgaste excesivo de las herramientas empleadas. Por eso la importancia de lubricar con aditivos que disminuyan el coeficiente de fricción y se minimice el desgaste de las piezas, para esto se utilizan moléculas que contienen cloro, azufre y fósforo en su estructura.

Existen también lubricantes sólidos con estructura lamelar tales como el grafito o dicalcogenuros ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) los cuales se pueden utilizar como aditivos lubricantes en presiones extremas y/o capa límite. El agua es relativamente barata y posee una gran capacidad de enfriamiento pero una muy pobre capacidad de lubricación. El deseo de proporcionarle cualidades de lubricidad al agua ha generado el desarrollo de un gran número de fluidos usados en cantidades abundantes en procesos de formación y corte de metales. Por eso es de gran importancia desarrollar nuevos lubricantes solubles en agua que permitan controlar fricción y desgaste para disminuir costos de mantenimiento de herramientas preservando al mismo tiempo la calidad de piezas metálicas producidas.

#### **1.4. Alcance del proyecto**

Este proyecto buscar estudiar la posibilidad de utilizar moléculas precursoras de disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno solubles en agua, tales como el tiomolibdato y el tiotungstato de amonio como aditivos solubles en agua. Se pretende determinar sus propiedades tribológicas las cuales consisten en evaluar la respuesta del coeficiente de fricción y desgaste en función de su concentración en condiciones de capa límite para contactos acero-acero empleando un equipo de espiga y disco (pin-on-disk). Establecer la acción de estas moléculas como aditivos lubricantes mediante el análisis de las huellas de contacto con microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman para detectar las especies activas formadas en las zonas de contacto como producto de su descomposición y/o reacción química.

## 1.5. Hipótesis

El tiomolibdato de amonio y el tiotungstato de amonio empleados como aditivos lubricantes solubles en agua evaluados en condiciones de lubricación de capa límite en contactos acero-acero lograrán disminuir el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste mediante la formación de películas sólidas lubricantes de estructura lamelar y/o de mayor resistencia al corte generadas por la descomposición térmica de los tiometalatos y/o la reacción química entre ellos y las superficies lubricadas.

## Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

### 2.1. ¿Qué es la tribología?

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 buen número de artículos científicos relacionados con diferentes tópicos de esta problemática fueron publicados en esa época. La magnitud de este problema llevó a países industrializados a realizar investigaciones con mayor coordinación y efectividad, así como a incrementar el nivel de educación en el campo de la lubricación. En Inglaterra se estableció 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 establecer las razones por la 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: 1) la naturaleza interdisciplinaria de esta área, la cual incluye la participación de ingenieros, físicos, metalúrgicos y químicos, entre otros, 2) 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 3) 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 inglés publicó el reporte del grupo de trabajo denominado el “Reporte Jost” en el cual se menciona por primera vez la palabra *tribología* [5].

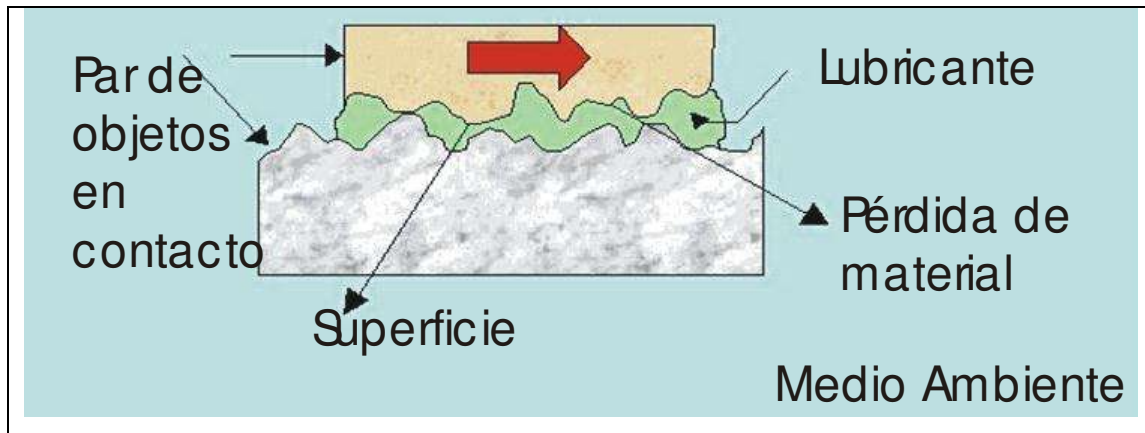


Figura 2.1. Representación de un sistema tribológico.

## 2.2. Reseña histórica de la tribología

Aún cuando el término *tribología* fue acuñado hace solo 45 años, ha formado parte, desde el inicio, de la historia del desarrollo tecnológico del hombre. La conquista del fuego y su generación controlada mediante el frotamiento de dos piedras o de dos piezas de madera debió haber atraído la atención del hombre del periodo paleolítico hacia el fenómeno de calentamiento por fricción. El uso de armas y herramientas para la cacería sugiere que el hombre de esa época fue adquiriendo conocimientos técnicos para darles forma, pulirlas y obtener filo en ellas mediante el control de fricción y desgaste.

Los primeros registros gráficos del uso de conocimientos y aplicaciones tribológicas provienen de las civilizaciones sumaria y egipcia, (figura 2.2) en las cuales se observan múltiples ejemplos del uso de taladros manuales y su evolución hacia taladros más eficientes operados por pinzas y arcos, comúnmente usados en carpintería, la aparición de vehículos con ruedas, el uso de sistemas de ruedas para la elaboración de piezas cerámicas, el uso de lubricantes en operaciones de rotación y translación, en particular la transportación de estatuas de piedra enormes y de rocas muy pesadas para la construcción de pirámides. En China se tiene evidencia de la construcción de ruedas más elaboradas usadas en carruajes las cuales fueron perforadas en el centro para colocar en el orificio un eje ajustado con cojinetes de bronce.

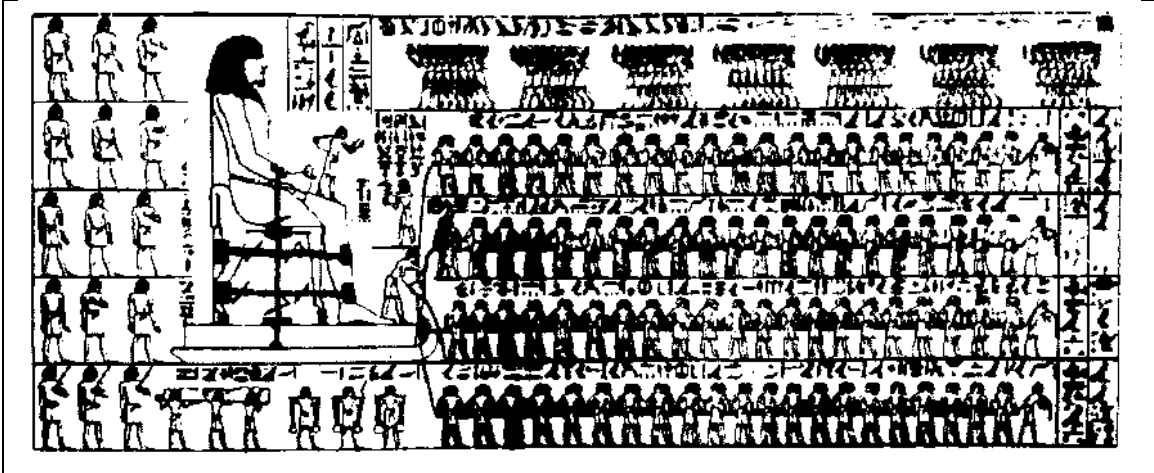


Figura 2.2. El transporte de un coloso egipcio (Mural en la gruta El Bersheh).

Probablemente la grandeza artística de las culturas griega y romana causo que los logros tecnológicos alcanzados sean subestimados pero no por ello sean poco significativos. Fue un periodo de consolidación y desarrollo de muchos conocimientos que emergieron de las civilizaciones anteriores. Este periodo fue marcado por la aplicación de principios científicos para resolver problemas cotidianos y para el desarrollo de la maquinaria adecuada para la construcción, el transporte y la milicia. El filósofo Aristóteles, en su libro *Questiones Mechanicae*, reconoció la existencia de la fuerza de fricción y observó que esta era la más baja para objetos redondos. Arquímedes, uno de los matemáticos más sobresalientes de su época y famoso por el uso de la expresión “Eureka” al momento de utilizar principios de hidrostática para la determinación del contenido de oro en la corona del rey Hiero, fue inventor de varias máquinas en las que seguramente tuvo que resolver problemas de lubricación. Los romanos notaron el desgaste que sufren las pesuñas de los caballos al transportar cargas pesadas e introdujeron el uso de herraduras metálicas para evitarlo. De igual manera, en el calzado de los soldados, era común incrustar pequeñas piezas metálicas en la suela para disminuir su desgaste. Es inconcebible pensar que el desarrollo de la maquinaria de esta época haya procedido sin el reconocimiento de varias facetas de la tribología. El uso de poleas, ruedas, engranes, molinos, grúas y tornos requirieron de cierto conocimiento de lubricación para su desarrollo correcto.

En la edad media, dos instrumentos ejemplifican la creciente importancia de la tribología. Para encontrar direcciones sobre la faz de la tierra, la brújula se consolidó como un sistema

muy simple y que dependía de la baja fricción de sus componentes para su precisión. Para llevar el registro del tiempo, los relojes mecánicos contruidos con el uso de engrane, cojinetes metálicos y lubricantes, fue la obra de ingeniería más sobresaliente de esta época.

El renacimiento fue mucho más que el resurgimiento del interés por las formas clásicas de arte y arquitectura griega y romana: fue un periodo de revolución intelectual en el que el método científico fue aplicado ampliamente en la solución de problemas cotidianos. En esos tiempos de grandes descubrimientos y logros artísticos, la tribología se benefició de la inspiración de un hombre cuyo genio va más allá de nuestra comprensión: Leonardo Da Vinci. Aún cuando su obra reconocida es esencialmente artística, su influencia como científico e ingeniero fue puesta de manifiesto con el descubrimiento de sus cuadernos y notas muchos años después de haberlas escrito. La mayoría de los escritos y diagramas en relación a tribología de Leonardo son encontrados en el *Codex Atlanticus* publicado en el siglo XIX y en el *Codex Madrid I* y *II* encontrados en Madrid en 1967. Leonardo introdujo por primera vez el concepto de coeficiente de fricción y lo definió como la relación entre la fuerza de fricción y la carga normal,  $\mu = F/P$ . Observó que la resistencia a la fricción depende de la naturaleza de las superficies en contacto, es decir, cuerpos con superficies más lisas experimentan menor fricción. Para superficies pulidas y suaves concluyó que cada cuerpo tiene una resistencia a la fricción igual a un cuarto de su propio peso. Aunque incorrecta, esta última conclusión es verdadera al evaluar los materiales comúnmente usados en esa época.

En 1669, Guillaume Amontons presentó los detalles de sus resultados experimentales e interpretaciones sobre fricción, enunciando las primeras dos leyes de la fricción: primera ley: la fuerza de fricción es directamente proporcional a la carga aplicada y segunda ley: la fuerza de fricción es independiente del área de contacto. Estos resultados son esencialmente los mismos encontrados por Leonardo 200 años antes.

Sir Isaac Newton introdujo el concepto de resistencia al flujo de fluidos al que llamó viscosidad. Este concepto es una de las bases de la mecánica de fluidos y por lo tanto de la teoría de la lubricación. En este tiempo, el término viscosidad no tenía un significado preciso y tuvieron que pasar 150 años para que el matemático Claude Navier introdujera un coeficiente de viscosidad en la ecuación del movimiento de fluidos. Durante la revolución industrial, la

figura más importante en cuanto a estudios de tribología se refiere fue Charles Augustine Coulomb quien evaluó los efectos de la carga sobre el área y el tiempo de contacto para efectos de entender la resistencia por fricción al movimiento de dos cuerpos. Su principal aportación fue la de diferenciar entre el efecto de adhesión y el de deformación.

Ya en el siglo XX, una de las contribuciones más importantes para el desarrollo contemporáneo de la tribología fue la que realizaron David Tabor y Philip Bowden quienes retomaron los principios fundamentales de la fricción, y que es la tendencia actual, realizar estudios con un mejor entendimiento de la física y química de la formación de películas en contactos tribológicos y en general de los procesos de lubricación [1, 6].

### **2.3. Objetivos de la tribología**

Las interacciones superficiales dictan o controlan el funcionamiento de prácticamente todos los equipos y herramientas desarrolladas por el hombre. Todo lo que el hombre fabrica sufre desgaste, casi siempre como resultado del movimiento relativo entre superficies. La tribología afecta nuestras vidas a un grado mucho más extenso que el comúnmente visualizado. Nuestro propio cuerpo contiene superficies que interactúan durante movimientos continuos entre ellas, como pueden ser las articulaciones de las rodillas, caderas, codos, o el mismo movimiento de abrir y cerrar los ojos. Todos hemos sentido la irritación que causa una partícula sólida en el interior de nuestros ojos. Desde el punto de vista de la tribología, esa irritación es el resultado de la presencia de una partícula abrasiva entre dos superficies en movimiento. Es común sentir el sudor en nuestras manos o pies como respuesta a situaciones de estrés o peligro, animales, como los perros, lo experimentan de igual manera. Recientemente se ha explicado que el hecho de sudar cuando se experimenta algún tipo de peligro, tiene la finalidad de aumentar la fricción entre las palmas de las manos y pies y alguna superficie sólida y que se permita con eso el huir de la escena de peligro, o bien el permitir sujetar con mayor firmeza algún arma como defensa.

Como resultado de observar innumerable experimentos y teorías, podemos decir que la tribología abarca el estudio de:

- Las características de las películas que intervienen entre el contacto de dos cuerpos y que son el resultado de manifestaciones de fricción y desgaste.
- Las consecuencias de la falla o ausencia de esas películas entre las superficies de dos cuerpos en contacto y movimiento.

La formación de películas entre cualquier par de objetos que se deslizan es un fenómeno natural que puede ocurrir sin la intervención del hombre. Por ejemplo, los estudios del movimiento entre placas geológicas en la superficie de la tierra han revelado que una capa muy delgada de roca pulverizada y agua, de entre 1 y 100 metros de espesor, se forma en la interfase de las placas. Las presiones y temperaturas que prevalecen en este tipo de contactos favorecen las reacciones químicas que se producen entre los materiales contenidos en las rocas y el agua, mejorando la función de lubricación de esta capa. El deslizamiento de las placas geológicas es controlado por las propiedades de esta “película lubricante” la cual, a pesar de ser destruida por el desgaste causado por el movimiento mismo de las placas, se puede volver a formar, ya sea por el lubricante “atrapado” entre las placas, o por la formación de películas frescas nuevas formadas por las partículas causadas durante el desgaste.

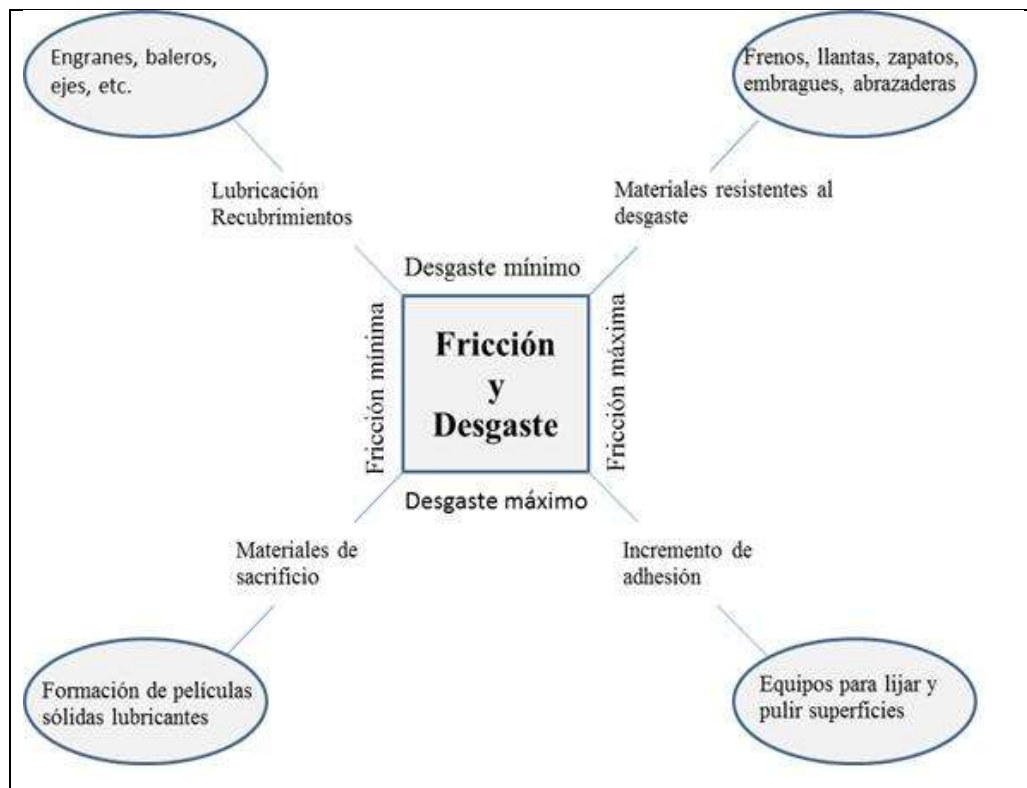


Figura 2.3. Objetivos prácticos de la tribología.

En términos simples, se puede establecer que el objetivo práctico de la tribología es la de controlar las dos principales manifestaciones de un contacto sólido-sólido: fricción y desgaste, aunque no es siempre el caso. En algunas situaciones, como se ilustra en la figura 2.3, se desea minimizar desgaste pero no fricción, como en el caso de algún sistema de frenos o en llantas para automóviles [7].

#### **2.4. Implicaciones económicas de la tribología**

El enorme costo de las malas prácticas en materia de lubricación en la economía de un país es causado principalmente por la gran cantidad de energía consumida por equipos mal lubricados y/o la pérdida de material por el desgaste que sufre virtualmente cada equipo mecánico en operación. Por ejemplo, en 1734, Jacob Rowe sugirió que el uso de una mejor selección de los materiales utilizados como cojinetes en las ruedas de los carruajes jalados por caballos reduciría el número de caballos para jalar esos vehículos a la mitad generando ahorros millonarios con este hecho. El “Reporte Jost” en 1966 explicó que la aplicación de los principios básicos de tribología podrían generar un ahorro de hasta 515 millones de libras esterlinas por año en el Reino Unido. En un reporte similar publicado en 1976 en Alemania reveló que las pérdidas económicas causadas por fricción y desgaste eran de 10 billones de marcos por año, lo que correspondía a un 1% del producto interno bruto nacional. En Estados Unidos, se ha estimado que se puede generar cerca de un 11% de ahorro en el consumo de energía total anual solamente por realizar prácticas correctas en tribología en la cuatro áreas principales económicas (transportación, turbo maquinaria, generación de energía y procesos industriales). Peter Jost estimó en 1990 que un país puede tener un ahorro potencial de 1.3-1.6% del producto interno bruto solamente por aplicar correctamente los principios básicos de tribología en las diversas actividades productivas desarrolladas.

Tan pronto como fue clara la magnitud de las pérdidas económicas ocasionadas por fricción y desgaste, investigadores e ingenieros rechazaron muchas de las prácticas tradicionales y han encontrado, o están en la búsqueda, de nuevos materiales y lubricantes que permitan superar las limitaciones impuestas por esas prácticas tradicionales. Donde quiera que sea que fenómenos de desgaste y fricción limiten el funcionamiento y durabilidad de un

equipo o herramienta, existe una ventana de oportunidad donde la tribología puede plantear esquemas de mayor productividad y mejora continua [7].

## **2.5. Procesos de lubricación y desgaste**

Las películas delgadas de baja resistencia al corte, líquidas o sólidas, son interpuestas entre superficies para mejorar la suavidad del movimiento de una superficie sobre la otra y prevenir su daño. Estas capas de material separan a los cuerpos sólidos en contacto y son comúnmente muy delgadas y difíciles de distinguir. El conocimiento relacionado con el mejoramiento y diagnóstico de la efectividad para prevenir daños de estas películas es coloquialmente conocido como “lubricación”. Aunque no existe ninguna restricción sobre el tipo de material requerido para formar una película lubricante, los límites de su uso estarán dictados por su naturaleza. Por ejemplo, una película de gas puede ser adecuada en contactos de carga baja mientras que una película sólida resulta muy efectiva en contactos de alta presión y baja velocidad relativa entre las superficies. Los detalles de la lubricación, a partir de las películas formadas por gases o líquidos, son denominados usualmente “lubricación hidrodinámica” mientras que la lubricación efectuada por materiales sólidos es llamada “lubricación sólida”. Una forma especializada de lubricación hidrodinámica en la que se involucran interacciones físicas entre los cuerpos en contacto y el lubricante es llamada “lubricación elasto-hidrodinámica”. Otra forma de lubricación en la que intervienen reacciones químicas en la interfase se denomina “lubricación de capa límite y lubricación de presión extrema” [8, 9].

Las consecuencias de que una película lubricante formada en una interfase entre dos cuerpos en movimiento falle, es un desgaste severo. El desgaste que resulta de la adhesión de los dos cuerpos es llamado “desgaste adhesivo”. Cuando la película lubricante es parcialmente efectiva, el desgaste observado es menos severo y muy comúnmente es iniciado por procesos de fatiga debido al estrés continuo. En estos casos se tiene un “desgaste por fatiga”. Si en el desgaste intervienen partículas duras atrapadas en la interfase, se tiene un “desgaste abrasivo”. Si las superficies son impactadas por partículas sólidas, se observa un “desgaste erosivo”. En algunas situaciones prácticas, la película protectora lubricante se forma por ataque químico y aunque se logra obtener algún beneficio en la lubricación, existe cierto nivel de desgaste,

denominado “desgaste corrosivo”. Cuando el oxígeno atmosférico es el agente promotor de la corrosión, el desgaste se denomina “desgaste oxidativo” [10].

### **2.5.1. Lubricación hidrodinámica**

Cuando la película de algún líquido (agua o aceite) forma un “colchón” que mantiene una separación entre piezas bastante gruesa para evitar contacto entre sus superficies. Aquí se evidencia que la viscosidad es el aspecto más importante del lubricante, el espesor de la película lubricante puede ser del orden de 5  $\mu\text{m}$  en adelante [11]. En la figura 2.4 se muestra este tipo de lubricación.

### **2.5.2. Lubricación elasto-hidrodinámica**

El concepto de lubricación elasto-hidrodinámica, en términos simples, es cuando las superficies en contacto se deforman en forma elástica, es decir, que vuelven a sus estructuras físicas iniciales y la película de lubricación atrapada entre las superficies provee una lubricación hidrodinámica microscópica. Aquí, el espesor de la película lubricante puede ser  $<1 \mu\text{m}$  [12]. Diversos estudios han determinado que la viscosidad de todos los aceites lubricantes varía con la presión. Si comparamos la viscosidad de un aceite a presión atmosférica con la viscosidad del mismo aceite bajo 500 MPa, encontramos que esta presión sube la viscosidad entre 10,000 y 100,000 veces. Esto es conocido como la ley de Barus, que dicta que “la viscosidad incrementa exponencialmente con el aumento de presión”. Cuando el lubricante se somete a presiones de entre 2 y 4 GPa, se convierte en un lubricante sólido, deformando el metal en lugar de fluir. En este punto de presión, el espesor de la película del lubricante no varía aunque se aumenta presión, y se deforma la superficie lubricada [7]. En la figura 2.4 se muestra el tipo de lubricación.

### **2.5.3. Lubricación de capa límite (boundary) y presión extrema (extreme pressure)**

En muchas aplicaciones prácticas, existen casos donde las condiciones de operación son muy severas, de tal forma que los lubricantes que operan en lubricación hidrodinámica y elasto-hidrodinámica no son eficaces. En estos procesos es cuando entra en función la

lubricación de capa límite (boundary lubrication) y/o de presión extrema (extreme-pressure) [13].

En 1969 Campbell definió la lubricación de capa límite como la lubricación por un líquido en condiciones donde las superficies sólidas están tan cercas que el contacto entre las asperezas de las superficies ocurre con mayor frecuencia [14]. En términos mas simples, es cuando a cargas muy altas y velocidades bajas, el lubricante no pueden mantener una película líquida entre las superficies de deslizamiento y el contacto directo entre las rugosidades de las superficies expuestas empieza a ser importante, como se puede observar en la figura 2.4. Este hecho requiere que los aditivos lubricantes reaccionen o se descompongan para formar películas sólidas de algún tipo de material que logre disminuir el coeficiente de fricción y/o la velocidad de desgaste de las superficies involucradas.

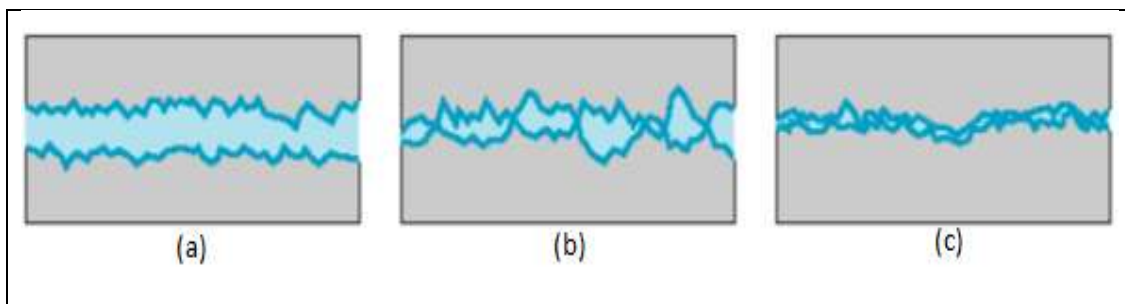


Figura 2.4. Régimenes de lubricación: a) Lubricación hidrodinámica, b) Lubricación elasto-hidrodinámica, c) Lubricación de capa límite.

## 2.6. La curva de Stribeck

La curva de Stribeck (figura 2.5) permite visualizar la respuesta del coeficiente de fricción con respecto a la viscosidad del fluido lubricante, la velocidad relativa de los dos cuerpos y la presión o carga a la que son sometidos. En el eje horizontal se calcula el parámetro  $mN/P$ , donde  $m$  es la viscosidad,  $N$  es la velocidad relativa y  $P$  es la presión de contacto. En la gráfica se describen los diferentes regimenes de lubricación descritos anteriormente. La combinación de una baja velocidad y una presión alta produce lubricación de capa límite y de presión extrema, la cual es caracterizada por un valor alto de coeficiente de fricción y una muy pequeña separación entre las superficies. El contacto continuo de asperezas genera un incremento en la temperatura de la interfase que aporta energía suficiente para que los aditivos incorporados en el lubricante reacciones químicamente con las superficies. Al incrementar la

viscosidad y la velocidad, o bien al disminuir la presión, las superficies se encuentran más separadas debido a la presencia de una película muy delgada de fluido lubricante adsorbido en las superficies y que es el responsable de soportar la presión ejercida. En esta región se observa una caída abrupta del coeficiente de fricción como resultado de evitar el contacto directo entre las dos superficies. El coeficiente de fricción alcanza un valor mínimo justo en el momento de entrar a la región de lubricación hidrodinámica. A partir de este punto, la presión es soportada completamente por el fluido lubricante. El aumento en el coeficiente de fricción es causado por la fricción producida por el propio fluido [8, 9].

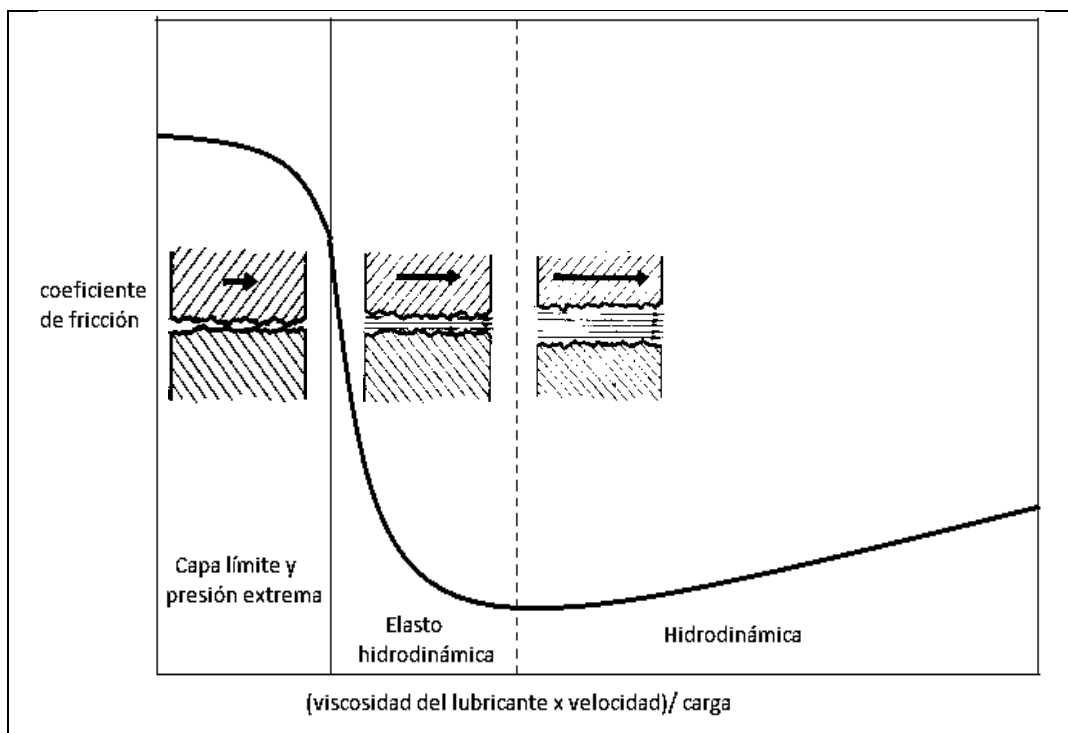


Figura 2.5. Curva de Stribeck donde se muestran los diferentes regímenes de lubricación.

## 2.7. Coeficiente de fricción

La fricción permitió el desarrollo del hombre primitivo, en épocas muy remotas, como en el año 200,000 a.C. cuando “inventó” la máquina para “hacer fuego”. Al descubrir la fricción y utilizarla para su propio bienestar también vio la necesidad de reducirla en otros tipos de aplicaciones, como en el torno de alfarería utilizado para la fabricación de vasijas de arcilla, en la cual, los elementos móviles se desgastaban y era necesario “lubricarlos”. En esa época para

reducir la fricción se utilizaba agua, petróleo crudo, y grasas de origen animal y vegetal principalmente [15].

Posteriormente, el hombre de la época de las grandes civilizaciones mostró un gran interés por reducir la fricción en la trasportación de grandes piezas, como en el caso de los egipcios para el transporte de piedras hasta de 200 toneladas para la construcción de monumentos y pirámides, y más adelante para reducir el desgaste de los elementos utilizados en la guerra y en la vida diaria. El hombre moderno continúa con el mismo interés de reducir al máximo la fricción, no solo en los diferentes componentes de las máquinas que utiliza en todo momento, sino también en su propio organismo. Es así como hoy en día se ve el remplazo de partes del sistema óseo, tales como las rótulas de las caderas por materiales de mayor resistencia y auto-lubricados, de larga vida y compatibles con los tejidos humanos [15].

Terminando la edad media ó la era del oscurantismo, y empezando el renacimiento, el artista y científico Leonardo Da Vinci (1452-1519) planteó conceptualmente por primera vez, las leyes fundamentales de la fricción, vigentes aún hoy en día, en las cuales afirmaba que:

- La fuerza de fricción es directamente proporcional al coeficiente de fricción y al peso del cuerpo en movimiento.
- La fuerza de fricción depende del área (microscópica) real de contacto y no del área aparente del cuerpo deslizante.

En 1699 el físico francés Guillaume Amontons (1663-1705) formuló matemáticamente las leyes de la fricción del movimiento por deslizamiento entre dos superficies planas. Otros científicos como Robert Hooke (1635-1703), Isaac Newton (1643-1727), Charles Coulomb (1736-1806), y Osborne Reynolds (1842-1912) le hicieron aportes muy importantes al tema de la fricción entre dos cuerpos sólidos, entre estos y los fluidos lubricantes así como en el seno de los mismos fluidos [15].

La fricción es la oposición que presentan dos materiales en contacto durante el inicio, desarrollo y final del movimiento relativo entre ellas, conlleva a consumo de energía, generación de calor, desgaste y en algunos casos a fallas catastróficas [16]. La fricción se define como la fuerza paralela y opuesta al sentido del movimiento y refleja que tanta energía

se pierde cuando dos cuerpos inician el movimiento ó se mueven entre sí. Refleja que tan eficiente energéticamente es el mecanismo durante su funcionamiento. La fuerza de fricción se calcula de la siguiente ecuación [15]:

$$F = \mu \times W \quad (2.1)$$

donde F es la fuerza de fricción (en kgf o lbf),  $\mu$  es el coeficiente de fricción (adimensional) y W es la fuerza normal que actúa sobre una de las superficies de fricción (en kgf o lbf).

Por lo tanto el coeficiente de fricción es la relación entre la fuerza de fricción y la fuerza que actúa perpendicular a las dos superficies en contacto y se calcula de a partir de la ecuación 2.2:

$$\mu = \frac{F}{W} \quad (2.2)$$

## 2.8. Aditivos lubricantes de capa límite y presión extrema

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. También existen lubricantes sólidos con estructura lamelar tales como el grafito o dicalcogenuros de azufre ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ) los cuales se pueden utilizar como aditivos lubricantes en presiones extremas [16, 40].

Existen aditivos que se utilizan para cubrir un gran número de funciones entre los 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 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 el consenso es 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, 42-43].

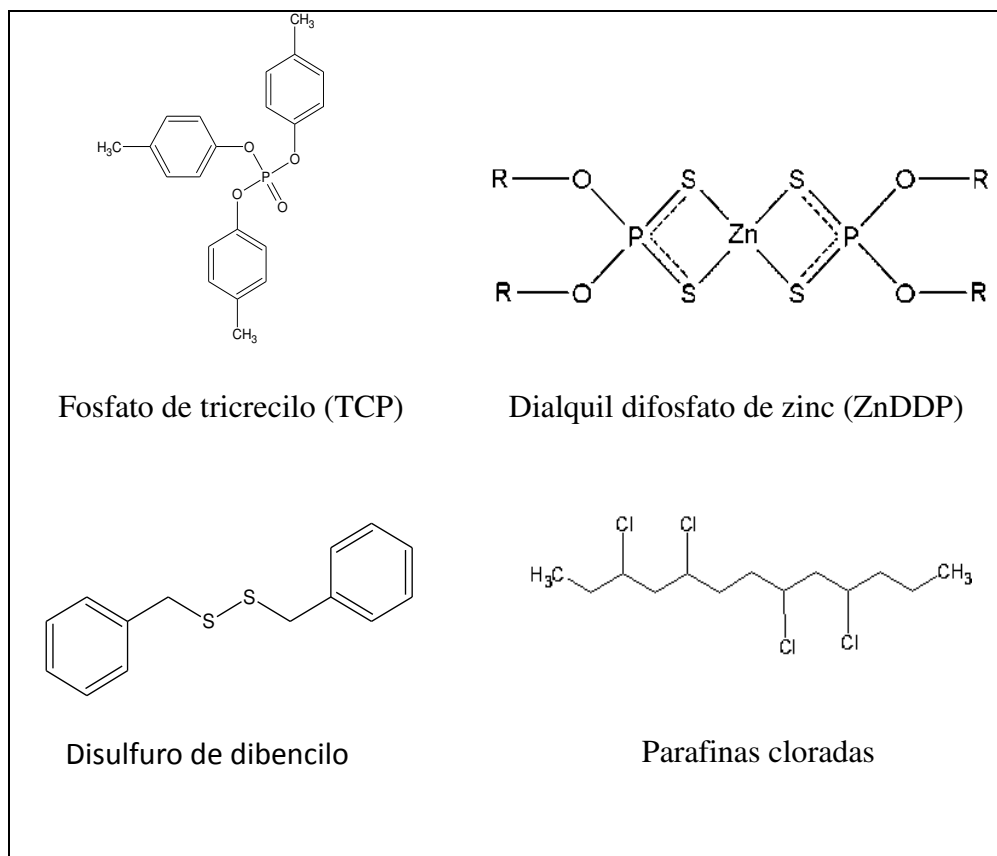


Figura 2.6. Estructura química de los compuestos comerciales más utilizados como aditivos anti-desgaste y de presión extrema.

### 2.8.1. Cloruros

Se conoce que los compuestos que contienen cloro son comúnmente usados como aditivos en aceites lubricantes ya que presentan propiedades anti-desgaste y presión extrema cuando reaccionan sobre superficies de hierro. En el uso de parafinas cloradas como aditivos lubricantes en aceites, se encontró que este compuesto reacciona con la superficie metálica para formar cloruro de hierro, lo que genera en el material una mayor resistencia al desgaste, mejorando sus propiedades tribológicas. Estos compuestos han sido representados por moléculas simples que contienen cloro tales como dicloruro de dimetilo [17], cloroformo [18] y tetracloruro de carbono [19]. Todas estas moléculas han sido estudiadas en su reacción con hierro.

### 2.8.2. Sulfuros

Cuando los compuestos de azufre reaccionan con las superficies de hierro en condiciones de temperatura y presión muy altas, las películas sólidas formadas presentan una alta resistencia mecánica generando una mayor resistencia al desgaste y reducción del coeficiente de fricción. Las olefinas sulfuradas han sido empleadas en aceites lubricantes por décadas debido a que forman películas de sulfuro y sulfato de hierro [19]. Entre las moléculas modelo reportadas se encuentran el disulfuro de carbono [20], el disulfuro de dimetilo [21] y el metil mercaptano [22].

### 2.8.3. Fosfatos

Al igual que los compuestos que contienen azufre y cloro, los compuestos de fósforo reaccionan con las superficies de metal en condiciones de temperatura y presión severas, y las películas resultantes suministran propiedades anti-desgaste al lubricante. Un ejemplo muy claro es el fosfato de dibutilo, que al reaccionar forman una película de fosfato de hierro; dada la complejidad de estudiar las reacciones químicas de estas moléculas, una práctica común ha sido la de estudiar moléculas modelo que representen sus funcionalidades químicas. En este contexto, el fosfito de trimetilo es un compuesto modelo que representa la reactividad del fosfato de tricrecilo [23]. Además de sus características tribológicas individuales, se ha demostrado que cuando se utilizan en combinación con olefinas sulfuradas se tiene un mayor impacto, es decir, se genera una mayor capacidad de soportar cargas más elevadas en el lubricante [23, 42].

## 2.9. Reacciones triboquímicas

La triboquímica se puede definir como las reacciones químicas que se producen entre el lubricante/ambiente y las superficies expuestas al contacto en régimen de lubricación de capa límite. Esto incluye las reacciones específicas que se producen sólo bajo condiciones de fricción y las reacciones que ocurren de forma independiente debido a las temperaturas y presiones en el contacto. Las reacciones que sólo tienen lugar durante la fricción por lo general implican la interacción directa con la superficie. Las reacciones que se producen de forma independiente se pueden definir como la química de contacto (oxidación, degradación térmica,

catálisis, polimerización). Los dos tipos de reacciones están íntimamente relacionadas y uno afecta al otro [24]. Hay dos posibles orígenes de la triboquímica: la química inducida mecánicamente y la química inducida térmicamente en la punta de las asperezas metálicas debido a las temperaturas instantáneas muy elevadas y localizadas generadas por el contacto continuo de las asperezas, denominada temperatura flash.

Existen varios tipos de fenómenos triboquímicos efectivos que se producen durante el contacto de dos superficies en movimiento y que dependen de las posiciones del desplazamiento. La clasificación propuesta de estos fenómenos triboquímicos se puede hacer en tres grupos [25].

- 1) Las reacciones que tienen lugar dentro del área de contacto denominadas reacciones ICA (por sus siglas en inglés, Inside Contact Area).
- 2) Las reacciones que se llevan en las cercanías del área de contacto, llamadas reacciones NCA (por sus siglas en inglés, Near Contact Area).
- 3) Las reacciones que se llevan a cabo fuera de la zona del contacto denominadas reacciones OCA (por sus siglas en inglés, Outside Contact Area).

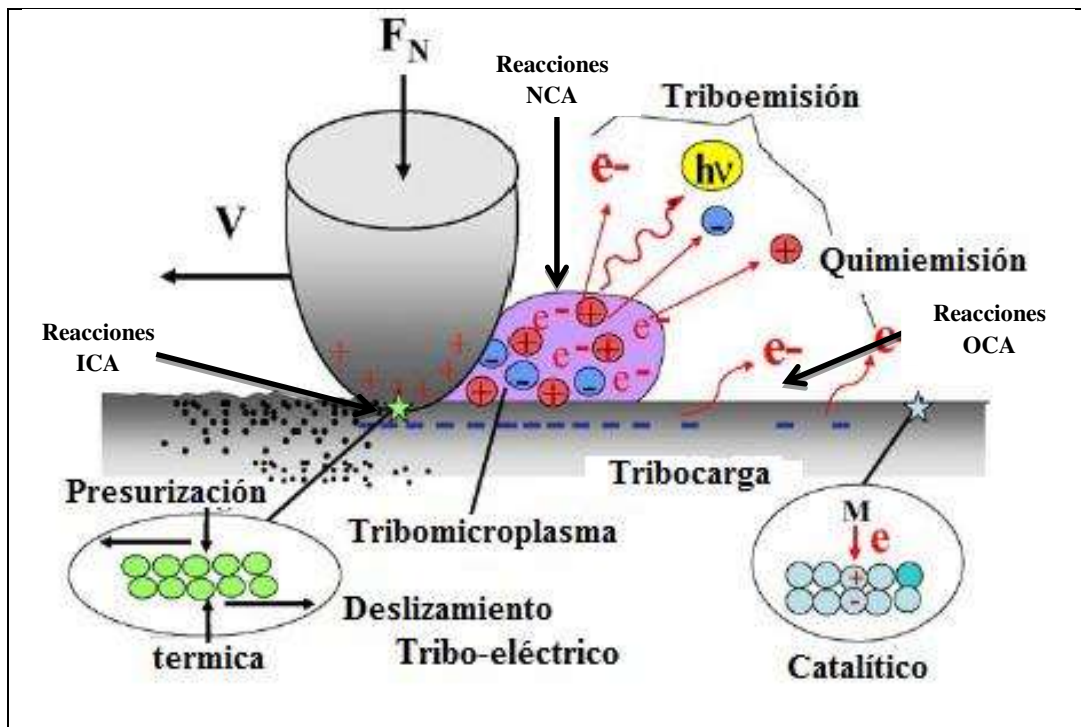


Figura. 2.7. Vista conceptual de las reacciones triboquímicas en diferentes posiciones de la zona de contacto.

En la figura 2.7 se muestra un esquema basado en el modelo de fenómenos triboelectromagnéticos. Justo fuera del contacto deslizante se generan campos eléctricos extremadamente intensos debido a la tribocarga y que, al interactuar con el fluido lubricante, se crea una zona de triboplasma en la cual se forman enormes cantidades de iones positivos y electrones debido a las colisiones de electrones de alta energía acelerados en los campos eléctricos de la tribocarga. Los electrones, los iones y los fotones producidos en el plasma se observan como partículas de triboemisión. Este modelo sugiere que la fuerza impulsora de las reacciones químicas realizadas en la interior de la zona de contacto no es propiamente la temperatura de contacto sino la interacción de las nubes de electrones de los átomos en movimiento relativo dentro del contacto.

Una característica interesante y única de las reacciones en la zona ICA es la aparición de compuestos lamelares a través de los cambios inducidos por el estrés de las estructuras cristalinas. Básicamente, la formación de compuestos con estructura lamelar es favorecida bajo condiciones de contacto intenso.

### **2.10. Disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) y disulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ) como lubricantes**

Los lubricantes sólidos tienen muchas características atractivas en comparación con los lubricantes de aceite, además pueden proporcionar lubricación en condiciones extremas de temperatura, bajo condiciones de vacío, o en la presencia de fuerte radiactividad [26, 46] Normalmente los aceites no se pueden utilizar en estas condiciones. La lubricación sólida no es nueva, el uso de grafito como lubricante es una práctica tradicional. El método de deposición del lubricante es crítico para la eficacia del medio lubricante, ya que incluso el lubricante más potente puede ser fácilmente desprendido de la superficie en la que se está llevando a cabo el contacto si el modo de deposición es incorrecta.

En este sentido se han estudiado las características tribológicas de un gran número de sustancias inorgánicas con estructuras cristalinas lamelar, entre los que destacan el disulfuro de molibdeno y el disulfuro de tungsteno. Estos compuestos ofrecen un alto rendimiento en lubricación, debido a sus estructuras cristalinas. El disulfuro de molibdeno y el disulfuro de

tungsteno tienen una estructura hexagonal tipo sándwich, la cual consta de dos planos hexagonales de átomos de sulfuro y un plano de átomos de molibdeno (S-Mo-S), similar al grafito; las fuerzas de los enlaces entre los planos hexagonales de los átomos de azufre y molibdeno son débiles de tipo Van der Waals, por lo que, cuando se aplica una fuerza de forma paralela a lo largo de los planos hexagonales, permiten una rotura fácil de su estructura, dando como resultando un mecanismo de lubricación laminar (figura 2.8). Al mismo tiempo, cuando una fuerza perpendicular es aplicada sobre los planos sulfuro-sulfuro y/o molibdeno-molibdeno estos tienen una alta resistencia al corte, debido a que los enlaces entre los átomos interplanares son enlaces de tipo covalente, permitiendo así soportar cargas elevadas.

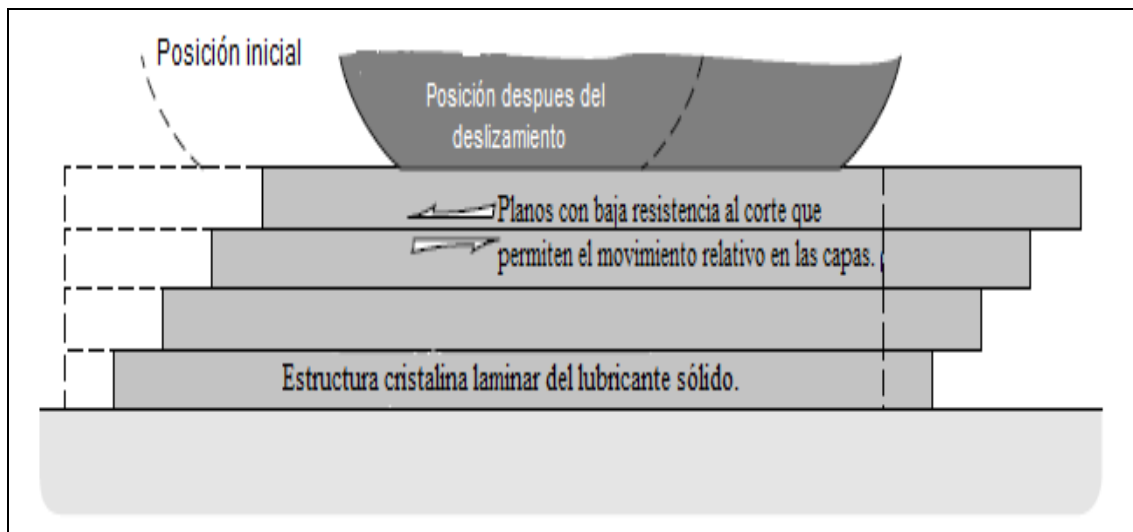


Figura 2.8. Representación de la lubricación laminar.

#### a) Grafito

El grafito (figura 2.9) es uno de los lubricantes sólidos más estudiados y reportados en la literatura científica. ¿Por qué el grafito es un buen lubricante? La respuesta está en su estructura laminar. El grafito está formado estructuralmente por planos de átomos de carbono poli-cíclicos hexagonales en la orientación x-y. Sus longitudes cortas entre cada átomo de carbono en el plano son el resultado de enlaces covalentes fuertes [7]. La distancia entre los planos hexagonales es mayor e interactúan entre sí formando enlaces débiles, lo que origina que al aplicar una fuerza perpendicular a los planos, los enlaces débiles entre planos se rompan fácilmente y propicien un deslizamiento de los planos.

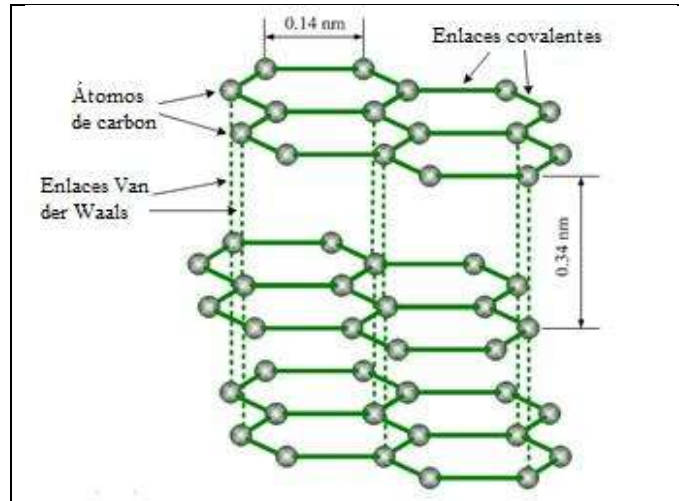


Figura 2.9. Estructura química del grafito.

b) Disulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ )

El disulfuro de molibdeno (figura 2.10) es el segundo lubricante sólido ampliamente utilizado en industria. El  $\text{MoS}_2$ , también conocido como molibdenita, es un material natural que se extrae de yacimientos de molibdenita, aunque también se obtiene como subproducto en la extracción de cobre y plomo. Los yacimientos principales se encuentran en China, Estados Unidos, Chile, Perú y Canadá [7].

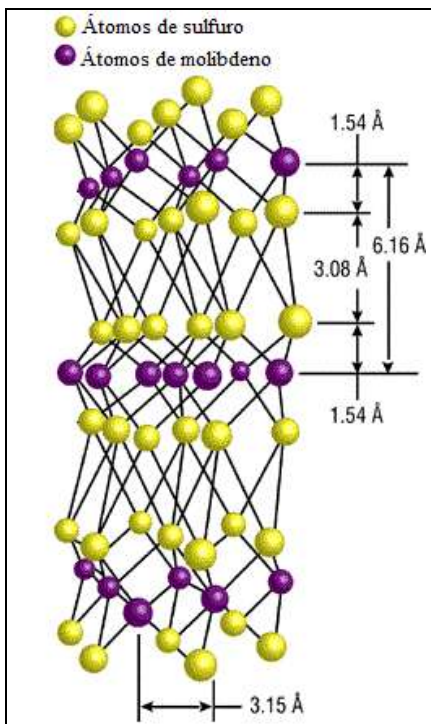


Figura 2.10. Estructura química del disulfuro de molibdeno.

La baja fricción del  $\text{MoS}_2$  es una característica intrínseca relacionada con su estructura cristalina, a diferencia del grafito que requiere la adsorción de cierta cantidad de agua para comportarse como un lubricante eficaz. El disulfuro de molibdeno alcanza su capacidad de lubricante con un mecanismo similar al grafito [9]. El cristal de disulfuro de molibdeno tiene una estructura hexagonal con simetría trigonal. Cada átomo de Mo está rodeado por un prisma trigonal de átomos de azufre. El  $\text{MoS}_2$  es químicamente muy estable y resistente a la mayoría de los ácidos [27, 39, 48]. Las partículas de  $\text{MoS}_2$  forman una fuerte película cohesiva en el sustrato, estas tiene alta adherencia a la mayoría de los superficies metálicas, así, se minimiza el desgaste de las superficies en contacto y se reduce el coeficiente de fricción.

c) Disulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ )

La ventaja en el uso del  $\text{WS}_2$ , comparado con el  $\text{MoS}_2$ , es la mayor estabilidad térmica y el aumento de la temperatura de operación [8]. El  $\text{WS}_2$  (figura 2.11) es un material con estructura laminar, en el cual, los átomos que forman cada capa poseen enlaces covalentes, pero las capas adyacentes están unidas mediante fuerzas de Van der Waals, lo que resulta en debilidad mecánica inter-laminar [9].

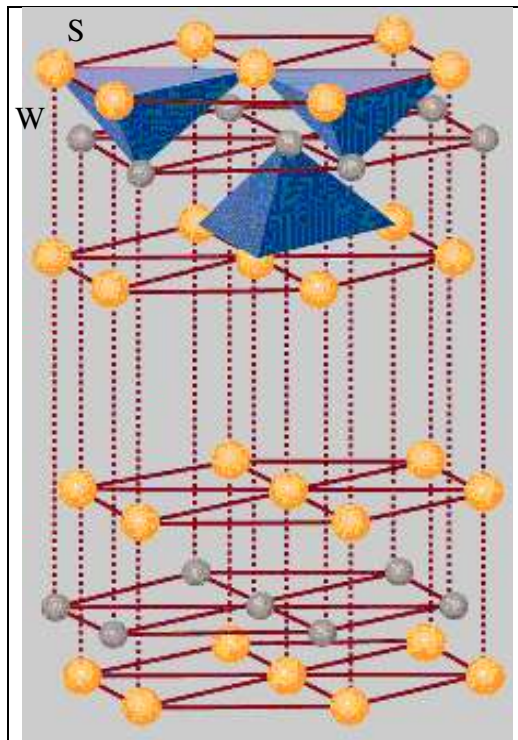


Figura 2.11. Estructura química del disulfuro de tungsteno.

### 2.11. Usos del MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> en la lubricación

Entre las formas de usos más comunes como lubricantes reportadas en la literatura se encuentran los siguientes:

- a) Como nano-partículas suspendidas en aceite

En los últimos años, las nanopartículas de fullerenos inorgánicos (IF) como los dicalcogenuros (MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>) han adquirido gran importancia debido a sus estructuras muy similares a los fullerenos y los nanotubos de carbono. Esto es debido a su baja energía superficial, alta estabilidad química, tamaño nanométrico, forma esférica, y la débil unión intermolecular. Se ha demostrado que la adición de pequeñas cantidades de IF-MoS<sub>2</sub> o IF-WS<sub>2</sub> en aceites lubricantes mejora considerablemente sus propiedades tribológicas del lubricante [27].

Joly-Pottuz y colaboradores demostraron que las propiedades lubricantes de las nanopartículas IF-MoS<sub>2</sub> y IF-WS<sub>2</sub> se atribuyen a una exfoliación gradual de los planos externos de las partículas durante el proceso de fricción que conduce a la deposición en las asperezas de las superficies en movimiento. Ellos observaron la formación de una tribopelícula compuesta por MoS<sub>2</sub> y/o WS<sub>2</sub> [28].

Tannous y colaboradores estudiaron los mecanismos de interacción de la tribopelícula y la superficie, la evaluación de las nanopartículas IF-MoS<sub>2</sub> se realizaron en un tribómetro pin-on-flat bajo condiciones de lubricación de capa límite, las nanopartículas fueron dispersadas en un aceite base sintética: una polialfaoleofina a concentraciones de 1% en peso de IF-MoS<sub>2</sub> y polialfaoleofina pura, las pruebas tribológicas se realizaron a temperatura ambiente, con una velocidad de deslizamiento de 2,5 mm/s, y una presión de contacto de 1,12 GPa en tres tipos de superficies: acero, DLC y alúmina, demostrando que para los contactos con acero se observó una reducción gradual del coeficiente de fricción de 0.03 y para las superficies de alúmina y DLC fue de 0.06 y 0.04, respectivamente, manteniéndose constante durante el periodo de prueba que la eficiencia de los IF-MoS<sub>2</sub> depende fuertemente de la naturaleza de las superficies en contacto. En el caso de los contactos acero-acero observaron la formación de una tribopelícula compuesta por 2H-MoS<sub>2</sub> y concluyendo que la eficiencia de las

nanopartículas IF-MoS<sub>2</sub> depende de sus características intrínsecas, como su tamaño, grado de aglomeración y su estructura [27].

b) Recubrimientos preparados por técnicas como sputtering, electroquímica, etc.

Las propiedades de lubricación sólida que poseen el disulfuro de tungsteno (WS<sub>2</sub>) y el disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>), han permitido su aplicación en la industria aeroespacial, en celdas fotovoltaicas y como catalizador, etc. Thomas y colaboradores depositaron películas delgadas de disulfuro de tungsteno (WS<sub>2</sub>) y nanocompuestos de disulfuro de tungsteno dopados con Titanio (WS<sub>2</sub>-Ti) sobre sustratos de silicio, variando la temperatura del sustrato y la potencia de los blancos por medio de magnetrón cosputtering, con el fin de obtener diferentes concentraciones de Ti en el nanocompuesto. Las pruebas de fricción fueron realizadas en un tribómetro espiga-disco, a bajas temperaturas, determinando que la adición de Ti en el proceso de co-sputtering produce cambios dramáticos en la microestructura del recubrimiento previniendo la formación de cristales de WS<sub>2</sub> haciéndolo amorfo. Además concluyeron que el WS<sub>2</sub> se oxida formando WO<sub>3</sub> durante el desgaste (tribo-oxidación) y durante el calentamiento a 500 °C (termo-oxidación). También demostró que la formación del nanocompuesto WS<sub>2</sub>-Ti permite la aplicación de lubricantes sólidos en atmósferas húmedas y con presencia de oxígeno, sobrepasando el tiempo de vida y la capacidad de carga. Los coeficientes de fricción obtenidos fueron de 0.01 para todas pruebas, sin embargo, cuando la temperatura es superior a 300 °C el coeficiente de fricción alcanza un valor de 0.04 [29].

Voevodin y colaboradores estudiaron las propiedades de estos compuestos para su aplicación aeroespacial como recubrimientos a altas temperaturas, ellos concluyeron que el disulfuro de molibdeno y disulfuro de tungsteno se comportan de una manera muy similar a los “camaleones”, ya que estos compuestos cambian sus estructuras para poder disminuir el coeficiente de fricción y evitar el desgaste [30].

c) Formación *in-situ* por la descomposición combinada de aditivos (MoDTC-ZnDTP) en aceites automotrices.

Las propiedades reductoras de fricción que contienen los lubricantes con moléculas MoDTC han sido investigadas en función de su estado de degradación oxidativa en aceites

automotrices. El efecto principal de la oxidación es disminuir las concentraciones de MoDTC y otros aditivos presentes en la formulación. Sin embargo, cuando la concentración de ZnDTP se reduce en el lubricante, el MoDTC no es consumido tan rápidamente debido a la formación del compuesto MoDTP que es menos estable, por reacción ácido-base [31, 45].

Barros y colaboradores hicieron un estudio realizaron un estudio sobre estos compuestos usando un lubricante simplificado que contenía tres aditivos: el diotiofosfato de zinc como antidesgaste (ZnDTP), el ditiocarbamato de molibdeno (MoDTC) como reductor de fricción y borato de calcio como detergente ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Las propiedades tribológicas de las muestras de aceite se realizaron en un tribómetro tipo cilindro-disco (acero AISI 52100) Optimol SRV. La presión de contacto máxima fue de 0,26 GPa y una temperatura de 60 °C, con una duración de la prueba de 30 minutos. Encontrando que la disminución de las propiedades de reducción de fricción es significativo cuando se consume aproximadamente el 80% de contenido de aditivos por oxidación. El mecanismo de reducción de la fricción del MoDTC es debido a la formación de tribo-películas de  $\text{MoS}_2$  durante la reacción triboquímica. Cuando la concentración de MoDTC se reduce en el lubricante debido a la oxidación, se encuentran tribo-películas de  $\text{MoS}_2$  que pueden modificarse tanto en tamaño, número, forma y composición química. Finalmente concluyeron que a concentraciones muy bajas de MoDTC, las tribo-películas no pueden crecer a un tamaño suficiente para cubrir las rugosidades o asperezas para la reducción de la fricción [45].

d) Complejos que contienen Mo-S como aditivos disueltos en aceites.

El uso de compuestos solubles de Mo-S como aditivos lubricantes para reducir la fricción y el desgaste, aumentar la capacidad de carga, promover el ahorro de combustible y como antioxidantes está relacionado con sus estructuras y propiedades químicas. La idea de utilizar complejos de Mo-S como aditivos solubles deriva del hecho que el compuesto de disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) es un lubricante excelente. Se ha utilizado como lubricante seco durante siglos y durante 50 años en suspensión coloidal en aceites y grasas. El  $\text{MoS}_2$  es insoluble en medios orgánicos y por lo tanto se utiliza en suspensión coloidal. Es eficaz, pero su insolubilidad plantea problemas. Se afirma que las moléculas de compuestos disueltos en aceites formulados compiten con  $\text{MoS}_2$ , con las partículas de sitios de adsorción superficial.

Los hidrocarburos de alto peso molecular pueden ser adsorbidos sobre  $\text{MoS}_2$ , así como las superficies metálicas, lo que reduce la adherencia entre ellos [32].

Philip C. H. realizó una recopilación comparativa sobre el uso de aditivos lubricantes de compuestos con Mo-S solubles en aceite, determinando que estos compuestos utilizados como aditivos de aceite son claramente eficaz en la reducción de la fricción y el desgaste en superficies que están en contacto. También determinó que los complejos Mo-S son excelentes antioxidantes, especialmente los ditiofosfatos. La acción tribológica está precedida por su descomposición en el aceite. En este sentido, los ditiofosfatos de molibdeno se asemejan a los ditiofosfatos de zinc. La acción lubricante, es entonces suministrada por los productos de descomposición que contienen azufre [31].

Tripathi y colaboradores, realizaron un estudio tribológico comparativo del anti-desgaste, y la reducción de fricción en presión extrema del 1-alkil-2-5-dithiohidrozodicarbonaminato con complejos de Mo-S y el  $\mu$ -hidoxi- $\mu$ -(1-alkil-2,5-ditiohidrazodicarbonamido)-bis-(dihidroxilo de molibdeno VI) y como base lubricante una parafina en un tribómetro de cuatro bolas a concentraciones de 0.5% en peso para los dos aditivos, observaron que utilizando el 1-alkil-2-5-dithiohidrozodicarbonaminato con complejos de Mo-S exhibe un aumento de la carga del lubricante y una disminución en los valores del desgaste así como del coeficiente de fricción [32].

- e) Formados *in-situ* a partir de la descomposición de tiometalatos de amonio solubles en agua.

El disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) y el disulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ) son parte de un grupo especial de sólidos lubricantes caracterizados por presentar coeficientes de fricción muy bajos a presiones de contacto muy elevadas. Lo anterior es debido a su estructura lamelar de baja resistencia al corte [15, 26, 33]. En la actualidad se utilizan películas de disulfuro de molibdeno como recubrimiento en herramientas de corte, engranes, rodamientos, etc. Chinas y colaboradores reportan estudios sobre el mecanismo de lubricación de lubricantes base agua. Las pruebas tribológicas las realizaron en un tribómetro espiga-disco, a una presión de 0.87 GPa para superficies de aluminio a concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3% en peso de tiomolibdato de amonio en lubricación de capa límite mostrando que la presencia de nano-

estructuras lamelares en la interfase proporciona una lubricidad eficiente en condiciones severas de contacto. También reportaron el uso de soluciones acuosas de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  para mejorar la lubricidad y resistencia al desgaste de películas anodizadas de óxido de aluminio reduciendo la fuerza de corte de las películas superficiales [34, 44].

Los resultados que se obtuvieron mediante el uso de sales de tiorbato de amonio (precursores de  $\text{MoS}_2$ ) como aditivos lubricantes solubles en agua ofrecen reducciones importantes en el coeficiente de fricción y velocidad de desgaste cuando se aplica en contactos severos obteniendo valores de  $\sim 0.10$  para las concentraciones evaluadas. Además confirmaron la formación de una película sólida de disulfuro de molibdeno debido a la descomposición térmica que sufren las sales debido a las altas temperaturas generadas en los puntos de contacto, la cual, por su constitución lamelar, permite la reducción de coeficiente de fricción y velocidad de desgaste, para el caso del tiorbato de amonio (precursores de  $\text{WS}_2$ ) se evaluaron a concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.3%. Para la concentración de 0.1% el coeficiente de fricción se mantuvo constante desde el inicio hasta la finalización de la prueba en  $\sim 0.5$ . Para la concentración de 0.3% después de aproximadamente 13 minutos el coeficiente disminuyó en  $\sim 0.05$  manteniéndose constante hasta la finalización de la prueba, para la concentración de 0.2, tenía el mismo comportamiento que 0.3%, sin embargo, después de 40 minutos el coeficiente de fricción tiene un incremento abrupto alcanzando valores de  $\sim 0.5$ , concluyendo que la formación de la película a esta concentración no se logra realizar [34].

## Capítulo 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

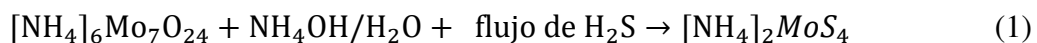
En esta sección, se explica cómo se llevaron a cabo los experimentos tribológicos en las condiciones de capa límite y/o presión extrema, así como el funcionamiento del tribómetro espiga-disco (pin-on-disk), los materiales utilizados para llevar a cabo la experimentación, y finalmente los fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización empleadas.

### 3.1. Materiales

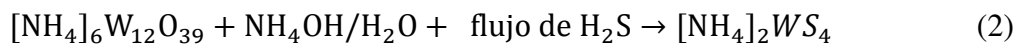
Los materiales empleados para el desarrollo de los experimentos en los contactos tribológicos se describen a continuación:

#### 3.1.1. Tiomolibdato de amonio y tiotungstato de amonio

Las sales de tiomolibdato y tiotungstato de amonio se obtuvieron por medio de la síntesis reportada por G. Alonso y colaboradores [34]. La preparación del tiomolibdato de amonio ( $[\text{NH}_4]_2\text{MoS}_4$ ) soluble en agua se obtiene a partir del heptamolibdato de amonio ( $[\text{NH}_4]_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) el cual se disuelve en una solución de agua/amonio y se pone en contacto con un flujo de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ), a temperatura ambiente, de acuerdo con la siguiente reacción química:



La preparación del tiotungstato de amonio se obtiene a partir de disolver metatungstato de amonio ( $[\text{NH}_4]_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ ) en una solución agua/amonio con un flujo de sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) a temperatura ambiente de acuerdo con la siguiente reacción:



En ambos casos el precipitado resultante es la sal de tiometalatos de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$  (donde  $\text{M} = \text{Mo}$  o  $\text{W}$ ).

## 3.2. Tribómetro

El tribómetro es un instrumento que evalúa las propiedades tribológicas tales, como el coeficiente de fricción, la fuerza de fricción, y el volumen de desgaste entre dos superficies en contacto. Un tribómetro es el nombre general dado a una máquina o dispositivo utilizado para realizar pruebas y simulaciones de desgaste, fricción y de lubricación, que son objeto de estudio de la tribología [35]. En la tabla 1 se muestran diferentes configuraciones geométricas de los tribómetros.

### 3.2.1. Tribómetro Espiga-Disco (pin-on-disk)

El tribómetro espiga-disco (pin-on-disk) es probablemente el equipo de laboratorio más utilizado para medir fricción, grado de desgaste y daño superficial de combinaciones de metales y lubricantes bajo condiciones seleccionadas de carga, velocidad y temperatura [36]. La figura 3.1 muestra un esquema general de este tribómetro. La presión normal a la superficie es generada por un peso muerto colocado sobre la espiga. El disco se coloca bajo la espiga y se hace girar de tal forma que la espiga genera una huella en el disco la cual entra en contacto con la espiga una y otra vez. En este equipo se pueden evaluar recubrimientos en contactos secos, o bien, lubricantes y aditivos lubricantes si las piezas son sumergidas en el fluido lubricante que se desea evaluar.

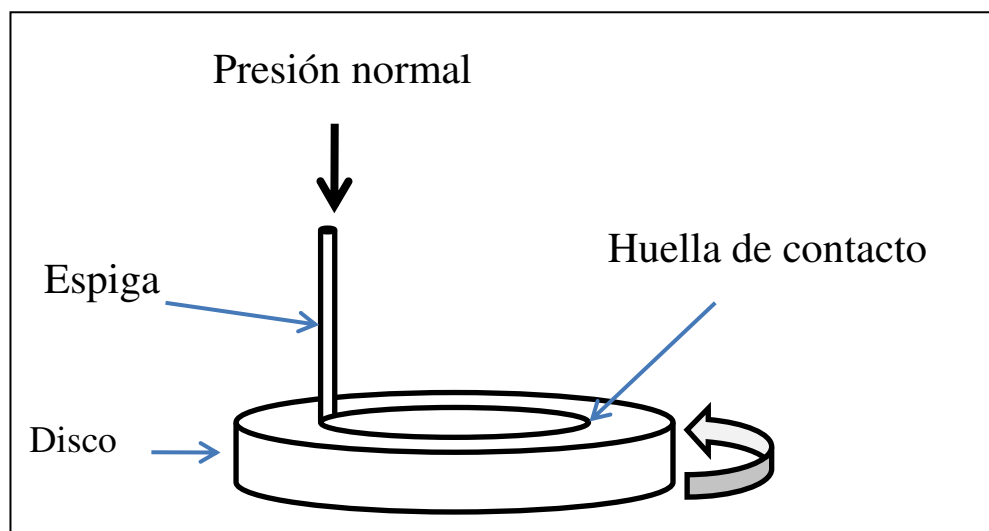
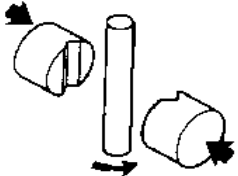
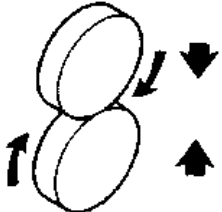
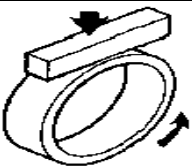
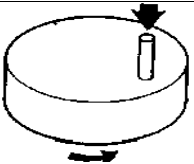
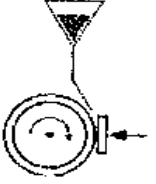
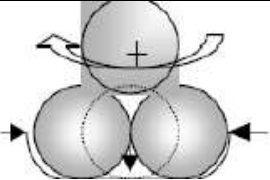
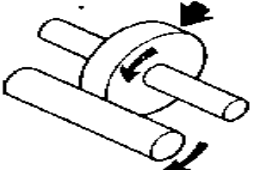
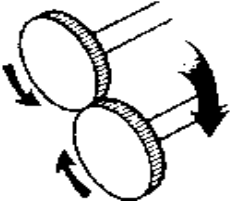


Figura 3.1. Imagen del tribómetro espiga-disco.

Tabla 1. Configuración geométrica de algunas pruebas tribológicas.

Configuración	Nombre	Régimen	Condiciones
	Espiga sobre bloques "Pin on Vee"	Presión extrema	Velocidad de la flecha 290 rpm, velocidad 0.1 m/s, carga de 89-2000 N
	Discos encontrados "Amsler"	Presión extrema	Velocidad del disco inferior 400 rpm, velocidad del disco superior 440 rpm, con una carga de 196 N. Puede ser en condición seca o lubricada.
	Bloque sobre anillo "Block on ring"	Capa límite y presión extrema	Velocidad del anillo 197 rpm, una carga mínima de 340 N y máxima de 2800 N y con una duración de 20,000 ciclos.
	Espiga sobre disco "Pin on Disk"	Capa límite	Velocidad del disco de 60-600 rpm carga aplicada al perno variable.
	Arena seca/disco metálico vulcanizado "Sand and disc"	Capa límite y presión extrema	Velocidad del disco metálico vulcanizado 200 rpm, carga aplicada 130 N, flujo de arena 30 a 400 g/min
	Cuatro bolas "Four ball"	Presión extrema	Velocidad de la cuarta bola 1750 rpm, carga normal variable con un máximo de 1000 N.
	Fatiga por contacto de rodadura "Roller contact"	Presión extrema	Velocidad del disco 1050 a 1500 rpm, carga variable
	Desgaste de engranes "Gear Scuffing"	Capa límite y presión extrema	Numero de dientes: de 15 a 16, velocidad del piñon 2000 rpm, carga incremental en pasos, bañados en lubricantes

### 3.2.2. Experimentos en el tribómetro

Las pruebas de contacto se realizaron en un tribómetro espiga-disco (pin-on-disk) (Micro Photonics-Tribometer, figura 3.2) el cual consiste en una punta (espiga) montada en un brazo rígido diseñado como un transductor de fuerza sin fricción. La punta tiene un diámetro de 6 mm y está fabricada de acero martensítico 440C. El disco es de acero AISI 1018 de bajo contenido de carbono. Sobre el brazo se colocan 10 N de peso muerto, y la espiga queda en contacto con el disco de acero sumergiendo ambas piezas en el lubricante a evaluar. El espécimen de acero se hace girar a una velocidad constante de 1 mm por segundo durante 1 hora en cada prueba, realizando un recorrido de 3.6 metros. El coeficiente de fricción es medido durante la prueba midiendo la deflexión del brazo. La tasa de desgaste es obtenida del registro de un sensor de posición de la espiga. El lubricante se preparó disolviendo 0.3%, 0.25%, 0.2% y 0.1% en peso de molibdeno en agua tri-distilada para el tiomolibdato de amonio, y 0.3% y 0.5% en peso de tungsteno para el tiotungstato de amonio. La temperatura del lubricante se mantuvo constante a 30°C durante cada experimento. Los discos de acero fueron analizados con microscopía electrónica de barrido (SEM/EDAX) y espectroscopía Raman.



Figura 3.2. Esquema del tribómetro espiga-disco usado.

### 3.3. Técnicas de caracterización

Las técnicas que se usaron para caracterizar nuestras muestras fueron espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido, de las cuales se da una breve descripción de sus fundamentos y principios de operación.

#### 3.3.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía de Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación [37]. El análisis mediante la espectroscopía de Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz se dispersa inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar ningún tipo de preparación especial y que no conlleva a ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva [38].

El fenómeno conocido como efecto Raman fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman (figura 3.3) en el año 1928, lo que le supuso la obtención del premio Nobel de física en 1930. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de dispersión de la luz que permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares. Sus estudios sobre este fenómeno se inspiraron en los trabajos realizados anteriormente por Rayleigh. A diferencia de Rayleigh que afirmaba que el color azul del mar no es más que el azul del cielo visto en reflexión, Raman realizó un experimento sencillo mediante el que pudo demostrar que el color azul del agua procedía de un fenómeno propio, posteriormente explicado como la dispersión de la luz debido a su interacción con las moléculas del agua. En 1923, mientras estudiaba la dispersión de la luz en el agua y en alcoholes purificados, uno de sus alumnos observó un cambio de color en un rayo de luz solar al ser filtrado, él y su equipo no fueron capaces de eliminar este efecto y por lo tanto sospecharon que el fenómeno era una propiedad característica de la sustancia. Tras realizar diversos estudios durante los cinco años siguientes, Raman y su

discípulo Krishnan, publicaron el famoso artículo en la revista *Nature* en 1928, en el que describieron este nuevo tipo de radiación secundaria [37].



Figura 3.3. Fotografía de Chandrasekhara Venkata Raman

Los espectros Raman se obtienen irradiando una muestra con un potente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante la radiación, se registra con un espectrómetro adecuado, el espectro dispersado a un cierto ángulo (por lo general 90° grados). La frecuencia a la cual es liberado éste fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula [38, 48]. Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa por una línea horizontal se muestra en la figura 3.4.

Cuando los fotones del haz de luz incidente, con energía  $h\nu_0$  (donde  $h$  es la constante de Plank) es mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada  $10^{11}$  incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

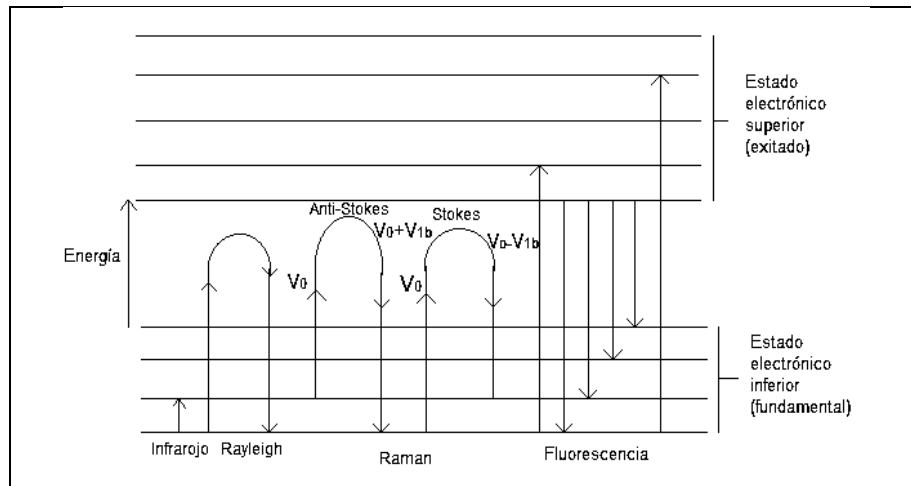


Figura 3.4. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones de estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

En la espectroscopía Raman pueden distinguirse los siguientes casos:

- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico, ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; la molécula vuelve al mismo nivel de energía que tenía antes del choque y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que el incidente, dando lugar a la dispersión Rayleigh;
- Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos:
  - a) si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 - \nu_r$  y se produce la dispersión Raman Stokes;
  - b) si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado

vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón es dispersado con frecuencia  $\nu_0 + \nu_r$  y se produce la *dispersión Raman anti-Stokes*.

Cada material tendrá un conjunto de valores característicos de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado y al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en  $\text{cm}^{-1}$ :

$$u = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} [\text{cm}^{-1}] \quad 3.1$$

El desplazamiento Raman es independiente de la frecuencia incidente  $\nu_0$  y la banda de Rayleigh se toma como el origen del eje. Así, en el eje de las abscisas aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la excitación del láser, normalizada respecto a la velocidad de la luz:

$$u = (\nu - \nu_0)/c = 1/\lambda \quad 3.2$$

Como se observa en la figura 3.5, el espectro Raman [37] está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh [38].

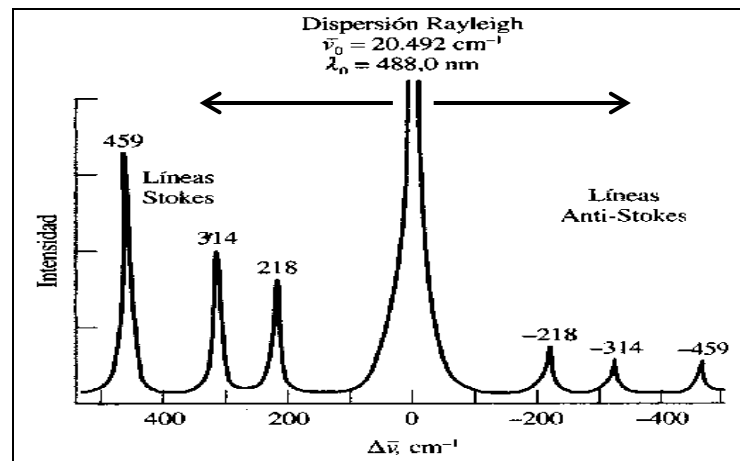


Figura 3.5. Espectro Raman del tetracloruro de carbono

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variación de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular.

Esta dispersión Raman, implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula, seguida por la re-emisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado electrónico fundamental. En su forma distorsionada la molécula está temporalmente polarizada; es decir se crea momentáneamente un dipolo inducido que desaparece por relajación y emisión.

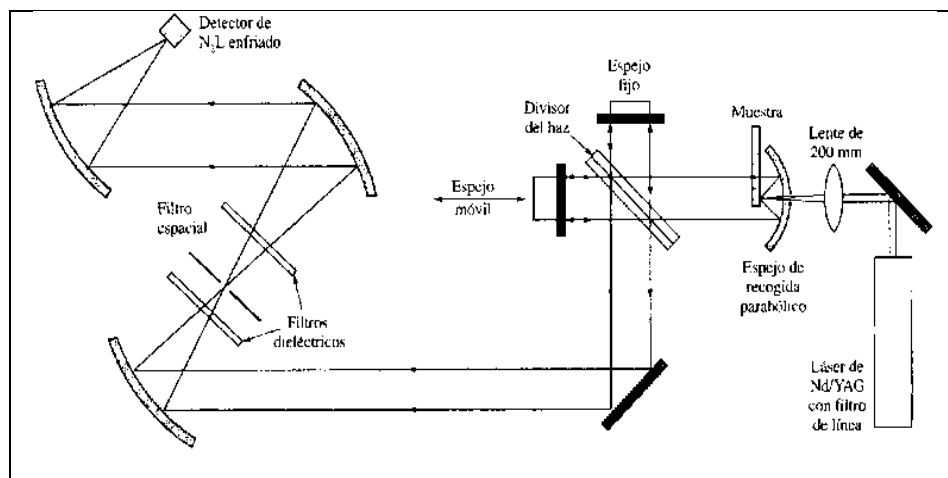


Figura 3.6. Esquema de la óptica de un espectrómetro Raman-FT ( $N_2L$  = Nitrógeno líquido)

La intensidad o potencia de un pico Raman normal depende en forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad del láser, y de la concentración de los grupos activos, además de otros factores. Las intensidades Raman, por lo general son directamente proporcionales a la concentración de las especies activas [38]; además de la información respecto a la frecuencia y a la intensidad, un parámetro adicional que a veces es útil en la determinación de estructuras moleculares, denominado “cociente o razón de polarizabilidad y polarización. El primer término describe la propiedad molecular que tiene que ver con la deformación de un enlace. En cambio la polarización es una propiedad del haz de radiación y

describe el plano en el que vibra. Cuando los espectros Raman se excitan con una radiación polarizada en un plano (como es el caso cuando se utiliza una fuente láser), la radiación dispersada se encuentra parcialmente polarizada dependiendo de su polarización y del tipo de vibración responsable de la dispersión [37]. En la figura 3.6 se muestra la óptica de un espectrómetro Raman.

Debido a que la señal de Raman es aproximadamente un millón de veces más débil que la intensidad de la luz incidente, el desarrollo de la espectroscopía Raman no ocurrió sino hasta la invención de fuentes de luz muy intensas. Fue el advenimiento del rayo LASER (Light Amplification of Stimulated Emission of Radiation) el que le dio un impulso formidable a la espectroscopía Raman [38].

En la tabla 2 se muestran las principales líneas de emisión (longitud de onda y número de onda) de dos tipos de láseres de gas comúnmente utilizados en espectroscopía Raman: el de iones de argón  $Ar^+$  y el de iones de kriptón  $Kr^+$ . Con estos dos tipos de láseres se cubre la región visible del espectro electromagnético.

Tabla 2. Principales líneas de emisión de los láseres de argón y kriptón.

Tipo de láser	Líneas de emisión				
	Longitud de onda (nm)				
	Número de onda ( $cm^{-1}$ )				
$Ar^+$	514.5	488	476.5	457.9	454.5
	19436.3 verde	20491.8 azul	20986.3	21838.8	22002.2
$Kr^+$	647.1	538.1	530.9	482.5	415.4
	15453.5 rojo	17602.5	18835.9 Verde- amarillo	20725.3	24073.1 violeta

El análisis Raman se efectuó usando un sistema Micro Raman Dilor (figura 3.7) modelo LabRam equipado con un láser He-Ne de 20 mW de emisión a 632.8 nm, un filtro holográfico con ranura hecho por Kaiser Optical Systems, Inc. (modelo super Notch-Plus), una cámara CCD 256 X q1024-pixel como detector, una mesa posicionadora XY controlada por computadora con una resolución espacial de 0.1  $\mu m$ , 2 crátulas intercambiables (600 y 1800  $g/mm^{-1}$ ) y un microscopio co-focal con objetivos de 10, 50 y 100 X. Todas las mediciones fueron hechas a temperatura ambiente sin preparación especial de las muestras.



Figura 3.7. Imagen de espectrofotómetro Raman usado.

### 3.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (figura 3.8) es una de las técnicas más versátiles en el estudio y análisis de las características micro estructurales de objetos sólidos. Esta técnica nos permiten observar muestras relacionadas con el campo de la ciencia de materiales y de materiales biológicos. Otra característica importante de microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en ingles SEM) es que podemos observar muestras en tres dimensiones en contraste con la microscopía electrónica de transmisión (TEM) en donde las muestras son observadas en dos dimensiones, lo cual representa una pérdida en información relacionada con el espesor. Además de que para ésta última técnica la preparación de la muestra debe ser lo suficientemente delgada como para ser transparente al haz de electrones [41].

La versatilidad de la microscopía electrónica de barrido respecto a la transmisión se deriva en gran medida de la gran variedad de interacciones que sufre el haz de electrones en el espécimen y la preparación. Las interacciones pueden dar información sobre la composición del espécimen, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, etc. (figura 3.9). En el TEM como en el SEM las interacciones pueden ser divididas en dos clases.

1. Fenómenos de dispersión elástica que afectan las trayectorias del haz de electrones dentro del espécimen sin alterar la energía cinética de los electrones. La dispersión elástica es responsable del fenómeno de retro-dispersión electrónica.

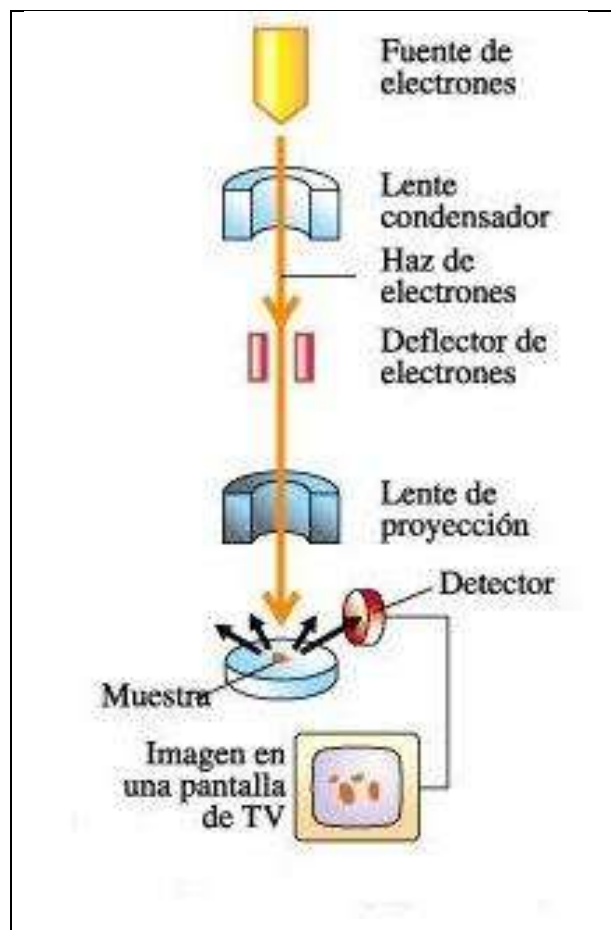


Figura 3.8. Esquema del microscopio electrónico de barrido.

2. Eventos de dispersión inelástica, dan como origen a diferentes tipos de señales como resultado de la pérdida de energía o transferencia de energía a los átomos del espécimen que conducen a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X característicos y bremsstrahlung (el continuo o fondo), pares electrón-hueco en semiconductores y aislantes, radiación electromagnética de longitud de onda larga en el visible, radiaciones ultravioleta e infrarroja del espectro, vibraciones de la red (fonones) y oscilaciones colectivas de los electrones en los metales (plasmones) [16].

Los dos tipos de microscopía deben trabajar en un sistema de vacío tal que permita el viaje del haz de electrones a través de la columna con la finalidad de evitar que las moléculas de aire dispersen los electrones primarios, ya que son muy sensibles a vibraciones y a campos electromagnéticos externos, y necesitan fuentes muy estables tanto de electrones como de voltaje para alimentar las lentes magnéticas [43].

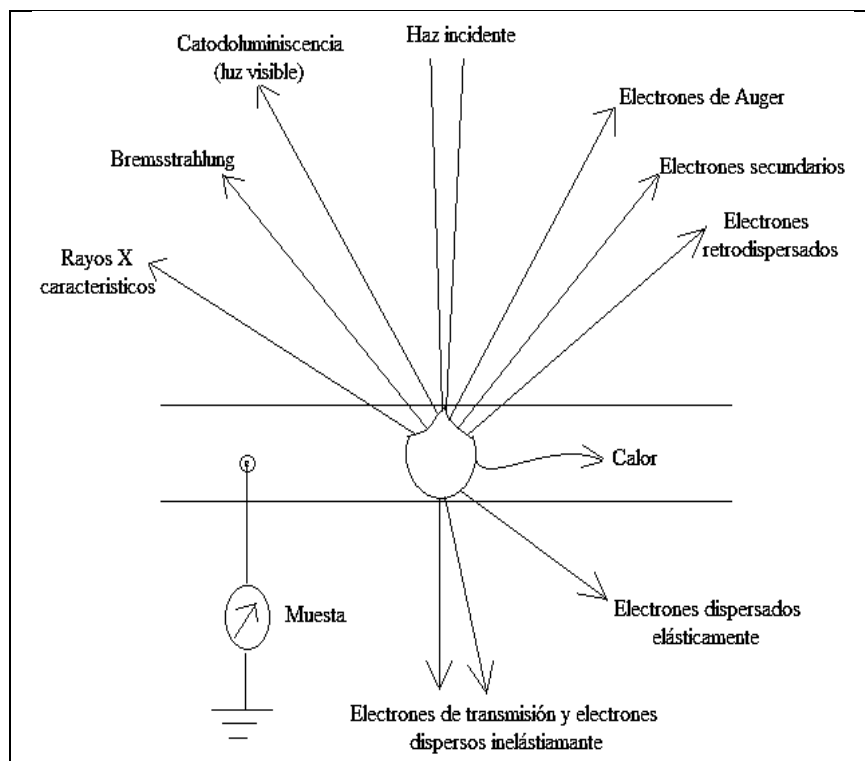


Figura 3.9. Esquema de las diversas interacciones cuando un haz de electrones interactúa con una muestra sólida.

Se examinaron las huellas de desgaste con la formación de la película utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM5800 LV, como se muestra en la imagen 3.10.



Figura 3.10. Microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM5800 LV

### 3.3.3. Análisis de dispersión de energía de rayos X (EDAX)

El análisis EDAX por sus siglas en inglés (Energy Dispersive X-ray Analysis) es una técnica utilizada para identificar la composición elemental de la muestra, o un área de su interés. El sistema de análisis de EDAX (Figura 3.11) funciona como una característica integrada de un microscopio electrónico de barrido (SEM), y no puede operar por su cuenta sin la segunda.

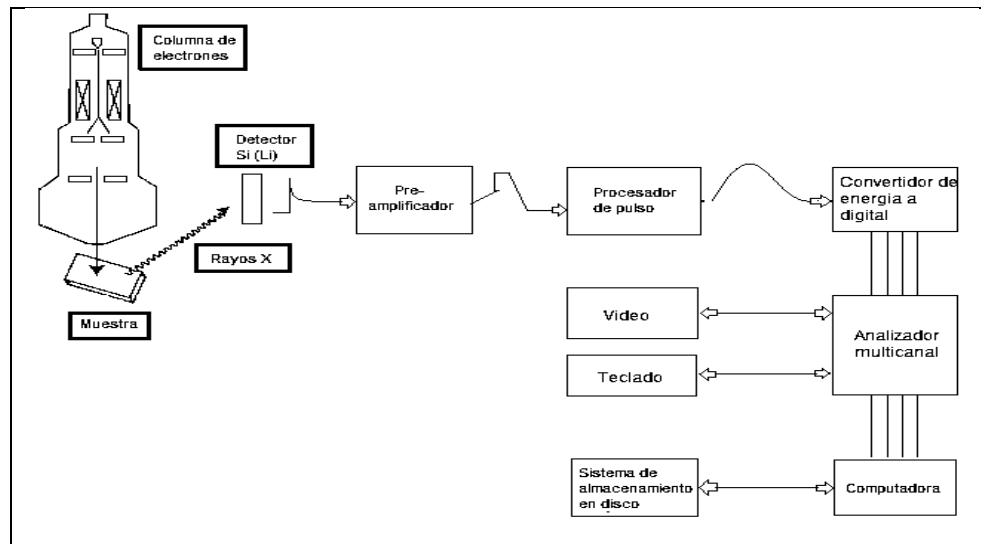


Figura 3.11. Componentes de un sistema típico de EDAX

Durante el análisis EDAX, la muestra es bombardeada con un haz de electrones en el interior del microscopio electrónico de barrido. Los electrones que bombardean chocan con los electrones de los átomos de la muestra, incidiendo a algunos de ellos en el proceso. Una posición desocupada por un electrón expulsado de la banda interior es finalmente ocupada por un electrón de mayor energía de una banda exterior. Sin embargo, para poder llevarse a cabo la transferencia del electrón exterior este debe renunciar a una parte de su energía mediante la emisión de rayos-X.

La cantidad de energía liberada por la transferencia de electrones depende de que banda se esté transfiriendo, así como a que banda se hace la transferencia. Además, el átomo de cada elemento libera rayos X con cantidades específicas de energía durante el proceso de transferencia. Así, mediante la medición de las cantidades de energía presente en los rayos X

son liberados por un espécimen durante el bombardeo de haz de electrones, la identidad del átomo de la cual los rayos X fue emitida puede ser establecida [47].

Se examinaron las huellas de desgaste con la formación de la película utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM5800 LV. Los espectros EDX se obtuvieron a 10 keV y una corriente de 2.0 nA y un ángulo de detección de 25°.

## Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se discutirán los resultados obtenidos de las propiedades tribológicas del tiomolibdato y el tiotungstato de amonio como aditivos solubles en agua para contactos acero-acero en condiciones de lubricación de capa límite.

### 4.1. Tiomolibdato de amonio

En esta primera sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de las pruebas tribológicas realizadas en condiciones de capa límite y las caracterizaciones correspondientes de las zonas de contacto al usar el tiomolibdato de amonio como aditivo lubricante variando la concentración entre 0.10, 0.20, 0.25 y 0.30% en peso de molibdeno y a una carga y velocidad fijas de 10 N y 1 mm/segundo por 1 hora. Estos dos valores de estos parámetros corresponden a la máxima carga y la velocidad mínima posible que el equipo permite reproducir.

#### 4.1.1. Coeficiente de fricción

La figura 4.1 muestra el comportamiento del coeficiente de fricción en función del tiempo para contactos acero-acero utilizando el tiomolibdato de amonio como aditivo lubricante disuelto en agua tridestilada a 0.10, 0.20, 0.25 y 0.30% en peso de molibdeno. En la grafica se pueden observar comportamientos diferentes dependiendo de la concentración utilizada. Cuando el experimento se realizó con agua solamente, se observa un valor inicial del coeficiente de fricción de  $\sim 0.15$  el cual se mantiene por 100 segundos. Después, el coeficiente de fricción se incrementa a  $\sim 0.42$  en 500 segundos y aumenta gradualmente hasta alcanzar un valor final de  $\sim 0.48$ . De este experimento se puede apreciar que el agua por sí sola no logra evitar el contacto entre las superficies lubricadas para disminuir el coeficiente de fricción y que no forma ninguna película de algún material en la interfase del contacto que logre evitar el alto coeficiente de fricción observado. Al agregar 0.1% en peso de molibdeno a partir de disolver la cantidad correspondiente de tiomolibdato de amonio en agua tridestilada, se observa un comportamiento diferente. El coeficiente de fricción inicial es de  $\sim 0.10$  el cual, después de 200 segundos aproximadamente, aumenta rápidamente a un valor de  $\sim 0.52$  en  $\sim 1200$  segundos. A partir de este punto inicia una disminución gradual en dos etapas. En la primera etapa se observa una disminución de  $\sim 0.52$  a  $\sim 0.32$  en aproximadamente 500

segundos. En la segunda etapa se observa una disminución de  $\sim 0.32$  a  $\sim 0.11$  en el tiempo que resta para concluir el experimento ( $\sim 2000$  segundos). Estos resultados sugieren que durante los primeros 1200 segundos del experimento existe un contacto directo entre las dos superficies ocasionando un valor elevado del coeficiente de fricción. Después de este tiempo se origina la formación de una película en la interfase que promueve la disminución gradual del coeficiente de fricción. Esta película protectora es formada a partir de la descomposición y/o reacción del tiomolibdato de amonio en la interfase. Cuando se utiliza 0.2% y 0.25% en peso de molibdeno, la respuesta del coeficiente de fricción sigue el mismo comportamiento. El valor inicial del coeficiente de fricción para ambas concentraciones es de  $\sim 0.10$ . Para la concentración de 0.2%, este valor se mantiene por  $\sim 1500$  segundos. A partir de este tiempo aumenta a  $\sim 0.31$  e inicia inmediatamente una disminución gradual a un valor de  $\sim 0.13$  por el resto del tiempo del experimento ( $\sim 2000$  segundos) de manera similar a la trayectoria observada en la segunda etapa de disminución que para la concentración de 0.1%. A una concentración de 0.25%, el valor inicial del coeficiente de fricción de 0.1 disminuye a  $\sim 0.05$  después de 300 segundos y se mantiene en este valor hasta un tiempo de 1300 segundos. A partir de este tiempo, aumenta rápidamente a  $\sim 0.31$  en 200 segundos e inicia una disminución gradual hasta  $\sim 0.14$  por el resto del tiempo del experimento ( $\sim 2000$  segundos) exactamente a la misma velocidad de disminución que la observada para las concentraciones 0.10% y 0.20%. Estas observaciones sugieren que existen dos tipos de películas protectoras formadas en la interfase a diferentes tiempos, la primera estaría asociada a la disminución inicial del coeficiente de fricción por los primeros 1500 segundos y la segunda a la disminución gradual de  $\sim 0.32$  a  $\sim 0.13$  por el resto del tiempo del experimento. A una concentración de 0.30%, el valor inicial es de  $\sim 0.10$  el cual disminuye hasta  $\sim 0.04$  y se mantiene estable durante todo el experimento. Esto sugiere que, a esta concentración, la película protectora es capaz de regenerarse durante todo el tiempo del experimento para disminuir y mantener el coeficiente de fricción al valor mínimo detectado. Posiblemente la naturaleza química de esta película es igual a la formada a 0.20% y 0.25% por los primeros 1500 segundos. Podemos suponer que la temperatura de descomposición térmica del tiomolibdato de amonio es generada en la interfase del contacto debido al contacto continuo de las superficies y que los productos de su descomposición, ya sean adsorbidos o reaccionando con las superficies de acero, forman la

película protectora que logra disminuir el coeficiente de fricción. Estas ideas serán discutidas en la sección de análisis químico de las zonas de contacto.

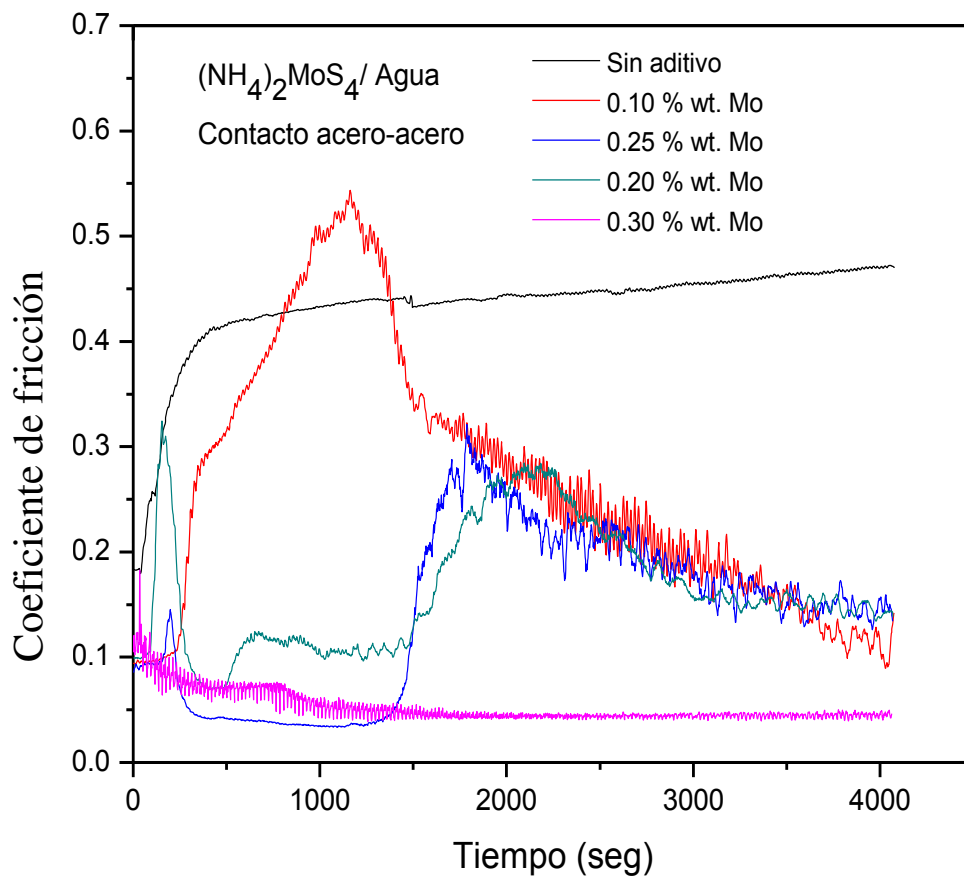


Figura 4.1. Evaluaciones tribológicas del tiomolibdato de amonio disuelto en agua variando la concentración en peso del molibdeno para un contacto acero-acero.

#### 4.1.2. Desgaste

La velocidad de desgaste es medido mediante el registro de la señal generada por un sensor de posición localizado en la espiga del tribómetro en función del tiempo. Así, la penetración de la espiga en la superficie del disco de acero debido al desgaste generado en la interfase es registrada como un desplazamiento positivo. La pendiente de una gráfica posición *versus* tiempo indicará la tasa de desgaste para la concentración evaluada. En el transcurso de un experimento pueden observarse diferentes pendientes dependiendo de la formación de alguna película en el interior del contacto por efectos de adsorción y/o reacción de los aditivos lubricantes con las superficies. Una pendiente negativa será la indicación de que existe la formación de algún material en la interfase y que la acumulación de este genera un

desplazamiento negativo de la espiga. La figura 4.2 corresponde a la evaluación de la tasa de desgaste para una concentración de 0.10, 0.2 y 0.3% en peso de molibdeno y en la cual se ilustran los comportamientos descritos anteriormente. En la gráfica se observan dos regiones de desgaste las cuales ocurren a tiempos distintos para cada concentración. Las pendientes obtenidas de la primera región de desgaste son mayores que las pendiente de la segunda región, lo que indica que durante el tiempo del desarrollo de la primer región de desgaste, la formación de una película sólida resistente al desgaste esta en proceso y que, una vez formada esta, la velocidad de desgaste disminuye sustancialmente. Los valores de las dos regiones de desgaste para cada concentración se muestran en la tabla 3. Es importante ver que la tasa de desgaste obtenido para la región de desgaste 2 a una concentración de 0.3% en peso de molibdeno es mucho menor (dos ordenes de magnitud) que la obtenida para las demás concentraciones. Este hecho muestra que la resistencia propia al desgaste de los materiales formados en la interfase es diferente por lo que podemos suponer la formación de dos películas de materiales distintos dependiendo de la concentración de aditivo utilizada.

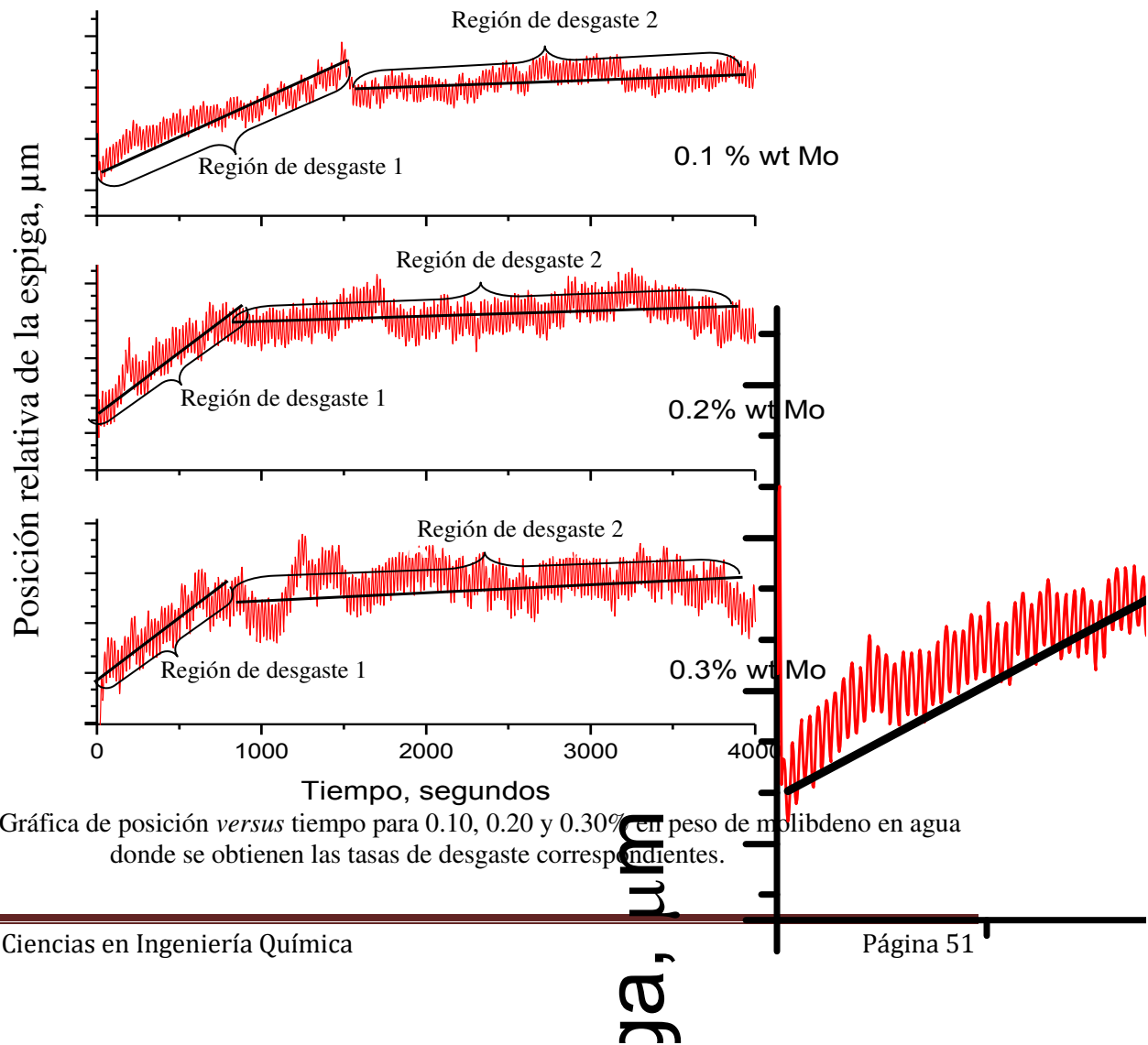


Figura 4.2. Gráfica de posición *versus* tiempo para 0.10, 0.20 y 0.30% en peso de molibdeno en agua donde se obtienen las tasas de desgaste correspondientes.

Tabla 3. Velocidades de desgaste de cada región para las diferentes concentraciones de molibdeno.

Concentración de molibdeno	Región de desgaste 1 mm/s $\times 10^{-6}$	Región de desgaste 2 mm/s $\times 10^{-6}$
Sin aditivo	3.440	3.440
0.10 %	2.051	0.312
0.20 %	1.352	0.482
0.25%	2.518	0.520
0.30%	1.360	0.093

Los resultados mostrados en la tabla 3 se pueden interpretar de la siguiente manera. Cuando el experimento se realizó sin la incorporación de molibdeno, la tasa de desgaste estimada es la más alta registrada y es constante durante la duración del experimento. Obviamente, al no haber ningún aditivo lubricante, no existe la posibilidad de formar alguna película protectora en la interfase por lo que el desgaste es alto. Al adicionar tiomolibdato de amonio, se observa una disminución de la tasa de desgaste respecto a la obtenida con agua. La región de desgaste 1 abarca los primeros 1500 segundos del experimento. Esto sugiere que se forma una película sólida en la interfase capaz de disminuir el desgaste y que está también relacionada con el comportamiento de los coeficientes de fricción analizados anteriormente. En la región de desgaste 2 se obtiene una tasa de desgaste similar para las concentraciones 0.10, 0.20 y 0.25% en peso de molibdeno, lo que sugiere la formación de una película protectora de naturaleza química igual o similar y que está también relacionada con la disminución de fricción gradual observada para estas tres concentraciones a partir de este tiempo. Para el caso de la concentración de 0.3%, la tasa de desgaste en la región 2 es aún menor, lo que permite suponer que ocurre la formación de una película de naturaleza química distinta a la formada para las concentraciones menores evaluadas. El análisis químico de las zonas de contacto de los especímenes utilizados en las pruebas permitirá corroborar estos supuestos.

Las zonas de desgaste de los discos de acero usados fueron examinados después de realizar las pruebas tribológicas por SEM/EDAX y espectroscopía Raman para determinar la morfología y naturaleza química de las películas formadas en las zonas de contacto. Las imágenes de las zonas de contacto obtenidas por SEM para cada concentración evaluada se muestran en la figura 4.3 y 4.4. La figura 4.3 corresponde a una imagen de la zona de contacto

del disco de acero lubricado con agua únicamente. En la imagen se observa numerosos surcos profundos y paralelos generados en la dirección de deslizamiento como resultado del contacto directo entre la espiga y el disco y que son característicos de un mecanismo de desgaste adhesivo. No se observa la formación de ningún tipo de película sólida en la interfase lo cual produce un alto coeficiente de fricción y una alta velocidad de desgaste, tal y como se observó en las pruebas tribológicas.

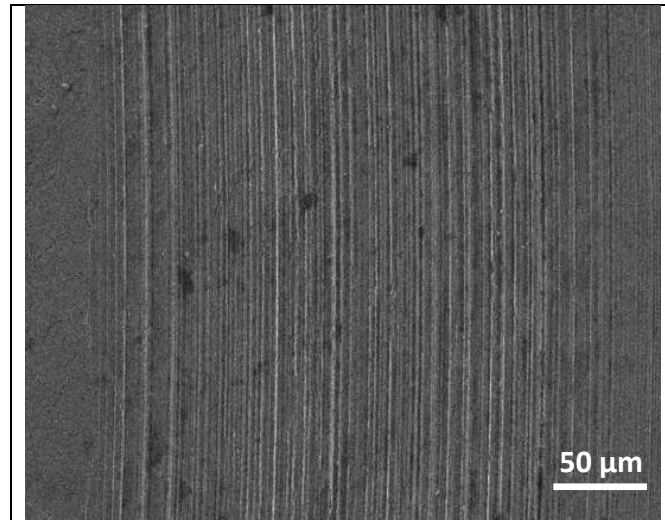


Figura 4.3. Imagen correspondiente a la zona de contacto del disco de acero lubricado con agua únicamente.

Las imágenes de las figuras 4.4(a-c) corresponden a las marcas de desgaste producidas durante las pruebas a concentraciones de molibdeno de 0.10, 0.20 y 0.25% respectivamente. En ellas se puede observar un menor daño en las superficies comparadas con la imagen del contacto usando solamente agua, así como fragmentos de las películas protectoras formadas por adsorción y/o reacción del tiomolibdato de amonio con el acero. En la figura 4.4(d) corresponde a la zona de contacto generada al usar una concentración de 0.30% en peso de molibdeno. En ella se observa la presencia de una película continua, en forma de escamas, en toda la zona del contacto, sin fragmentos o grietas, y sin evidencias de desgaste en el disco de acero. Al relacionar estas observaciones con el comportamiento del coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste, podemos observar físicamente que las películas formadas a 0.10, 0.20 y 0.25% son diferentes a la formada a 0.30% y que esta última logra brindar una mayor protección a las superficies expuestas disminuyendo el coeficiente y la velocidad de desgaste a los valores mínimos registrados en todos los experimentos realizados. Se puede indicar que, a

una concentración de 0.30%, la película es capaz de regenerarse continuamente durante todo el experimento, hecho que no ocurre a menores concentraciones, lo que sugiere una naturaleza química diferente la cual será discutida en la siguiente sección.

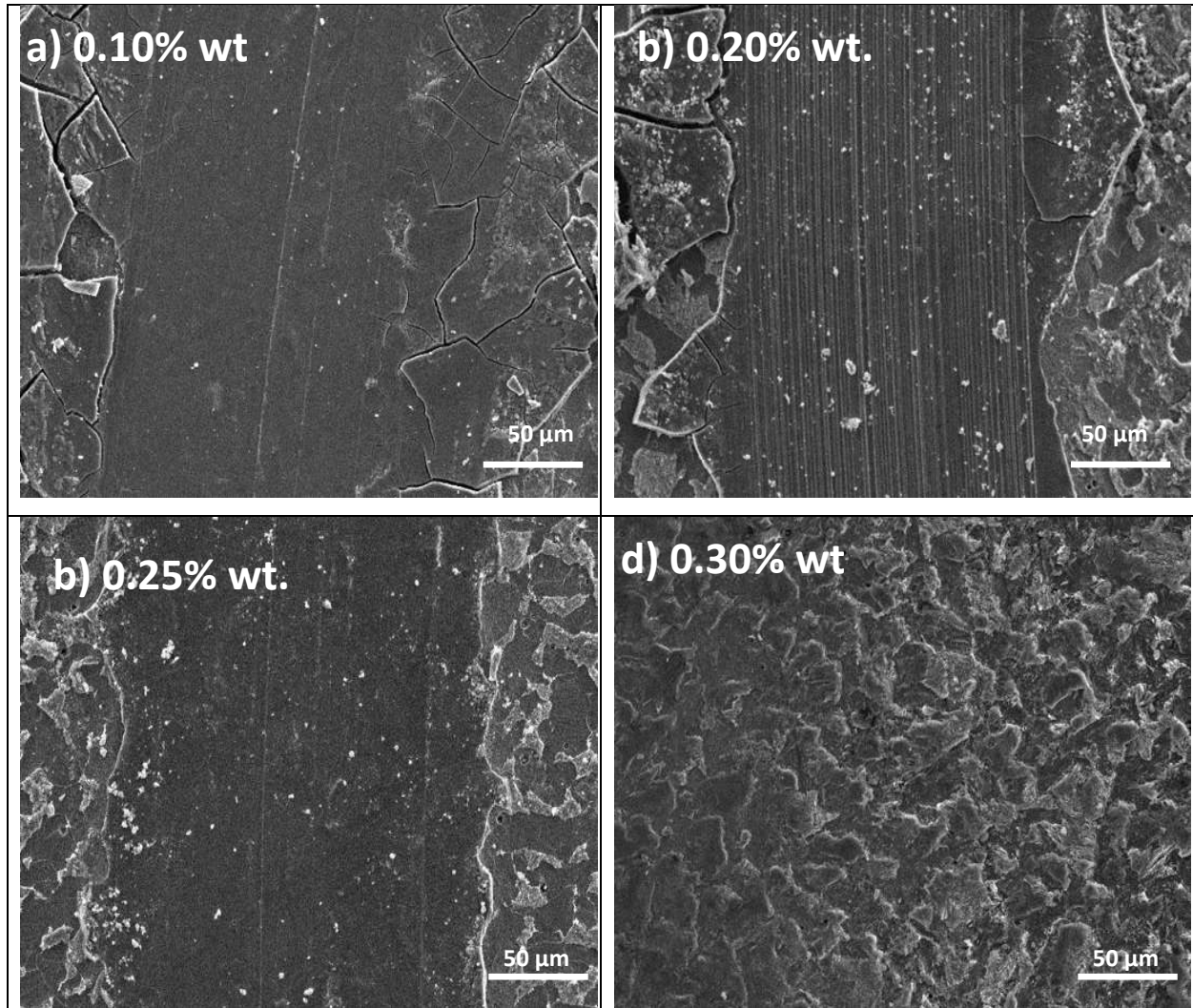


Figura 4.4. Imágenes MEB correspondientes a las marcas de desgaste producidas durante las pruebas a concentraciones de molibdeno de a) 0.10, b) 0.20 c) 0.25 y d) 0.30%.

En la trayectoria del coeficiente de fricción respecto del tiempo se observa que para las concentraciones 0.20 y 0.25% su valor es de  $\sim 0.11$  y  $\sim 0.04$  respectivamente, por un tiempo de aproximadamente 1500 segundos, justo antes de incrementarse a un valor de  $\sim 0.32$ . Durante este tiempo se podría considerar que la película formada en la interfase es similar o idéntica a la formada usando 0.30% de molibdeno y diferente a la observada al final del experimento a 0.30%. Para comprobar esta idea, un experimento realizado con 0.25% en peso de molibdeno fue detenido después de  $\sim 900$  segundos, justo cuando el coeficiente de fricción registrado era

de 0.04. La Figura 4.5 muestra una comparación de las imágenes obtenidas por SEM de las huellas de desgaste del experimento detenido, figura 4.5(a), y al final del experimento, figura 4.5(b), para una concentración de 0.25% en peso de molibdeno. Se puede observar que la película formada en el experimento detenido a 900 segundos es más continua y que existe un menor número de fragmentos de la película comparada con el experimento realizado a 3600 segundos (completo). Es de esperarse que la naturaleza química de las películas formadas en cada caso sea diferente, lo que se tratará de explicar en la siguiente sección.

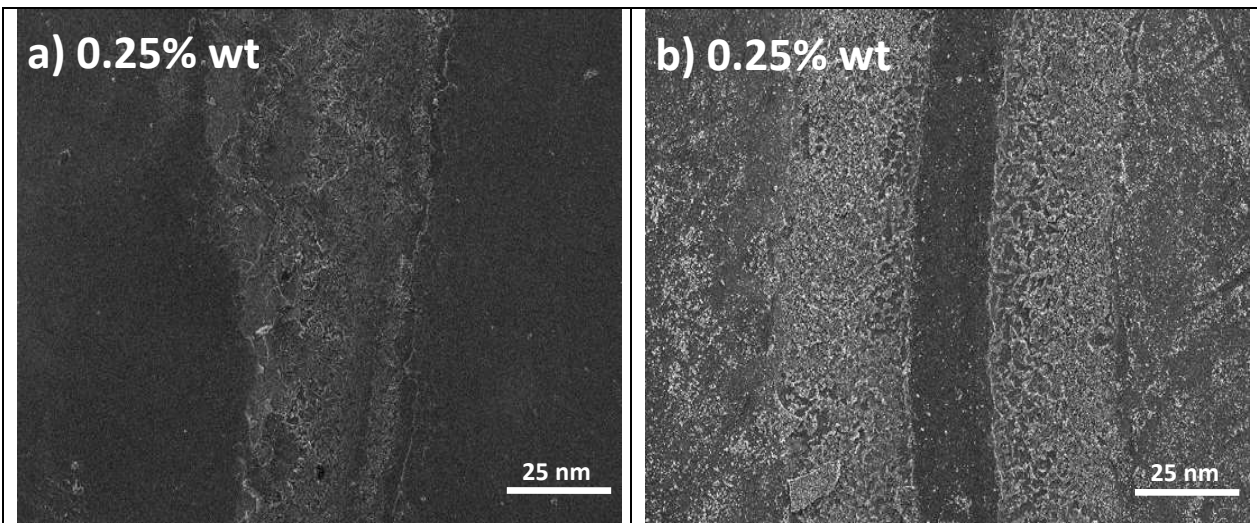


Figura 4.5. Imágenes obtenidas por MEB donde se muestra una comparación de las de las huellas de desgaste del experimento detenido a 900 segundos, figura 4.5(a), y al final del experimento a 3600 segundos, figura 4.5(b), para una concentración de 0.25% en peso de molibdeno.

#### 4.1.3. Análisis químicos EDAX y espectroscopía Raman

El análisis EDAX permite obtener una distribución de los elementos químicos presentes en las zonas de contacto así como el porcentaje atómico de cada uno de ellos. En particular, estamos interesados en mostrar la presencia de azufre, molibdeno, oxígeno y hierro con la finalidad de intuir sobre la formación de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{FeS}$  principalmente. La tabla 4 muestra los porcentajes atómicos de los elementos mencionados en la parte central de la zona de contacto para cada concentración evaluada. Los resultados de la tabla 4 permiten establecer claramente que la presencia de molibdeno y azufre en las zonas de contacto ocurre debido a la descomposición térmica del tiomolibdato de amonio en la interfase.

Tabla 4. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en la zona de contacto para las diferentes concentraciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  evaluadas.

Elemento	Sin aditivo	0.10%	0.20%	0.25%, detenido	0.25% completo	0.30%
O	21.98	19.02	23.15	44.45	23.14	41.69
Fe	78.02	77.02	50.41	38.85	59.61	41.57
S	0	3.11	20.32	12.32	12.09	12.92
Mo	0	0.85	6.12	4.38	5.16	3.82

La figura 4.6 muestra una imagen ampliada del experimento realizado a 0.25% en peso por 3600 segundos en la que se puede identificar claramente un fragmento de la película formada respecto al sustrato de acero. Se procedió a realizar un análisis EDAX sobre la película y el sustrato, y al comparar los porcentajes atómicos de Mo y S, podemos observar claramente que la película formada contiene estos elementos químicos, y no así el sustrato metálico.

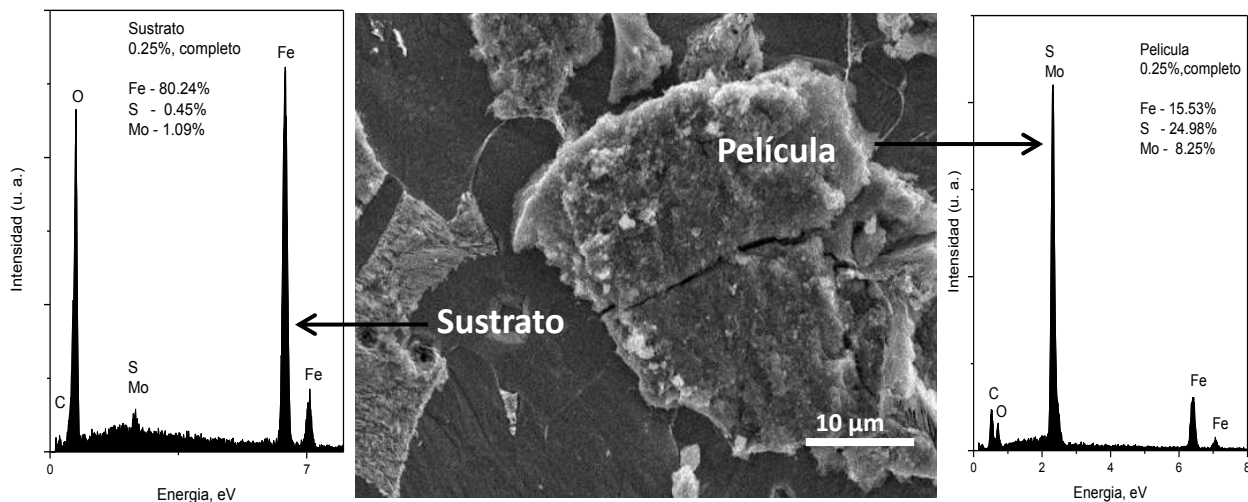


Figura 4.6. Análisis EDAX de película y sustrato para 0.25% en peso de Mo y 3600 segundos.

La figura 4.7 muestra un mapeo característico donde se puede observar la distribución del hierro, oxígeno, molibdeno y azufre. Este análisis confirma la presencia de molibdeno y azufre en zonas donde no se detecta hierro y donde evidentemente se ha formado una película, indicando la formación de películas de molibdeno y azufre en las zonas de contacto.

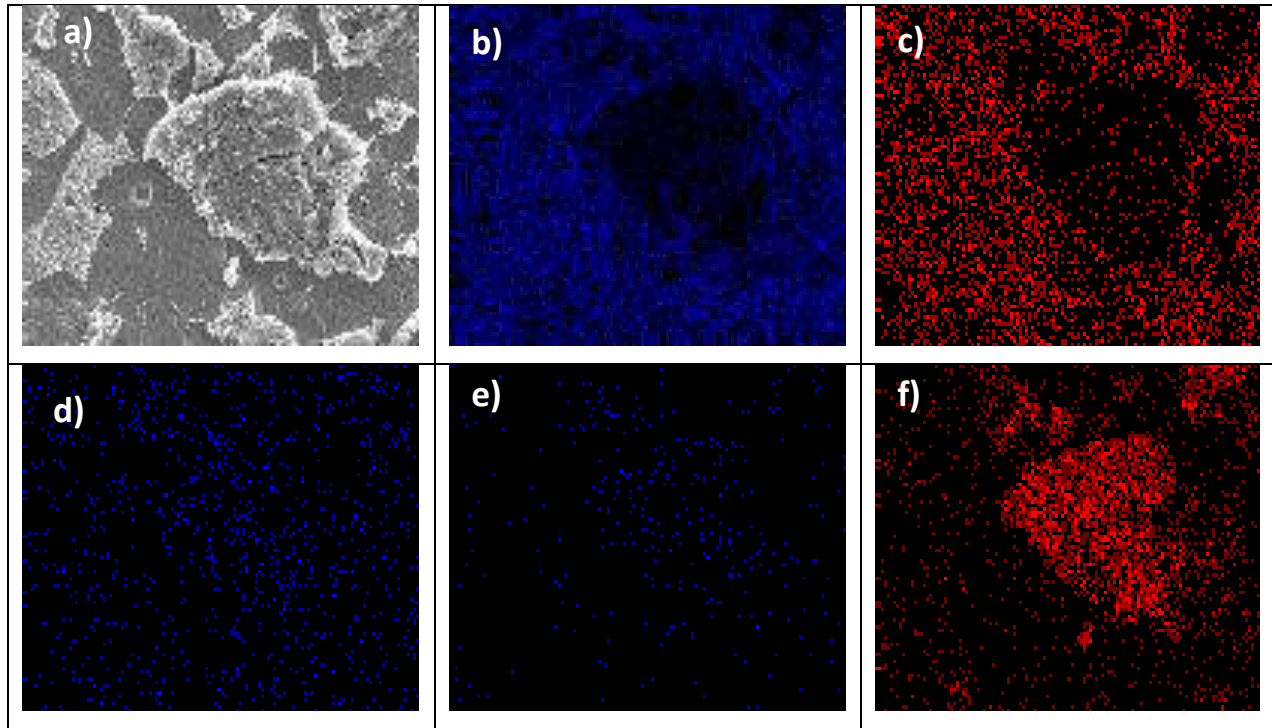


Figura 4.7. Mapeo característico donde se puede observar la distribución del hierro, oxígeno, molibdeno y azufre en una sección de la zona de contacto. La figura a) película característica, b) Fe-K, c) Fe-L, d) O, e) Mo y f) S.

Si bien los resultados obtenidos por SEM/EDAX permiten observar la presencia de molibdeno y azufre, principalmente en las películas formadas en las interfases de los contactos, no se puede determinar la naturaleza química de estas especies. El análisis por espectroscopía Raman permite determinar la presencia tanto de óxidos y sulfuros, de hierro y molibdeno, en las zonas de contacto formados como productos de la interacción química entre el tiomolibdato de amonio y la superficie de acero.

La figura 4.8 muestra los espectros Raman obtenidos del centro de las marcas de desgaste para las concentraciones 0.10, 0.20 y 0.30% en peso. Para la concentración más elevada, 0.30% en peso, el espectro presenta tres señales localizada en 286, 373 y 406  $\text{cm}^{-1}$  y que corresponden a los modos de vibración  $E_1$ ,  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  del disulfuro de molibdeno [50, 51] (figura 4.8(c)). Estas señales aparecen como resultado de las diferentes simetrías de vibración de los planos S–Mo–S [27]. Estas señales no son detectadas a 0.10% y 0.20% lo cual indica que a estas concentraciones no se forma el  $\text{MoS}_2$ . A 0.10% (figura 4.8(a)) se detectan señales localizadas en 447 y 555  $\text{cm}^{-1}$  las cuales corresponden a la presencia de goetita,  $\alpha\text{-FeOOH}$  [59], formada por la oxidación de la superficie de hierro. También se observan señales bien

definidas en 218, 248 y 286  $\text{cm}^{-1}$  las cuales corresponden a la presencia de FeS amorfo [53, 54]. A 0.20% (figura 4.8(b)) se identifican señales en 218, 265, 315 y 330  $\text{cm}^{-1}$ , todas ellas asociadas a la presencia de FeS amorfo [53, 54]. Adicionalmente se observan señales en 430, 460-470 y 560  $\text{cm}^{-1}$  las cuales indican la presencia de goetita,  $\alpha\text{-FeOOH}$ , como producto de la oxidación del acero. Este análisis permite establecer que el  $\text{MoS}_2$  formado a 0.30% en peso de molibdeno es el responsable de obtener el coeficiente de fricción más bajo y la tasa de desgaste más baja de todas las pruebas realizadas (ver sección 4.1.1. y sección 4.1.2). A concentraciones de 0.10 y 0.20% se identifica la formación de FeS como resultado de la reacción química entre los átomos de azufre liberados por la descomposición térmica del tiomolibdato de amonio y la superficie de acero, y que es el responsable de la disminución gradual del coeficiente de fricción después de los 1500 segundos y hasta el final de experimento (ver sección 4.1.1).

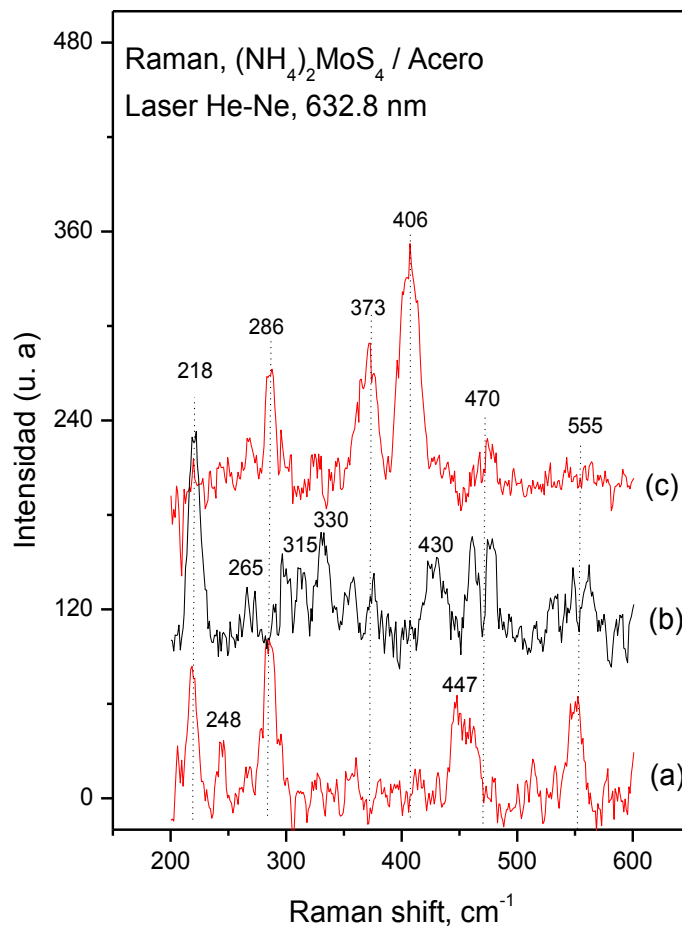


Figura 4.8. Espectros Raman obtenidos del centro de las marcas de desgaste para las concentraciones a) 0.10, b) 0.20 y c) 0.30% en peso.

La figura 4.9 presenta los espectros Raman obtenidos para una concentración de 0.25% en peso de aditivo para el experimento detenido a 900 segundos (figura 49(b)) y para el experimento completo (figura 4.9(a)). En el espectro del experimento detenido se observa claramente la formación de disulfuro de molibdeno,  $\text{MoS}_2$ , identificado por la presencia de las señales más intensas en  $373$  y  $407 \text{ cm}^{-1}$ . Adicionalmente se observan señales más débiles localizadas en  $205$ ,  $250$ ,  $265$ ,  $290$  y  $300 \text{ cm}^{-1}$ , todas ellas asociadas a la presencia de  $\text{FeS}$ . La señal observada a  $344 \text{ cm}^{-1}$  puede ser asociada a la presencia de una estequiometría distinta de  $\text{FeS}$ , presumiblemente  $\text{FeS}_2$  [53, 54]. En el espectro del experimento completo no se observan las señales correspondientes al  $\text{MoS}_2$ , únicamente las que corresponden al  $\text{FeS}$ , lo cual confirma que los valores más bajos de coeficiente de fricción se alcanzan solo cuando se tiene la presencia de una película de  $\text{MoS}_2$ .

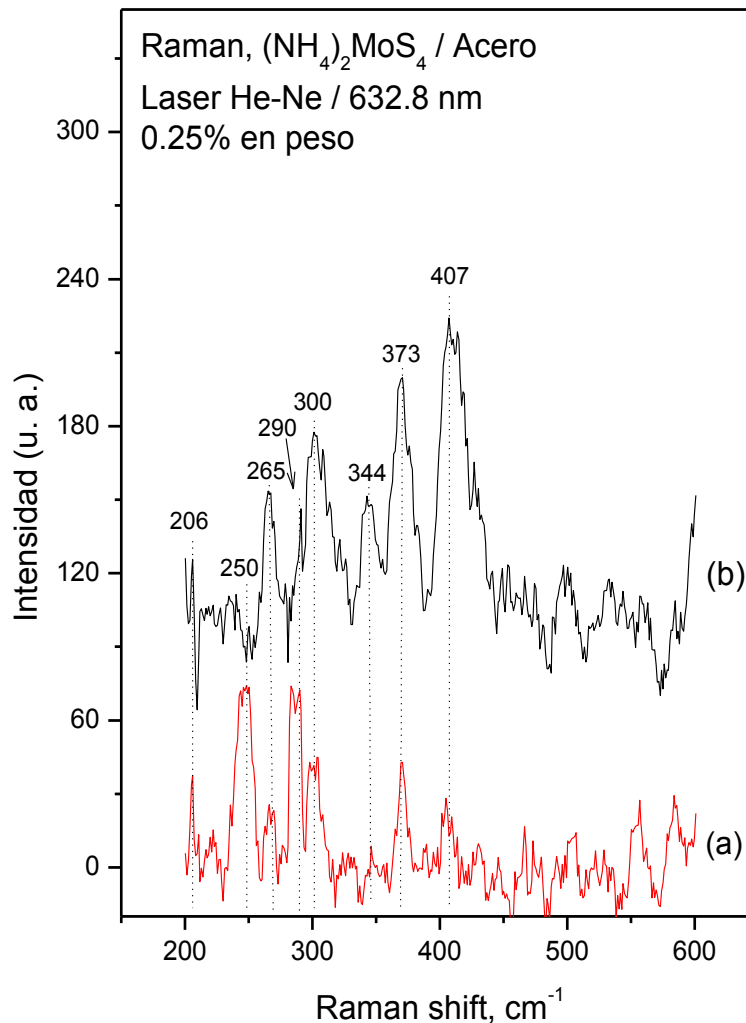
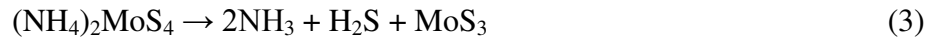


Figura 4.9. Espectros Raman obtenidos para una concentración de 0.25% en peso de aditivo para el experimento detenido a 900 segundos (b) y para el experimento completo (a).

#### 4.1.4. Interpretación de la acción tribológica del tiomolibdato de amonio

La descomposición térmica del tiomolibdato de amonio, de acuerdo a diversos análisis termo-gravimétricos reportados en la literatura [55, 56], ocurre en dos intervalos de temperatura, el primero entre 120-260 °C en el que se produce la pérdida de amoníaco y ácido sulfhídrico, y la formación de trisulfuro de molibdeno, de acuerdo a la siguiente reacción:



El trisulfuro de molibdeno formado se logra descomponer en un intervalo de temperatura amplio, desde 300 °C hasta 820 °C para formar el disulfuro de molibdeno así como iones sulfuro, de acuerdo a la siguiente reacción:



Durante las pruebas tribológicas podemos suponer que las condiciones de contacto empleadas generan temperaturas lo suficientemente elevadas para que el tiomolibdato de amonio logre descomponerse térmicamente en la interfase bajo el esquema de descomposición descrito. A una concentración de 0.3% en peso de molibdeno el análisis Raman indica claramente la formación únicamente de  $\text{MoS}_2$  y que, al formarse, se logran registrar el coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste más bajos. La formación de la película de  $\text{MoS}_2$  se produce de manera dinámica, es decir, el contacto entre las superficies de acero destruye cualquier película formada en la interfase y el tiomolibdato de amonio tendrá que ser capaz de adsorberse y descomponerse para formar la película continuamente conforme transcurre el experimento y lograr así la disminución del coeficiente de fricción. Podemos determinar que la cantidad de tiomolibdato de amonio a 0.3% en peso de molibdeno es suficiente para lograr la formación continua de la película sólida lubricante de  $\text{MoS}_2$ , desde el inicio hasta el final de la prueba. A una concentración de 0.25% en peso de molibdeno, cuando el experimento fue detenido después de 900 segundos, justo cuando el coeficiente de fricción registrado es de ~0.04, se observa también la formación de  $\text{MoS}_2$  de acuerdo al análisis Raman confirmando que el coeficiente de fricción de ~0.04 solo se logra con la formación continua de la película de  $\text{MoS}_2$ . Después de 1400 segundos, la concentración del tiomolibdato de amonio no es suficiente para mantener la formación continua de  $\text{MoS}_2$ , razón por la cual el coeficiente

de fricción se incrementa rápidamente a un coeficiente de fricción de  $\sim 0.32$ . Lo mismo sucede para una concentración de 0.2% en peso de molibdeno. A una concentración de 0.1% en peso de molibdeno, dado que el coeficiente de fricción se eleva a  $\sim 0.52$  desde el inicio de la prueba, se puede determinar que no existe la cantidad suficiente de tiomolibdato de amonio para logra la formación continua de alguna película sólida que logre disminuir el coeficiente de fricción. La disminución gradual del coeficiente de fricción de  $\sim 0.32$  a  $\sim 0.12$  observadas después de 1500 segundos para las concentraciones de 0.1, 0.2 y 0.25% en peso de molibdeno se le atribuye a la formación de sulfuro de hierro, FeS, el cual es identificado por los análisis Raman de las zonas de contacto una vez finalizada cada prueba para cada concentración. De acuerdo a la literatura, el FeS se puede formar a partir de  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  [55, 56]. Si bien el  $\text{MoS}_2$  no logra formarse continuamente o se forma solo durante los primeros 1400 segundos a estas concentraciones, la presencia de iones  $\text{S}^{2-}$  generados a partir de la descomposición del  $\text{MoS}_3$  puede favorecer la formación de FeS, la cual ocurre a partir de  $\sim 1500$  segundos hasta el final de las pruebas. La Figura 4.10 muestra un esquema general de la acción tribológica del tiomolibdato de amonio usado como aditivo lubricante soluble en agua.

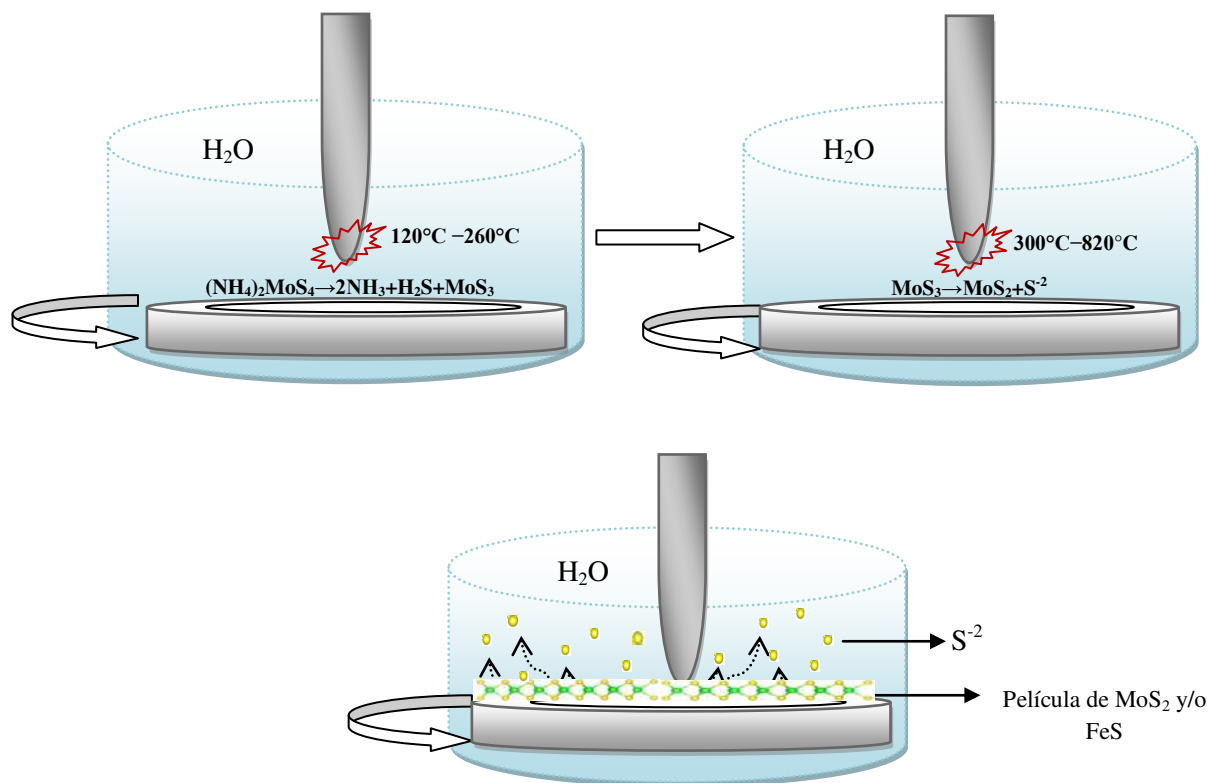


Figura 4.10. Esquema general de la acción tribológica del tiomolibdato de amonio usado como aditivo lubricante soluble en agua.

El coeficiente de fricción obtenido a una concentración de 0.30% en peso de molibdeno al disolver la cantidad correspondiente de tiomolibdato de amonio en agua tridestilada fue de 0.04. Los valores reportados de coeficiente de fricción empleando 1% en peso de nanopartículas de MoS<sub>2</sub> dispersas en aceite (poli alfa olefina) son del orden de 0.03-0.05 [27, 28]. El coeficiente de fricción reportado para el tiomolibdato de amonio disuelto en agua a una concentración de 0.30% en peso de molibdeno y evaluado sobre aluminio fue de 0.05 el cual fue atribuido a la formación de MoS<sub>2</sub> [34]. De este análisis comparativo podemos deducir que en nuestro sistema, una vez que el MoS<sub>2</sub> es formado, se obtienen coeficientes de fricción iguales a los reportados por otros autores.

## **4.2. Tiotungstato de amonio**

Para este aditivo se evaluaron dos concentraciones, 0.30 y 0.50 % en peso de tungsteno a partir de disolver la cantidad correspondiente del tiotungstato de amonio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>WS<sub>4</sub>. El ensayo fue similar para el tiomolibdato de amonio, se emplearon una carga y velocidad fijas de 10 N y 1 mm/segundo por 1 hora. Estos dos valores de estos parámetros corresponden a la máxima carga y la velocidad mínima posible que el equipo permite reproducir.

### **4.2.1. Coeficiente de fricción**

La figura 4.11 muestra la evolución del coeficiente de fricción al utilizar tiotungstato de amonio como aditivo lubricante soluble en agua. Para la concentración a 0.30% el coeficiente de fricción inicial registrado fue de 0.10 y rápidamente incrementa su valor a ~0.22 durante los primeros 150 segundos. A partir de este punto se observa una disminución gradual para obtener un valor de ~0.04 después de 4000 segundos. Al incrementar la concentración del aditivo a 0.50% se aprecia una evolución del coeficiente de fricción completamente diferente. El coeficiente de fricción inicial registrado fue de 0.10 el cual, después de 150 segundos incrementa su valor a ~0.29 y se mantiene en este punto por 800 segundos. Posteriormente se observa un aumento gradual a un valor de ~0.51 hasta finalizar el experimento. Estos resultados sugieren que a una concentración de 0.30% existe la formación de una película sólida lubricante que logra disminuir el coeficiente de fricción, y que, para la concentración de 0.50%, la película o partículas formadas por la interacción del aditivo y la superficie de acero no logran disminuir el coeficiente de fricción, sino por el contrario, este se incrementa a

valores similares, incluso superiores, a los que muestra el agua sin adicionar ningún tipo de aditivo lubricante.

#### 4.2.2. Desgaste

La evaluación de la velocidad de desgaste a partir de la señal de posición de la espiga se presenta en la figura 4.12. De manera similar al caso del tiorbato de amonio, se observa una región inicial de alto desgaste por los primeros 200 segundos aproximadamente, seguida de una segunda región a partir de este punto hasta el final del experimento. La tabla 5 muestra los valores de las tasas de desgaste obtenidos para cada concentración. Los valores de este parámetro indican que para una concentración de 0.30% existe una mayor protección al desgaste que a 0.50%, lo cual sugiere que la película formada en la interfase para cada caso es de naturaleza química distinta.

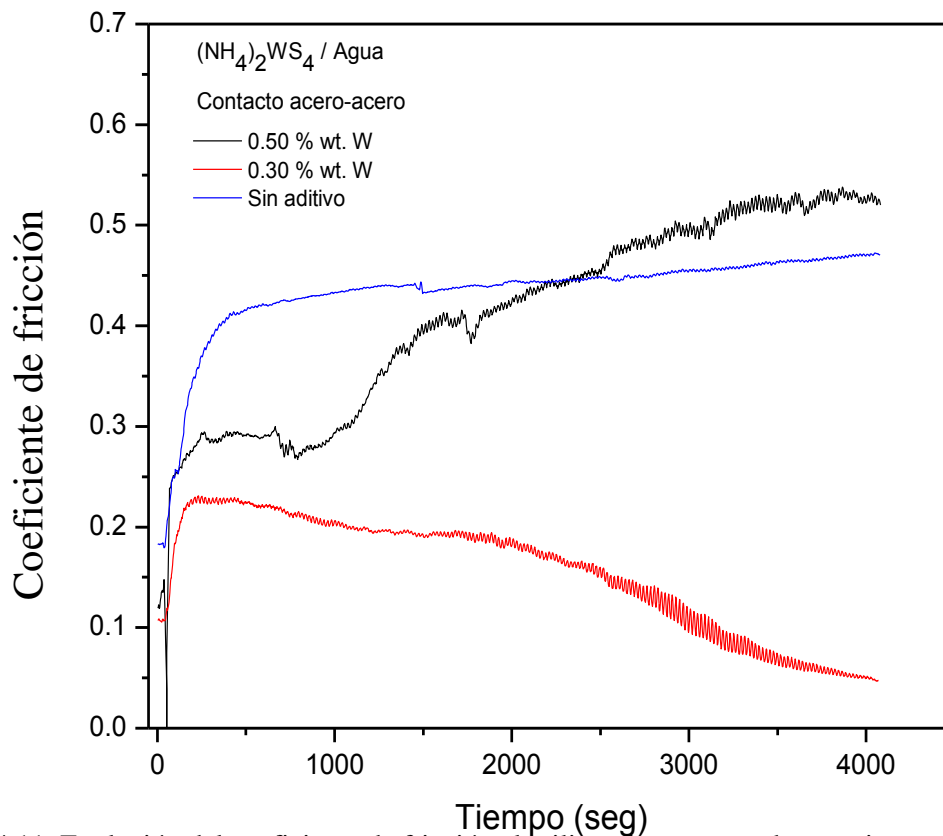


Figura 4.11. Evolución del coeficiente de fricción al utilizar tiorbato de amonio como aditivo lubricante soluble en agua

Las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las zonas de contacto para las dos concentraciones evaluadas se muestran en la figura 4.13. En ambas imágenes se

puede ver claramente la presencia de una película sólida, con zonas lisas y pequeñas grietas que indican que el mecanismo dominante de desgaste es adhesivo y el cual es sustancialmente reducido para la concentración de 0.30% debido a la presencia de la película sólida protectora, y no así para 0.50%.

Tabla 5. Velocidades de desgaste de cada región para las diferentes concentraciones de tungsteno.

Concentración de molibdeno	Región de desgaste 1 mm/s $\times 10^{-6}$	Región de desgaste 2 mm/s $\times 10^{-6}$
Sin aditivo	3.440	3.440
0.30 %	5.450	0.086
0.50 %	21.080	0.564

También se observan fragmentos de las películas en las orillas de las zonas de contacto. Nuevamente, estas observaciones sugieren una naturaleza química diferente de las películas formadas en la interfase para cada concentración.

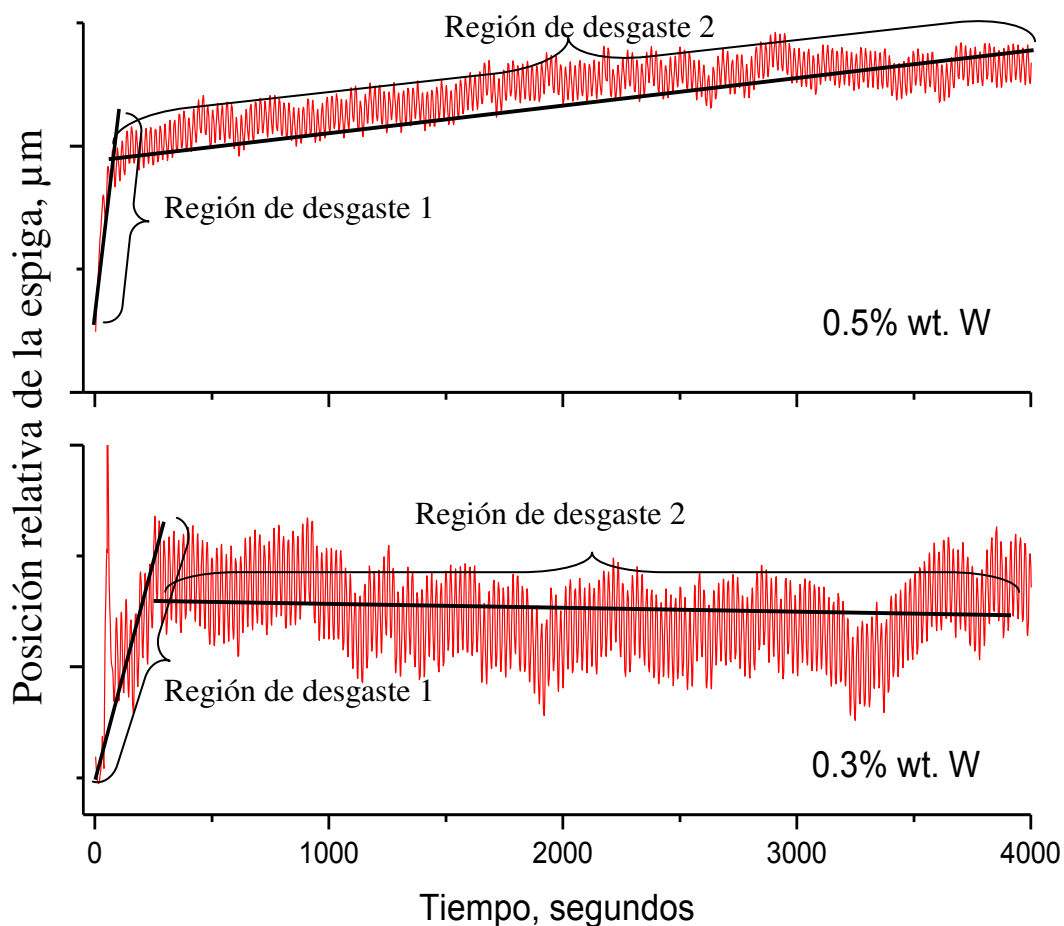


Figura. 4.12. Evaluación de la velocidad de desgaste a partir de la señal de posición de la espiga.

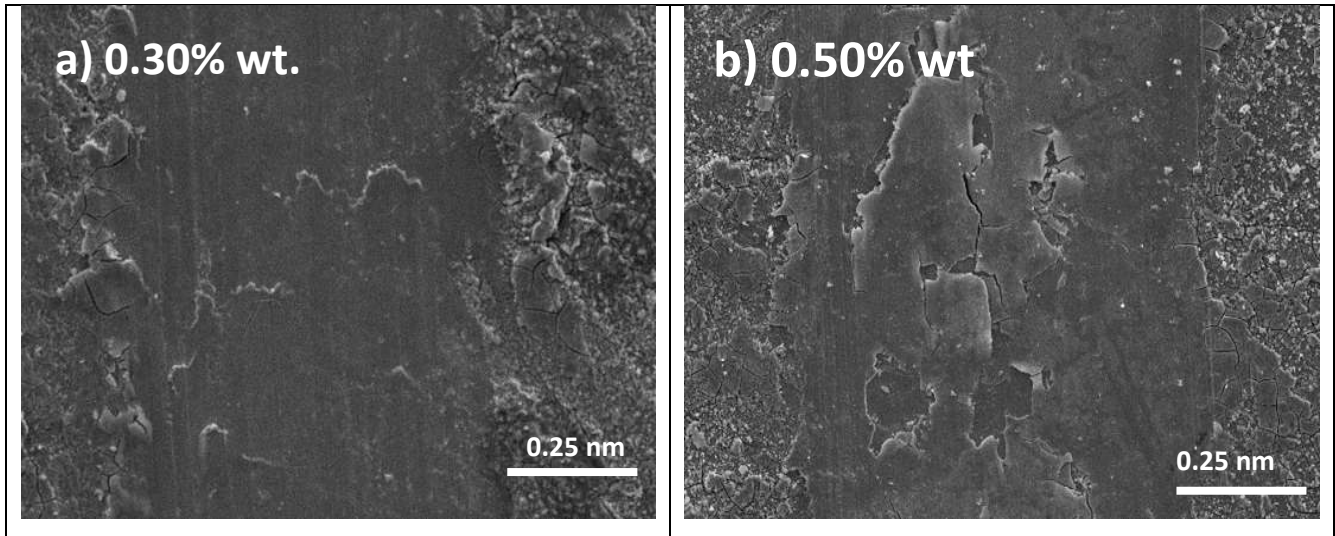


Figura 4.13. Imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido de las zonas de contacto para las dos concentraciones evaluadas 0.3% (a) y (b) 0.5% en peso de tungsteno.

#### 4.2.3. Análisis químicos EDAX y espectroscopía Raman

El análisis por EDAX permite identificar los elementos químicos presentes en las zonas de contacto. En particular existe interés en observar la presencia del azufre, tungsteno, oxígeno y hierro. La tabla 6 muestra los porcentajes atómicos detectados en el centro de las zonas de contacto para las dos concentraciones. Se observa que hay una menor cantidad de azufre y tungsteno en la marca del desgaste a 0.50% lo que puede estar asociado al mayor valor del coeficiente de fricción y tasa de desgaste. Al haber una mayor cantidad de estos elementos, se obtiene un menor coeficiente de fricción y desgaste.

Tabla 6. Porcentajes atómicos de los elementos presentes en la zona de contacto para las diferentes concentraciones de  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$  evaluadas.

Elemento	0.30%	0.50%
O	47.97	15.17
Fe	29.33	80.88
S	17.65	2.66
W	5.05	1.29

La figura 4.14 muestra un análisis EDAX típico realizado sobre un fragmento de una película sólida formada en la interfase y el sustrato de acero. Es evidente que la película tiene

un alto contenido de S y W proveniente de la descomposición del tiotungstato de amonio. Así, no es posible determinar la naturaleza química de estas especies.

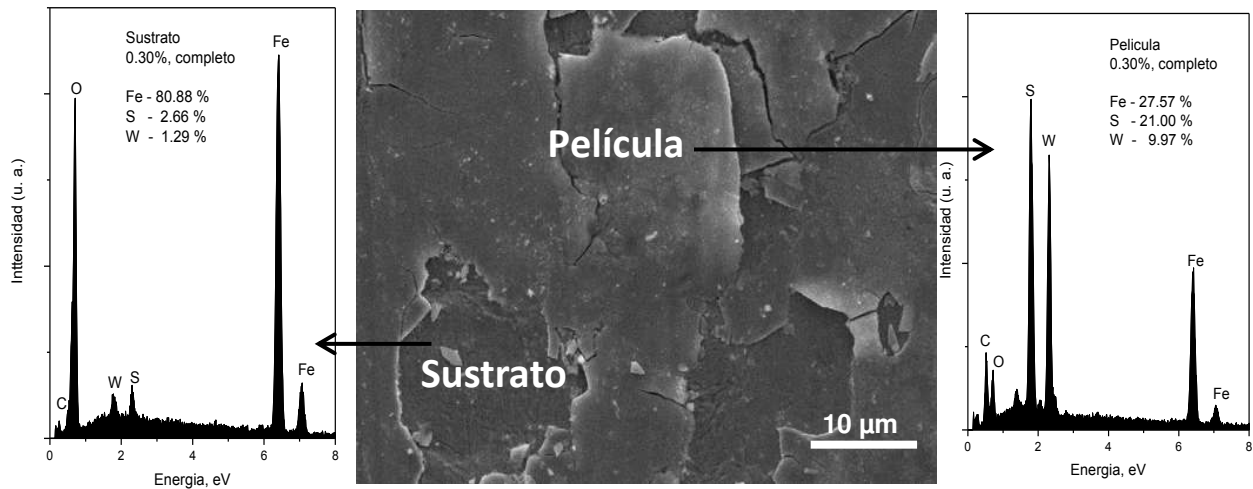


Figura 4.14. Análisis EDAX típico realizado sobre un fragmento de una película sólida formada en la interfase y el sustrato de acero.

La figura 4.15 muestra un mapeo característico donde se puede observar la distribución del hierro, oxígeno, tungsteno y azufre. Este análisis confirma la presencia de tungsteno y azufre en zonas donde no se detecta hierro y donde evidentemente se ha formado una película sólida en la interfase del contacto.

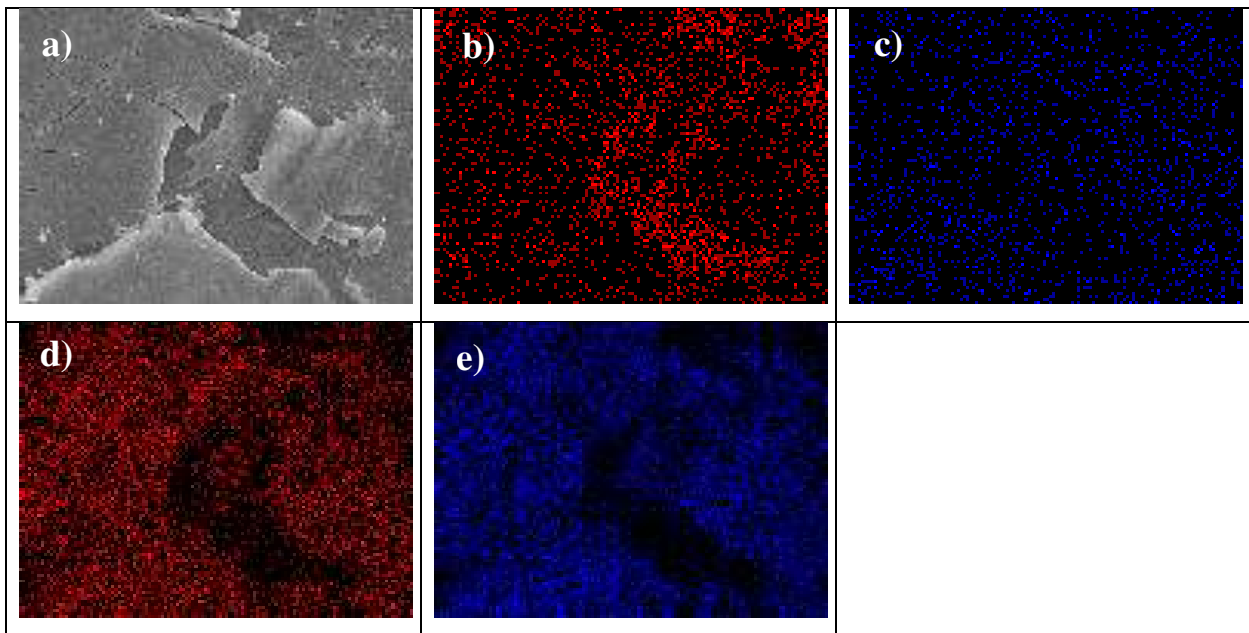


Figura 4.15. Mapeo característico donde se puede observar la distribución del hierro, oxígeno, molibdeno y azufre en una sección de la zona de contacto. La figura a) película característica, b) Fe-L, c) O, d) S, e) W-M.

La figura 4.16 muestra los espectros Raman del centro de las marcas de contacto para las dos concentraciones evaluadas (figura 4.15(a) para 0.30% y figura 4.15(b) para 0.50%). En ambos espectros no se observa la presencia de disulfuro de tungsteno, pues no hay señales intensas en las posiciones características de este compuesto a 348 y 418  $\text{cm}^{-1}$  [58]. A 0.30%, el espectro muestra la presencia de señales en 218, 250, 286 y 300  $\text{cm}^{-1}$  para el disulfuro de hierro,  $\text{FeS}$ , así como señales en 380 y 465  $\text{cm}^{-1}$  que indican la presencia de goetita,  $\alpha\text{-FeOOH}$  [57]. A 0.50%, las posibles bandas detectables en esta región se encuentra a nivel del ruido de la señal, por lo que no podemos identificar algún compuesto relacionado con la descomposición y/o reacción del tiotungstato de amonio con el acero.

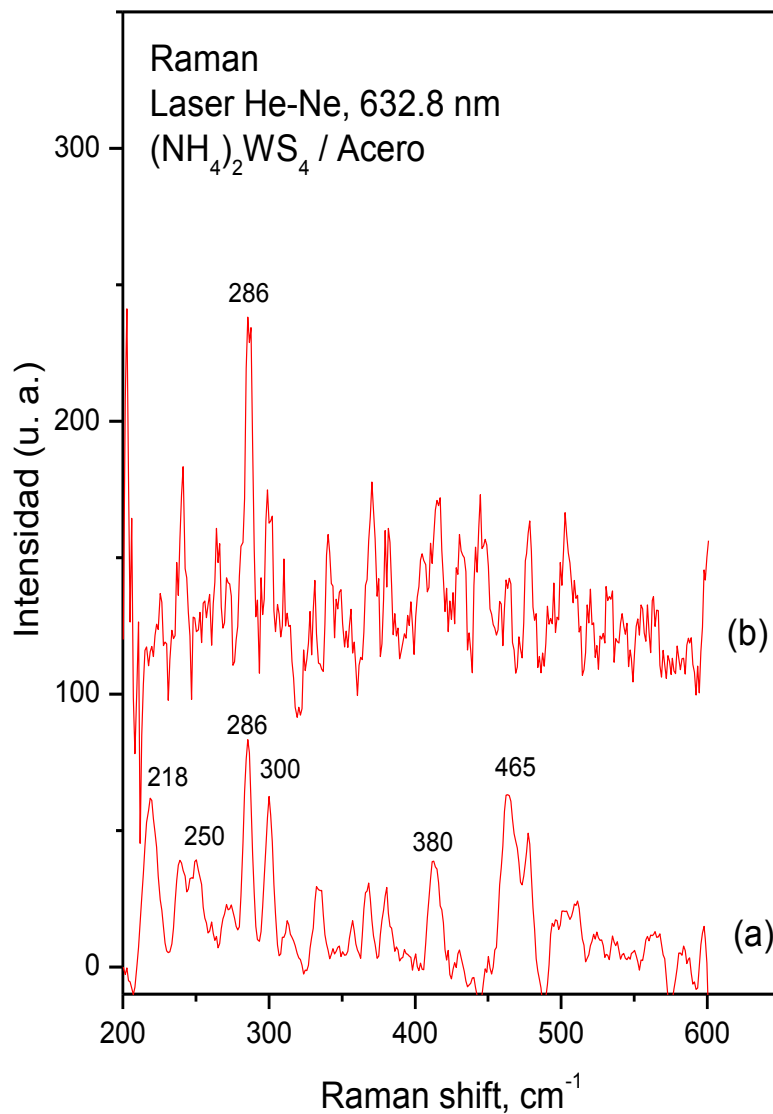


Figura 4.16. Espectros Raman del centro de las marcas de contacto para las dos concentraciones evaluadas (figura 4.15(a) para 0.30% y figura 4.15 (b) para 0.50%).

El análisis de los fragmentos detectados en la orilla del contacto se muestra en la figura 4.17 en la cual se observa una señal muy intensa en  $960\text{ cm}^{-1}$  y que corresponde a los modos de vibración de los grupos terminales  $\text{W}=\text{O}$  para el  $\text{WO}_3$  hexagonal [58, 59, 60]. Este hecho permite establecer que la razón por la cual a esta concentración el coeficiente de fricción es el más alto se debe a la formación de partículas abrasivas de óxido de tungsteno hexagonal.

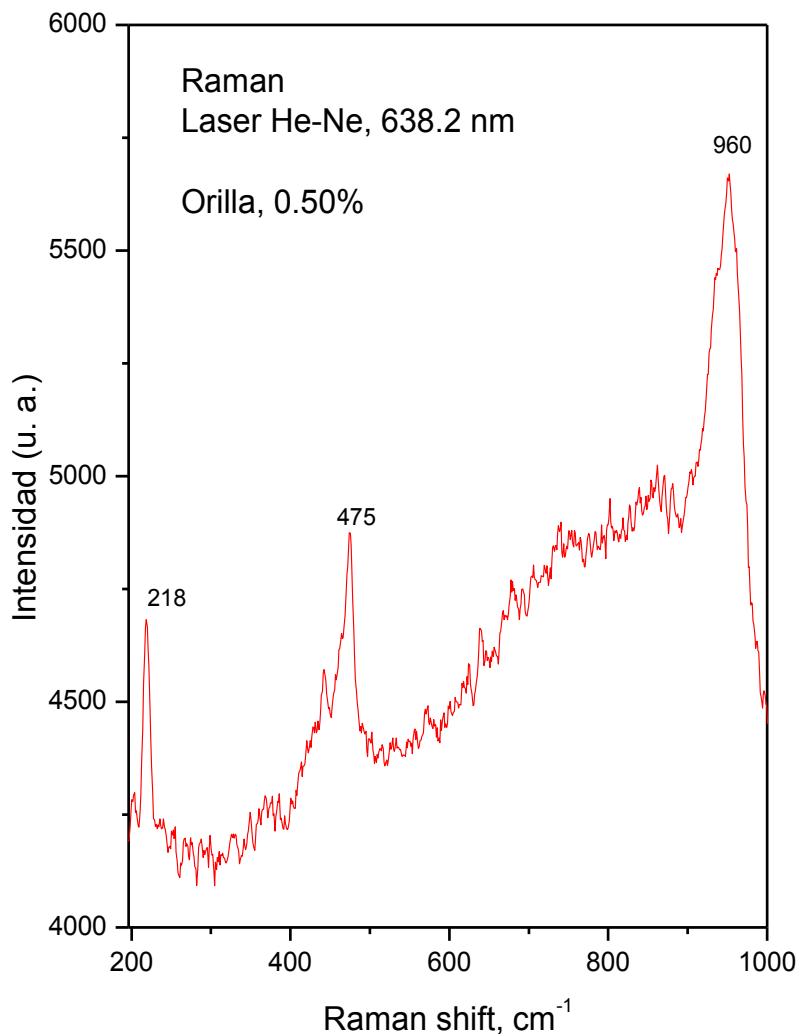
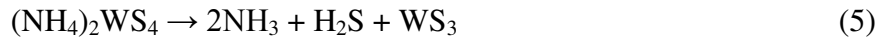


Figura 4.17. Análisis de los fragmentos detectados en la orilla del contacto.

#### 4.2.4. Interpretación de la acción tribológica del tiotungstato de amonio

La descomposición térmica del tiotungstato de amonio, de acuerdo al análisis termogravimétrico reportado en la literatura [61], ocurre en dos intervalos de temperatura, el primero entre  $192\text{-}277\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el que se produce la pérdida de amoniaco y ácido sulfhídrico, y la formación de trisulfuro de tungsteno, de acuerdo a la siguiente reacción:



El trisulfuro de tungsteno formado se logra descomponer en un intervalo de temperatura de 337 °C a 407 °C para formar el disulfuro de tungsteno así como iones sulfuro, de acuerdo a la siguiente reacción:



En el experimento realizado a 0.30% en peso de tungsteno podemos observar que la disminución del coeficiente de fricción ocurre de manera gradual, similar al observado para los experimentos de tiorbato de amonio a 0.1, 0.2 y 0.25% en peso de molibdeno, debido a la formación de FeS. De acuerdo a los análisis Raman, se observa únicamente la formación de FeS, razón por la cual podemos ver un comportamiento similar para ambos aditivos. De haberse formado el WS<sub>2</sub> se podría esperar una disminución más rápida del coeficiente de fricción y una velocidad de desgaste aún más baja debido a su estructura lamelar, hecho que ocurre a esta concentración. Al evaluar una concentración de 0.5% en peso de tungsteno se obtiene un comportamiento totalmente opuesto al esperado, un aumento constante del coeficiente de fricción hasta alcanzar un valor de 0.52.

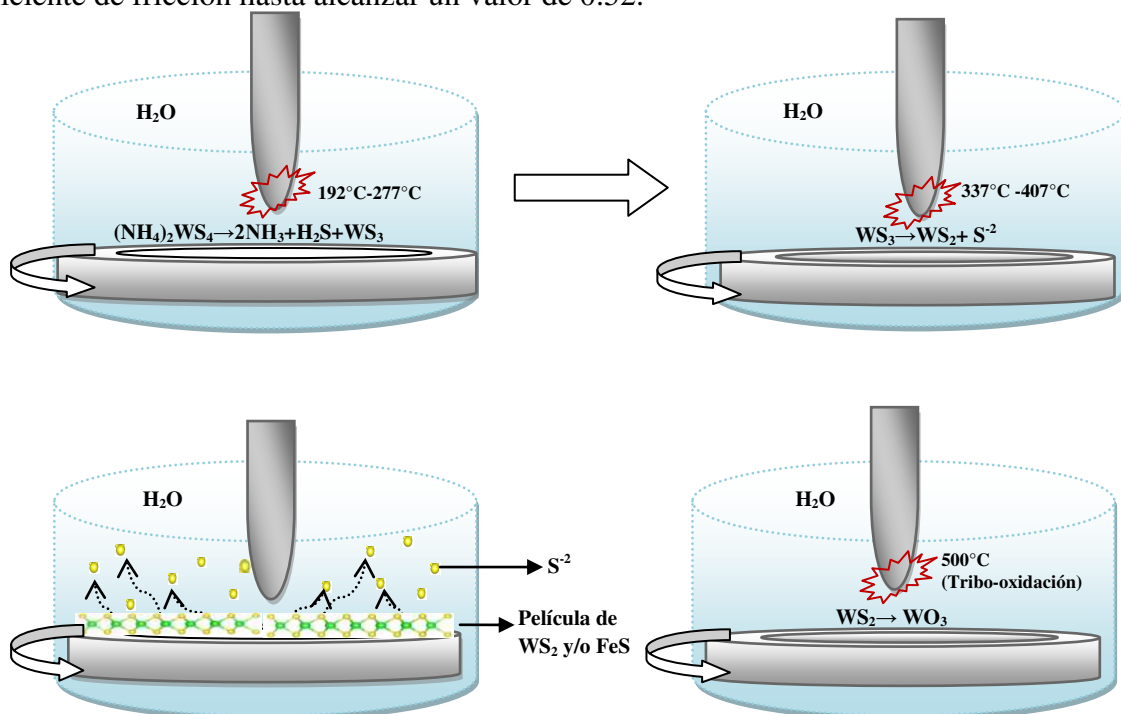


Figura 4.18. Esquema general de la acción tribológica del tiorbato de amonio usado como aditivo lubricante soluble en agua.

El análisis Raman de los fragmentos de la película formada localizados en la orilla de la zona de contacto revela la formación de  $\text{WO}_3$  hexagonal el cual tiene un alto coeficiente de fricción y una muy baja resistencia al desgaste. De acuerdo a S.D. Walck y colaboradores, el  $\text{WO}_3$  se puede formar a partir de la oxidación del  $\text{WS}_2$  a partir de  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [29, 62]. Podemos suponer que estas temperaturas son fácilmente alcanzadas en las zonas de contacto durante las pruebas tribológicas y que todo el  $\text{WS}_2$  que se pudiera estar formando por la descomposición térmica del tiotungstato de amonio se transforma en  $\text{WO}_3$  hexagonal.

Los resultados obtenidos con este aditivo lubricante pueden ser comparados con los reportados por Chinas-Castillo y colaboradores [34] para el mismo aditivo evaluado en las mismas condiciones para contactos acero-aluminio. A una concentración de 0.30% en peso de tungsteno se obtuvo un coeficiente de fricción de 0.05. A concentraciones de 0.1% y 0.2% de tungsteno se obtuvieron coeficientes de fricción superiores a 0.5. En este estudio, el coeficiente de fricción obtenido a 0.30% en peso de tungsteno, al termino de la prueba, fue de 0.05, aunque con una trayectoria diferente que la reportada para el contacto acero-aluminio. Al incrementar la concentración a 0.50% en peso de tungsteno, el coeficiente de fricción al termino de la prueba superior a 0.5 debido a la formación de partículas abrasivas de  $\text{WO}_3$  hexagonal a partir de la oxidación de  $\text{WS}_2$ .

## CONCLUSIONES

1.- Las pruebas tribológicas muestran dos comportamientos distintos del coeficiente de fricción y la velocidad de desgaste en función de la concentración del aditivo y dependiendo del material formado en la interfase como producto de la descomposición térmica del aditivo y/o reacción química con la superficie lubricada.

2.- Para el tiomolibdato de amonio, a una concentración de 0.30% en peso de molibdeno, se logran formar películas continuas de disulfuro de molibdeno identificadas por el análisis Raman. La formación del  $\text{MoS}_2$  permite obtener coeficientes de fricción de  $\sim 0.04$ . La menor tasa de desgaste registrada se presenta a esta misma concentración debido a la formación del  $\text{MoS}_2$ .

3.- A concentraciones de 0.10, 0.20 y 0.25% se observa la formación de sulfuro de hierro,  $\text{FeS}$ , después de  $\sim 1500$  segundos, siendo este compuesto el responsable de la disminución gradual del coeficiente de fricción de  $\sim 0.32$  a  $\sim 0.11$ . Las velocidades de desgaste en la región 2 de desgaste para las tres concentraciones tienen un valor similar debido a la formación de  $\text{FeS}$ .

4.- El tiotungstato de amonio, a una concentración de 0.30% en peso de tungsteno, forma  $\text{FeS}$  lo que origina una disminución gradual del coeficiente de fricción. No se logra detectar la formación de  $\text{WS}_2$ . La velocidad de desgaste para esta concentración es menor que para la registrada para una concentración de 0.5% en peso de tungsteno.

5.- El tiotungstato de amonio, a una concentración de 0.50% en peso de tungsteno, forma  $\text{WO}_3$  hexagonal a partir de la oxidación del  $\text{WS}_2$  y el cual se comporta como un agente abrasivo ocasionando que el coeficiente de fricción se incremente hasta un valor de  $\sim 0.52$ .

## RECOMENDACIONES

1.- Evaluar las propiedades tribológicas del tiorungstato de amonio a concentraciones por debajo de 0.30% en peso de tungsteno en las mismas condiciones de contacto.

2.- Evaluar los tiometalatos de amonio en condiciones aún más severas mediante equipos Falex pin-and-vee o four-ball, los cuales reproducen contactos en condiciones de lubricación de presión extrema.

3.- Realizar la síntesis de los tiometalatos de amonio solubles en aceite y evaluar sus propiedades tribológicas tanto en condiciones de lubricación de capa límite como de presión extrema.

**REFERENCIAS**

- [1] Fuentes Ramírez Rosalba. *¿Para qué sirve la Tribología?* Facultad de Química, Universidad de Guanajuato correo: rosalf@mailbanamex.com Tomado en línea: <http://quimica.ugto.mx/revista/1/tribologia.htm> Fecha de consulta 2011-05-15.
- [2] Rojas Campanur Martin “*Síntesis de aditivos lubricantes solubles en agua a partir de la resina de pino y su evaluación tribológica en la industria metal mecánica*” Tesis de maestría, Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Morelia Michoacán Febrero 2011
- [3] Fernando Chinas Castillo, Javier Lara Romero, Gabriel Alonso Núñez, Barceinas Sánchez Juan de Dios Oscar, “*MoS<sub>2</sub> films formed by In-Contact decomposition of wáter-solube tetraalkylammonium thiomolydates*” Tribology letters Volume 29, Number 2 (2008), 155-161
- [4] Angulo Peraza, Claudia Imelda “*Análisis de fricción y desgaste en sistemas mecánicos: la nueva ciencia de la tribología*” Tesis de licenciatura, Universidad de Sonora (2010), Departamento de Ingeniería Química.
- [5] H. Peter Jost. Tribology: How a Word was coined 40 years ago. “*Tribology and Lubrication Technology*” 3, 24-29 (2006).
- [6] Duncan Dowson. *History of Tribology*. Londres, GB: Professional Engineering Publishing, 1998.
- [7] Mang Theo, Kirsten Bobzin, Thorsten Bartels. *Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2011.
- [8] John Williams. *Engineering Tribology*. Nueva York, EUA: Oxford University Press, 1994.
- [9] Stachowiak Gwidon W., Batchelor Andrew W. “*Engineering Tribology*”, Tercera Edición Editorial Elsevier, 2005.
- [10] A. Sethuramiah. *Lubricated Wear, Science and Technology*. Amsterdam, Holanda: Elsevier Science B.V., 2003.
- [11] Martier Roy M., Fox F. Malcom, Orszulik Stefan T, “*Chemestry and Technology of lubricants*”, Tercera edicion, Editorial Springer, 2010.

- [12] Linares O. Omar “*Tribología y mantenimiento proactivo*” Widman International S.R.L, ASME, documento en línea, 2010.
- [13] N.K. Myshkin, Chung Kyun Kim, Mark I. Petroug., “*Introducción a tribología*” Chen Muan Gok 1992.
- [14] W. E. Campbell, Boundary lubrication “*Boundary lubrication and appraisal of world literature*” ASME 1969, pp. 87-117.
- [15] Albarracín Aguillón Pedro “*Fuerza de fricción: Factor negativo en las empresas industriales*” Ingenieros de lubricación LTDA, [www.ingenierosdelubricacion.com](http://www.ingenierosdelubricacion.com), [pedroalbarracín@ingenierosdelubricacion.com](mailto:pedroalbarracín@ingenierosdelubricacion.com) (2012).
- [16] Del Castillo Rodríguez Felipe Diaz, “*Lecturas de Ingeniería 2: Tribología: fricción, desgaste y lubricación*” Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán UNAM, Laboratorio de tecnología de materiales (2007).
- [17] L.Hueso, C. Crumer, C. Soto, W.T. Tysoe, “*Growth kinetics and structure of films formed by the thermal decomposition of methylene chloride on iron*” *Langmuir* 10 (1994) 3571-3576
- [18] L. Hueso, P.V. Kotvis, C. Crumer, C. Soto, W.T. Tysoe “*Surface chemistry and extreme pressure lubricant additive properties of chloroform on iron*” *Applied surface science* 78 (1994) 113-122.
- [19] J. Lara, H. Mohero, A. Ramirez-Cuesta, W.T. Tysoe., “*Structure and growth kinetics of films formed by the thermal decomposition of CCl<sub>4</sub> on iron surfaces*” *Langmuir* 12 (1996) 2488-2494.
- [20] J. Lara, K. Suserus, P.V. Kotvis. M.E. Contreras, J.L. Rico, W.T. Tysoe., “*The surfaces and tribological chemistry of carbón disulfide as an extreme-pressure additive*” *Wear* 239 (2000) 72-82.
- [21] J. Lara, T.J Blunt, P.V. Kotvis, A. Riga W.T. Tysoe. “*The surface chemistry and extreme-pressure lubricant properties of dimethyl disulfide*” *Physical chemistry B*. 102 (1998) 1703-1709.
- [22] V.K. Pareek, T.A. Ramanarayanan, J. D. Mumford, A Ozekcin, J.C. Scanlon. “*The role of morphology and structure in the kinetic evolution of iron-sulfide films on Fe-base alloys*” *Oxidation of metals* 41 (1994) 323-341.

- [23] D. Sung, D Kim, A.J. Gellman. “*The surface chemistry of vapor phase lubricants: tricresylphosphate on Ni*” Tribology international 38 (2005) 151-157.
- [24] Stephen M. Hsu, Jun Zhang and Zhanfeng Yin “*The nature and origin of tribochemistry*” National Institute of standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA., Tribology Letters, Vol. 13, No. 2 March 2002
- [25] Nakayama Keiji, Martin Jean-Michel, “*Tribochemical reactions at and in the vicinity of a sliding contact.*” National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Namiki, Tsukuba, Japan, Elsevier February 2006.
- [26] Leslie R. Rudnick. *Lubricant Additives, Chemistry and Applications*. Nueva York, EUA: Marcel Dekker, Inc., 2003.
- [27] Johny Tannous, Fabrice Dassenoy, Imene Lahouij, Thierry LeMogne , Beatrice Vacher, Andrew Bruchacs, Wolfgang Tremel, “*Understanding the tribochemical mechanisms of IF-MoS<sub>2</sub> nanoparticles under boundary lubrication*” Tribology letters (2011) 41:55-64.
- [28] Joly-Pottuz, Dassenoy, F, Belin M, Vacher B., Martin J.M., Fleischer N., “*Ultralow friction and wear properties of IF-WS<sub>2</sub> under boundary lubrication*” Tribology letters 18 (2005) 477-485.
- [29] Scharf Tomas W., Sequeda Federico, González Juan Manual, Ruden Alexander, Restrepo Johan. “*Growth, structure and friction behavior of the nanocomposite hard coatings WS<sub>2</sub>-T*”. Ingeniería y Ciencia ISSN 1794-9165, N°. 11, 2010, págs. 159-176
- [30] A.A. Voevodin , J.S. Zabinski “*Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications*” MLBT, Air Force Research Laboratory USA. E Volume 65, April 2005, Pages 741-748
- [31] Philip C. H. Mitchell, “*Oil-soluble Mo-S compounds as lubricant additives*” Department of Chemistry, The University, Whiteknights, Reading RG6 2AD (Gt, Britain) (1984). Volume 100, December 1984, Pages 281-300
- [32] A.K. Tripathi, A. Bhattacharya, R. Singh, V.K. Verma “*Tribological studies of 1-alkyl-2,5-dithiohydrazodicarbonamides and their Mo-S complexes as EP and multifunctional additives*” Department of Applied Chemistry, Institute of Technology, Varanasi, India Tribology International, 13-20. Volume 33, January 2000, Pages 13-20

- [33] J. Christian, R.P. Singh Gaur, T. Wolfe and J.R.L. Trasorras “*Tungsten chemicals and their applications*”, Global Tungsten and Powders Corp, Towanda, PA, USA (2003)
- [34] F. Chinas Castillo, J. Lara Romero, G. Alonso Núñez, J. D. O. Barceinas Sánchez “*Friction reduction by wáter-soluble ammonium thiometallates*” Tribology Letters Volume 26, Number 2 (2007), 137-144
- [35] “*Tribometer*” <http://en.wikipedia.org/wiki/Tribometer> Documento en línea Fecha de consulta 2011/11/09.
- [36] Herguth Laboratories, Inc. “*Description of lubricating oil test with Pin-on-Disk tribometer*” 101 Corporate Place, P.O. Box B. Vallejo, CA 94590.
- [37] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown, “*Introductory Raman Spectroscopy*” Academic Press, Second edition 2003.
- [38] Jiménez Sandoval Sergio, Escobar Alarcón, Camacho López Marco Antonio “*Aplicaciones de la Espectroscopía Raman en la Caracterización de Materiales*” Sociedad Mexicana de Ciencias y Tecnología de Superficies y Materiales, Primera edición Septiembre, 2011.
- [39] Epshteyn Yakov, J. Risdon Thomas, “*Molybdenum disulfide in lubricant applications- A Review*” Climax Molybdenum A Freeport-McMoRan Company, Phoenix, Arizona, USA, January 2010.
- [40] Albarrican Aguillon Pedro “*Aditivos de presión extrema por reacción química y por untuosidad*” Medellín, Colombia. Documento en línea julio 24 de 2002. Consultado en 2010.
- [41] Laboratorio de Microscopía Electrónica UAM-I “*Apuntes de Microscopía Electrónica*” Documentos en línea
- [42] 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 Nicolas de Hidalgo, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Morelia Michoacán Febrero 2008.
- [43] Mang Theo, Dresel Wilfried “*Lubricants and lubrication 2nd Ed.*” Editorial Wiley-VCH 2007 (Pag. 700-701).
- [44] Lara Romero J, Alonso G., Orozco-Ortíz “*Evaluación de tiomolibdatos de tetraalquilamonio como aditivos lubricantes solubles en agua*” 2<sup>do</sup> Foro de Ingeniería e

- Investigación en Materiales. Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo  
Volume 2 (2005) p 244-249.
- [45] M.I. De Barros Boucheta, J. M. Martin, Th. Le Mogne, P. Bilas, B. Vacher, Y. Yamada  
“Mechanisms of  $MoS_2$  formation by  $MoDTC$  in presence of  $ZnDTP$ : effect of oxidative degradation” *Wear* 258 (2005)-1643-1650. Elsevier.
- [46] F.P. Bowden, D. Tabor, “*The Friction and Lubrication of Solids*”, Clarendo Press,  
Oxford, 1954.
- [47] A. Douglas, Skoog, J. J. Leary, “*Análisis Instrumental*” McGraw Hill, Cuarta edición  
1994
- [48] Améstica Luis, Quijada Raúl, Villaseca David “*Propiedades, Aplicaciones y Mecardo: Molibdeno*”, Difusión de tecnologías, aplicaciones y desafíos del molibdeno para la industria e investigadores a nivel nacional, Santiago de Chile 2010.
- [49] G. Alonso, J. Yangb, M.H. Siadatib, R.R. Chianelli “*Synthesis of tetraalkylammonium thiometallates in aqueous solution*” *Inorganica Chimica Acta*, Volume 325, Issues 1-2, 3 December 2001, Pages 193-197
- [50] Bref C. Windom, W. G. Sawyer, David W. Hahn. “*A Raman spectroscopy study of  $MoS_2$  and  $MoO_3$ . Applications to tribology systems*” *Tribol. Lett* (2001), 42: 301-310.
- [51] Gitti L. Frey, Reshef Tenne, Manyalibo J. Matthews, M. S. Dresselhaus, G. Dress  
“*Raman and resonance Raman investigation of  $MoS_2$  nanoparticles*” *Physical review B*. 1999, (60)-4
- [52] R. Huirache-Acuña, F. Paraguayo-Delgado, M.A. Albiter. J. Lara-Romero, “*Synthesis and characterization of  $WO_3$  nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method*” *Materials Characterization* , Volume 60, September 2009, Pages 932-937
- [53] J. A. Bourdoiseau, M. Jeannin, R. Sabot, C. Rémazeilles “*Characterization of mackinawite by Raman spectroscopy; Effects of crystallization, drying and oxidation*” *Corrosion Science* 50 (2008), 3247-3255.
- [54] David Rickard\* and George W. Luther “*Chemistry of Iron Sulfides*” *Chem. Rev.* (2007), 107, 514-562
- [55] Joaquin L. Brito, Marcel Ilija, Petra Hernandez, “*Thermal and reductive decomposition of ammonium thiomolydates*” *Thermochimica Acta* 256 (1995) 325-338.
- [56] G. Alonso, M. H. Siadati, G. Berhault, A. Aguilar, S. Fuentes, R. R. Chianelli,  
“*Synthesis of tetraalkylammonium thiometallate precursors and their concurrent in situ*

- activation during hydrodesulfurization of dibenzothiophene*” Applied Catalysis A: General 263 (2004) 109-117.
- [57] Sei J. Oh, D. C. Cook and H. E. Townsend. “*Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel*” Department of Physics, Old Dominion University, Norfolk, V.A 23529 USA (1998), 59-65.
- [58] T. Siliciano, A. Serra, D. Micocci, A. Tepore, D. Marino, E. Kilippo, “*WO<sub>3</sub> gas sensors prepared by thermal oxidation of tungsten*” Sensors and Actuators B 133 (2008), 321-326.
- [59] G.N. Kustova, Yu.A. Chesalov\*, L.M. Plyasova, I.Yu. Molina, A.I. Nizovskii “*Vibrational spectra of WO<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O and WO<sub>3</sub> polymorphs*” Vibrational Spectroscopy 55 (2011), 235-240
- [60] G. L. Frey and R. Tenne, M. J. Matthews, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus “*Optical properties of MS<sub>2</sub> (M= Mo, W) inorganic fullerenelike and nanotube material optical absorption and resonance Raman measurements*” Journal of materials research (1998), Volume 13, p.p. 2412-2417
- [61] J. Espino, L. Álvarez, C. Ornelas, J.L. Rico, S. Fuentes, G. Berhault, and G. Alonso, “*Comparative study of WS<sub>2</sub> and Co(Ni)WS<sub>2</sub> HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thiotungstate*” Catalysis Letters Vol. 90, Nos. 1–2, September 2003.
- [62] S. D. Walk, J. S. Zabinski, N. T. McDevitt, J. E. Bultman “*Characterization of air-annealed, pulsed laser deposited ZnO-WS<sub>2</sub> solid film lubricants by transmission electron microscopy*” Thin Solid Films 305 (1997) 130-143