

NANOTECNOLIGÍA APLICADA.

Nuestra empresa, Supetar S.A., en su trabajo continuo de investigación y desarrollo técnico, tiene el agrado de presentar un documento confirmatorio sobre la manera de actuar y producir, basada en experimentos reales, las ventajas de usar la tecnología de 4ta. generación, que implica el uso de componentes con nano partículas metálicas, agregadas a los lubricantes como medio de transporte para llegar en forma rápida y eficiente, a las zonas expuestas al desgaste en los mecanismos en movimiento.

Como hemos informado anteriormente, los productos RESURS de VMPAUTO han sobrepasado pruebas internacionales de rendimiento respecto a economía de combustible en motores y de energía eléctrica en transmisiones, al ser aplicados a los sistemas lubricados con los productos tradicionales en uso actualmente.

VMPAUTO desarrolló en San Petersburgo, Rusia, las partículas de aleación metálica, en base a cobre y otros componentes metálicos, que fueron la mejor ecuación para producir impresionantes resultados de restauración en equipos ya desgastados, de protección en equipos nuevos y altas mejoras en economía de combustible y de energía.

Los ensayos y pruebas prácticas que explicamos a continuación, fueron desarrollados en base a nano partículas metálicas, usando el cobre. Como mencionamos arriba, RESURS usa también este mismo metal más los otros componentes que incrementan los resultados obtenidos en las pruebas del experimento que acompañamos.

Estaremos muy agradecidos que de su lectura y en base a su gran experiencia en el campo real de las aplicaciones de RESURS en motores y transmisiones, nos puedan ofrecer sus comentarios y así incrementar nuestros conocimientos sobre este tema tan innovador y útil para nuestro País.

Cordialmente.

Drago Ljubetic F

NANOTECNOLOGÍA APLICADA: Investigación y Experimentos Demuestran el Efecto Restaurador y de Reducción del Coeficiente de Fricción de las Nanopartículas de Ciertos Metales Aplicadas en Lubricantes.

Investigación del Efecto de Reparación (Arreglo, Enmendar, Corregir, Remendar, Mejorar, Restaurar) y del Mecanismo que para ello que hacen las Nanopartículas de Cobre sobre una Superficie Tribológicamente Estresada.

SCHOOL OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING.- TRADUCCIÓN LIBRE Y COMENTARIOS BASADOS EN LA EXPERIENCIA LOCAL, EFECTUADOS POR DRAGO LJUBETIC.- SANTIAGO DE CHILE MARZO DE 2010.

El efecto de corrección y mejora de áreas afectas a desgaste y el mecanismo de las nano partículas metálicas para producir estas mejoras, son muy importantes para la teoría fundamental de la nanotecnología y para el desarrollo de los aditivos y componentes para lubricantes.

Este estudio presenta la investigación sobre el efecto de remendar (restaurar) que tienen las nanopartículas agregadas a un aceite lubricante. Los experimentos efectuados en un equipo de fricción (Pin-on-disc, o Disc-on-Disc) y las observaciones efectuadas en un microscopio SEM (Scanning Electron Microscopy) demuestran que las nanopartículas de cobre despliegan un excelente efecto de restauración. La observación por el STM (Scanning Tunneling Microscope) revela que el efecto de restauración resulta por la deposición de las nanopartículas de cobre sobre los surcos y cicatrices de desgaste. También ha sido revelado en una simulación, que al calentar las nanopartículas, debido a los efectos de la “nano escala”, que la temperatura de difusión de las nanopartículas de cobre disminuye, por lo que aumenta la deposición de las mismas, por lo que en la práctica real, el calor generado por la fricción en maquinarias, produce la difusión de las nano partículas de cobre y por lo tanto, la subsecuente deposición de ellas en las superficies sometidas a fricción lo que, finalmente, resulta en el así llamado “efecto de restauración o de enmendura de las superficies en contacto”. (Mending Effect).

1. INTRODUCCIÓN

El agregar compuestos al aceite para reducir la fricción y el desgaste o para enmendar (restaurar) una superficie gastada, ha sido ampliamente usado desde hace tiempo. Aunque varias generaciones de estos componentes ya se han aplicado, la investigación y desarrollo de compuestos mas efectivos, nunca se ha detenido ya que los actualmente en uso no son perfectos, particularmente con respecto a su conducta concerniente a la reparación de las regiones desgastadas “wear-mending” que en español sería: “enmendar el desgaste”. Los investigadores en el campo de la lubricación han estado buscando estos materiales “enmendadores del desgaste” para usarlos como componentes en los lubricantes.

En años recientes los “nano materiales” surgieron como una nueva elección en el desarrollo de componentes de lubricantes en base a muy prometedores nuevos estudios y logros obtenidos en las muy claras mejoras alcanzadas en las propiedades tribológicas de los lubricantes. Se cree que el mecanismo anti-desgaste y reducción de fricción de esta clase de componentes proviene de la acción de las nanopartículas como espaciador entre las dos superficies en contacto. Se ha propuesto que las nanopartículas pueden rodar

como micro-esferas en el área de refriegue (roce) lo que tiende a la reducción del coeficiente de fricción. Pero, hoy en día, es mas ampliamente aceptado que las nanopartículas se depositan sobre superficie de fricción y compensan la masa perdida por desgaste, lo que ha dado en llamarse “mending effect” (“efecto de remendar o restaurar”. Sin embargo, y como no se han efectuado investigaciones específicas sobre el “mending effect” de las nanopartículas, es que ahora presentamos estudios sobre esto.

2. EXPERIMENTOS

El experimento se ha diseñado en dos partes, como sigue:

El primer paso involucra la colección de los datos experimentales para el cálculo del coeficiente de fricción efectuados en dos tests en un equipo “pin on the disc” y la subsecuente observación del área de la prueba con un Microscopio Electrón-Escáner (o Microscopio Electrónico de barrido) (SEM) y en otro equipo llamado Microscopio de Escáner en Túnel (STM).

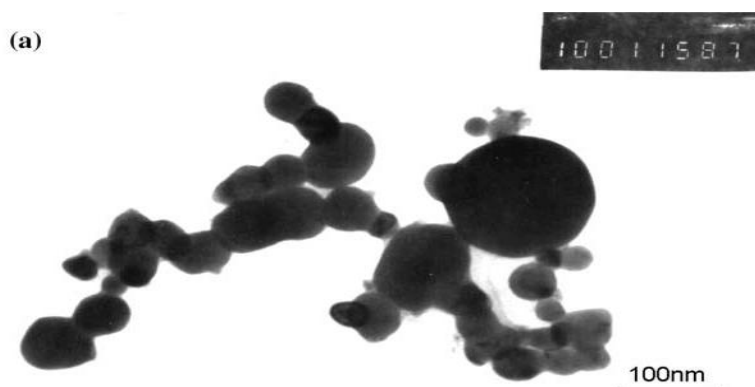
El segundo paso involucra el calentamiento de las nanopartículas para simular el proceso térmico que ocurre durante el refriegue de las nanopartículas con las áreas de contacto y luego observar estas partículas calentadas con un Microscopio Electrónico de Transmisión TEM. (El equipo de prueba Pin-on-Disk es ampliamente usado en Tribología al igual que los microscopios citados: TEM, SEM, STM y XRD).

2.1 Preparación del aceite lubricante con nanopartículas de cobre.

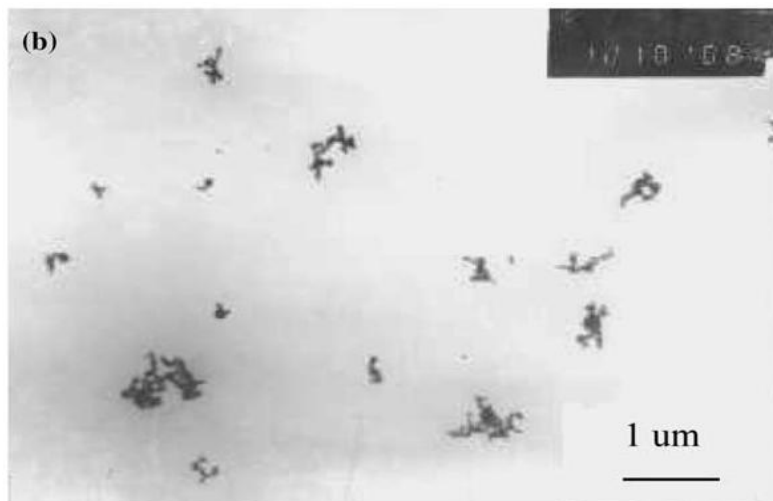
El cobre es uno de los metales más blandos, por ello se eligieron las nanopartículas de cobre como material experimental en forma de nanopartículas. Las usadas aquí, se fabricaron por el método de evaporación-deposición de plasma por arco eléctrico.

En la figura 1(a) se presenta la morfología de las nanopartículas de cobre observadas en un microscopio electrónico de transmisión TEM. Las formas de sus perfiles típicos son esféricas o similares. La distribución de sus diámetros varía de 30 a 120 nanómetros (nm) siendo el diámetro promedio de alrededor de 50 nm. Después del pos-tratamiento se genera una capa de óxido que puede proteger tan bien el alma del cobre, que las nanopartículas de este quedan estables, no sólo a temperatura ambiente, sino que también a elevadas temperaturas. Y más todavía, ellas no reaccionan con otros componentes del lubricante debido a esta película protectora.

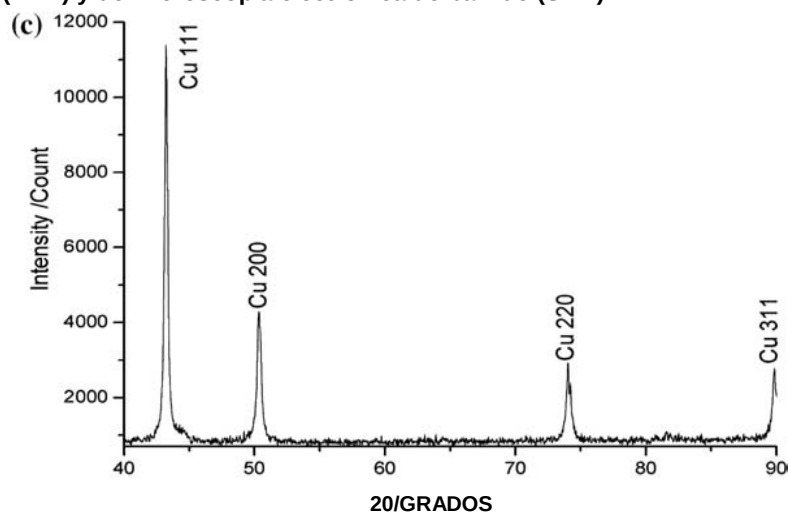
Figura 1. - Morfologías TEM y patrones XRD de las nano-partículas de cobre:



- (a) Morfología TEM de las nanopartículas de cobre: Los diámetros de las nanopartículas varían en rangos de 10 a 140 nm con un promedio de 40 – 50 nm.
- (b) Nanopartículas de cobre dispersadas en el aceite base: Las estructuras ensambladas varían de 0.1 a 1 μm en tamaño, principalmente alrededor de 0.4–0.5 μm .



- (c) Los patrones por difracción de rayos X (XRD) muestran los típicos peaks de cobre cristalino. medidas de difracción de rayos X (XRD), microscopia de fuerza atómica (AFM) y de microscopia electrónica de barrido (SEM).



El aceite base usado en este experimento es 500 SN, (solvent neutral 500) disponible en el comercio y no tiene ningún aditivo. Se usó aceite puro y luego aceite puro mas las nanopartículas. El contenido de nanopartículas de cobre es 0.1 % en peso. La mezcla de aceite y nanopartículas de cobre se dispersó por medio de un vibrador ultrasónico por 30 minutos a una temperatura de 50° C. Para mantenerlas así, establemente suspendidas en el aceite después de ser dispersadas, se agregó a la mezcla, 0.1 % en peso de un dispersante (poliisobutilenebutadimida). La figura 1(b) muestra que las partículas de cobre pueden ser suspendidas en el aceite base en forma de conjuntos (cluster) irregulares con un esqueleto como ramas. El tamaño de un cluster típico es

cerca de $0.5 \times 0.5 \mu\text{m}$ el cual era bastante pequeño para prevenir que las partículas de cobre precipitaran.

2.2. Experimento en el equipo de prueba "Pin-on-disk". Se usó un equipo pin-on-disk modelo MG-200. Y para las dos pruebas se hicieron 2 pares de discos y de punzones. El disco se hizo en acero 20CrMnTi. Se cementó la superficie a dureza 62HRC. El punzón es de bronce H62 de $\varnothing 8\text{mm} \times 20\text{mm}$ de alto. El primer par se marcó N° 1 para usarse con aceite básico puro y el otro, N°2 para usarse con aceite básico al que se adicionó las nanopartículas de cobre. Los parámetros aplicados en ambas pruebas se muestran en la tabla 1.- El torque inducido por fuerza friccional fue medido y registrado en un medidor de tensión dinámico y registrador de X-Y para el cálculo del coeficiente de fricción.

Tabla 1.

Parámetros de las pruebas en el equipo Punzón sobre Disco

Carga/N	Velocidad de rotación rpm	Incremento del volumen de aceite ml	Diámetro de la pista mm	Tiempo total min .
196	100	0.5	40	36 .

El procedimiento (protocolo) para cada prueba se hizo como sigue:

Primero, la prueba N° 1 se hizo con los parámetros de la tabla 1. Los 0,5 ml de aceite base fueron agregados a la superficie del disco con intervalos de 3 minutos. Se continuó hasta que el tiempo total llegó a los 36 minutos. El aceite básico puro se agregó 12 veces completando el volumen total de 6 ml.

El mismo protocolo se aplicó para la prueba N° 2, excepto dos diferencias: **1ro**, el aceite agregado correspondió a la mezcla de aceite puro mas las nano partículas y **2do**, cuando el experimento llevaba 30 min, o sea en la décima adición de aceite, se limpió el disco sacando y eliminando el aceite de la superficie con acetona mientras aún giraba el disco, luego se aplicó aceite base

puro a la misma tasa y volumen. El tiempo total del experimento y el volumen de aceite fueron los mismos que aquellos de la prueba N° 1.- Al terminarse las dos pruebas, tanto el punzón N° 1, como el N° 2 se observaron con SEM (XL 30) y STM (CSPM9100)

2.3 Simulación del proceso de calentamiento.

En orden a entender el mecanismo de "reparar" (enmendar, restaurar) se efectuó el experimento de calentar las nanopartículas para simular el efecto térmico que le ocurre a estas mientras son comprimidas y metidas en los

valles y escaras en la zona de desgaste. Esto se hizo en un horno eléctrico calentando las nanopartículas de 100 a 900° C como se muestra en la figura 2. Cada 100° de aumento, se tomó una muestra de las nanopartículas para observar por medio del TEM registrando los eventuales cambios de las nanopartículas.

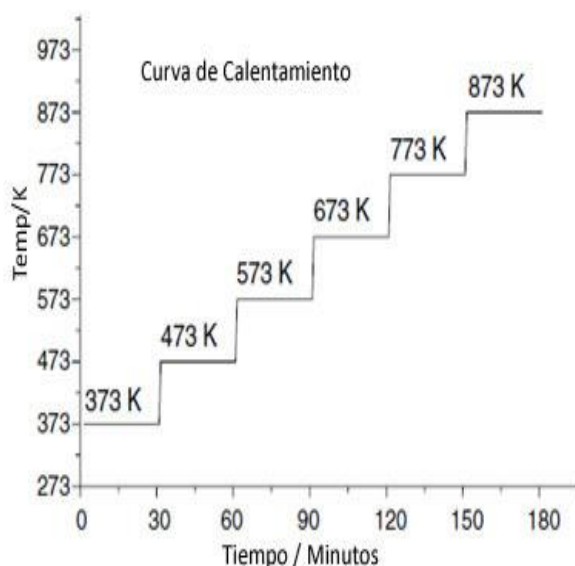


Figura 2. La curva de calentamiento aplicada en el experimento de simulación térmica.

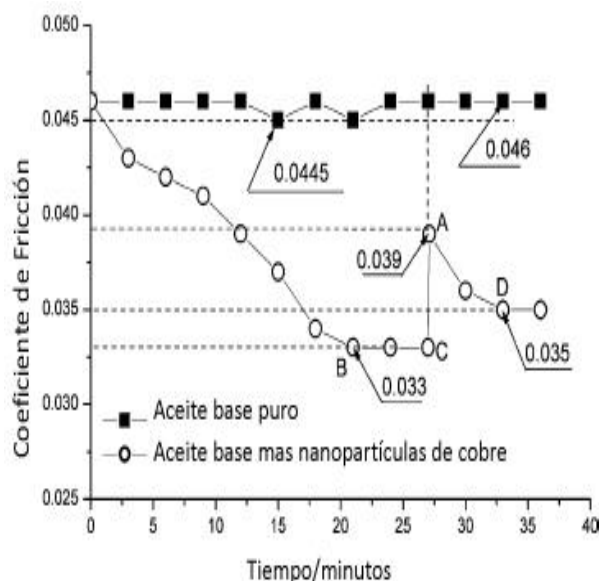


Figura 3. Variación del coeficiente de Fricción en la prueba

3. El efecto de restauración de las superficies

El efecto restaurador de las nanopartículas en la zona de desgaste se puede explicar y entender al analizar la información de los experimentos pin on disk por la observación SEM y las mediciones en STM.

3.1. Resultado del experimento:

En la **figura 3** hay dos curvas de coeficiente de fricción versus tiempo. La curva designada con cuadrados negros es el coeficiente de fricción obtenido en la prueba N° 1 (aceite base puro) y la otra, con círculos, corresponde al coeficiente de fricción de la prueba N° 2 (aceite base mezclado con las nanopartículas).

La curva de prueba N° 1 muestra un coeficiente de fricción que fluctúa alrededor de 0.046 con la amplitud media fluctuando alrededor de 0.0015, con

el coeficiente de fricción permaneciendo estable, especialmente en la última etapa del experimento.

La curva de la prueba N° 2 (aceite con nanopartículas de cobre) muestra que el coeficiente de fricción cae continuamente desde 0.046 al principio, a 0.033 luego de 21 minutos y después del punto "B", permanece estable. Comparado con el del aceite base puro, el coeficiente de fricción logrado con aceite mezclado con nanopartículas de cobre es un 33 % mas bajo.

Como se explicó, acorde al protocolo de la prueba, en el punto "C" de la fig. 3, la mezcla de aceite y nano partículas, fue sacado con acetona de la zona de fricción quedando esta limpia, y luego fue relubricada con aceite base puro. Después de este cambio, la curva con círculos (de la prueba N° 2) muestra que el coeficiente de fricción sube a 0.039, punto "A" pero luego regresa cayendo rápidamente y permaneciendo estable en 0.035. Aunque el coeficiente de fricción subió 0.002 desde 0.033 justo antes del punto "C" a 0.035 en el punto "D" sobre la curva de la prueba N°2, el coeficiente de fricción todavía se redujo un 24.4% al compararse con 0.46 de la curva de la prueba N°1. Debe notarse que después del punto "A" el aceite que está ahora es el aceite puro (sin nanopartíc.) y sin embargo el coeficiente de fricción continuó bajando. Esta tendencia implica que algo ocurrió en la superficie de fricción lo que hace bajar el coeficiente de fricción aún ahora, aceite sin las nanopartículas de cobre.

Respecto al leve incremento del coeficiente de fricción en el punto "A" por el procedimiento explicado arriba, este debe ser causado por la eliminación del aceite con nanopartículas de cobre, lavado con acetona desde la superficie de fricción. Durante la remoción de este aceite, el disco siguió rotando y el punzón no fue levantado por lo que siguió el roce en seco, por lo que aumentó el coeficiente de fricción por la ausencia de la película. Después del punto "A" la superficie del disco fue gradualmente relubricada otra vez con aceite puro y como resultado, el coeficiente de fricción cayó rápidamente. Lo anterior explica que las nanopartículas de cobre en el aceite efectuaron un trabajo especial sobre la superficie en roce que suponemos como un trabajo de reparación de la superficie.

3.2. Explicación desde las observaciones SEM

La observación a través de SEM nos da una explicación sobre el fenómeno de restauración (mending effect) mencionado arriba.

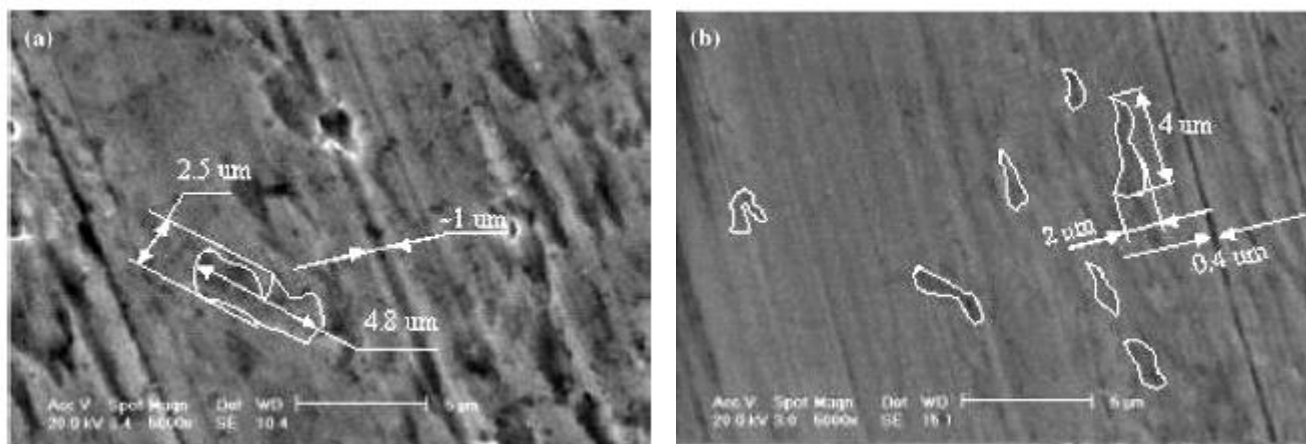


Figura 4. Imágenes SEM del Pin en la zona de fricción. (a) Lubricada con el aceite base puro. (b) Lubricado con la mezcla de Aceite base mas las nano partículas de cobre

En la **fig. 4(a)**, fácilmente encontramos que después de correr por 36 minutos lubricado con aceite base puro, el área observada del Punzón # 1 está llena de surcos y escaras profundas con bordes como cuchillas. La **Fig 4(b)** muestra la imagen SEM de la zona de desgaste del PIN # 2, el que fue lubricado con la mezcla del aceite base mas las nanopartículas de cobre, imagen que tiene una apariencia significativamente diferente, la que puede ser descrita como plana y suave comparada con la imagen de la **fig. 4(a)**. Los surcos y escaras en la **fig. 4(b)** son evidentemente menos severos que aquellos de la **fig.4 (a)**. El ancho del surco mas grande en la **fig. 4(a)** es cerca de 1μ , el tamaño típico de uan escara grande es alrededor de $2.5 \times 4.8 \mu$. En la **fig. 4(b)** el ancho del surco mas grande es sólo 0.4μ aunque la escara mas grande es también del orden de $2 \times 4 \mu$, es obvio que es mucho mas superficial que la de la **fig. 4(a)**. El tamaño típico de las escaras señaladas con anillos de color blanco en las figuras, es cerca de $1\approx 2 \times 2\approx 2.5 \mu$, menores que aquellos de la **fig. 4(a)**. **Todos estos resultados significan que un efecto de remendar (restaurar, reparar) ha ocurrido en la zona de desgaste.**

La impresión visual concuerda con los resultados de las pruebas de coeficientes de fricción efectuadas en el equipo Pin-on-disk. Así, podemos directamente afirmar que el decrecimiento del coeficiente de fricción durante ambas partes de la prueba N° 2. se debe al suavizarse la zona de desgaste. Exceptuando el agregado de las nanopartículas en la prueba N°2, todos los otros parámetros fueron los mismos en las pruebas N°1 y N°2. **Por consiguiente se puede afirmar que las nanopartículas agregadas al aceite base, suavizaron la superficie de fricción. Este fenómeno es lo que llamamos Mending Effect.**

4. Investigación del mecanismo de “restauración”

Ya sabemos que el Mending Effect es real, que lo efectúan las nanopartículas pero, lo que falta por aclarar es el porqué ocurre la deposición de las nanopartículas para que produzcan este efecto. Para ello se ha simulado un calentamiento de las nanopartículas, similar a lo que ocurre durante el trabajo de ellas en el proceso de lubricación de un mecanismo determinado.

Calentando las nanopartículas de cobre en una mufla causa que el perfil de ellas cambie gradualmente tal como se exhibe en la morfología del TEM observada en la figura 6.

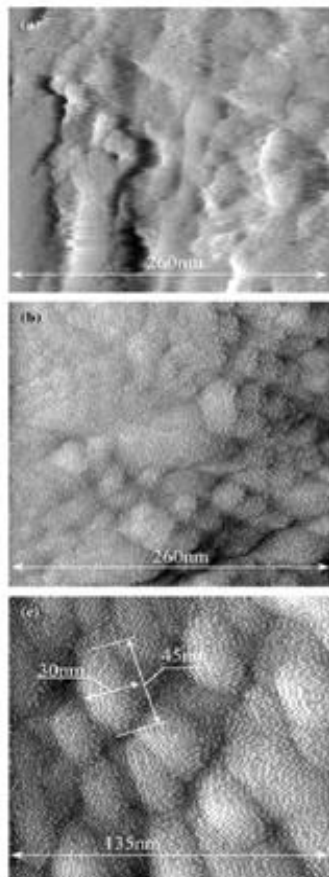


Figura 5. Aspecto del área del punto de desgaste dado por el equipo STM. (a) Lubricado con el aceite base puro. (b) lubricado con la mezcla aceite y nanopartículas (c) Lubricado con la mezcla de aceite y nanopartículas.

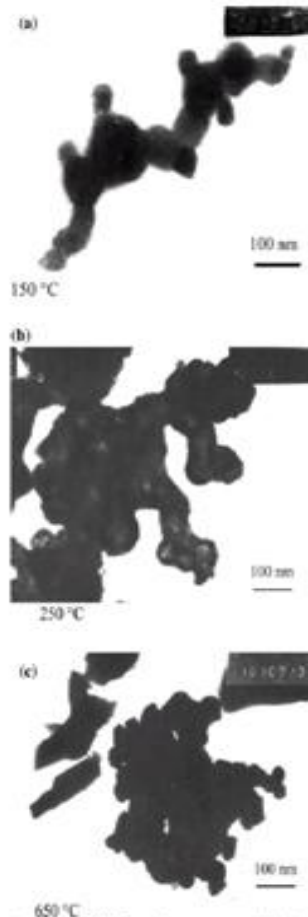


Figura 6. Morfología vistas por TEM de las nanopartículas calentadas a varias temperaturas (a) 150° C, (b) 250 ° C y (c) 650 ° C

Al compararlas con las partículas originales a 150° C mostradas en la fig. 1(a), las partículas ahora tienen menor definición del perfil. Cuando la temperatura alcanza 250°C parten difundiéndose y contraerse en volumen, como se muestra en la fig. 6(b). A esta temperatura, la característica forma esférica empieza a ser menos clara que antes. Cuando la temperatura alcanza y excede 650° C, las partículas de cobre empiezan a juntarse y difundirse para ser comparativamente conjuntos densos. Pero si se examinan y

observan cuidadosamente, las partículas pueden todavía ser identificadas aún en la fig. 6(c) por la forma de su perfil (ver la parte derecha del conjunto (cluster) en la fig. 6(c)).

Se puede inferir que las partículas de cobre en tal conjunto pueden mantener su perfil esférico aun considerando que están ensambladas. Esto puede explicar porque se pueden ver tantas papillas en la fig. 5(b) y fig. 5(c). Es sabido que el punto de fusión del cobre es 1.083°C. Aquí, dependiendo del tamaño de partícula específico, las nanopartículas de cobre empiezan a difundirse dentro del rango de temperatura de 250 a 650°C. Este es un rasgo característico de las nanopartículas metálicas cuando su dimensión cae dentro de la escala manométrica. **NOTA DEL TRADUCTOR:** En la práctica, nuestro trabajo con nanopartículas aplicadas a mejorar las condiciones tribológicas de un lubricante, ha demostrado que estas se activan por efecto de la presión y temperatura presentes en el trabajo de elementos mecánicos. Esto es lo que llamamos **TRIBOACTIVACIÓN**.

Los experimentos en base a simulación de calentamiento han demostrado que temperaturas relativamente bajas producen cambios en la morfología de las nanopartículas de cobre. Estos cambios pueden explicar el mecanismo de “restauración” y de migración de las nanopartículas de cobre a la zona de desgaste.

Cuando la fricción ocurre, los micro-picos sobre la zona de contacto resbalan unos contra otros, y los picos y los surcos pueden calzar unos adentro de los otros como que fueran engranajes a alta velocidad. Entretanto, las nanopartículas de cobre pueden también ser forzadas a meterse entremedio de estos “engranajes” y entonces ser comprimidos adentro de los surcos y escaras de las superficies.

El roce y la compresión generarán calor en el punto de contacto entre las nanopartículas de cobre y la superficie de fricción lo que llevará a un incremento localizado de temperatura alrededor del punto de contacto. El incremento de temperatura definitivamente variará dependiendo de las condiciones del experimento o del trabajo de los mecanismos, pero ha sido reportado que las mas altas temperaturas podrían aun alcanzar los 1.300°K (1.030°C aprox.) en el punto de contacto. Esto implica que es razonable esperar que la temperatura alrededor del punto de contacto puede exceder la temperatura a la cual las nanopartículas de cobre empiezan a difundirse y a ensamblarse como se mostró en la **fig 6**, donde las partículas difundidas y ensambladas pueden ser soldadas adentro de los puntos de contacto de la superficie. Junto con la continua deposición desde la suspensión en el aceite, las nanopartículas de cobre repletan gradualmente llenando los surcos y escaras de la superficie de fricción produciendo el “mending effect”, efecto de restauración y como resultado, la reducción del coeficiente de fricción, como se observó en el experimento con la prueba del “pin-on-disk”.

5. CONCLUSIÓN

Del análisis de los resultados experimentales, y lo arriba expuesto, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

1. Los resultados experimentales de las pruebas en el equipo "pin-on-disk"

Y las observaciones por SEM, han demostrado que existe un "efecto restaurador" sobre la superficie de fricción al ser lubricada con aceite que contiene nanopartículas de cobre.

2. Ha sido también demostrado por observación en STM que la deposición de las nanopartículas de cobre agregadas al aceite, contribuyen al efecto restaurador.
3. Los experimentos de simulación de calentamiento han revelado que el punto de difusión de las nanopartículas de cobre decrece significativamente debido a su efecto de "nanoescala". Esto es igual a lo que hace el calor generado durante la fricción que produce la deposición de las nanopartículas de cobre, lo que finalmente resulta en el así llamado "mending effect" o efecto restaurador.

Traducción libre, comentarios de Drago Ljubetic F.

Santiago de Chile, año 2010

Pin-on-disc Wear testing machine

Building: Materials Joining Lab in Central Workshop (MJL)

