



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

**PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE MXENES (NANO-LÁMINAS DE  $Ti_3C_2Tx$ ):  
INFLUENCIA DE LA CARGA NORMAL Y LA CANTIDAD DE MXENE**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

STEFAN HELMUT REICHEL KNOX

PROFESOR GUÍA:  
ANDREAS ROSENKRANZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
RUBÉN FERNÁNDEZ URRUTIA  
ALI AKBARIFAKHRABADI

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:  
Proyecto Fondecyt Iniciación 11180121

SANTIAGO DE CHILE  
2021

**PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE MXENES (NANO-LÁMINAS DE  $Ti_3C_2T_x$ ):  
INFLUENCIA DE LA CARGA NORMAL Y LA CANTIDAD DE MXENE**

En la actualidad el acelerado cambio climático se ha transformado en un problema. En este sentido la tribología tiene mucho que aportar. Se estima que cerca del 23 % de la energía producida a nivel mundial es gastada en contrarrestar la fuerza de roce y desgaste producto de contactos tribológicos. En relación con ello, este trabajo de título estudiara las propiedades tribológicas de un nuevo material 2D, nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  pertenece a la familia de los MXenes, el cual tiene el potencial de ser utilizado como lubricante sólido.

El objetivo general consiste en estudiar la fricción y resistencia al desgaste de recubrimientos de MXenes sobre un sustrato de acero inoxidable en función de la carga normal aplicada y la cantidad de MXene. Se plantearon como objetivos específicos: caracterizar el MXene que se utilizara; fabricar los recubrimientos de MXenes mediante “spray-coating”; caracterizar los recubrimientos (espesor, rugosidad, homogeneidad y química superficial); realizar pruebas tribológicas y estudiar las líneas de desgaste producto del contacto tribológico; explorar el coeficiente de roce y resistencia al desgaste de un recubrimiento compuesto de nanopartículas de MXene y Oxido de grafeno (HIGO). Para realizar estos objetivos se caracterizó el MXene mediante espectroscopia Raman, XPS, XRD, TPD-MS y TEM, se recubrió el sustrato (AISI 304) con Spray-Coating, se caracterizó la superficie del recubrimiento con microscopia óptica, Interferometría de luz blanca y ángulo de contacto. Finalmente, se realizaron los ensayos tribológicos.

Los resultados obtenidos fueron: un aumento en la mojabilidad a medida que aumenta la cantidad de MXene en la superficie; una reducción en el volumen de desgaste (10 a 40 %) al utilizar recubrimientos de MXene para todas las presiones; una disminución del COF (0,28 a 0,35) al utilizar MXene como recubrimiento; un aumento de la vida útil (durabilidad del efecto del MXene en el COF) en los recubrimientos con mayor cantidad de MXene. Para el recubrimiento híbrido de MXene más HIGO se observó una alta disminución del volumen de desgaste (56 a 61 %), un bajo COF (0,14 a 0,4) y una larga vida útil.

Se concluyó que el MXene es hidrofílico por lo que a mayor cantidad de MXene mayor mojabilidad tendrá la superficie del recubrimiento; la disminución del volumen de desgaste es poco sensible a la cantidad de MXene; la durabilidad del efecto del MXene en el COF aumenta con una mayor cantidad de MXene. Para obtener COF más bajos es necesario recubrimientos con mayor fracción de la superficie cubierta; para aprovechar al máximo las propiedades tribológicas del MXene (alta resistencia al desgaste, bajo COF y alta durabilidad) se necesitan recubrimientos con mayor fracción de la superficie cubierta.

*Sometimes science is more art than science.*

***Saludos***

# Agradecimientos

Agradezco a todos los profesores que tenido a lo largo de pregrado, quienes han contribuido en mi formación académica, profesional y personal. Particularmente, agradezco a mi profesor guía Andreas Rosenkranz quien siempre ha tenido la disposición para apoyarme y enseñarme durante todo este proceso, el cual culmina de la mejor forma posible.

Agradezco a mis padres Cristina y Ricardo, a mi pareja Camila Navarro y a toda mi familia quienes siempre me ha dado su apoyo incondicional y han sido pilares fundamentales para hacerme una mejor persona.

Agradezco a todos amigos y compañeros con quienes he compartido múltiples horas de estudios, conversaciones, enseñanzas y buenos momentos. particularmente agradezco a mis amigos de la rama de tenis y natacion (la ramita), a la Pacha, al Cristobal, al Felipe Sanhueza, al Nata, las Catas, el Octavio, los Diegos y a gran amigo que se fue pero siempre estará presente el Barry.

# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Antecedentes</b>	<b>3</b>
2.1. MXenes . . . . .	3
2.1.1. Tipos de MXenes . . . . .	4
2.1.2. Síntesis de Nano-Láminas de $Ti_3C_2T_x$ . . . . .	5
2.1.3. Tipos de Enlaces . . . . .	5
2.1.4. Propiedades Mecánicas . . . . .	6
2.1.5. Propiedades Tribológicas . . . . .	6
2.2. Lubricantes . . . . .	6
2.2.1. Lubricantes Sólidos . . . . .	7
2.3. Recubrimiento . . . . .	7
2.3.1. Método Spray-Coating . . . . .	7
2.4. Parámetros del Recubrimiento . . . . .	8
2.4.1. Espesor del Recubrimiento . . . . .	8
2.4.2. Rugosidad Superficial . . . . .	8
2.4.3. Homogeneidad Superficial . . . . .	9
2.4.4. Química Superficial . . . . .	9
2.4.5. Fracción Cubierta . . . . .	9
2.5. Mojabilidad . . . . .	9
2.6. Ángulo de Contacto . . . . .	10
2.7. Fricción . . . . .	11
2.8. Desgaste . . . . .	11
2.8.1. Desgaste por Deformación Plástica . . . . .	12
2.8.2. Desgaste Abrasivo . . . . .	12
2.8.3. Desgaste por Fatiga . . . . .	12
2.8.4. Desgaste por Adherencia . . . . .	13
2.9. Tribómetro . . . . .	13
<b>3. Metodología</b>	<b>15</b>
3.1. Caracterización Nano-Láminas de MXenes . . . . .	15
3.1.1. Microscopia Electrónica de transmisión . . . . .	15
3.1.2. Difracción de Rayos X . . . . .	16
3.1.3. Espectroscopia Raman . . . . .	16
3.1.4. Espectroscopia Foto Electrónica de Rayos X . . . . .	16
3.1.5. Descomposición a Temperatura Programada con Espectrómetro de Masa . . . . .	16
3.2. Fabricación del Recubrimiento de MXenes $Ti_3C_2T_x$ . . . . .	17

3.2.1.	Fabricación de las Soluciones de MXenes . . . . .	17
3.2.2.	Preparación Sustrato . . . . .	17
3.2.3.	Fabricación de los Recubrimientos . . . . .	18
3.3.	Caracterización del Recubrimiento . . . . .	19
3.3.1.	Espesor . . . . .	19
3.3.2.	Rugosidad . . . . .	22
3.3.3.	Fracción Cubierta con Recubrimiento . . . . .	22
3.3.4.	Química Superficial (Mojabilidad) . . . . .	22
3.4.	Ensayo Tribológico . . . . .	23
<b>4.</b>	<b>Resultados y Discusiones</b>	<b>27</b>
4.1.	Caracterización de las Nano-Láminas de MXenes . . . . .	27
4.2.	Estudio de Solubilidad de las Nano Partículas . . . . .	33
4.3.	Caracterización de Recubrimientos . . . . .	36
4.4.	Estudio Propiedades Tribológicas . . . . .	41
4.4.1.	Recubrimientos de MXene . . . . .	42
4.4.2.	Recubrimiento Compuesto MXene más HIGO . . . . .	53
<b>5.</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>59</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>61</b>
	<b>Anexo A. Detalle Datos</b>	<b>65</b>
A.1.	Detalle Ángulo de Contacto Estático y Dinámico . . . . .	65
A.2.	Detalle COF . . . . .	67
A.3.	Detalle Lineas de Desgaste . . . . .	78

# Índice de Tablas

3.1.	Tipos de recubrimientos fabricados . . . . .	19
3.2.	Ejemplo calculo espesor promedio, 8 ml de 2 mg/ml MX . . . . .	22
3.3.	Ejemplo calculo curva promedio ángulo de contacto estático . . . . .	23
3.4.	Presiones nominales utilizadas en los ensayos tribológicos . . . . .	24
3.5.	Ejemplo promedio de los datos cada un segundo . . . . .	25
3.6.	Ejemplo calculo de una curva promedio del COF . . . . .	25
4.1.	Distancia entre nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$ . . . . .	28
4.2.	Resumen de los resultados del XPS MXene . . . . .	31
4.3.	Rugosidad, Fracción cubierta y Espesor de los recubrimientos . . . . .	38
4.4.	COF promedio en el tiempo del sustrato . . . . .	42
4.5.	COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de MXene a una presión de 193 MPa . . . . .	43
4.6.	COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de MXene a una presión de 331 MPa . . . . .	45
4.7.	COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de MXene a una presión de 449 MPa . . . . .	46
4.8.	COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de MXene a una presión de 973 MPa . . . . .	47
4.9.	COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de HIGO+MX a una presión de 193 MPa . . . . .	53
4.10.	COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de HIGO+MX a una presión de 973 MPa . . . . .	54

# Índice de Ilustraciones

2.1.	Principales áreas de estudio en MXenes [9]	3
2.2.	Tabla periódica con los elementos que conforman las fases MAX[28]	4
2.3.	MXenes teóricos y sintetizados experimentalmente [9]	4
2.4.	Formación de nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$ [28]	5
2.5.	Resistencia al desgaste y coeficiente de roce del MXene [26]	6
2.6.	Espesor de un recubrimiento	8
2.7.	Recubrimiento homogéneo (a) y recubrimiento no homogéneo (b)	9
2.8.	Ángulo de contacto estático	10
2.9.	Ángulo de contacto dinámico	11
2.10.	Desgaste por deformación plástica	12
2.11.	Desgaste abrasivo [36]	12
2.12.	Desgaste por fatiga [36]	13
2.13.	Desgaste por adherencia [36]	13
2.14.	Multi-Functional Tribometer MFT-5000 (a), interferómetro de luz blanca (b) y plataforma de movimiento (c) [39]	14
3.1.	Montaje experimental spray-coating	19
3.2.	Interface entre el sustrato y el recubrimiento, 2 ml de 0,3 mg/ml MX (a), 2 ml de 2 mg/ml MX (b), 8 ml de 2 mg/ml MX (c), 2 ml de 2 mg/ml HIGO (d) y 2 ml de 2 mg/ml MX+HIGO (e)	20
3.3.	Limit data range	21
3.4.	Perfiles de las superficies con y sin recubrimiento, 8 ml de 2 mg/ml MX	21
3.5.	Promedio del perfil de profundidad	21
3.6.	Ejemplo perfil línea de desgaste, sustrato con una presión de 197 MPa (a) y sustrato con una presión de 973 MPa (b)	26
4.1.	Micrografía HR-TEM de las nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$ (a), (b) y Análisis TEM-EDX de las nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$ (c)	28
4.2.	XRD de las nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$	29
4.3.	Espectro Raman de las nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$	29
4.4.	XPS de las nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$ en torno a $C_{1s}$ (a), $O_{1s}$ (b), $F_{1s}$ (c) y $Ti_{2p}$ (d)	30
4.5.	XTPD-MS de las nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$	32
4.6.	Solubilidad de MXenes en diferentes tipos de solventes a una concentración de 2 mg/ml	33
4.7.	Solubilidad de soluciones de MXenes con concentración de 0,3 mg/ml en etanol	34
4.8.	Solubilidad de soluciones de HIGO, HIGO + MXene y MXene en etanol	35
4.9.	Fotografías del sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX (b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX(c), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (d), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO (e) y recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO + MX (f)	36



4.10.	Micrografía óptica del sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX (b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX(c), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (d), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO (e) y recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO + MX (f) . . . . .	37
4.11.	Ángulo de contacto estático promedio . . . . .	39
4.12.	Ángulo de Contacto Dinámico, ángulo de avance promedio (a), ángulo de retroceso promedio (b) y ángulo de histéresis promedio (c) . . . . .	40
4.13.	COF promedio de los sustratos a diferentes presiones de contacto . . . . .	42
4.14.	COF promedio de los recubrimientos de MXene a una presión de 193 MPa . . . . .	43
4.15.	COF promedio de los recubrimientos de MXene a una presión de 331 MPa . . . . .	44
4.16.	COF promedio de los recubrimientos de MXene a una presión de 449 MPa . . . . .	46
4.17.	COF promedio de los recubrimientos de MXene a una presión de 973 MPa . . . . .	47
4.18.	Vida útil de los recubrimientos de MXene en función de la fracción cubierta . . . . .	48
4.19.	Líneas de desgaste con una presión de 193 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX(b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (c) y recubrimiento con 8 ml de 2 mg/ml MX (d) . . . . .	49
4.20.	Líneas de desgaste con una presión de 331 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX(b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (c) y recubrimiento con 8 ml de 2 mg/ml MX (d) . . . . .	49
4.21.	Líneas de desgaste con una presión de 449 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX(b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (c) y recubrimiento con 8 ml de 2 mg/ml MX (d) . . . . .	50
4.22.	Líneas de desgaste con una presión de 973 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX(b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (c) y recubrimiento con 8 ml de 2 mg/ml MX (d) . . . . .	50
4.23.	Volumen de desgaste nominal . . . . .	51
4.24.	Porcentaje de reducción del volumen de desgaste respecto al sustrato . . . . .	52
4.25.	COF promedio de los recubrimientos compuestos de MXene e HIGO a una presión de 193 MPa . . . . .	53
4.26.	COF promedio de los recubrimientos compuestos de MXene e HIGO a una presión de 973 MPa . . . . .	54
4.27.	Vida útil de los recubrimientos de HIGO, MX y MX+HIGO en función de la fracción cubierta . . . . .	55
4.28.	Líneas de desgaste con una presión de 193 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO (c) y recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX+HIGO (d) . . . . .	56
4.29.	Líneas de desgaste con una presión de 973 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO (c) y recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX+HIGO (d) . . . . .	56
4.30.	Volumen de desgaste nominal . . . . .	57
4.31.	Porcentaje de reducción del volumen de desgaste respecto al sustrato . . . . .	58
A.1.	Detalle curvas ángulo de contacto estático . . . . .	65
A.2.	Detalle curvas ángulo de contacto dinámico de avance . . . . .	66
A.3.	Detalle curvas ángulo de contacto dinámico de retroceso . . . . .	66
A.4.	Detalle Histéresis ángulo de contacto dinámico . . . . .	67
A.5.	Detalle COF sustrato, presión de 193 MPa . . . . .	67
A.6.	Detalle COF sustrato, presión de 331 MPa . . . . .	68

A.7.	Detalle COF sustrato, presión de 449 MPa . . . . .	68
A.8.	Detalle COF sustrato, presión de 973 MPa . . . . .	69
A.9.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa . . . . .	69
A.10.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa . . . . .	70
A.11.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa . . . . .	70
A.12.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa . . . . .	71
A.13.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa	71
A.14.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa	72
A.15.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa	72
A.16.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa	73
A.17.	Detalle COF recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa	73
A.18.	Detalle COF recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa	74
A.19.	Detalle COF recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa	74
A.20.	Detalle COF recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa	75
A.21.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en etanol, presión de 193 MPa	75
A.22.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en etanol, presión de 973 MPa	76
A.23.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO+MX en etanol, presión de 193 MPa . . . . .	76
A.24.	Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO+MX en etanol, presión de 973 MPa . . . . .	77
A.25.	Líneas de desgaste sustrato, presión de 193 MPa . . . . .	78
A.26.	Líneas de desgaste sustrato, presión de 331 MPa . . . . .	79
A.27.	Líneas de desgaste sustrato, presión de 449 MPa . . . . .	80
A.28.	Líneas de desgaste sustrato, presión de 973 MPa . . . . .	81
A.29.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa . . . . .	82
A.30.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa . . . . .	83
A.31.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa . . . . .	84
A.32.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa . . . . .	85
A.33.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa . . . . .	86
A.34.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa . . . . .	87
A.35.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa . . . . .	88
A.36.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa . . . . .	89
A.37.	Líneas de desgaste recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa . . . . .	90

A.38.	Líneas de desgaste recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa . . . . .	90
A.39.	Líneas de desgaste recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa . . . . .	91
A.40.	Líneas de desgaste recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa . . . . .	92
A.41.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en etanol, presión de 193 MPa . . . . .	92
A.42.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en etanol, presión de 973 MPa . . . . .	93
A.43.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO+MX en etanol, presión de 193 MPa . . . . .	94
A.44.	Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO+MX en etanol, presión de 973 MPa . . . . .	95

# Capítulo 1

## Introducción

En los últimos años se ha tomado más conciencia sobre el acelerado cambio climático producido por los gases de efecto invernadero [1, 2], esta problemática se ha abordado de distintas maneras tanto en la esfera científica como política. Entre las diferentes estrategias que se han desarrollado destacan las fuentes de energías no contaminantes, innovaciones en agricultura y ganadería, reducción de desechos mediante la reducción, reutilización y reciclaje [1, 2]. En este sentido, la tribología también cumple un rol importante ya que es la ciencia que estudia la fricción, lubricación y desgaste. Esto es de gran utilidad porque se podría aumentar la eficiencia energética de elementos mecánicos, al disminuir el coeficiente de roce; y además, se podría aumentar la durabilidad y confiabilidad de estos elementos mecánicos al aumentar la resistencia al desgaste [3–5].

Actualmente, cerca del 23 % de la energía producida a nivel mundial es gastada en contrarrestar la fuerza de roce y desgaste producto de contactos tribológicos [3]. De esta energía alrededor de un 87 % es gastado en fricción y un 13 % es consumido en refabricar piezas gastadas [3]. En adición a lo anterior, uno de los rubros que más gasta energía es el de los medios de transporte tales como automóviles, buses y camiones, ya que consumen alrededor del 30 % de la energía producida a nivel mundial y de ella alrededor de un tercio se pierde debido a la fricción y al desgaste [4]. En coherencia con lo previo, a nivel nacional un rubro de gran importancia es el minero ya que este aporta alrededor de un 16 % del total de los ingresos del país [6]. Se estima que este rubro representa el 6,2 % del consumo mundial de energía, del cual un 40 % se desperdicia debido a la fricción y un 17,4 % se utiliza para manufacturar y reemplazar piezas dañadas debido al desgaste [5].

Existen varias opciones para reducir la fricción y el desgaste, tales como, aditivos para lubricantes líquidos, nuevos diseños de piezas móviles, tratamientos superficiales, texturización de superficies, revestimientos superficiales, nuevos materiales (con propiedades mejoradas como la resistencia y dureza), lubricantes líquidos y sólidos [3, 5, 7, 8].

En relación con lo mencionado anteriormente, se estudiarán las propiedades tribológicas de recubrimientos de nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  el cual es un material perteneciente a la familia de los MXenes. Este MXene fue el primero en descubrirse en el año 2011 y es el más estudiado hasta la fecha [9]. Los campos de estudio de los MXenes han sido [9, 10]: almacenamiento de energía [11, 12], sensores [13, 14], membranas [15, 16], super capacitores [17, 18], purificadores de agua [19, 20], y tribología [21–26]. En particular, los MXenes son de interés en la tribología debido a su capacidad de auto lubricación lo que los hace un fuerte candidato para ser utilizados como lubricantes sólidos [21–23]. Esta propiedad se debe a la débil interacción entre las nano-láminas

(interacciones de Van-der-Waals y fuerzas intramoleculares) y a su capacidad para formar un tribo-layer que cambia las propiedades químicas y físicas de la superficie de desgaste haciéndola más resistente.

El objetivo general de este trabajo de título consiste en estudiar la fricción (el coeficiente de roce) y la resistencia al desgaste de recubrimientos de MXenes sobre un sustrato de acero inoxidable en función de la carga normal aplicada y la cantidad de MXene. Siendo los objetivos específicos: caracterizar el MXene que se utilizara, fabricar los recubrimientos de MXenes mediante “spray-coating”, caracterizar los recubrimientos (espesor, rugosidad, homogeneidad y química superficial), realizar pruebas tribológicas, estudiar las líneas de desgaste producto del contacto tribológico y explorar el coeficiente de roce y resistencia al desgaste de un recubrimiento compuesto de nanopartículas de MXene y Oxido de Grafeno de alta oxidación (HIGO).

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. MXenes

Los MXenes son una nueva familia de materiales descubierta en 2011 [9]. Esta familia de materiales tiene propiedades físicas y químicas (elasticidad, tenacidad, autolubricación, capacitancia, capacidad de almacenamiento de energía, transmitancia, etc.) bastante prometedoras, por lo que han sido objeto de estudio durante los últimos años en diferentes áreas científicas, las cuales se ilustran en la Figura 2.1.

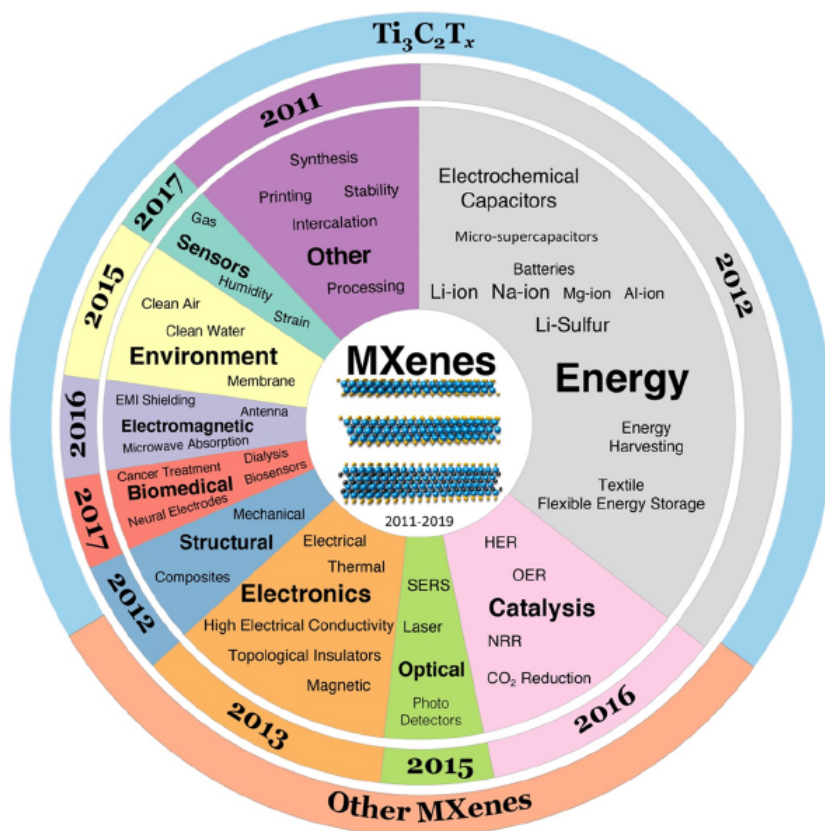


Figura 2.1: Principales áreas de estudio en MXenes [9]

## 2.1.1. Tipos de MXenes

Los MXenes se forman a partir de la fase MAX mediante procesos químicos, donde se logra extraer una parte o totalmente el elemento tipo “A” de la fase MAX formándose nano láminas de MXene. En la actualidad, existen alrededor de 150 tipos de fases MAX [27] las cuales están formadas por los elementos tipo “M”, “A” y “X” que se observan en la Figura 2.2 y de estas 150 fases MAX solo se han podido sintetizar 30 MXenes diferentes, los que se observan en la Figura 2.3 [27, 28].

H																	He
Li	Be	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="background-color: #0056b3; color: white; border-radius: 50%; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">M Element</div> <div style="background-color: #a9a9a9; color: white; border-radius: 50%; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">A Element</div> <div style="background-color: #d4af37; color: white; border-radius: 50%; width: 40px; height: 40px; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">X Element</div> </div>										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	

Figura 2.2: Tabla periódica con los elementos que conforman las fases MAX[28]

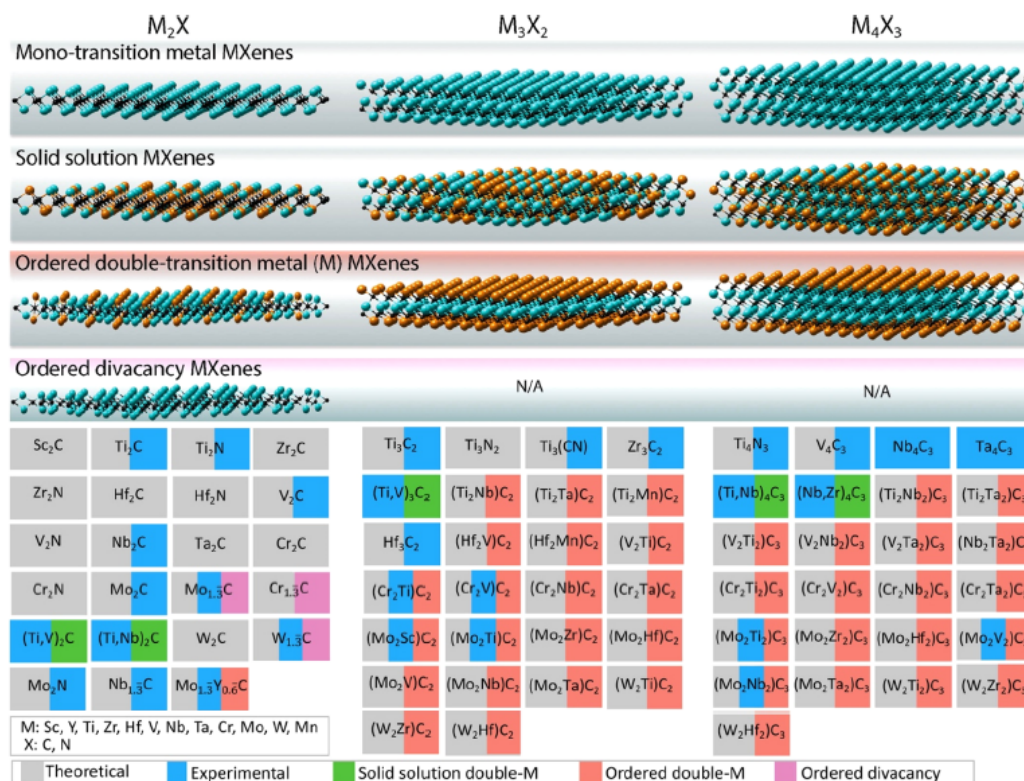
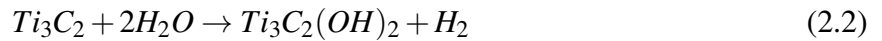
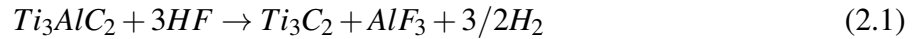


Figura 2.3: MXenes teóricos y sintetizados experimentalmente [9]

### 2.1.2. Síntesis de Nano-Láminas de $Ti_3C_2T_x$

Las nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  se forman a partir de  $Ti_3AlC_2$  (fase MAX). El primer proceso de síntesis de MXenes se basó en ácido fluorhídrico (HF), el cual consiste en preparar una solución con 10 g de  $Ti_3AlC_2$  en 100 ml de HF con una concentración del 40%. Luego, esta solución se debe agitar durante 3 minutos y se debe mantener a temperatura ambiente por 2 horas. Después, la suspensión preparada se debe lavar con agua destilada reiteradas veces hasta alcanzar un pH por sobre 6; posterior a esto, el polvo lavado debe ser filtrado en condiciones de vacío. Finalmente, el polvo filtrado debe secarse por 24 horas a temperatura ambiente y condiciones de vacío [23]. Las reacciones químicas que describen el proceso [10] son las Ecuaciones (2.1), (2. 2) y (2. 3):



Sin embargo, este proceso fue modificado por la peligrosidad de manipular HF, el cual es reemplazado por LiF más HCl [27], con los que se forma HF descrita por la Ecuación (2. 4)



En la Figura 2.4 se ilustra la formación de las nano láminas de  $Ti_3C_2T_x$ , cabe destacar que el término “ $T_x$ ” representa los grupos funcionales en los extremos de las nano láminas, estos grupos generalmente son -F, -OH y -O [27, 28].

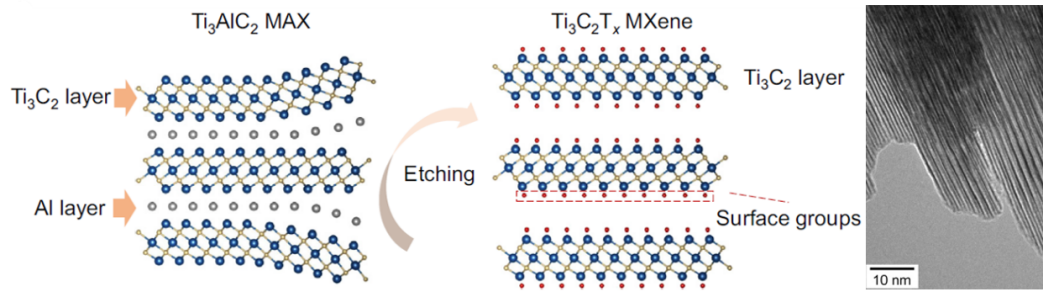


Figura 2.4: Formación de nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  [28]

### 2.1.3. Tipos de Enlaces

Los enlaces al interior de la nano-láminas corresponden a enlaces covalentes entre Titanio y Carbono, lo que convierte a las nano-láminas en estructuras fuertes y tenaces [29]. Los enlaces entre titanio y los grupos funcionales (F, OH y O) también son enlaces covalentes.

Los enlaces entre nano-láminas corresponden a interacciones secundarias, principalmente fuerzas de Van-der-Waals e intermoleculares, por lo que la unión entre nano láminas no es muy fuerte (baja resistencia al cizallamiento) y por su tipo de estructura similar al Grafito tienen la propiedad de auto lubricación [30–32].



## 2.1.4. Propiedades Mecánicas

Se estima que las nano láminas de  $Ti_3C_2T_x$  tienen un módulo de Young de  $330 \pm 30$  GPa [10], una resistencia de  $\sigma_x=28$ [GPa],  $\sigma_y=30$ [GPa] y  $\sigma_{xy}=26$ [GPa] y una resistencia a la deformación de  $\epsilon_x=0,14$ ,  $\epsilon_y=0,20$  y  $\epsilon_{xy}=0,17$  [29] donde las direcciones X e Y son axiales perpendiculares y están contenidas en un plano paralelo a la nanolámina de MXene.

## 2.1.5. Propiedades Tribológicas

Las propiedades tribológicas de un recubrimiento de nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  dependen de varios factores, como la humedad relativa [22], carga aplicada [22, 25], área de contacto y calidad del recubrimiento. En particular si el recubrimiento es de buena calidad (homogéneo y con baja rugosidad) se tendrá una menor fricción y desgaste en comparación a un recubrimiento de menor calidad. En este sentido, la técnica de fabricación de un recubrimiento juega un rol importante. En general la técnica de Spray-coating produce un acabado superficial mejor a la técnica de Drop-casting.

Estudios tribológicos señalan que la fricción se puede reducir en un 320 % [22–24], así como también, se puede alargar la vida útil de una pieza en un 210 % [22, 23] y reducir el desgaste en un 290 % en comparación a una referencia sin un recubrimiento de nano láminas de  $Ti_3C_2T_x$  [22, 23]. Estudio estiman que el coeficiente de roce de este recubrimiento está en torno a 0,1 y 0,3 [10, 22–26] por lo que el  $Ti_3C_2T_x$  no tiene un COF sobresaliente en comparación a otros lubricantes solidos pero su resistencia al desgaste es superior, esto se puede observar en la Figura 4.5.

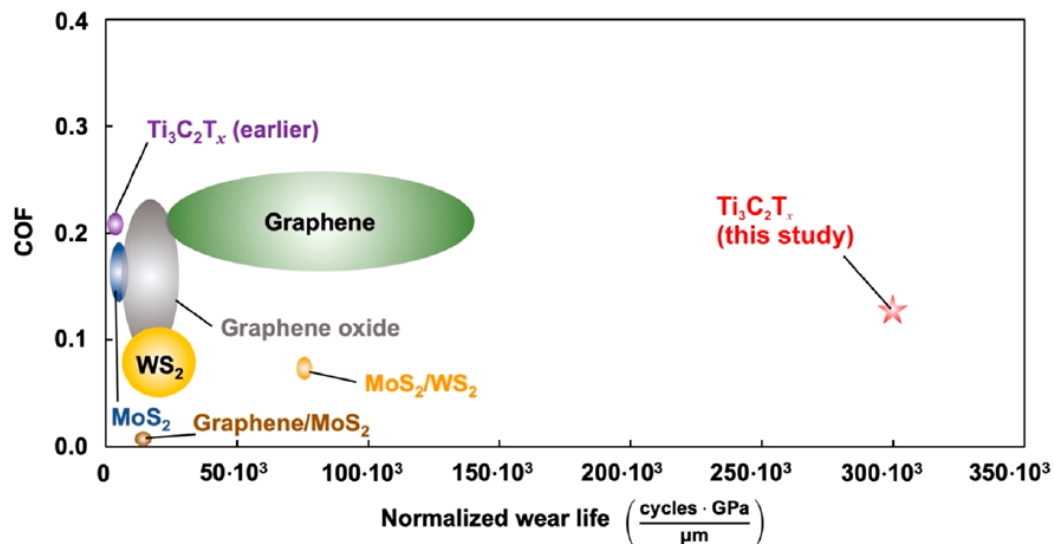


Figura 2.5: Resistencia al desgaste y coeficiente de roce del MXene [26]

## 2.2. Lubricantes

Se le llama lubricante a cualquier material utilizado para reducir la fricción y desgaste entre dos superficies móviles. Los lubricantes se pueden clasificar por su estado físico, en este sentido existen

los lubricantes, líquidos, semisólidos y sólidos. Dentro del grupo de los lubricantes sólidos existen dos subcategorías lubricantes sólidos orgánicos (Polímeros, PTFE, diamante, etc.) y lubricantes sólidos inorgánicos (Grafito,  $MoS_2$ , etc.) [7, 8].

### **2.2.1. Lubricantes Sólidos**

Los lubricantes sólidos reducen la fricción y el desgaste debido a su estructura atómica que les permite tener una baja resistencia al cizallamiento, alta resistencia a la compresión y una buena adherencia al sustrato. Los lubricantes sólidos son de gran importancia ya que solucionan problemas de lubricación que no pueden ser solucionados por otros tipos lubricantes, algunas de estas situaciones de lubricación son: temperaturas elevadas, presiones altas, cuando existen problemas de contención de líquidos, temperaturas criogénicas, condiciones de vacío, presencia de polvos, necesidad de ambientes limpios, ambientes corrosivos y combinaciones de estos. Debido a lo anterior, los lubricantes sólidos son de gran interés para las industrias aéreo espacial, alimenticia y naval [7, 8].

Por otro lado, los lubricantes sólidos con estructura de láminas como los MXenes presentan fuerzas de Van Der Waals en las uniones entre láminas (capas de átomos muy empaquetados y muy separadas entre ellas), esto genera que la resistencia al cizallamiento sea baja en consecuencia tienen un coeficiente de fricción bajo y menor desgaste porque las capas se alinean en una dirección paralela al movimiento (Tribo Layer), lo que facilita el deslizamiento [7, 8]. En la actualidad, se están estudiando las propiedades tribológicas de los MXenes para su aplicación como lubricantes sólidos. Existen estudios teóricos y experimentales [10, 21–23] donde se analiza el desempeño de los MXenes como recubrimientos, refuerzo de materiales compuestos y aditivos para lubricantes líquidos. En general, estos estudios señalan que los MXenes reducen la fricción y el desgaste de forma sobresaliente.

## **2.3. Recubrimiento**

Un recubrimiento consiste en una capa de material que cubre un objeto. Los recubrimientos pueden estar hechos de diversos materiales, los cuales son seleccionados de acuerdo con las solicitudes que se necesiten. En general se aplican recubrimientos para proteger superficies o mejorar el desempeño de un objeto, como por ejemplo: para prevenir corrosión y oxidación, mejorar la resistencia a la termofluencia, actuar como escudos térmicos, y particularmente para disminuir la fricción y aumentar la resistencia al desgaste. Los recubrimientos se pueden fabricar con diversas técnicas de manufactura, pero específicamente se profundizará en el método del Spray-coating ya que con esta técnica se fabricarán los recubrimientos de MXenes para este trabajo de título.

### **2.3.1. Método Spray-Coating**

El equipo consiste en un compresor de aire, una manguera y un aerógrafo el cual es compuesto por un recipiente, un inyector y una boquilla de pulverización. Donde el aire comprimido sale del compresor y llega al aerógrafo por medio de la manguera, luego el aire se mezclará con la solución (que proviene del recipiente) gracias al inyector, finalmente, la mezcla de aire y solución

es pulverizada al salir por la boquilla de pulverización. Una vez sale la mezcla pulverizada de la boquilla caerá sobre el sustrato formando una capa idealmente homogénea, luego de un tiempo el solvente se evaporará quedando solo el soluto en la superficie del sustrato. Particularmente, en este trabajo se utilizarán MXenes como soluto.

## 2.4. Parámetros del Recubrimiento

Los parámetros de los recubrimientos son: el espesor, rugosidad (debe ser lo más lisa posible ya que entre más rugosa es una superficie mayor es la fricción), homogeneidad (debe ser lo más homogénea posible para que las propiedades tribológicas no varíen), química superficial y fracción cubierta (debe ser lo más alta posible).

### 2.4.1. Espesor del Recubrimiento

Corresponde al espesor del recubrimiento en un sector dado como se ilustra en la Figura 2.6. En el caso ideal el espesor del recubrimiento será constante en toda la superficie, no obstante, este espesor puede variar por dos razones: por la rugosidad o por la homogeneidad del recubrimiento.

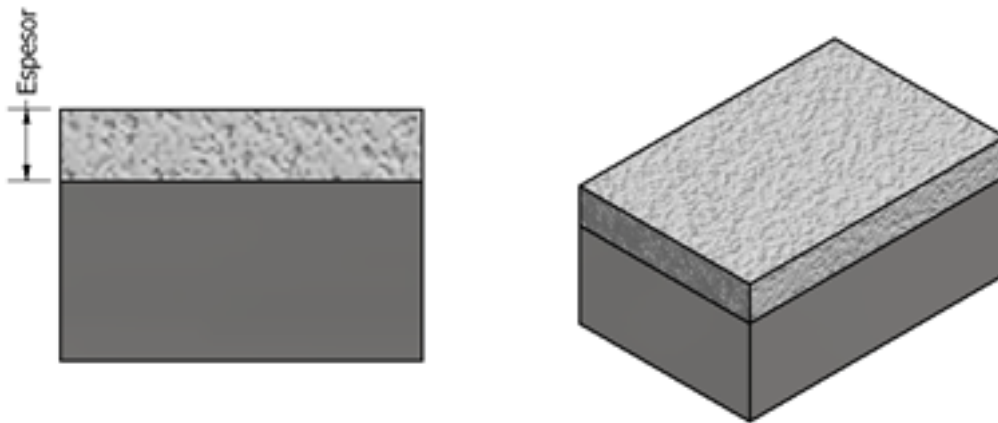


Figura 2.6: Espesor de un recubrimiento

### 2.4.2. Rugosidad Superficial

La rugosidad caracteriza las irregularidades en una superficie, en el contexto de este trabajo estas irregularidades pueden ser originadas por grietas y porosidades. La rugosidad puede cuantificarse como la desviación de distancias entre la superficie real y la superficie ideal. Si estas desviaciones son grandes se presenta una superficie áspera, por el contrario, si son leves la superficie será lisa.

### 2.4.3. Homogeneidad Superficial

Este parámetro caracteriza la distribución de espesores de un recubrimiento, si el recubrimiento es homogéneo no existirá mayor diferencia de espesores entre distintos sectores de la muestra; por el contrario, si el recubrimiento no es homogéneo existirán diferentes espesores en la muestra e incluso pueden existir sectores sin recubrir donde es posible observar el sustrato, esto se ilustra en la Figura 2.7.

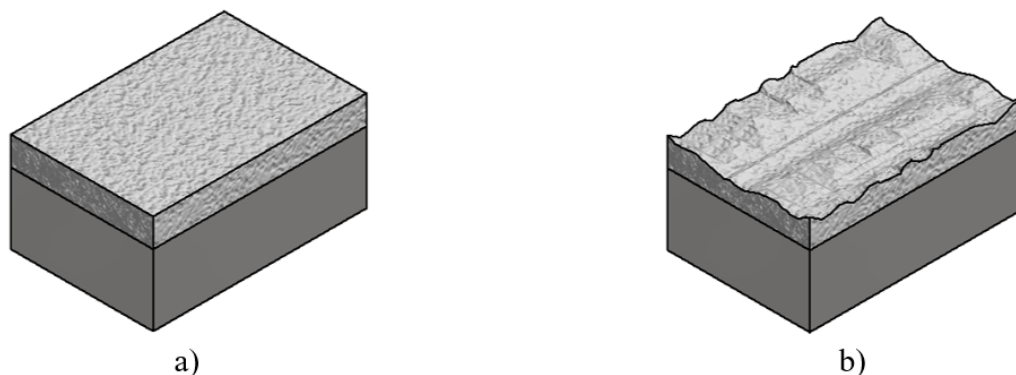


Figura 2.7: Recubrimiento homogéneo (a) y recubrimiento no homogéneo (b)

### 2.4.4. Química Superficial

La química superficial consiste en la composición química de los primeros nanómetros de un material. La composición química de la superficie se relaciona directamente con los fenómenos químicos que ocurrirán en la interfaz entre el recubrimiento de MXenes y el ambiente.

### 2.4.5. Fracción Cubierta

Corresponde a la fracción de la superficie que es cubierta completamente con un recubrimiento, en este sentido, un recubrimiento con bajo porcentaje de fracción cubierta no reflejará un mayor cambio en las propiedades químicas y tribológicas de la superficie.

## 2.5. Mojabilidad

La mojabilidad se define como la capacidad que tiene un líquido para extenderse y dejar una traza sobre un sólido. Esta depende de las interacciones entre las fuerzas intermoleculares de ambos materiales donde las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido provocan que el líquido se extienda mientras que las fuerzas cohesivas provocan el efecto contrario. La mojabilidad se puede determinar con el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie sólida, en general un ángulo de contacto menor a  $90^\circ$  indica que la mojabilidad es alta por lo que el líquido se extenderá por la superficie, en cambio, si el ángulo de contacto es mayor a  $90^\circ$  indica que la mojabilidad es baja por lo que el líquido no se extenderá por la superficie y formará una gota compacta. En particular cuando el líquido es  $H_2O$  para ángulos de contacto menores a  $90^\circ$  se dice que la superficie del

sólido es hidrofílica y para ángulos mayores se dice que la superficie es hidrofóbica [33–35].

La mojabilidad se puede modificar de diversas formas, las más comunes son cambiando la rugosidad de la superficie, texturizando la superficie, modificando las propiedades del líquido y modificando la química superficial del sólido (mediante deposición de nanopartículas en la superficie del solio) [33–35].

## 2.6. Ángulo de Contacto

El ángulo de contacto se define como el ángulo entre una superficie sólida y una gota de líquido, este depende del equilibrio termodinámico de tres fases: una fase solida (superficie), líquida (gota) y gaseosa (principalmente aire y una fracción del vapor del líquido). Existen dos modos de medir el ángulo de contacto de forma estática y dinámica.

El ángulo de contacto estático consiste en medir el ángulo de contacto de una gota de líquido sobre una superficie sólida horizontal, esto se muestra en la Figura 2.8, en esta se observan dos ángulos, izquierdo y derecho, pero en general para las mediciones de ángulo de contacto estático ambos ángulos son casi iguales por lo que se suele trabajar con el promedio entre ambos.



Figura 2.8: Ángulo de contacto estático

El ángulo de contacto dinámico consiste en medir el ángulo de contacto de una gota de líquido sobre una superficie sólida, la cual, rota a una velocidad constante, un esquema de esto se muestra en Figura 2.9, en donde se puede apreciar que los ángulos de avance y retroceso dejan de ser casi iguales como en el caso estático, en este sentido se acostumbra a estudiar ambos ángulos y de forma complementaria se estudia la histéresis que se calcula con la Ecuación (2.5).

$$Histeresis = |\theta_{Retroceso} - \theta_{Avance}| \quad (2.5)$$

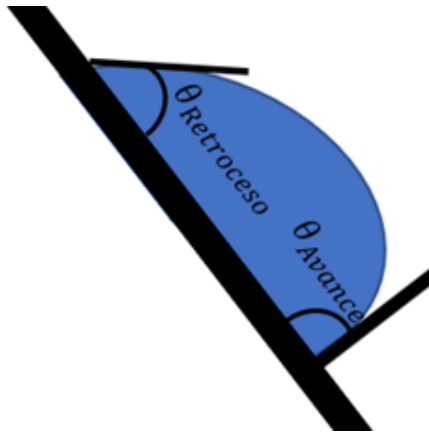


Figura 2.9: Ángulo de contacto dinámico

## 2.7. Fricción

La fricción se define como la fuerza que se opone al movimiento entre dos superficies o cuerpos en contacto sobre una carga normal aplicada, los cuerpos en cuestión pueden ser un gas y un sólido (fricción aerodinámica), un líquido y un sólido (fricción hidrodinámica) o entre dos sólidos [36].

La fuerza de fricción puede ser estática o dinámica, la fricción estática corresponde a la fricción justo en el instante previo en que comienza el movimiento relativo entre dos superficies. En cambio, la fricción dinámica corresponde a la fricción cuando ya existe un movimiento relativo.

Existe una serie de leyes fundamentales que gobiernan la fricción entre sólidos, estas leyes fueron formuladas por Coulomb en 1875 quien se basó en estudios anteriores realizados por Leonardo Da Vinci y Amontons [36]. Estas leyes son:

- La fricción estática siempre es mayor que la fricción dinámica
- La fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento
- La fricción es proporcional a la carga normal
- La fricción es independiente del tamaño de la superficie de contacto (si depende de la calidad superficial)

El coeficiente de roce se define como la fuerza de roce dividido por la fuerza normal entre dos superficies [36].

## 2.8. Desgaste

El desgaste se define como el daño en una superficie sólida el cual generalmente implica una pérdida progresiva de material. Este se produce por el movimiento relativo entre una superficie y una sustancia en contacto ella [37]. El proceso de desgaste de materiales metálicos ocurre en una

superficie donde existe fricción. En su etapa inicial la superficie se vuelve áspera gradualmente debido a la remoción de partículas superficiales, esto a su vez genera un aumento en las vibraciones, esté aumento de vibraciones junto a la deformación de las asperezas superficiales producen un aumento de temperatura en la superficie de fricción, lo que deteriora las propiedades tribológicas del metal (aumento fricción). Estos efectos hacen que el desgaste se vuelva cada vez más severo [38]. Los tipos de desgaste más comunes son el desgaste por deformación plástica, desgaste abrasivo, desgaste por fatiga, desgaste por adherencia y desgaste corrosivo.

### 2.8.1. Desgaste por Deformación Plástica

Corresponde a un deterioro superficial que se genera cuando se aplica una carga normal, la cual genera un esfuerzo en la superficie mayor al esfuerzo de fluencia por lo que ocurre una deformación plástica en la superficie, la cual se puede observar como un pequeño surco como el ilustrado en la Figura 2.10.

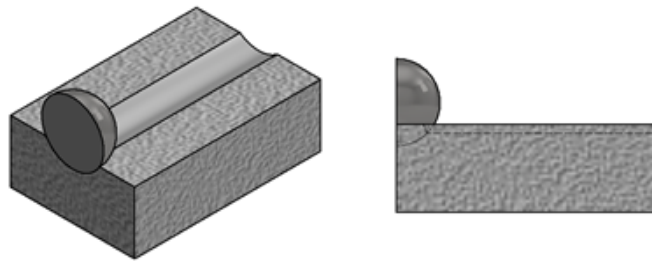


Figura 2.10: Desgaste por deformación plástica

### 2.8.2. Desgaste Abrasivo

El desgaste abrasivo ocurre generalmente entre superficies blandas y con asperezas duras. Estas asperezas pueden ser removidas de una de las superficies producto de la fricción. Cuando esto ocurre existen dos posibilidades, una es que la aspereza se muele o suavice convirtiéndose en múltiples partículas, esto ocurre cuando las asperezas no son muy fuertes (tenaces y duras); o cuando las asperezas rayan las superficies produciéndose cortes en la superficie y restos con forma alargada, esto se observa en la Figura 2.11 [38].

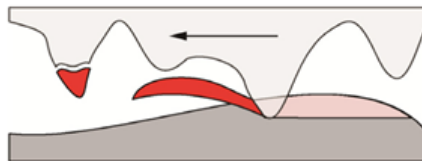


Figura 2.11: Desgaste abrasivo [36]

### 2.8.3. Desgaste por Fatiga

El desgaste por fatiga se produce entre superficie en contacto periódico, donde la fuerza periódica genera un crecimiento de grietas superficiales hasta que el material se fatiga y se generan

múltiples bloques irregulares de material como se observa en la Figura 2.12. La tasa de desgaste no es demasiado alta en este caso, pero las picaduras que se producen en la superficie provocarán que aumente las vibraciones, por lo que este tipo de desgaste puede causar fácilmente una falla en el sistema [38].

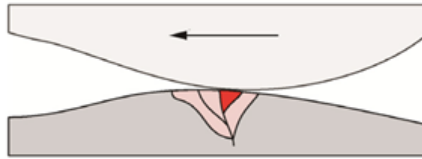


Figura 2.12: Desgaste por fatiga [36]

#### 2.8.4. Desgaste por Adherencia

Este tipo de desgaste ocurre cuando se transfiere material de una superficie a la otra como se observa en la Figura 2.13, esto sucede debido a que las fuerzas de deslizamiento producen un alto esfuerzo localizado en las asperezas superficiales, estas asperezas terminan desgarrándose de una de las superficies y adhiriéndose en la otra superficie. Este tipo de desgaste es problemático debido a que produce un aumento de temperatura en la superficie de fricción, lo que induce a un deterioro en las propiedades del material y en la acción de lubricantes lo que genera un aumento de fricción y desgaste [38].

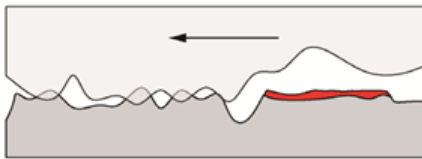


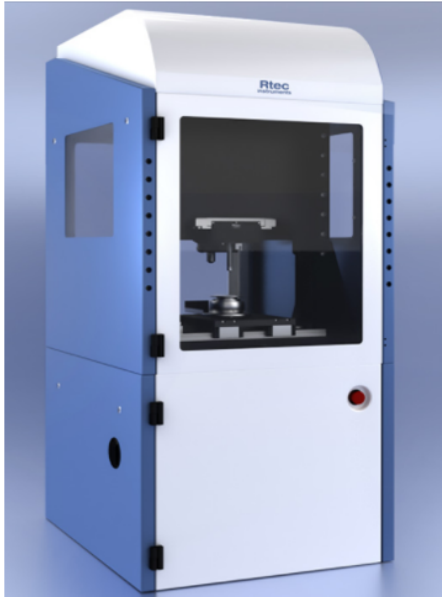
Figura 2.13: Desgaste por adherencia [36]

### 2.9. Tribómetro

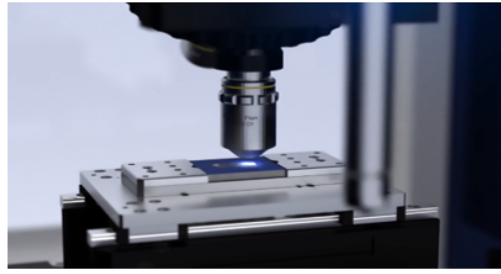
Un tribómetro en esencia es un equipo que permite medir la fricción. Para poder lograr esto el equipo cuenta con un sistema que permite aplicar una carga sobre una superficie y mover esta de forma cíclica midiendo la fricción mediante una celda de carga.

Para realizar la toma de datos experimentales en este trabajo se utilizará el equipo “Multi-Functional Tribometer MFT-5000” de la marca Rtec. En particular se utilizará con la configuración de un movimiento lineal el cual se repetirá de forma cíclica. La carga será aplicada mediante una esfera de metal y se medirá la fricción en cada uno de los ciclos. En la Figura 2.14 se puede observar el equipo mencionado.

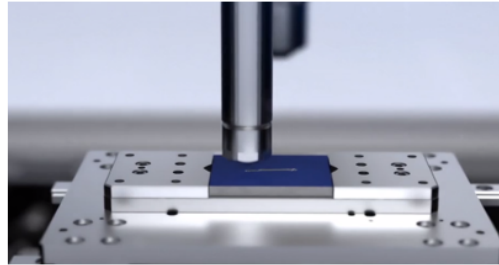




a)



b)



c)

Figura 2.14: Multi-Functional Tribometer MFT-5000 (a), interferómetro de luz blanca (b) y plataforma de movimiento (c) [39]

# Capítulo 3

## Metodología

Para llevar a cabo los objetivos generales y específicos de este trabajo de título se realizó una caracterización del MXene mediante espectroscopia Raman, XPS, XRD, TPD-MS y TEM. Luego se realizó el recubrimiento con Spray-Coating, posterior a esto se caracterizó la superficie del recubrimiento con microscopia óptica, interferometría de luz blanca y Ángulo de contacto, finalmente, se realizaron ensayos tribológicos con el tribómetro Rtec MFT-5000.

Los alcances de este trabajo consisten en que se trabajara con tres tipos de recubrimientos de MXene (2 ml de 0,3 mg/ml, 2ml de 2 mg/ml y 4x2 ml de 2 mg/ml), uno de HIGO (2 ml de 2 mg/ml) y uno compuesto por MXene más HIGO (2 ml de 2 mg/ml) en una escala micrométrica ( 0,1 y 2 m), se utilizara una sola humedad relativa ( 20 %) y por cada tipo de recubrimiento se realizaran cinco ensayos tribológicos con cuatro presiones nominales (197, 331, 449 y 973 MPa).

### 3.1. Caracterización Nano-Láminas de MXenes

Para la caracterización de las nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  se usó la espectroscopia Raman, XPS, XRD, TPD-MS y TEM. A continuación, se detallará como se efectuó cada una de estas caracterizaciones.

#### 3.1.1. Microscopia Electrónica de transmisión

Para realizar la microscopia electrónica de transmisión se utilizó el equipo HR-TEM (FEI Tecnai) con detector EDAX con un voltaje de 200 kV y se contó con la cooperación del Dr. Rodrigo Espinoza del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El primer paso consistió en preparar una solución de MXenes en acetona, luego se sumergió la solución en un baño de ultrasonido con el objetivo de tener la máxima dispersión. Posteriormente, se depositó una gota de esta solución en porta muestra y se dejó secando; finalmente, se observó directamente la muestra con el equipo.

### 3.1.2. Difracción de Rayos X

Para realizar la espectroscopia de difracción de rayos X se utilizó el equipo Bruker D8. El primer paso fue poner MXenes sobre el porta muestras, luego se compacto la muestra y se retiró el excedente de muestra, el paso siguiente consistió en colocar la muestra en el equipo (operando a 40 kV y 40 mA con  $CuK_{\alpha}$  como fuente de radiación de longitud de onda de 0,15406 nm), posterior a esto se midió la difracción de  $0^{\circ}$  a  $65^{\circ}$  ( $2\theta$ ) con un paso de  $0.026^{\circ}$  con un tiempo de muestreo de 1396,89 segundos por cada punto [22–24].

### 3.1.3. Espectroscopia Raman

Para realizar la espectroscopia Raman se utilizó el espectrómetro Raman (Witec Alpha 300 RA) y el software del equipo (Control Five); además, se contó con la cooperación del Dr. Daniel Moncada del Departamento de Geología de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El primer paso fue poner una pequeña cantidad de MXenes en el portaobjetos, luego se encendió el láser y se prosiguió a visualizar la muestra con la cámara del equipo, esta imagen se centró y enfoco en el sector muestra que se decidió analizar con un control remoto, posterior a esto se focalizo el láser sobre la muestra con una longitud de onda 633 nm, un “grating” de 300 g/mm y el 10 % de la intensidad máxima del láser [18, 19, 32] y se registró la espectroscopia Raman de la muestra, con un tiempo de medición de 4 segundos con un total de 256 mediciones del espectro para disminuir el ruido [22–24].

### 3.1.4. Espectroscopia Foto Electrónica de Rayos X

Para realizar la espectroscopia foto electrónica de rayos X a las nano láminas de MXenes se utilizó un equipo XPS-Auger (modelo físico electrónico 1257) con cañón de electrones, la fuente utilizada de radiación no monocromática fue  $MgK_{\alpha}$  operando a 15 kV y 400 W y para los escaneos se utilizó una energía de paso de 44,75 eV [18, 19, 32]. Además, se contó con la cooperación del Dr. Víctor Fuenzalida del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El primer paso fue colocar MXenes en la cámara de vacío del equipo, luego se realizó una exploración amplia con energías de 1000 a 0 eV usando un paso de 1 eV para identificar las regiones de los elementos del MXene (C, F, O y Ti) y, posterior a esto, se hizo un barrido de alta resolución (0,025 eV de paso) en las regiones  $C_{1s}$ ,  $F_{1s}$ ,  $O_{1s}$  y  $Ti_{2p}$ .

### 3.1.5. Descomposición a Temperatura Programada con Espectrómetro de Masa

Para realizar la descomposición a temperatura programada de las nano láminas de MXenes se utilizó un cromatógrafo de gases (5 equipos) y se contó con la cooperación del profesor Néstor Escalona del Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos de la Pontificia Universidad Católica de Chile. El primer paso fue masar 15 mg de MXenes e introducirlo en un crisol de cuarzo, luego se programó el rango de operación del equipo de 40 a  $800^{\circ}\text{C}$  con un aumento de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , se regulo el flujo de Helio en el reactor en 100 ml/min y la detección de gases fue realizada con un espectrómetro de masa ( $m/z$  18).

## 3.2. Fabricación del Recubrimiento de MXenes $Ti_3C_2T_x$

### 3.2.1. Fabricación de las Soluciones de MXenes

Para realizar los recubrimientos mediante Spray-Coating fue necesario encontrar una concentración de MXenes y un solvente que optimizara la dispersión de MXenes. Para encontrar una combinación óptima de estos parámetros se realizaron una serie de combinaciones. Primero, se fijó la concentración de MXenes en 2 mg/ml y se probaron diferentes combinaciones de solventes (Agua, Etanol e Isopropanol), luego de encontrar una combinación de solventes se procedió a buscar una concentración de MXenes menor.

Los pasos para realizar la solución de MXenes fueron los siguientes:

1. Masar la cantidad de gramos necesarios (concentración deseada) de MXenes con una balanza
2. Con una pipeta extraer y verter el o los solventes a un vial de 22ml hasta completar los 20ml
3. Agregar el MXene (previamente masado) al vial
4. Cerrar herméticamente el vial de vidrio con su tapa
5. Agregar una etiqueta al vial con la cantidad de los solventes utilizados y la concentración de MXenes
6. Sumergir el vial en un baño de ultrasonido por 60 minutos y agregar hielo al baño de ultrasonido para evitar que su temperatura sobre pase los 25°C
7. Extraer el vial del baño de ultrasonido
8. Monitorear y fotografiar la dispersión de MXenes en el vial cada 60 minutos hasta 3 horas
9. Repetir los pasos del 1 al 8 hasta encontrar una combinación de solventes y concentración de MXenes con una buena dispersión y no una solución coloidal

### 3.2.2. Preparación Sustrato

Se utilizó como sustrato láminas de acero inoxidable (AISI 304) cuadradas de 20mm de lado, 1mm de espesor y con una terminación superficial pulida a espejo cuya superficie estaba protegida con una lámina de plástico. Durante la preparación del sustrato siempre se tuvo la precaución de no dañar ni rayar su superficie.

Los pasos para preparar los sustratos fueron los siguientes:

1. Extraer la lámina protectora de plástico de la superficie pulida
2. Limpiar esta superficie con etanol y acetona para retirar restos de adhesivos
3. Sumergir el sustrato en un baño de ultrasonido junto a etanol durante 10 minutos con el objetivo de retirar restos de adhesivos
4. Secar la superficie del sustrato con la ayuda de un calentador de aire

### 3.2.3. Fabricación de los Recubrimientos

Para la realización de los recubrimientos se utilizó el montaje que se muestra en la Figura 3.1 donde se esperó tener espesores fijos entre 100 nm y 2  $\mu$ m. Los pasos para realizar los recubrimientos fueron los siguientes:

1. Realizar la solución de MXenes
2. Realizar el montaje de la Figura 3.1
3. Sumergir la solución de MXene en un baño de ultrasonido durante 60 minutos
4. Realizar la preparación del sustrato
5. Encender el compresor de aire
6. Regular la presión a 20 lb
7. Regular la altura del aerógrafo a 14 cm de la superficie
8. Calentar la superficie a 90 °C
9. Suministrar con una pipeta 2ml de acetona o etanol al aerógrafo para que este se limpie
10. Posicionar el sustrato bajo el aerógrafo y esperar que este se caliente durante un minuto
11. Suministrar con una pipeta 2ml de la solución de MXenes al aerógrafo y fijar el flujo de aire y solución al máximo
12. Esperar que se depositen los 2ml de solución sobre el sustrato
13. Apagar el compresor
14. Dejar secar el recubrimiento por 5 minutos
15. Depositar el sustrato con el recubrimiento en una placa Petri con la precaución de no dañar el recubrimiento

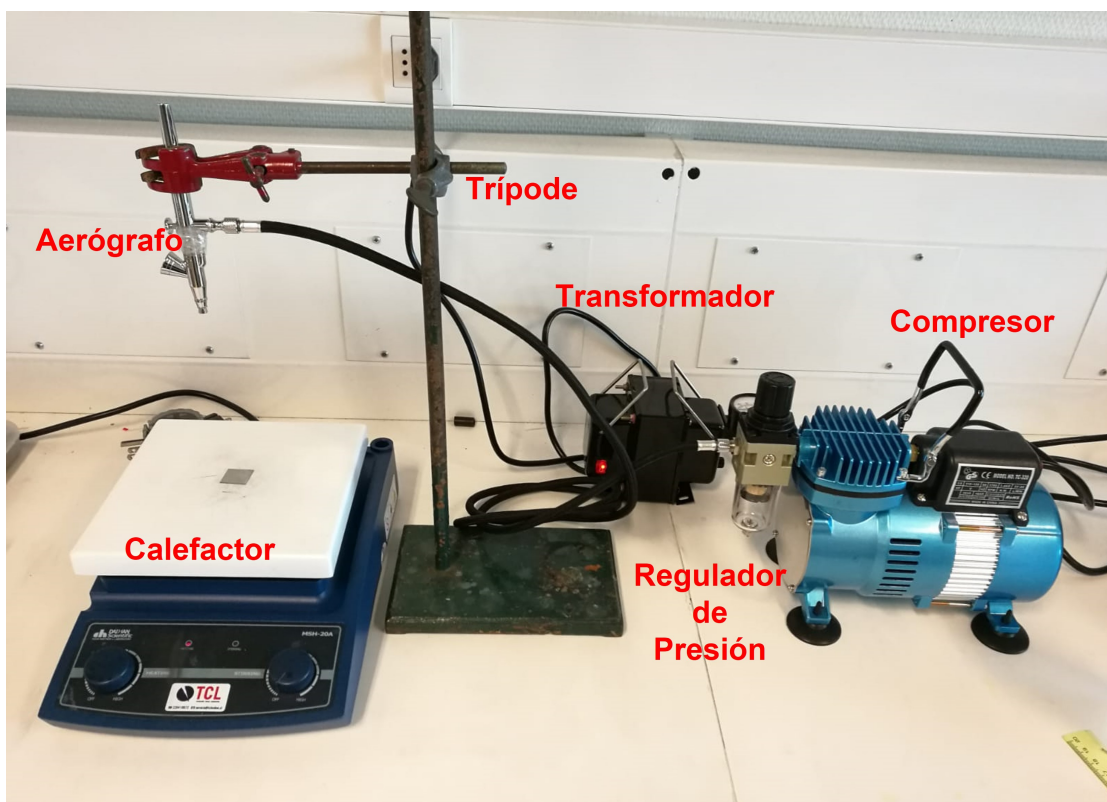


Figura 3.1: Montaje experimental spray-coating

Los tipos de recubrimientos realizados son los que se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Tipos de recubrimientos fabricados

Material	Concentración [mg/ml]	Volumen depositado [ml]
MXene	0,3	2
MXene	2	2
MXene	2	8 (4 x 2 ml)
HIGO	2	2
50 %HIGO + 50 %MXene	2	2

### 3.3. Caracterización del Recubrimiento

#### 3.3.1. Espesor

Previo a realizar el recubrimiento se puso un adhesivo en el sustrato y este fue retirado una vez terminado el recubrimiento quedando una mitad con recubrimiento y otra sin recubrimiento esto se observa en la Figura 3.2. Posteriormente, se hizo un mapeo de la superficie con interferometría de luz blanca entre la zona con y sin recubrimiento en la cual se midió la profundidad de la superficie en un rango de  $-25$  a  $25 \mu\text{m}$ . Luego, se procedió con el análisis de los datos medidos con el software Gwyddion, donde se acoto la amplitud de la señal medida al rango con mayor concentración de

datos (herramienta “Limit data range”) y se calculó la altura promedio de las zonas con y sin recubrimiento (con las herramientas “Extract profiles along arbitrary lines” y “Graph statistics”). Finalmente, la diferencia entre ambas alturas promedio corresponden al espesor del recubrimiento.

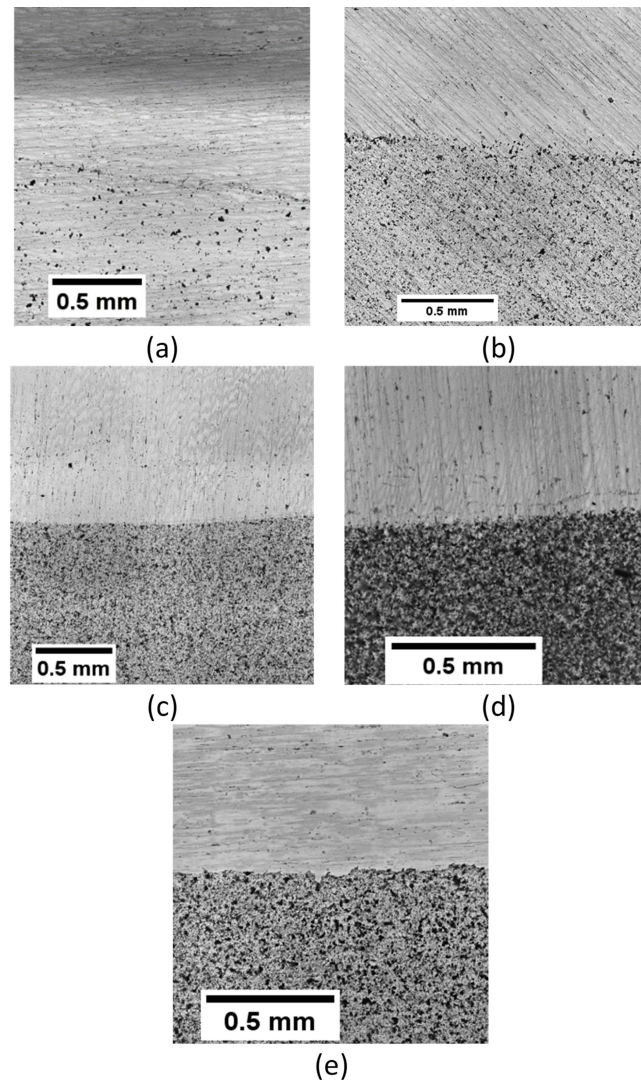


Figura 3.2: Interface entre el sustrato y el recubrimiento, 2 ml de 0,3 mg/ml MX (a), 2 ml de 2 mg/ml MX (b), 8 ml de 2 mg/ml MX (c), 2 ml de 2 mg/ml HIGO (d) y 2 ml de 2 mg/ml MX+HIGO (e)

A continuación se realizara un ejemplo de como se calculo el espesor de los recubrimientos, en primer lugar se acoto la amplitud de la señal medida al rango con mayor concentración de datos con la herramienta “Limit data range” (Ver Figura 3.3), luego se midió el perfil de la zona con y sin recubrimiento lo que se muestra en la Figura 3.4, posterior a esto con la herramienta “Graph statistics” se calculo la altura promedio de ambos perfiles (Ver Figura 3.5) y finalmente, se calculo el espesor promedio como en la Tabla 3.2.

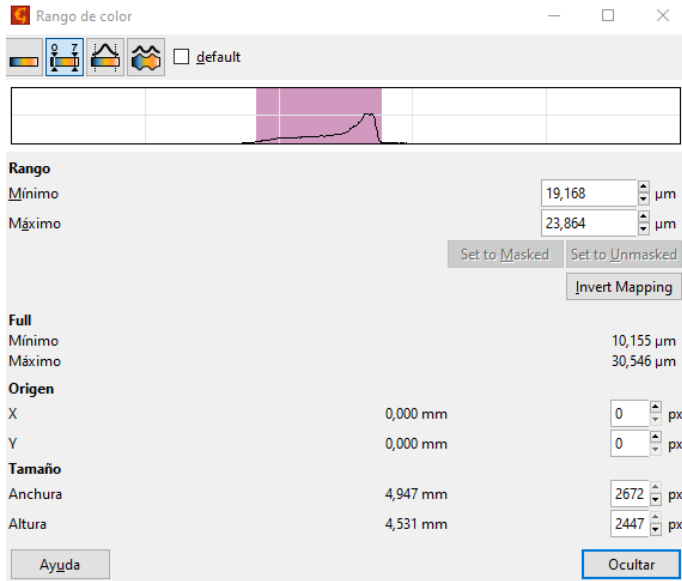


Figura 3.3: Limit data range

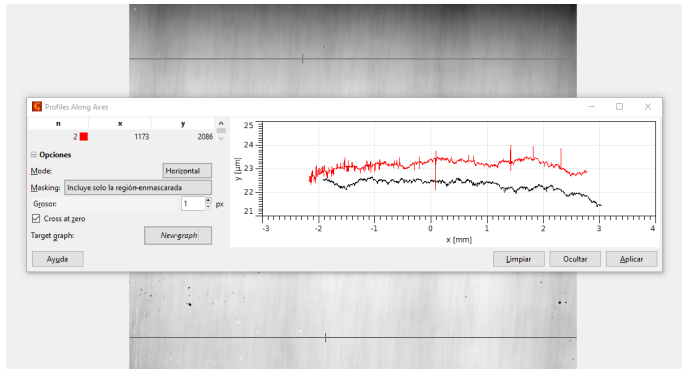


Figura 3.4: Perfiles de las superficies con y sin recubrimiento, 8 ml de 2 mg/ml MX

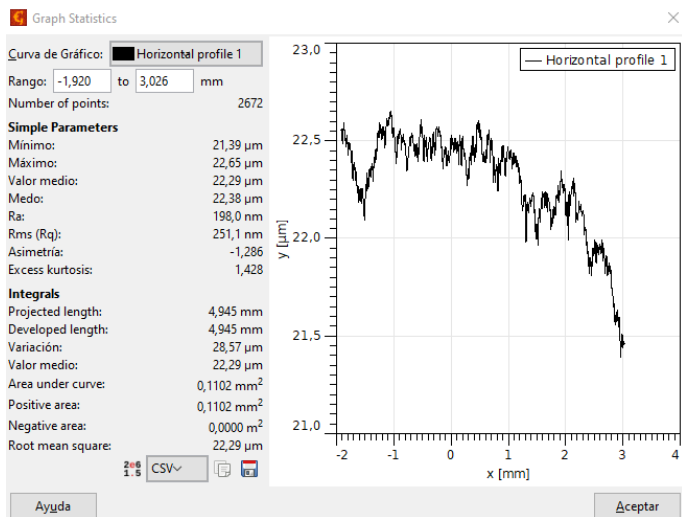


Figura 3.5: Promedio del perfil de profundidad



Tabla 3.2: Ejemplo calculo espesor promedio, 8 ml de 2 mg/ml MX

Profundidad promedio recubrimiento [ $\mu\text{m}$ ]	Profundidad promedio sustrato [ $\mu\text{m}$ ]	Espesor [ $\mu\text{m}$ ]	Espesor promedio [ $\mu\text{m}$ ]	Error (desviación estándar)
22,29	23,18	0,99	1,4	0,196
.	.	.		
.	.	.		

### 3.3.2. Rugosidad

Para la medir la rugosidad se utilizó interferómetro de luz blanca donde se midió la profundidad de la superficie en un rango de -25 a 25  $\mu\text{m}$ , luego se procedió con el análisis de los datos medidos con el software Gwyddion, en primer lugar se aplicó la escala de colores “wiko”, luego se hizo un ajuste polinomial de la señal con un polinomio de grado 11 en el eje X e Y donde ambos polinomios tienen independencia uno del otro (herramienta “Remove polynomial background”), esto se hizo el objetivo de eliminar defectos geométricos provenientes del sustrato; posteriormente, se acoto la amplitud de la señal medida al rango con mayor concentración de datos (herramienta “Limit data range”) y se calculó la rugosidad promedio de la superficie  $S_a$  (herramienta “Statistical quantities”). Para observar la homogeneidad del recubrimiento se utilizó directamente fotografías y microscopia óptica, donde se puede apreciar la homogeneidad de los recubrimientos.

### 3.3.3. Fracción Cubierta con Recubrimiento

Para determinar la fracción cubierta del sustrato con recubrimiento se analizaron las imágenes obtenidas con micrografía óptica con el software ImageJ, en primer lugar se transformó el tipo de imagen a 8-bit, luego se utilizó la herramienta Threshold fijando el histograma de cantidad de negros en 130 y se procedió a binarizar las imágenes, finalmente se seleccionó el área de interés en la imagen y se midió el porcentaje de píxeles en color negro en las imágenes, correspondiente al porcentaje de la superficie cubierta totalmente con recubrimiento.

### 3.3.4. Química Superficial (Mojabilidad)

Para determinar la mojabilidad de los recubrimientos de MXene se realizaron ensayos de ángulo de contacto estático y dinámico, en ambos ensayos se depositó una gota de agua desmineralizada con un volumen de 2  $\mu\text{l}$  (para evitar que la gravedad afecte la forma de la gota y con esto afecte también las mediciones), y se midieron los ángulos de contacto de la gota de agua por un tiempo de 100 segundos y con una frecuencia de adquisición de datos de 1 Hz. En particular, para el ensayo de ángulo de contacto dinámico se utilizó una velocidad de rotación de la plataforma de 54°/min donde en el tiempo  $t=0$  s la gota estaba horizontal en cambio en  $t=100$  s la gota se encontraba con

un ángulo de 90° respecto a la horizontal.

A continuación, se realizara un ejemplo de como se calcularon las curvas promedios de los ángulos de contacto, El primer paso fue ordenar todas las mediciones del ángulo de contacto en columnas y luego se promediaron las mediciones segundo a segundo, un ejemplo de esto se muestra en la Tabla 3.3 y De forma analógica se calcularon las curvas promedio de ángulo de contacto dinámico de avance, retroceso e histéresis

Tabla 3.3: Ejemplo calculo curva promedio ángulo de contacto estático

Tiempo [s]	AC x1 [°]	AC x2 [°]	AC x3 [°]	AC x4 [°]	AC x5 [°]	AC promedio [°]	Error (desviación estándar)
1	88	88,5	84	84,5	85	86	2,0917
2	87,8	88,4	83,9	84,3	84,8	85,35	2,0664
3	87,4	88,3	83,8	84,2	84,7	85,25	2,0664
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
100	70,7	70,5	70,6	70,5	70,6	70,55	0,0577

### 3.4. Ensayo Tribológico

En primer lugar, se montó la placa de acero inoxidable con su recubrimiento ya caracterizado en el tribómetro. Luego se montó la bola de acero E52100, se fijó el largo de movimiento lineal de la bola en 2,5 mm, velocidad en 6 mm/s, aceleración en 0,1 mm/s<sup>2</sup>, el tiempo de operación en 17 minutos y la carga aplicada. Utilizando la teoría de contacto de Hertz se pudo calcular la presión aplicada en cada en los ensayos con las ecuaciones (3.1),(3.2), (3.3) y (3.4), estos resultados se resumen en la Tabla 3.4.

$$F = \frac{4}{3}E^*R^{1/2}d^{3/2} \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_{ball}^2}{E_{ball}} + \frac{1 - \nu_{sustrato}^2}{E_{sustrato}} \quad (3.2)$$

$$a = \sqrt{Rd} \quad (3.3)$$

$$Presion = \frac{F}{\pi a^2} \quad (3.4)$$

- $F[N]$ : es la carga aplicada

- $R[m]$ : es el radio de la bola usada en el tribómetro
- $d[m]$ : es la profundidad que se hunde la bola en el sustrato
- $\nu_{ball}$  y  $\nu_{sustrato}$ : son los coeficientes de Poisson de la bola y el sustrato respectivamente
- $E_{ball}$  y  $E_{sustrato}$  [Pa]: son los módulos de Young de la bola y el sustrato respectivamente
- $a[m]$ : es el radio del área de contacto entre el sustrato y la bola

Tabla 3.4: Presiones nominales utilizadas en los ensayos tribológicos

Carga [N]	$D_{ball}$ [mm]	$E_{ball}$ [GPa]	$\nu_{ball}$	$E_{sustrato}$ [GPa]	$\nu_{sustrato}$	$E^*$ [GPa]	Presión nominal [MPa]
0,1	1,587	210	0,275	203	0,3	112,5	193
0,2	4	210	0,275	203	0,3	112,5	331
0,5	4	210	0,275	203	0,3	112,5	449
0,8	6,35	210	0,275	203	0,3	112,5	973

Una vez realizados los ensayos tribológicos se guardaron los datos de los coeficientes de roce en función del tiempo en formato “.csv”, como la frecuencia de adquisición de datos fue de 100 mediciones por segundo, el número de datos fue muy grande (102020 datos), luego estos datos fueron separados en intervalos de un segundo (100 datos) y fueron promediados, las curvas resultantes se muestran en el Anexo A1, finalmente, estas curvas fueron promediadas entre ellas para obtener una curva promedio con su respectivo error de la evolución del coeficiente de roce en función del tiempo para cada recubrimiento y presión.

A continuación se presenta un ejemplo de como fueron procesados los datos, El primer paso fue promediar los 100 datos del COF por cada segundo como se muestra en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5: Ejemplo promedio de los datos cada un segundo

Tiempo [s]	COF	COF Promedio	Tiempo [s]
0	0,22	0,23	1
0,01	0,212		
0,02	0,213		
.	.		
.	.	2,2	2
.	.		
.	.		
1	0,211		
1,01	2,02	.	.
.	.		
.	.		
.	.		

Una vez realizado este paso se tendrán 1020 datos del COF (un dato de COF por segundo), finalmente, se promediaron estas curvas para cada recubrimiento con su respectiva presión, como se muestra en la Tabla 3.6

Tabla 3.6: Ejemplo calculo de una curva promedio del COF

Tiempo [s]	Curva COF 1	Curva COF 2	Curva COF 3	Curva COF 4	Curva COF 5	COF promedio	Error (desviación estándar)
1	0,2	0,22	0,25	0,21	0,23	0,220	0,02121
2	0,22	0,21	0,23	0,23	0,22	0,222	0,00837
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.
1020	0,45	0,4	0,46	0,48	0,44	0,446	0,02966

Una vez obtenidas las curvas de los COF se definió la vida útil de los recubrimientos como la duración del efecto del recubrimiento en el COF y para calcularlo se eligió como criterio medir el tiempo que tarda en subir el COF al doble de su valor inicial.

Una vez realizados los ensayos tribológicos se procedió con la medición de las líneas de desgaste mediante interferometría de luz blanca, no obstante como el perfil resultante de las líneas de desgaste resulto ser muy irregular por lo que no fue posible caracterizarlas con este método, en la Figura 3.6 se muestran dos ejemplos del perfil medido con interferometría de luz blanca.

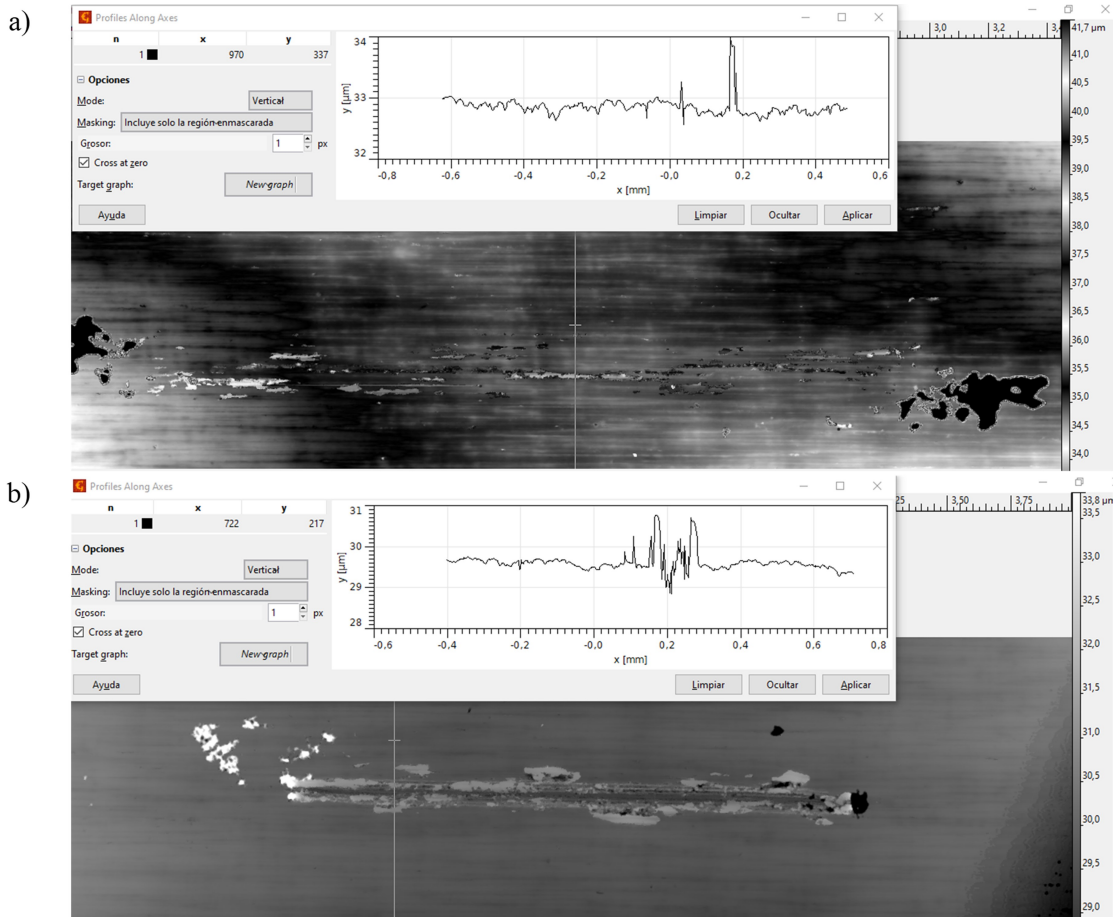


Figura 3.6: Ejemplo perfil línea de desgaste, sustrato con una presión de 197 MPa (a) y sustrato con una presión de 973 MPa (b)

Como no fue posible medir el volumen de desgaste con interferometría de luz blanca, las líneas se midieron utilizando microscopia óptica y el software “Image J”, con el siguiente procedimiento, primero se calibro la escala de la imagen, luego se midieron dos datos de la longitud y 5 del ancho de las líneas de desgaste, una vez obtenidas estas longitudes se promediaron para cada una de las líneas, luego se calculó el área transversal nominal de las líneas bajo el supuesto de que el perfil de las líneas de desgaste era igual al segmento circular de un círculo con el radio igual al de las bolas utilizadas en los ensayos tribológicos. Posteriormente, se calculó el volumen de desgaste nominal multiplicando esta área por el largo de la línea. Finalmente, se determinó el volumen promedio con su error (desviación estándar) para cada recubrimiento y su respectiva presión. Además, se calculó la reducción porcentual del volumen de desgaste respecto al sustrato con la Ecuación (3.5)

$$\%ReduccionDesgaste = \left(1 - \frac{Volumen_{sustrato}}{Volumen_{recubrimiento,i}}\right) \quad (3.5)$$

# Capítulo 4

## Resultados y Discusiones

### 4.1. Caracterización de las Nano-Láminas de MXenes

De la Figura 4.1 se aprecia que las imágenes del HR-TEM y el gráfico de detección TEM-EDX son similares a los encontrados en la literatura [21–24]. En particular, en la Figura 4.1 (a) y (b) se puede observar múltiples nano-láminas de MXenes que tienen una estructura regular y homogénea lo cual es un indicador de buena calidad [21–24] donde la separación de las láminas es de  $0,794 \pm 0,101$  nm de acuerdo con la Tabla 4.1, al comparar este valor con la literatura  $0,826 \pm 0,065$  nm [22, 24] se aprecia que son similares. Al observar el gráfico de la detención TEM-EDX de la Figura 4.1 (a) se confirma que la mayor cantidad de elementos en el MXenes son el titanio, carbono, oxígeno y flúor; por otra parte, también se detecta la presencia de aluminio lo cual es indicador de que el HF no removió todos los átomos de aluminio presentes en la fase MAX durante la síntesis del MXene los cuales son reemplazados por las terminaciones superficiales (-O, -OH y -F) [24]; no obstante, esta cantidad de aluminio es bastante marginal ( $\leq 0,3$  wt-%) por lo que se considera irrelevante al momento de hacer una evaluación de propiedades tribológicas [21–24].

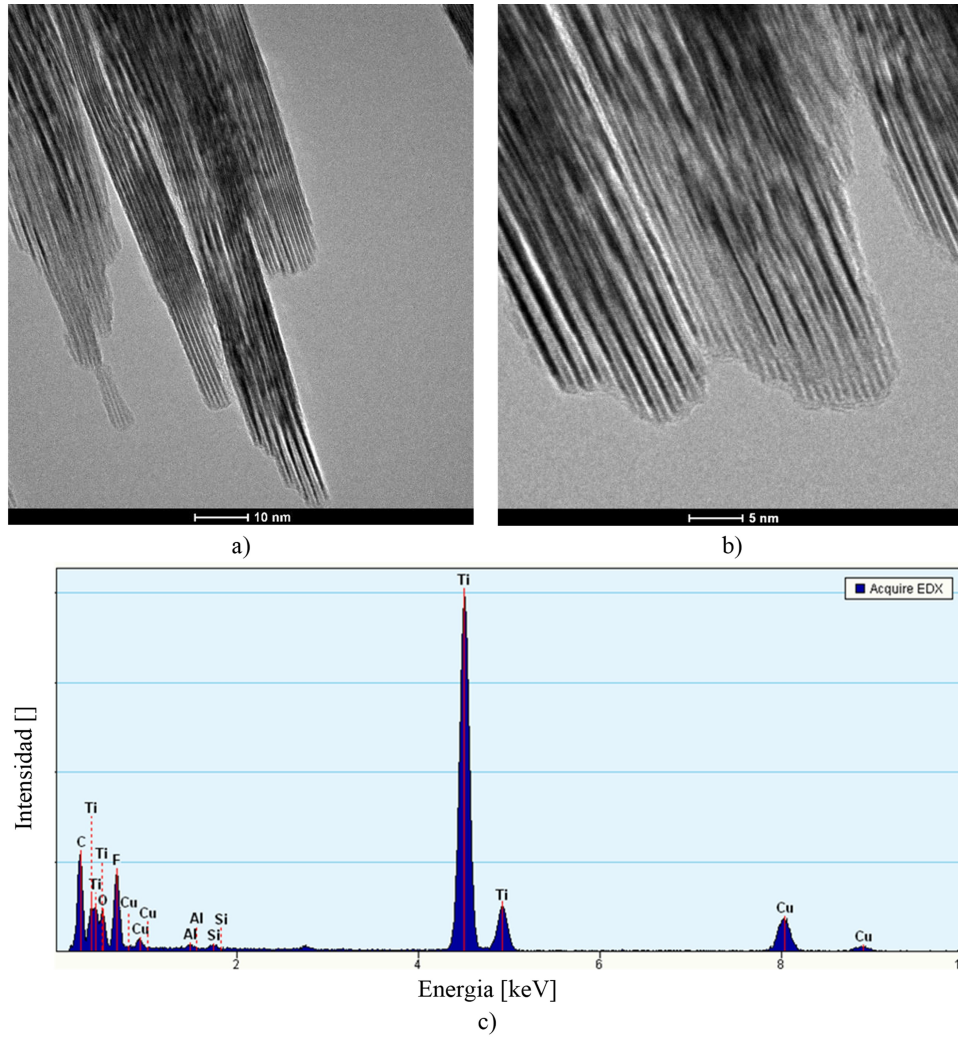


Figura 4.1: Micrografía HR-TEM de las nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  (a), (b) y Análisis TEM-EDX de las nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  (c)

Tabla 4.1: Distancia entre nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$

	Promedio [nm]	Desviación Estándar [nm]
Distancia entre láminas	0,794	0,101

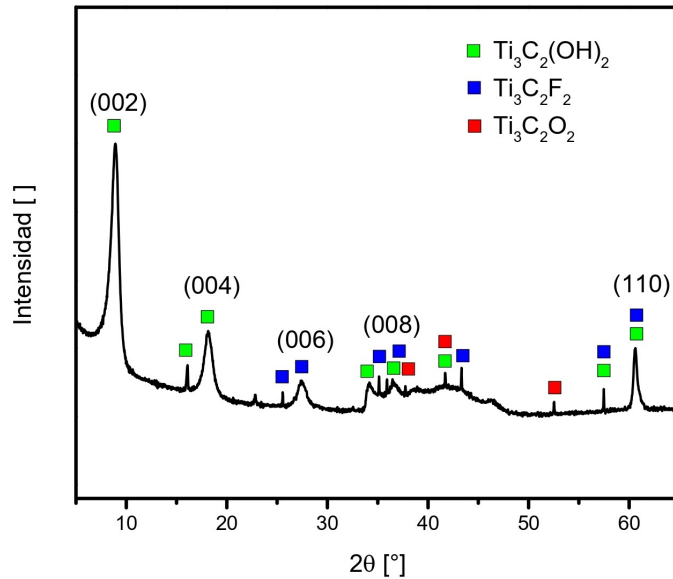


Figura 4.2: XRD de las nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$

De la Figura 4.2 se aprecia que el XRD de las nano láminas es similar a los encontrados en la literatura [15, 23, 24, 26, 47] en este se detecta la presencia de peaks que se relacionan directamente con los grupos funcionales -OH, -O y -F en la superficie del MXene donde las difracciones de mayores amplitudes se relacionan con el grupo -OH y los peaks de menores amplitudes se relacionan con el -F y -O [23, 24]. De acuerdo con la literatura [26, 47] también es posible determinar la distancia entre las nano láminas mediante la Ley de Bragg y la posición del peak de mayor intensidad en el XRD ( $2\theta \approx 8,932^\circ$ ) cuya distancia entre nano láminas obtenida es de 0,989 nm, el cual es un valor similar al observado en la Tabla 4.1, no obstante este valor es más representativo ya que es un valor promedio de varias nano láminas en cambio el valor de la Tabla 4.1 es la distancia entre nano láminas de una zona específica.

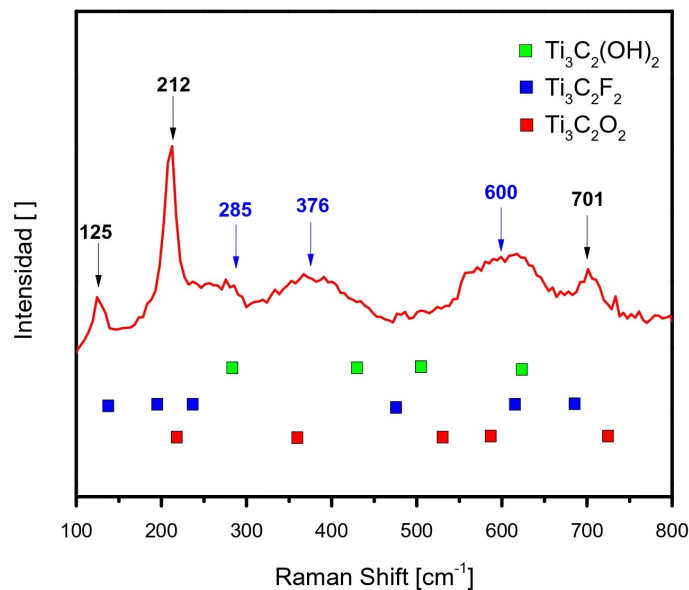


Figura 4.3: Espectro Raman de las nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$



De la Figura 4.3 se aprecia que el espectro Raman de las nano láminas es similar a los encontrados en la literatura [22–24, 47] en este se observan los peaks ubicados a  $125$ ,  $212$  y  $701\text{ cm}^{-1}$  y los peaks anchos entono a  $285$ ,  $376$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  los cuales se relacionan directamente con las vibraciones del  $Ti_3C_2(OH)_2$ ,  $Ti_3C_2F_2$  y  $Ti_3C_2O_2$  [22–24, 47], específicamente el peak alrededor de  $125$  y  $129\text{ cm}^{-1}$  corresponde una resonancia relacionada con el peak plasmónico, el peak ubicado en  $212\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con las vibraciones  $E_g$  y  $A_{1g}$  las que se pueden interpretar como modos de vibración dentro y fuera del plano entre el Ti y el C y otros grupos funcionales superficiales ( $Ti_3C_2O_2$ ,  $Ti_3C_2F_2$  y  $Ti_3C_2(OH)_2$ ), la región de peaks anchos entre  $230$  y  $470\text{ cm}^{-1}$  se le puede asignar a los modos de vibración de  $E_g$  de las terminaciones superficiales conectadas al Ti y la zona entre  $580$  y  $730\text{ cm}^{-1}$  se relaciona con los modos de vibración  $E_g$  y  $A_{1g}$  del C [47]. Estos resultados también comprueban los grupos funcionales superficiales (-OH, -F y -O) observados en el XRD de la Figura 4.2 [22–24, 47].

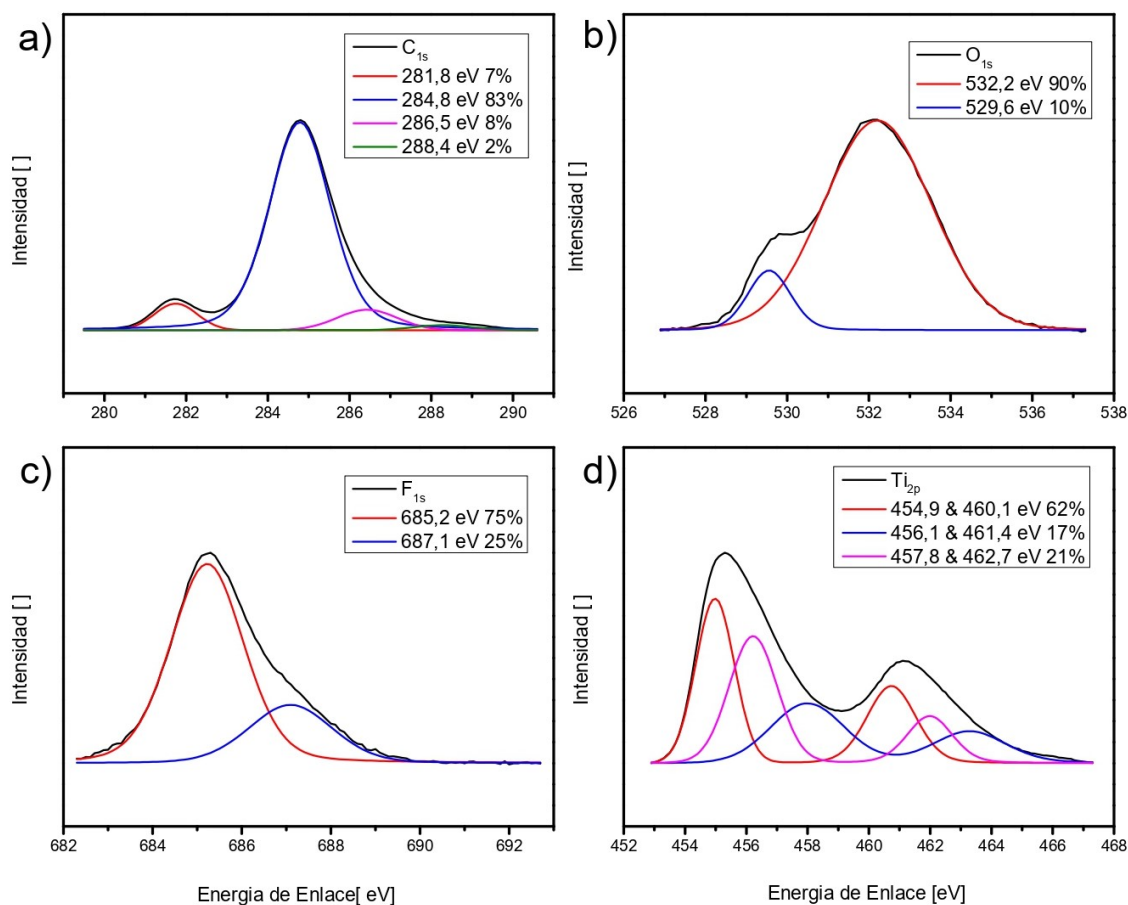


Figura 4.4: XPS de las nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$  en torno a  $C_{1s}$  (a),  $O_{1s}$  (b),  $F_{1s}$  (c) y  $Ti_{2p}$  (d)

De la Figura 4.4 (a), (b), (c) y (d) se aprecia que el espectro XPS de las nano láminas es similar a los encontrados en la literatura [21, 22, 24, 25, 47], en la Figura 4.4 (a)  $C_{1s}$  se aprecia un ajuste multi peak de la señal en la que se detectan cuatro contribuciones donde la mayor contribución está centrada en  $284,8\text{ eV}$  que corresponde al  $83\%$  de la señal la cual se relaciona con los enlaces  $C - C$  o al carbono adventicio [21, 22, 24], la señal centrada en  $286,5\text{ eV}$  ( $8\%$  de la señal) se relaciona a compuestos orgánicos específicamente hidrocarburos [21, 22, 24], la señal centrada en  $281,8\text{ eV}$

(7% de la señal) se relaciona con  $C - Ti - T_x$  [21, 22, 24] y la menor de las señales está centrada en 288,4 eV (2% de la señal) y se debe a los estados  $C - F$  [21, 24]. En la Figura 4.4 (b)  $O_{1s}$  se observa un ajuste multi peak de la señal la cual está formada por dos peaks, la mayor contribución está centrada a 532,2 eV (90% de la señal) la cual se relaciona con  $C - Ti - (OH)_x$  [22, 24] y la menor contribución está centrada en 529,6 eV (10% de la señal) la cual es característica de los óxidos de metal en específico al  $TiO_2$  [22, 24]. En la Figura 4.4 (c)  $F_{1s}$  se observa un ajuste multi peak de la señal la cual está formada por dos peaks, la mayor contribución está centrada a 685,2 eV (75% de la señal) la cual se debe al  $TiO_{2-x}F_x$  [22, 24] y el segundo peak está centrado en 687,1 eV (25% de la señal) el cual se relaciona con la presencia de  $C_6F_6$  [22, 24]. En la Figura 4.4 (d)  $Ti_{2p}$  se observa un ajuste multi peak la cual está formado por tres doublets (corresponde a una curva con dos peaks), la mayor contribución está centrada en 454,9 y 460,1 eV (62% de la señal) la cual está asociada con los MXenes [21, 22, 24], la segunda contribución está centrada en 456,1 y 461,4 eV (17% de la señal) la que está asociada al  $C - Ti - OH$  [21, 22, 24] y la tercera contribución está centrada en 457,8 y 462,7 eV (21% de la señal) está asociada al  $C - Ti - O$  [21, 22, 24]. Finalmente, todos los resultados obtenidos fueron resumidos en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Resumen de los resultados del XPS MXene

Componente	BE [eV]	Fracción del peak [%]	Asignado a	Referencias
$C_{1s}$	281,8	7	$C - Ti - T_x$	[21, 22, 24]
	284,8	83	C-C, Carbono adventicio	[21, 22, 24]
	286,5	8	Hidrocarburos	[21, 22, 24]
	288,4	2	C-F	[21, 24]
$O_{1s}$	532,2	90	$C - Ti - (OH)_x$	[22, 24]
	529,6	10	$TiO_2$	[22, 24]
$F_{1s}$	685,2	75	$TiO_{2-x}F_x$	[22, 24]
	687,1	25	$C_6F_6$	[22, 24]
$Ti_{2p}$	454,9 y 460,1	62	MXenes	[21, 22, 24]
	456,1 y 461,4	17	C-Ti-OH	[21, 22, 24]
	457,8 y 462,7	21	C-Ti-O	[21, 22, 24]

De la Figura 4.4 y la Tabla 4.2 se observa que no existen peaks relacionados con la presencia de Aluminio en la superficie, por lo cual la presencia de Aluminio detectada en el TEM-EDX en la Figura 4.1 (c) corresponden a átomos de Aluminio en la estructura interna del MXene, por lo que no afectaría las propiedades tribológicas del MXene.

Al analizar los resultados obtenidos del XDR, espectroscopia Raman y XPS se confirma la presencia de los grupos funcionales -OH, -F y -O en las superficies de las nano láminas, los cuales se relacionan con  $Ti_3C_2(OH)_2$ ,  $Ti_3C_2F_2$  y  $Ti_3C_2O_2$ . Además, estos resultados se condicen con los resultados obtenidos del TEM-EDX.

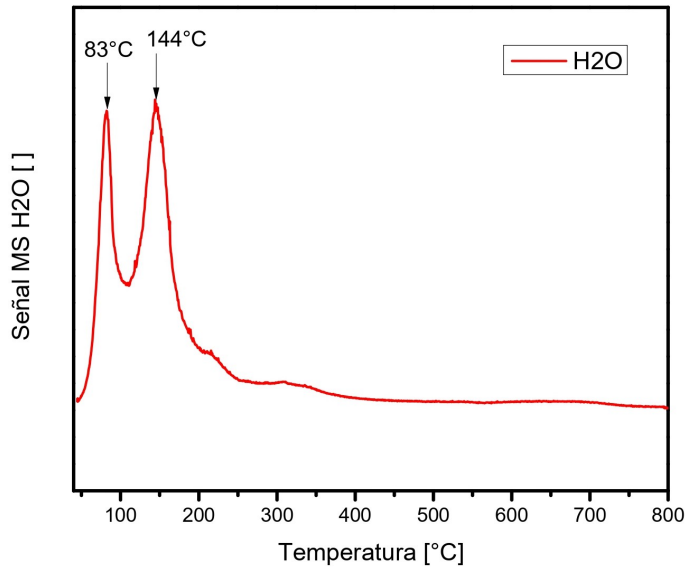


Figura 4.5: XTPD-MS de las nano-láminas de  $Ti_3C_2T_x$

De la Figura 4.5 se aprecia que el gráfico es similar a los encontrados en la literatura [21, 22, 24, 40] en donde hay un aumento de la presencia de gas de  $H_2O$  en los peaks que se encuentra a 83°C y 144°C, el peak a 83°C se origina debido a la evaporación de agua que se sitúa en la superficie de las nano láminas, en cambio el peak a 144°C y el comportamiento de la señal entre 200 y 400°C se debe a la evaporación de agua que se ubica entre las nano láminas y que está fuertemente adherida a los grupos funcionales en la superficie de las nano láminas [21, 22, 24, 40, 41]. Es por lo anterior que se necesita una mayor temperatura para extraer la humedad entre las nano láminas. Además, esta humedad interlaminar interfiere en las propiedades tribológicas del MXene debido a que modifica la energía de unión o adherencia entre las láminas por lo que afecta el esfuerzo de corte entre ellas, lo que implica a su vez que afecte el coeficiente de roce [24, 32, 40–43], no obstante, se desconoce si esta humedad interlaminar afecta favorable o negativamente al coeficiente de roce.

De los resultados de la caracterización de las nanoláminas de MXene se observa que los resultados son similares a los observados en la literatura [21, 22, 24, 32, 40–43] por lo que el MXene utilizado para la fabricación de los recubrimientos y ensayos tribológicos proporcionara resultados representativos de las propiedades tribológicas del MXene.

## 4.2. Estudio de Solubilidad de las Nano Partículas

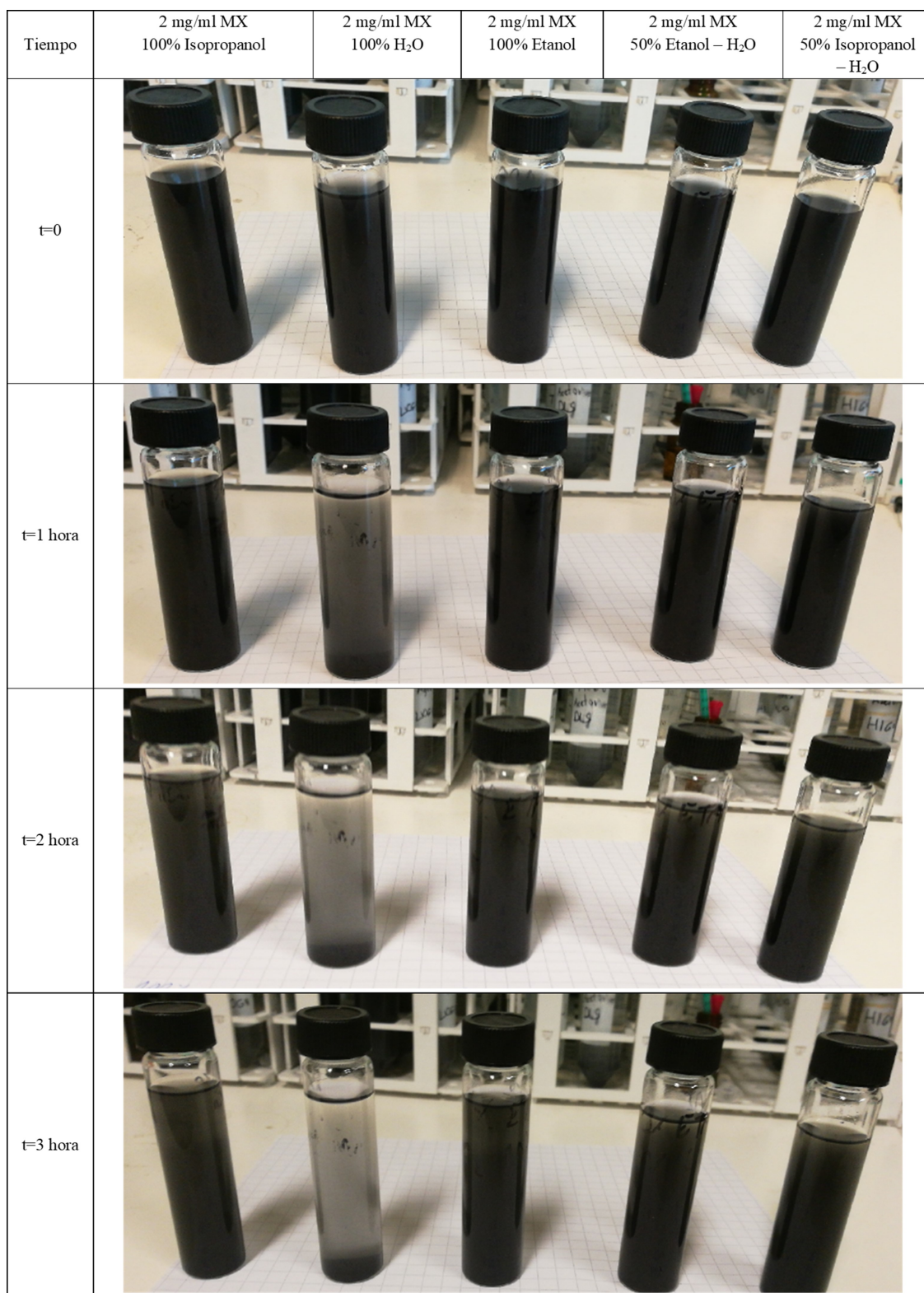


Figura 4.6: Solubilidad de MXenes en diferentes tipos de solventes a una concentración de 2 mg/ml

De la Figura 4.6 se observa que las soluciones son homogéneas una vez son sacadas del baño de ultra sonido ( $t=0$ ), luego de una hora la solución con 100%  $H_2O$  pierde homogeneidad y se vuelve coloidal (el MXene se deposita en el fondo del vial) por lo que se puede inferir que la solubilidad del MXene en el agua es baja. Por otra parte las otras soluciones se mantienen homogéneas aun, destacando que la solución con 100% etanol es la que se mantiene más oscura, por ende es la con mejor solubilidad de las cinco soluciones luego de una hora ( $t=1$  hora), posteriormente para un tiempo de 2 y 3 horas todas las soluciones dejan de ser homogéneas ya que se aprecia que el MXene se está depositando en el fondo de los viales. Una vez observado que la solución con mejor homogeneidad posterior a una hora del baño del ultrasonido fue la con 100% etanol se seleccionó este solvente para realizar las soluciones de MXene.





Tiempo	t=0	t=1 hora	t=2 hora	t=3 hora
0,3 mg/ml MX 100% Etanol				

Figura 4.7: Solubilidad de soluciones de MXenes con concentración de 0,3 mg/ml en etanol

Una vez ya seleccionado el solvente se realizó una solución de MXene con una concentración de 0,3mg/ml en 100% de etanol, la evolución de la homogeneidad de esta solución se puede observar en la Figura 4.7, en la que se aprecia que la solución es bastante clara o transparente esto se debe a que la concentración es bastante baja, además, se aprecia que la homogeneidad luego de una hora es bastante similar a la homogeneidad inicial ( $t=0$ ), pero esta se vuelve coloidal para tiempos mayores a una hora.

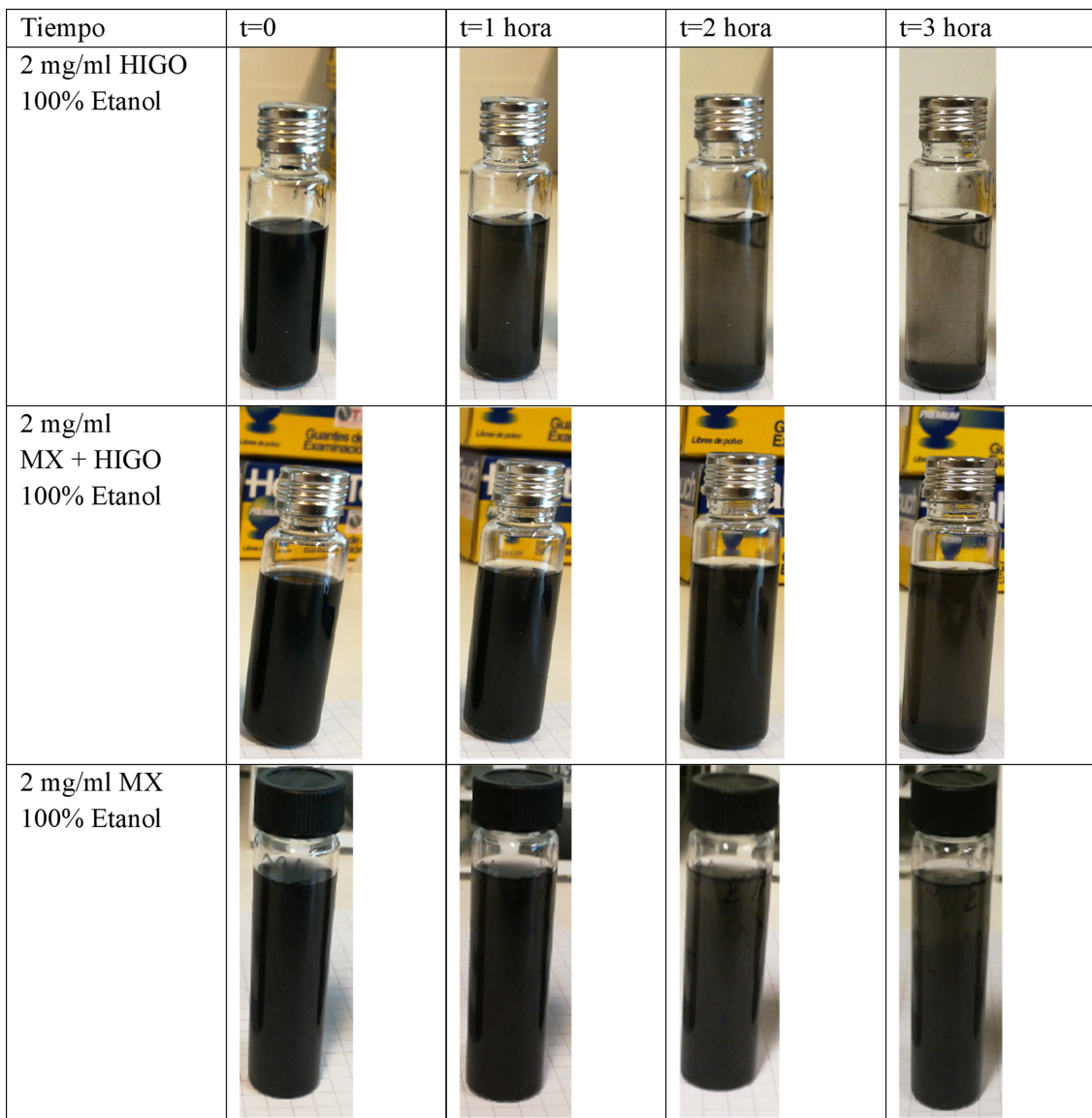


Figura 4.8: Solubilidad de soluciones de HIGO, HIGO + MXene y MXene en etanol

De la Figura 4.8 también se observa la solubilidad de soluciones con una concentración de 2mg/ml de HIGO, 50% HIGO + 50% MXene y MXene en 100% Etanol. donde las soluciones se ven bastante homogéneas luego del baño de ultrasonido (t=0) y posterior a una hora, pero su homogeneidad baja luego de 2 y 3 horas posterior al baño de ultrasonido. Además, se observa que la homogeneidad del compuesto HIGO más MXene es mayor que la del HIGO esto se debe a que el MXene presente en el compuesto es más homogéneo que el HIGO en el etanol por lo que la solución resultante entre ambos nano materiales tiene una mayor homogeneidad que el HIGO.

De lo anterior se puede señalar que las soluciones que se utilizaron para realizar los recubrimientos (0,3mg/ml de MXene, 2mg/ml de MXene, 2mg/ml de HIGO y 2mg/ml de 50% HIGO + 50% MXene) son homogéneas al menos durante una hora posterior al baño de ultra sonido tiempo suficiente para realizar múltiples recubrimientos con el método de spray-coating, para tiempos mayores a una hora las soluciones dejan de ser homogéneas por lo que no es recomendable realizar

recubrimientos en esas condiciones ya que se depositaría menor cantidad de material (concentración más baja ya que el nano material se encuentra depositado en el fondo del vial).

### 4.3. Caracterización de Recubrimientos

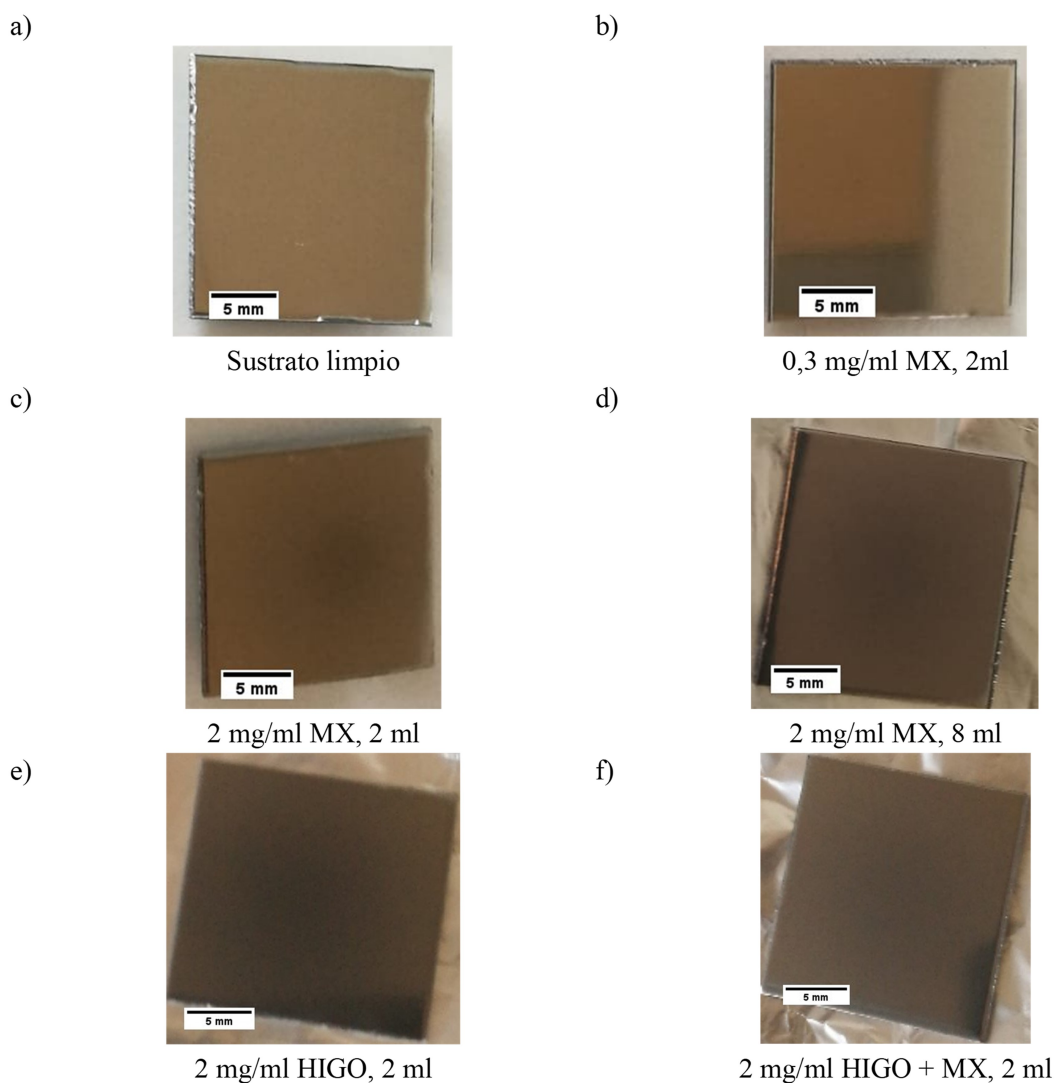


Figura 4.9: Fotografías del sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX (b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX(c), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (d), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO (e) y recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO + MX (f)

De la Figura 4.9 se aprecia que el recubrimiento realizado con 2ml de la solución con una concentración 0,3 mg/ml de MXene en 100% etanol es bastante transparente, ya que se percibe un pequeño oscurecimiento de la superficie en comparación al sustrato limpio, esto se debe a que la cantidad de MXene depositado es bastante pequeña, no obstante, está distribuida homogéneamente sobre la superficie del sustrato. También, se aprecia que los recubrimientos fabricados con 2 y 8 ml de la solución de 2 mg/ml de MXene en 100% etanol, 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en 100% Etanol y

2 ml de 2 mg/ml de 50 %HIGO+50 %MXene en 100 % Etanol, oscurecen bastante la superficie del sustrato y que estos recubrimientos están distribuidos homogéneamente sobre las superficies por lo que los parámetros utilizados para su fabricación con spray-coating son adecuados.

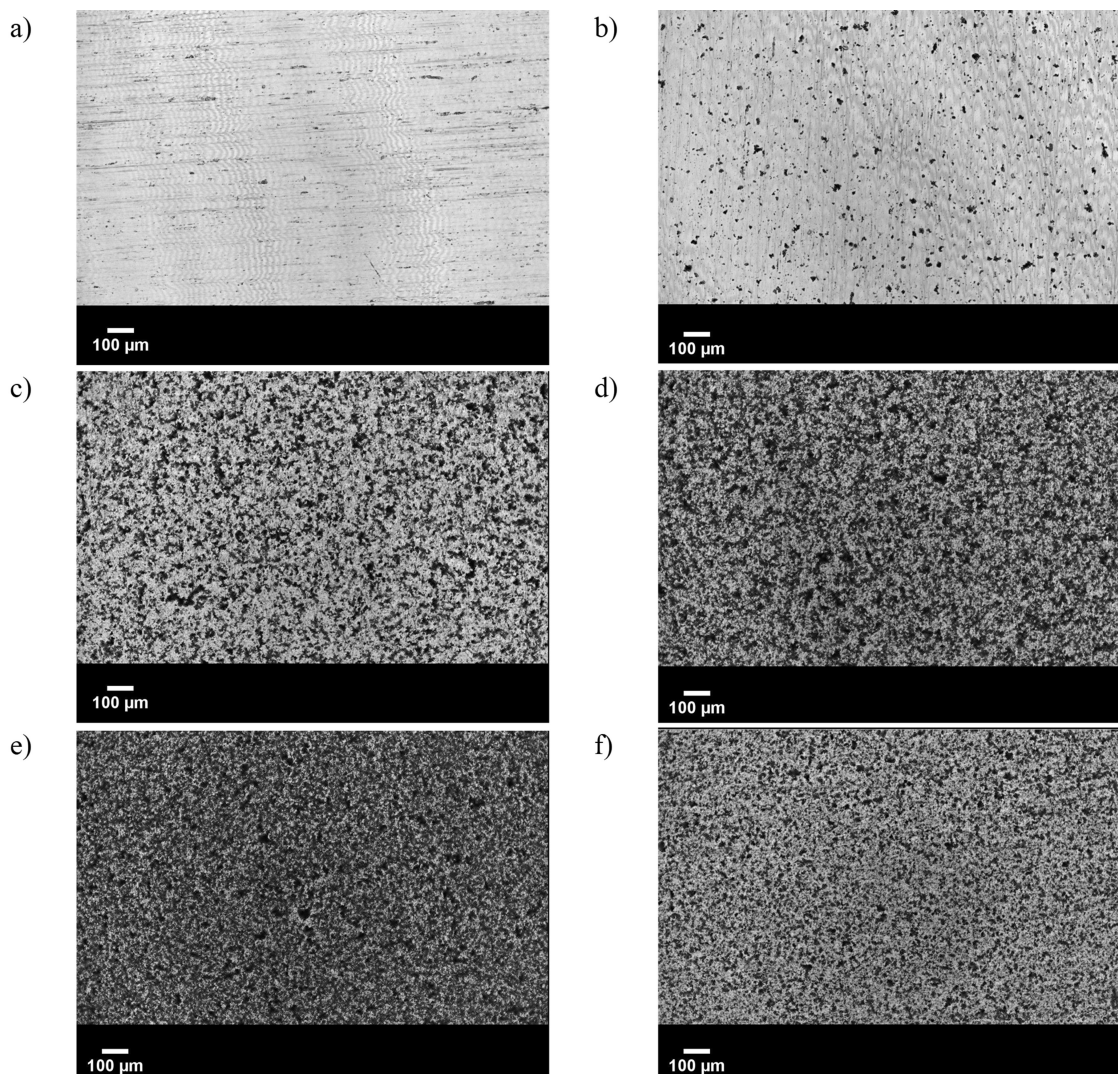


Figura 4.10: Micrografía óptica del sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX (b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX(c), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (d), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO (e) y recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO + MX (f)

De la Figura 4.10 (b) se observa que el recubrimiento fabricado con 2 ml de 0,3 mg/ml MXene está distribuido homogéneamente sobre la superficie, pero la superficie del sustrato solo está cubierta un 5,56 % con MXene de acuerdo con la Tabla 4.3. Por otra parte, en las micrografías ópticas de los recubrimientos de la Figura 4.10 (c), (d), (e) y (f) se observa que la distribución de nano material en las superficies es homogénea y que las fracciones cubiertas de las superficies son más altas que en el caso anterior lo que condice con los valores de la Tabla 4.3.



Tabla 4.3: Rugosidad, Fracción cubierta y Espesor de los recubrimientos

	Rugosidad $S_a$ [nm]	Error [%]	Fracción cubierta [%]	Error [%]	Espesor [nm]	Error [%]
Sustrato	39,99	6	0,81	13,6	–	–
2ml, 0,3 mg/ml MX	47,38	12,8	5,56	30,21	–	–
2ml, 2 mg/ml MX	50,05	11,2	36,55	26,92	873,33	10,4
8ml, 2 mg/ml MX	50,3	15,1	62,33	7,98	1400	14,9
2ml, 2 mg/ml HIGO	71,36	9,93	83,8	1,8	650	67,9
2ml, 2 mg/ml HIGO + MX	43,7	5,08	53,21	-19,7	296,7	26,8

De la Tabla 4.3 se observa que la rugosidad de los recubrimientos de MXene es baja y es muy similares a la del sustrato, También se observa que la fracción cubierta de las soluciones de MXene aumenta a medida que aumenta la concentración y la cantidad de solución depositada siendo el recubrimiento realizado con 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene el que tiene la fracción cubierta más baja, luego lo siguen los recubrimientos con 2 ml y 8ml de 2 mg/ml de MXene siendo este último el con mayor porcentaje. Por otro lado, se observa que los espesores de los recubrimientos tienen valores entre 0,873 y 1,4 m donde se aprecia que a mayor volumen depositado de solución de MXene aumenta el espesor del recubrimiento, también se aprecia que no hay un valor del espesor para el recubrimiento de 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene, esto se debe a que a su baja continuidad no permitió medir una diferencia de altura promedio entre el sustrato y el recubrimiento con interferometría de luz blanca

De la Tabla 4.3 se observa que el recubrimiento compuesto entre MXene e HIGO tiene rugosidades bajas y muy similares a la rugosidad del sustrato, en cambio el recubrimiento de HIGO tiene una rugosidad más alta, pero sigue siendo una rugosidad relativamente baja, este aumento en la rugosidad puede deberse al tamaño de partículas y que la solubilidad del HIGO en etanol sea más baja que la solubilidad del MXene. También se observa que el recubrimiento con 2 ml y 2 mg/ml de Higo tiene una fracción cubierta del 83,8 % siendo más de dos veces más alta que el recubrimiento de 2 ml de 2 mg/ml de MXene, por lo que el HIGO forma recubrimientos más continuos que el MXene, al observar la fracción cubierta del recubrimiento de 2 ml de 2 mg/ml 50 % MXene + 50 % HIGO se aprecia que tiene un valor intermedio entre los recubrimientos de 2 ml de 2 mg/ml de MXene y 2 ml de 2 mg/ml HIGO lo cual es algo esperable. Por otro lado, se observa que el espesor del recubrimiento de HIGO es de 650 nm un valor bastante parecido al espesor del recubrimiento fabricado con 2 ml de 2 mg/ml de MXene que es de 873 nm, no obstante, el espesor del recubrimiento compuesto por MXene e HIGO es de 296 nm, esta disminución en el espesor respecto al recubrimiento de HIGO y MXene se puede deber a que el recubrimiento resultante es más compacto o denso ya que el tamaño de las nano partículas es distinto por ende se podrían acomodar de diferente forma o a un error realizado durante la medición lo que es bastante probable ya que lo esperable sería tener un espesor entre 873,33 y 650 nm.

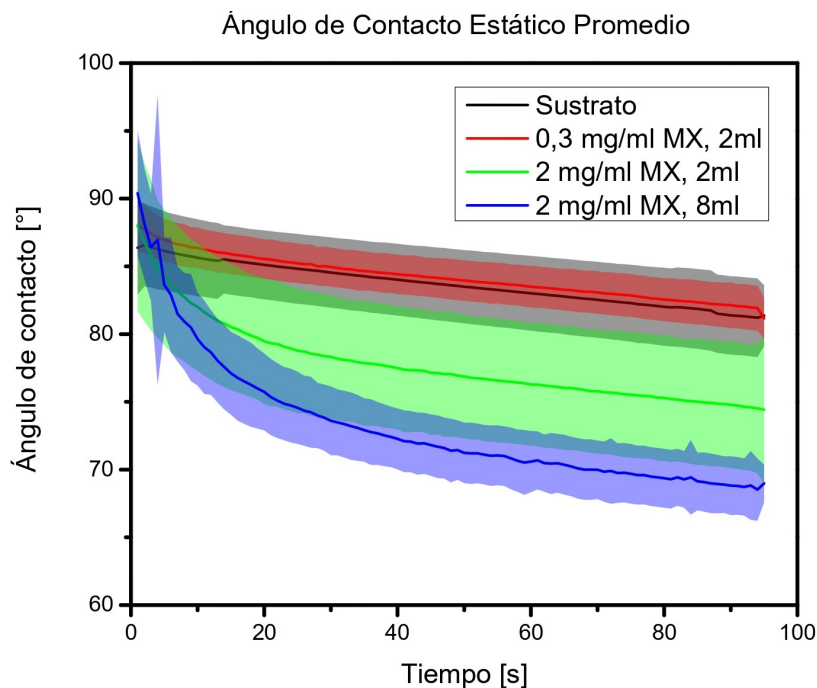
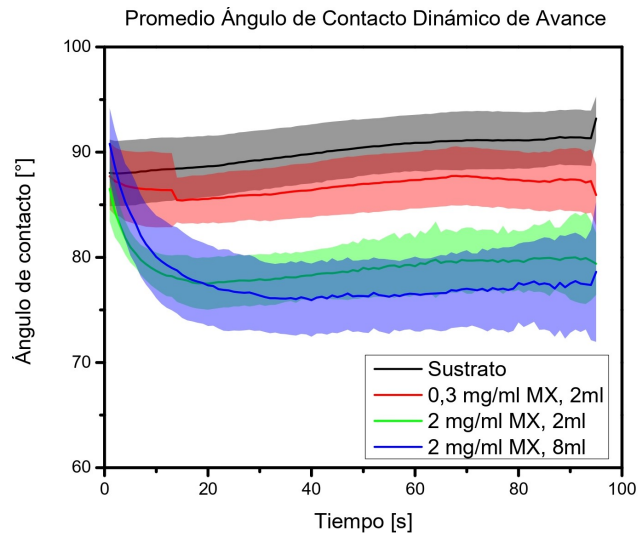


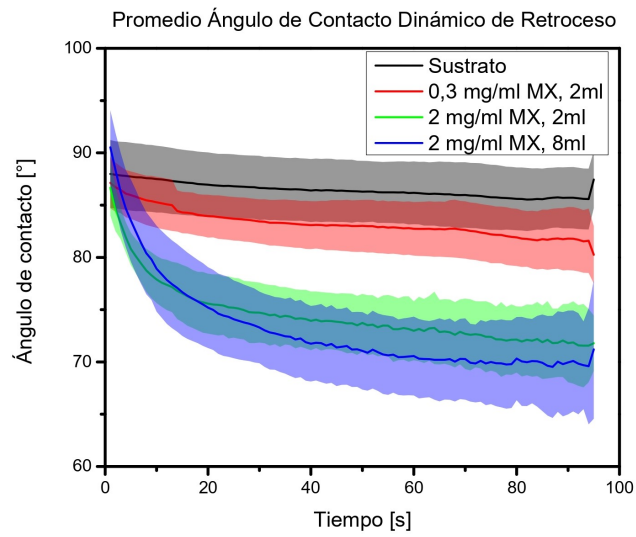
Figura 4.11: Ángulo de contacto estático promedio

De la Figura 4.11 se puede observar la evolución del ángulo de contacto en función del tiempo, en particular se observa que los tres recubrimientos de MXene tiene un comportamiento hidrofílico ( $<90^\circ$ ) lo que es coherente con lo observado en investigaciones anteriores [44–46], en particular se observa que el recubrimiento realizado con 2 ml de 2 mg/ml de MXene en 100% etanol tiene un ángulo de contacto muy similar al sustrato, esto se debe a que la cantidad de MXene en la superficie es tan pequeña que no modifica efectivamente la química superficial del sustrato. También se observa que al aumentar la cantidad de MXene en la superficie con los recubrimientos con 2 y 8ml de 2 mg/ml de MXene aumenta la mojabilidad, esto se debe a que el MXene es más hidrofílico que el sustrato por lo que al cubrir más la superficie con MXene está tendrá un mayor cambio en su química superficial que se ve reflejado en una mayor mojabilidad.

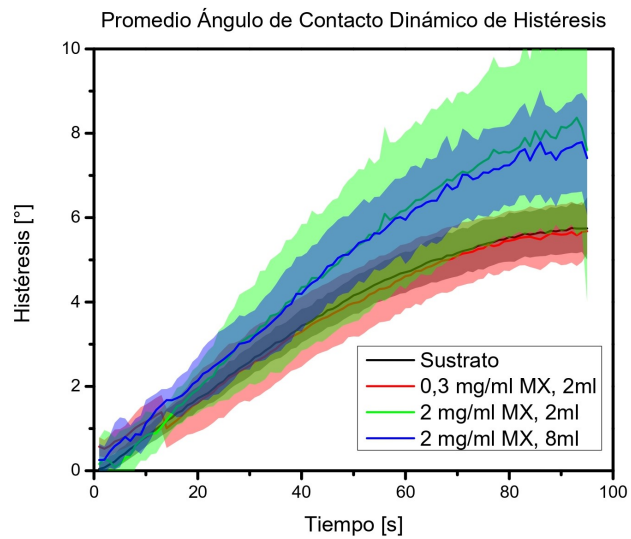
De la Figura 4.11 se observa una rápida caída en el ángulo de contacto en los primeros 15 segundos en los recubrimientos de 2 y 8 ml de 2 mg/ml de MXene este comportamiento anómalo se puede deber a que el recubrimiento absorbió agua de la gota y/o por la rugosidad del recubrimiento. El decaimiento lineal en el ángulo de contacto tanto del sustrato como de los recubrimientos se debe a los efectos de la gravedad y la evaporación de la gota.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12: Ángulo de Contacto Dinámico, ángulo de avance promedio (a), ángulo de retroceso promedio (b) y ángulo de histéresis promedio (c)

De la Figura 4.12 (a) y (b) se observa que para el sustrato y los recubrimientos de MXene el ángulo de avance tiende a aumentar a medida que aumenta el tiempo y la inclinación y a su vez el ángulo de retroceso tiende a disminuir, esto se debe a que la gota de agua al estar inclinada tiende a avanzar por la superficie por ende el ángulo de avance aumenta y el de retroceso disminuye. También se observa que el ángulo de avance y retroceso es menor a medida que aumenta la cantidad de MXene en la superficie lo cual se debe al comportamiento hidrofílico del MXene.

De la Figura 4.12 (a) y (b) se observa que los ángulos de avance y retroceso para los tres recubrimientos es menor a  $90^\circ$  por lo que ratifica el comportamiento hidrofílico de los recubrimientos de MXene, también se observa una mayor diferencia en el comportamiento del ángulo de contacto entre el sustrato y el recubrimiento con concentración de 0,3 mg/ml de MXene lo que implica que este recubrimiento modificó la mojabilidad de la superficie, pero en menor medida.

De la Figura 4.12 (c) se observa que la histéresis del sustrato y el recubrimiento con concentración de 0,3 mg/ml de MXene son similares y de la misma forma son similares las histéresis de los recubrimientos con concentración de 2 mg/ml de MXene, donde estos últimos tiene una mayor histéresis, como la histéresis es la diferencia entre los ángulos de avance y retroceso, un valor más alto de histéresis implica que la gota tiene una mayor tendencia a desplazarse por ende se observa que a mayor cantidad de MXene existe una mayor tendencia al movimiento de la gota sobre la superficie, lo cual se puede deber a un aumento mojabilidad o la rugosidad donde esta última se descarta ya que la diferencia entre la rugosidad y los recubrimientos es pequeña.

#### **4.4. Estudio Propiedades Tribológicas**

A continuación, se presentaran los resultados de los ensayos tribológicos de los recubrimientos de MXene y el recubrimiento compuesto por MXene y oxido de grafeno (HIGO), en particular para estudiar de mejor forma los resultados del recubrimientos compuesto se contrastaran los resultados de este con los recubrimientos fabricados con 2 ml de 2 mg/ml de HIGO, 2 ml de 2 mg/ml de MXene y el sustrato limpio.

#### 4.4.1. Recubrimientos de MXene

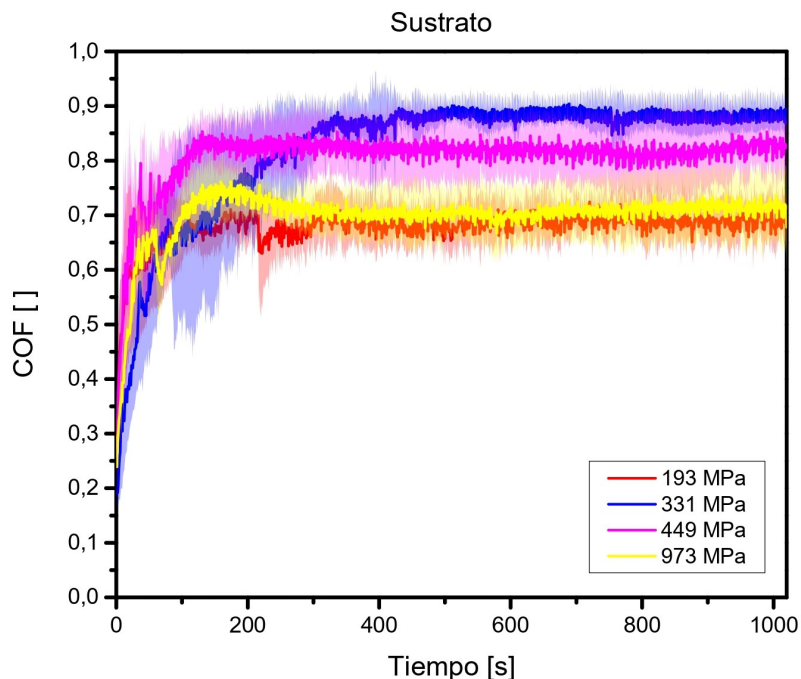


Figura 4.13: COF promedio de los sustratos a diferentes presiones de contacto

Tabla 4.4: COF promedio en el tiempo del sustrato

Presión [MPa]	COF en t=0s	COF en t=1020s	COF promedio	Error [%]
193	0,27	0,69	0,68	8,89
331	0,19	0,87	0,82	16,15
449	0,26	0,83	0,81	10,19
973	0,24	0,68	0,7	10,19

De la Figura 4.13 y Tabla 4.4 se observa que el COF de los sustratos comienza con un valor bajo entre 0,19 y 0,27 y luego aumenta rápidamente a valores entre 0,7 y 0,82, este es un comportamiento normal en contactos sin lubricación y se le llama puesta en marcha o running-in, este aumento rápido del COF se debe al contacto entre asperezas, remoción de aspereza, óxidos superficiales y contaminación superficial, los cuales comienzan a adherirse en la zona de contacto aumentando la fricción, una vez se ha alcanzado el estado estacionario las fluctuaciones en el COF se deben principalmente a la formación de partículas de desgastes y su interacción en la zona de contacto [38]. También se observa que no existe una tendencia clara en el valor de equilibrio del COF en función de la presión, donde los valores del COF más bajos son para una presión de 193 y 973 MPa y los COF más altos ocurren a presiones de 331 y 449 MPa, este comportamiento se debe a los diferentes mecanismos de desgaste que actúan.

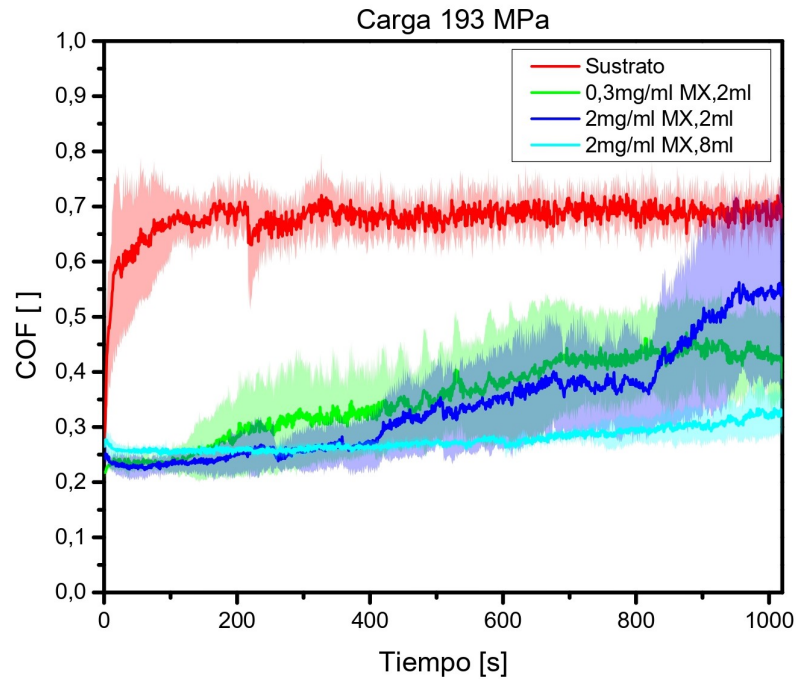


Figura 4.14: COF promedio de los recubrimientos de MXene a una presión de 193 MPa

Recordar que previamente se definió la vida útil de los recubrimientos como la duración del efecto del recubrimiento en el COF y para calcularlo se eligió como criterio medir el tiempo que tarda en subir el COF al doble de su valor inicial.

Tabla 4.5: COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de MXene a una presión de 193 MPa

Recubrimientos	COF en t=0s	COF en t=1020s	COF promedio	Error [%]	Vida útil [s]
Sustrato	0,27	0,69	0,68	8,89	–
2ml, 0,3 mg/ml MX	0,22	0,39	0,35	28,57	820
2ml, 2 mg/ml MX	0,24	0,54	0,34	36,17	900
8ml, 2 mg/ml MX	0,27	0,32	0,28	9,44	>1020

De la Figura 4.14 y Tabla 4.5 se observa que el coeficiente de roce (COF) de los recubrimientos es más bajo que el del sustrato (valor promedio de 0,68), esto se debe a que los recubrimientos actúan como un lubricante sólido. Al observar el comportamiento del COF de los recubrimientos en los primeros 200 segundos se aprecia que los tres recubrimientos tienen valores muy similares entre 0,22 y 0,3, los cuales son valores mayores a los registrados en [26] donde estiman que el COF de los recubrimientos de MXene está entre 0,13 a 0,2, esta diferencia se debe principalmente a la calidad del recubrimiento donde la superficie del sustrato se encontraba totalmente cubierta. En la

literatura también se encuentra que el valor del COF del MXene está entre 0,2 y ,25 [22, 24] por lo que el recubrimiento fabricado con 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol tiene valores similares a los observados en la literatura [22, 24].

De la Figura 4.14 y Tabla 4.5 se observa que la evolución del COF del recubrimiento fabricado con 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene es el primero en comenzar a subir y tiene una vida útil de 820 segundos, luego lo sigue el recubrimiento fabricado con 2 ml de 2 mg/ml de MXene que tiene una vida útil de 900 segundos, en cambio el recubrimiento realizado con 8 ml de 2 mg/ml de MXene se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo (vida útil mayor a 1020 segundos). Esto se debe a la cantidad de MXene en la superficie la cual se va gastando a medida que aumenta el número de ciclos ya que constantemente se va removiendo el “tribo-layer” (capa tribológica) formado por el MXene [26] por ende el recubrimiento con mayor cantidad de MXene tiene una mayor vida útil.

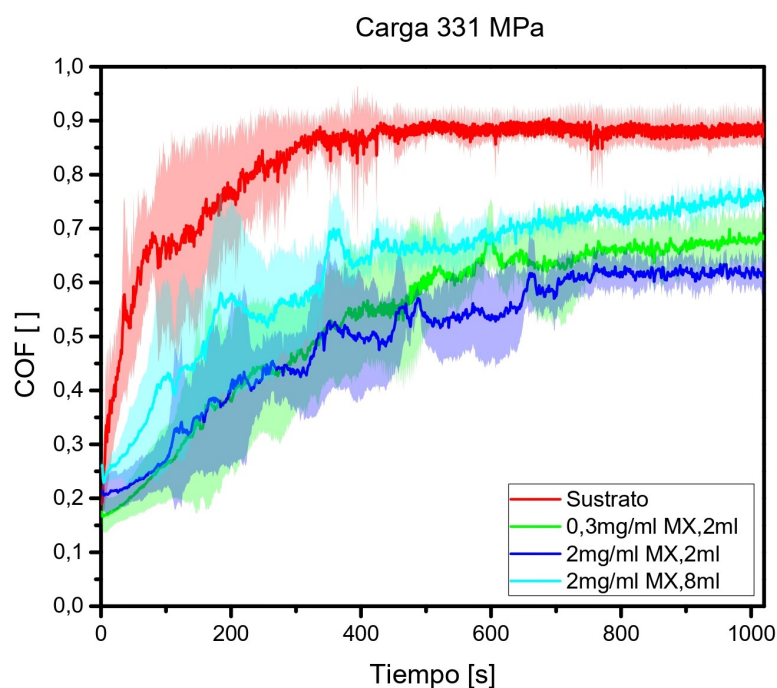


Figura 4.15: COF promedio de los recubrimientos de MXene a una presión de 331 MPa

Tabla 4.6: COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de MXene a una presión de 331 MPa

Recubrimientos	COF en t=0s	COF en t=1020s	COF promedio	Error [%]	Vida útil [s]
Sustrato	0,19	0,87	0,82	16,15	–
2ml, 0,3 mg/ml MX	0,17	0,68	0,53	32,21	150
2ml, 2 mg/ml MX	0,21	0,61	0,5	27,91	245
8ml, 2 mg/ml MX	0,26	0,74	0,62	23,9	170

De la Figura 4.15 y Tabla 4.6 se observa que los COF de los recubrimientos son más bajos que el COF del sustrato, no obstante, tiene valores bastante más altos que los observados en la Figura 4.14, esto se debe a que la presión del ensayo tribológico es mayor por lo que el tribo-layer formado por el MXene se degrada más rápido. Esto se explica también por un posible running-in en los recubrimientos donde al principio de los ensayos el COF es bajo y gradualmente aumenta. También se observa el COF del recubrimiento fabricado con 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene tiene una reducción en la fricción similar al recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml de MXene y mejor que el de 8 ml de 2 mg/ml de MXene lo que es interesante ya que es el recubrimiento con menos MXene y con menor porcentaje de fracción cubierta de la superficie. También se observa que la vida útil de los recubrimientos bajo drásticamente en comparación a los valores obtenidos en la Tabla 4.5, esto se debe al aumento de presión en el ensayo tribológico lo que produjo una aceleración en la degradación de los recubrimientos.



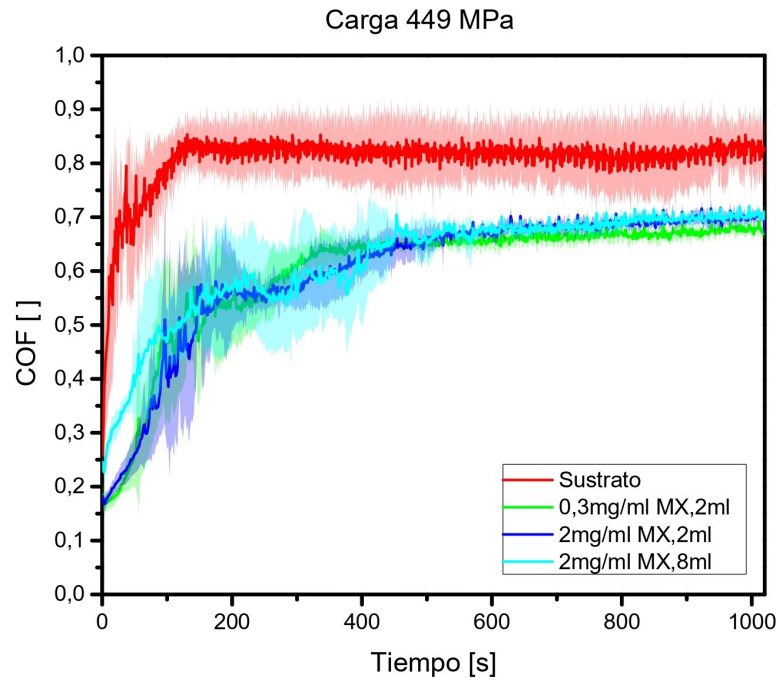


Figura 4.16: COF promedio de los recubrimientos de MXene a una presión de 449 MPa

Tabla 4.7: COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de MXene a una presión de 449 MPa

Recubrimientos	COF en t=0s	COF en t=1020s	COF promedio	Error [%]	Vida útil [s]
Sustrato	0,26	0,83	0,81	10,19	–
2ml, 0,3 mg/ml MX	0,18	0,67	0,6	21,07	75
2ml, 2 mg/ml MX	0,18	0,67	0,6	22,31	87
8ml, 2 mg/ml MX	0,25	0,7	0,62	17,97	10

De la Figura 4.16 y Tabla 4.7 se observa que los COF de los recubrimientos son más bajos que el COF del sustrato, no obstante, tiene valores más altos que los observados en la Figura 4.14 y 4.15, también se observa que la vida útil de los recubrimientos bajo en comparación a los valores obtenidos en las Tablas 4.5 y 4.6 y que el COF luego de la vida útil de los recubrimientos llegan a un valor similar entre ellos y constante. Esto se debe a que la presión del ensayo tribológico es mayor por lo que el tribo-layer formado por el MXene se degrada más rápido que en los dos casos anteriores

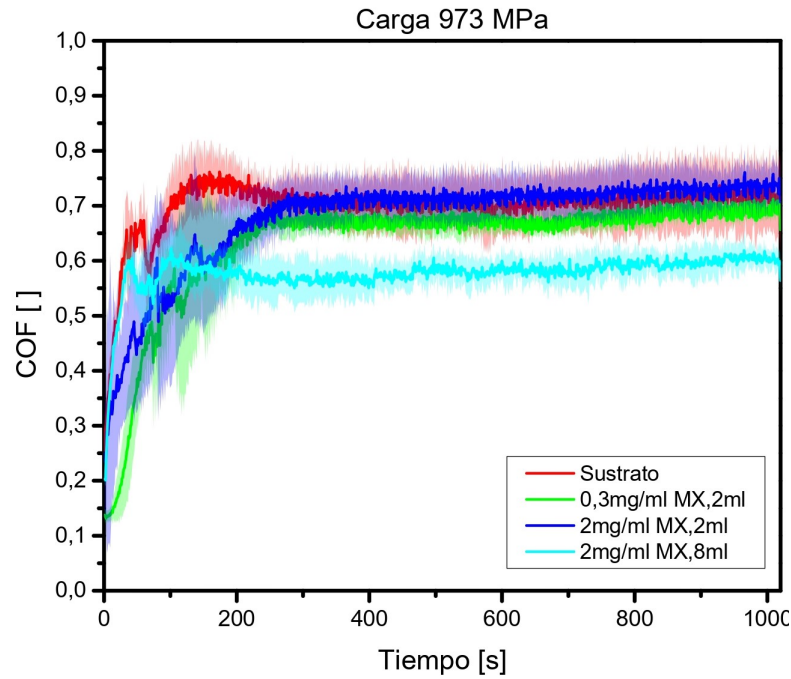


Figura 4.17: COF promedio de los recubrimientos de MXene a una presión de 973 MPa

Tabla 4.8: COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de MXene a una presión de 973 MPa

Recubrimientos	COF en t=0s	COF en t=1020s	COF promedio	Error [%]	Vida útil [s]
Sustrato	0,24	0,68	0,7	10,19	–
2ml, 0,3 mg/ml MX	0,14	0,66	0,63	18,76	37
2ml, 2 mg/ml MX	0,25	0,71	0,68	16,01	64
8ml, 2 mg/ml MX	0,2	0,56	0,58	8,27	12

De la Figura 4.17 se observa que los tres recubrimientos tienen un COF similar al running in del sustrato, y luego los dos recubrimientos con menos MXene en la superficie (2 ml de 0,3 mg/ml y 2 ml de 2 mg/ml) tienen un COF similar al sustrato en cambio el recubrimiento con más MXene (8 ml de 2 mg/ml) tiene un COF menor, esto se debe a la mayor cantidad de MXene en la superficie y a una mayor fracción de la superficie cubierta por lo que pese a la alta presión de contacto se forma un tribo-layer estable en el tiempo pero no tan efectivo.

De la Tabla 4.8 se observa que la vida útil de los recubrimientos bajo en comparación a los valores observados en las Tablas 4.5, 4.6 y 4.7, lo que se debe al aumento de presión lo cual genera que una aceleración en el deterioramiento del tribo layer formado por el MXene. También se observa que el COF promedio tiene valores entre 0,56 a 0,71 siendo el más bajo el del recubrimiento

con mayor fracción cubierta, Esto no es del todo desalentador ya que se ha observado que el COF de recubrimientos de MXene con presiones de hasta 1,47 GPa está entre 0,21 y 0,26 para ensayos tribológicos de movimiento rotacional [18].

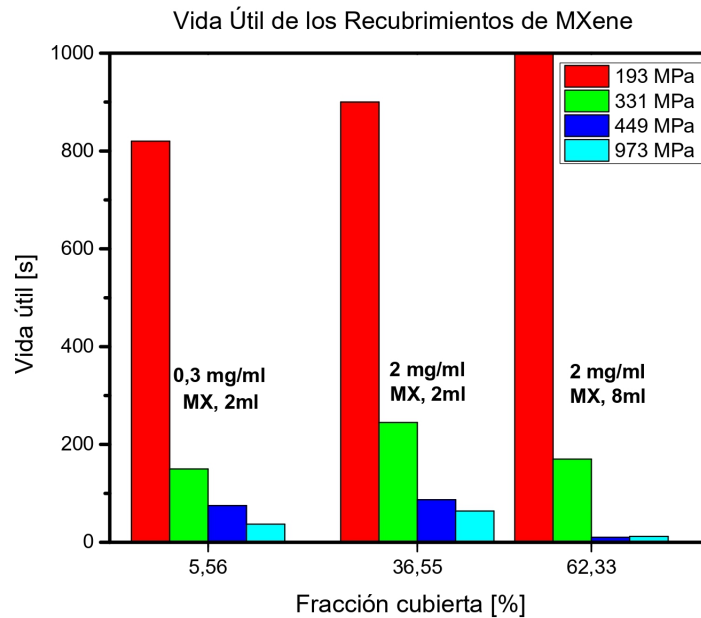


Figura 4.18: Vida útil de los recubrimientos de MXene en función de la fracción cubierta

De la Figura 4.18 se observa que la vida útil de los recubrimientos disminuye a medida que aumenta la carga, También se observa que para la presión de 193 MPa aumenta la vida útil a medida que aumenta la fracción cubierta lo que se relaciona directamente con la concentración y volumen depositado de las soluciones usadas para fabricar los recubrimientos, esta tendencia también se tiene para las demás presiones pero no es tan clara, ya que el recubrimiento con mayor fracción del área cubierta (8 ml de 2 mg/ml de MXene) tiene una menor vida útil que los otros recubrimientos a presiones de 449 y 973 MPa.

De las Figuras 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18 y Tablas 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 se observa que el COF de los recubrimientos se deteriora más rápido a medida que se aumenta la presión de los ensayos, por lo que no es recomendable usar MXene como lubricante sólido para presiones mayores a 331 MPa y movimiento lineal oscilatorio con el objetivo de reducir la fricción ya que para presiones más altas el COF promedio es mayor a 0,62 el cual no es un valor bajo; a menos que se mejore la calidad de los recubrimientos (fracción cubierta y cantidad de material) ya que al mejorar esto aumentaría la vida útil del recubrimiento y disminuiría el COF [26].

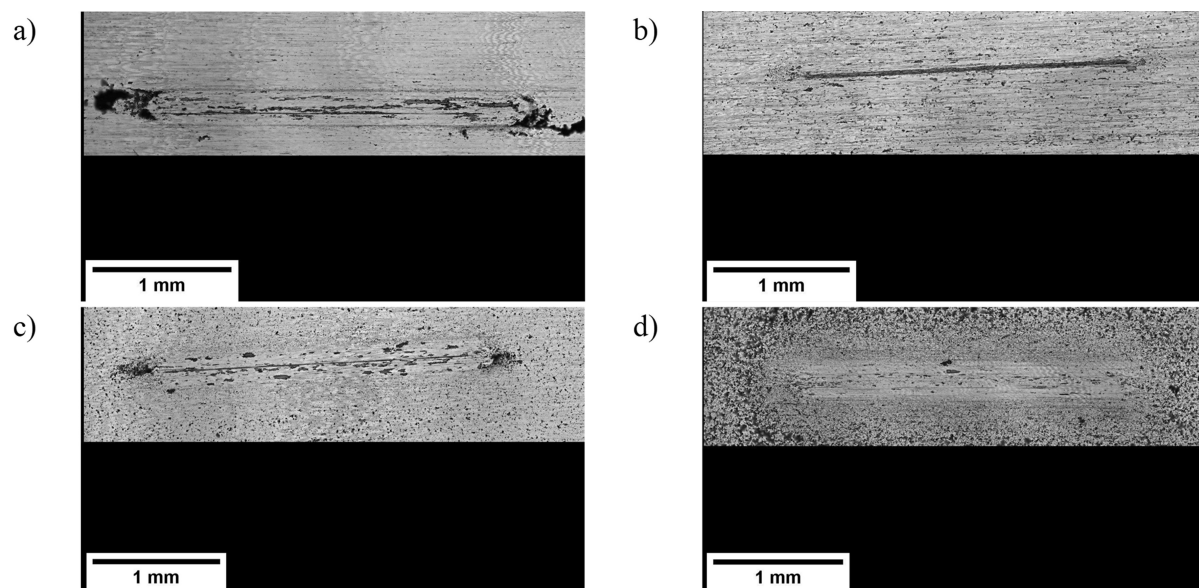


Figura 4.19: Líneas de desgaste con una presión de 193 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX(b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (c) y recubrimiento con 8 ml de 2 mg/ml MX (d)

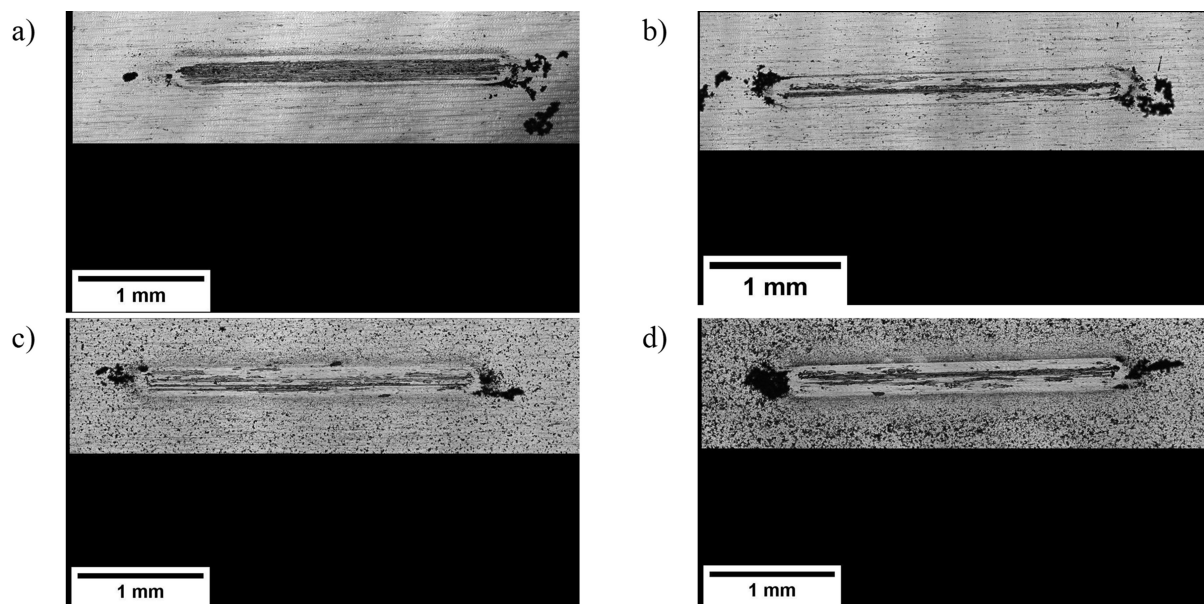


Figura 4.20: Líneas de desgaste con una presión de 331 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX(b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (c) y recubrimiento con 8 ml de 2 mg/ml MX (d)

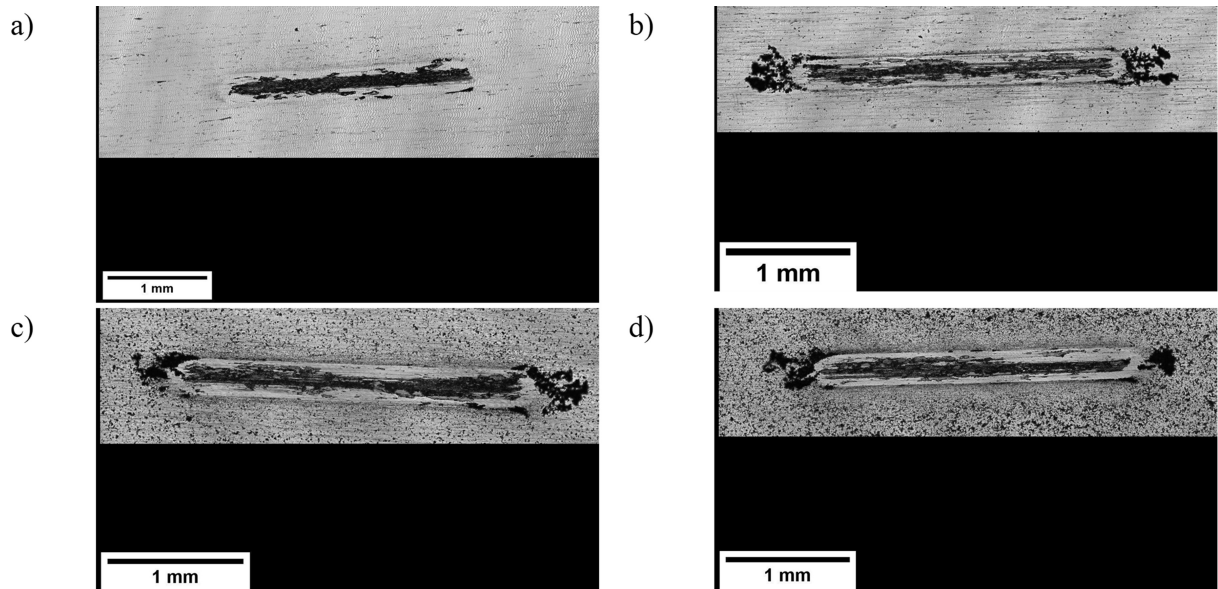


Figura 4.21: Líneas de desgaste con una presión de 449 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX(b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (c) y recubrimiento con 8 ml de 2 mg/ml MX (d)

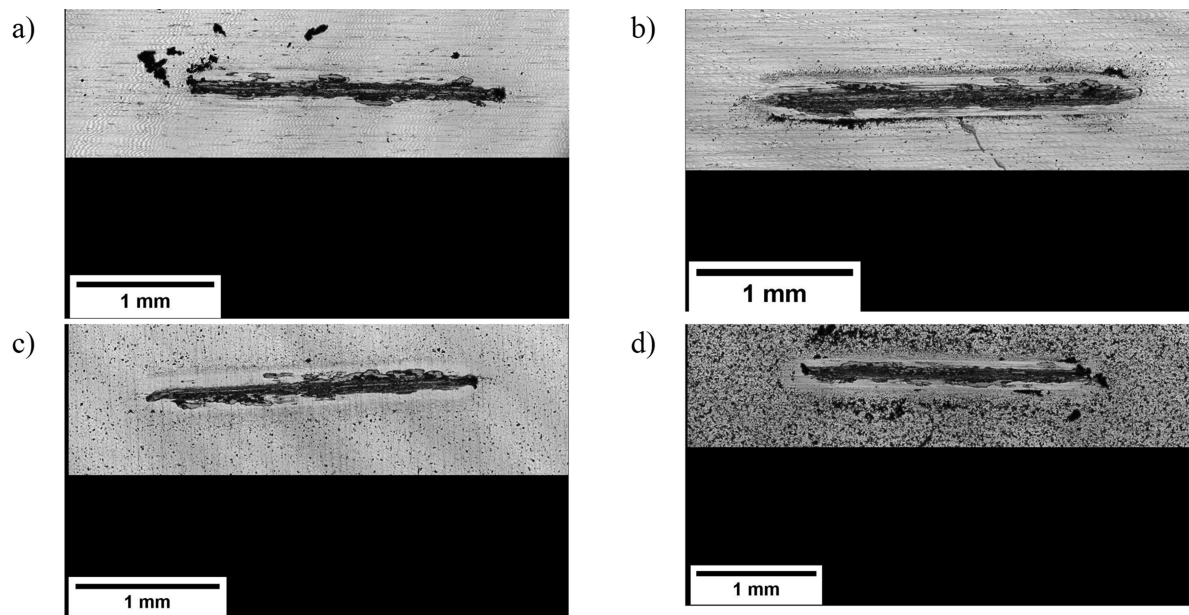


Figura 4.22: Líneas de desgaste con una presión de 973 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml MX(b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (c) y recubrimiento con 8 ml de 2 mg/ml MX (d)

De las Figuras 4.19, 4.20, 4.21 y 4.22 se pueden observar las líneas de desgaste del sustrato y los recubrimientos de MXene para las cuatro presiones de contacto utilizadas, en particular se observa que a medida que aumenta la fracción cubierta de la superficie (aumento en la cantidad de MXene) las líneas de desgaste no se ven tan oscuras ni con tanto desprendimiento de material lo que implica una reducción en el desgaste de la superficie debido a al tribo layer formado por el MXene, también se observa que a medida que aumenta la presión de contacto aumenta el oscurecimiento de

las líneas de desgaste lo que implica un mayor desgaste, esto se debe a que al aumentar la presión de contacto aumenta el desgaste abrasivo y también a que al aumentar la presión se degrada más rápido el tribo layer por el MXene.

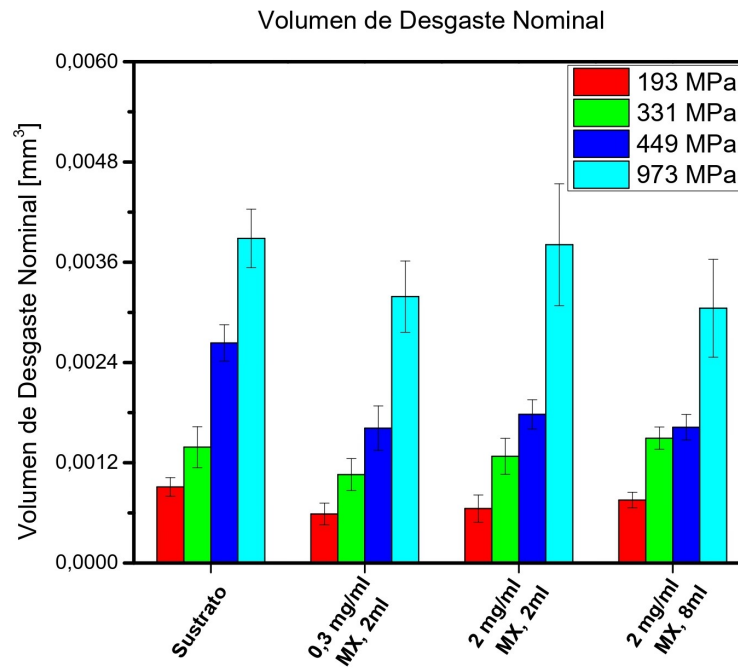


Figura 4.23: Volumen de desgaste nominal

De la Figura 4.23 se observa una disminución del volumen de desgaste en las muestras con recubrimientos en comparación al sustrato, también se observa un mayor volumen de desgaste a medida que aumenta la presión de contacto lo que se condice con lo observado de las líneas de desgaste en las Figuras 4.19, 4.20, 4.21 y 4.22 por lo que el calculo del volumen de desgaste nominal es una buena aproximación del desgaste.

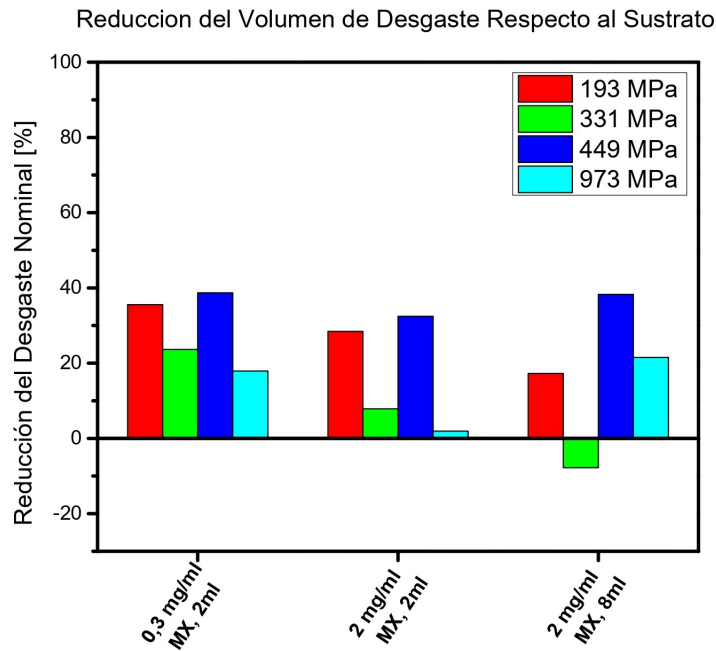


Figura 4.24: Porcentaje de reducción del volumen de desgaste respecto al sustrato

De la Figura 4.24 se observa que los recubrimientos de MXene redujeron el desgaste de la superficie en comparación al desgaste del sustrato lo que se condice con lo observado en las Figuras 4.19, 4.20, 4.21, 4.22 y 4.23, además, se observa que no existe una tendencia clara en la reducción del desgaste a medida que aumenta la presión (la reducción en el desgaste es indiferente al aumento de presión) por lo que se podría utilizar MXene para reducir el desgaste incluso en presiones de 973 MPa. asimismo se observa que el recubrimiento de MXene que más redujo el desgaste para una presión de 193, 331, 449 MPa fue el realizado con 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene. Por lo que se puede inferir que solo con aplicar una pequeña cantidad de MXene se puede reducir el desgaste en una superficie. También se observa que los recubrimientos fabricados con 2 mg/ml de MXene con 2 y 8 ml reducen el desgaste, pero pese a tener una mayor cantidad de MXene que el recubrimiento con 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene no aumentan el porcentaje de reducción del desgaste

En general de los resultado de los COF y reducción del desgaste, indican que para los recubrimientos de MXene la cantidad de MXene en la superficie (fracción cubierta) y la presión de contacto no son un factor relevante en la resistencia al desgaste ya que con una pequeña cantidad de MXene se genera una reducción en el desgaste incluso a presiones de 973 MPa, en cambio para el COF la cantidad de MXene (fracción cubierta) es un factor relevante ya que un aumento en la cantidad de MXene produce un aumento en la vida útil de este y una reducción en los valores del COF. Asimismo se observa que la presión también es relevante en el COF ya que a mayores presiones es menor la vida útil del MXene en su efecto reductor del COF. Por ende para para aprovechar al máximo las propiedades tribológicas del MXene (bajos COF, larga vida útil y alta resistencia al desgaste) se deben realizar recubrimientos con una alta fracción de la superficie cubierta, para esto se sugiere realizar recubrimientos con concentraciones más altas de MXene.

#### 4.4.2. Recubrimiento Compuesto MXene más HIGO

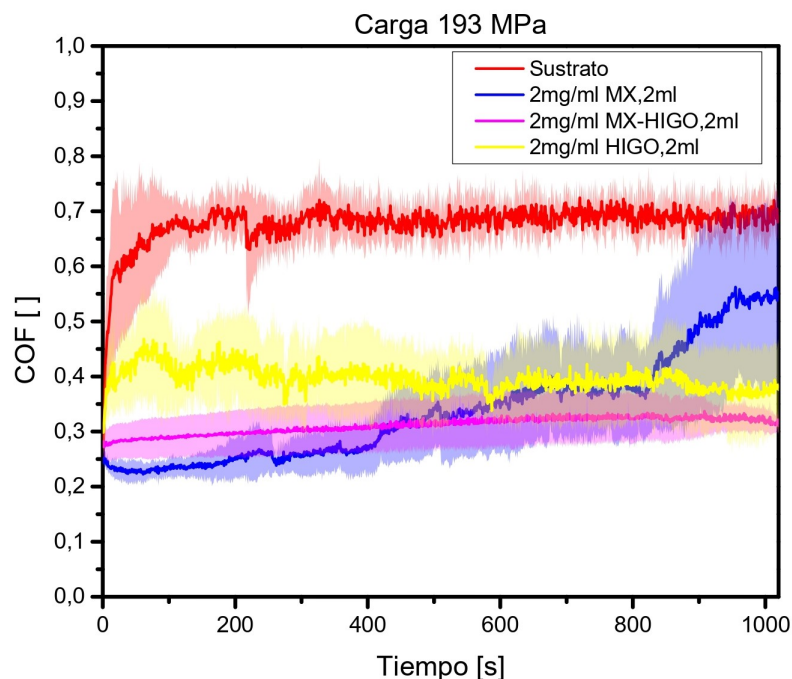


Figura 4.25: COF promedio de los recubrimientos compuestos de MXene e HIGO a una presión de 193 MPa

Tabla 4.9: COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de HIGO+MX a una presión de 193 MPa

Recubrimientos	COF en t=0s	COF en t=1020s	COF promedio	Error [%]	Vida útil [s]
Sustrato	0,27	0,69	0,68	8,89	–
2ml, 2 mg/ml MX	0,24	0,54	0,34	36,17	900
2ml, 2 mg/ml HIGO	0,3	0,38	0,4	17,92	>1020
8ml, 2 mg/ml MX+HIGO	0,28	0,31	0,31	12,92	>1020

De la Figura 4.25 y Tabla 4.9 se observa que los recubrimientos tienen un COF más bajo que el sustrato a una presión de contacto de 193 MPa, también que el COF del recubrimiento de óxido de grafeno (HIGO) fue el más alto que los demás recubrimientos con un valor promedio de 0,4. Además, este valor es un poco más alto a los observados en la literatura los cuales rondan valores entre 0,07 a 0,38 [26, 48–50], esto se puede explicar por la calidad superficial del recubrimiento ya que la rugosidad fue la más alta de los recubrimientos con un valor de 71,36 nm de acuerdo a la Tabla 4.9 lo que afecta directamente en COF. El recubrimiento con COF más bajo es el de MXene con un COF inicial de 0,24 que luego de 400 segundos aumenta suerando el COF de los demás



recubrimientos , también se observa que COF del recubrimiento compuesto entre MXene e HIGO tiene un valor promedio de 0,31 el cual es un valor intermedio entre el COF del HIGO y MXene (hasta los 400 segundos) lo cual es esperable ya que es material compuesto entre ellos, a su vez, se observa que los recubrimiento de HIGO y compuesto de MXene e HIGO tienen una vida útil mayor al recubrimiento de MXene, esto se debe a que la fracción cubierta con nano partículas de los recubrimientos de HIGO y compuesto es mayor que la del MXene por lo que el efecto tribológico tiene una mayor duración.

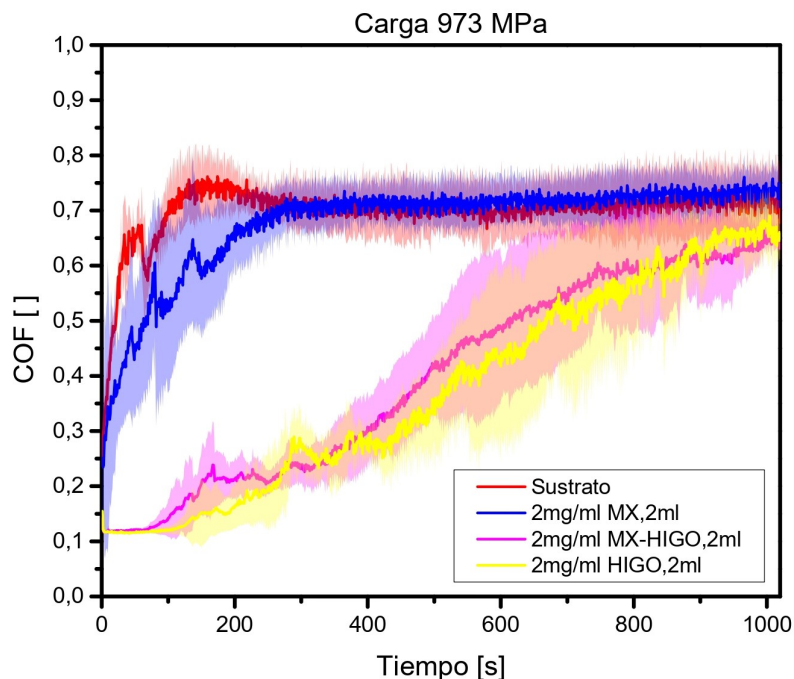


Figura 4.26: COF promedio de los recubrimientos compuestos de MXene e HIGO a una presión de 973 MPa

Tabla 4.10: COF promedio en el tiempo y vida útil de los recubrimientos de HIGO+MX a una presión de 973 MPa

Recubrimientos	COF en t=0s	COF en t=1020s	COF promedio	Error [%]	Vida útil [s]
Sustrato	0,24	0,68	0,7	10,19	–
2ml, 2 mg/ml MX	0,25	0,71	0,68	16,01	64
2ml, 2 mg/ml HIGO	0,15	0,65	0,38	53,42	448
8ml, 2 mg/ml MX+HIGO	0,14	0,63	0,4	48,92	375

De la Figura 4.26 y Tabla 4.10 se observa que el recubrimiento de MXene tiene la vida útil más corta a una presión de 973 MPa (al igual que los demás recubrimientos de MXene Figura 4.17 y

Tabla 4.8). por otro lado, se observa que los recubrimientos de HIGO y compuesto tienen un COF inicial similar de 0,15 y 0,14 respectivamente los cuales se mantienen aproximadamente por 100 segundos y luego comienza a subir lentamente, también se observa que la vida útil del recubrimiento de HIGO es mayor al del recubrimiento compuesto 448 y 375 segundos respectivamente, lo que podría asociarse a que la vida útil del HIGO es mayor a la del MXene para una presión de 973 MPa o a la calidad superficial del recubrimiento de MXene, donde esto último es un factor importante ya que se ha registrado que la durabilidad de los recubrimientos de MXenes es bastante más alta que la de los óxidos de grafeno [38] por lo que el rol de la calidad superficial de los recubrimientos juega un rol primordial.

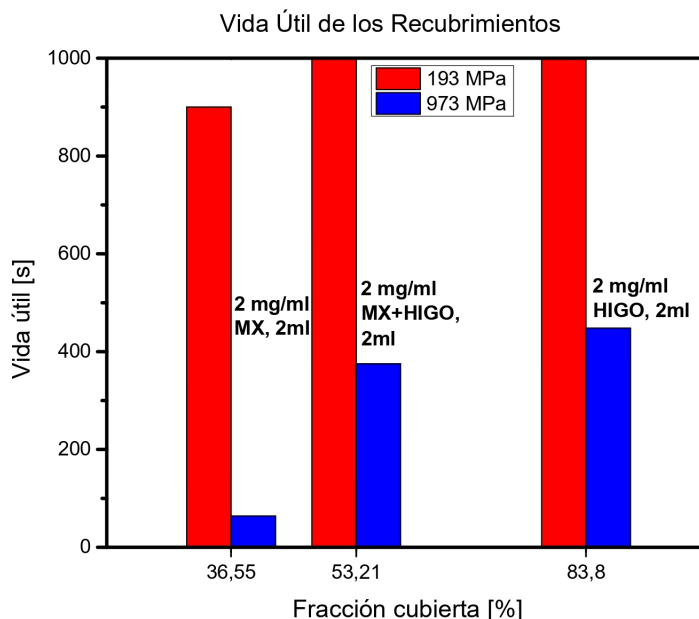


Figura 4.27: Vida útil de los recubrimientos de HIGO, MX y MX+HIGO en función de la fracción cubierta

De la Figura 4.27 se observa que la vida útil de los recubrimientos aumenta a mayores valores de la fracción cubierta para las presiones de contacto de 193 y 973 MPa, además se observa que los recubrimientos con mayor y menor vida útil son los recubrimientos de HIGO y MXene respectivamente, asimismo el recubrimiento compuesto tiene una vida útil intermedia entre el HIGO y el MXene lo que es esperable ya que es un recubrimiento compuesto por ambos nano materiales. También se observa que la vida útil de los recubrimientos baja a medida que aumenta la presión de contacto lo que se debe a que al aumentar la presión se deteriora más rápido el tribo layer formado por los nano materiales.

De las Figura 4.25, 4.26 y 4.27 y las Tablas 4.9 y 4.10 se observa que el recubrimiento compuesto tiene un valor del COF intermedio entre el HIGO y el MXene, teniendo el COF más bajo al inicio (0,14) a una presión de contacto de 973 MPa, asimismo se observa que la vida útil del compuesto tiene un valor intermedio a de los otros recubrimientos.

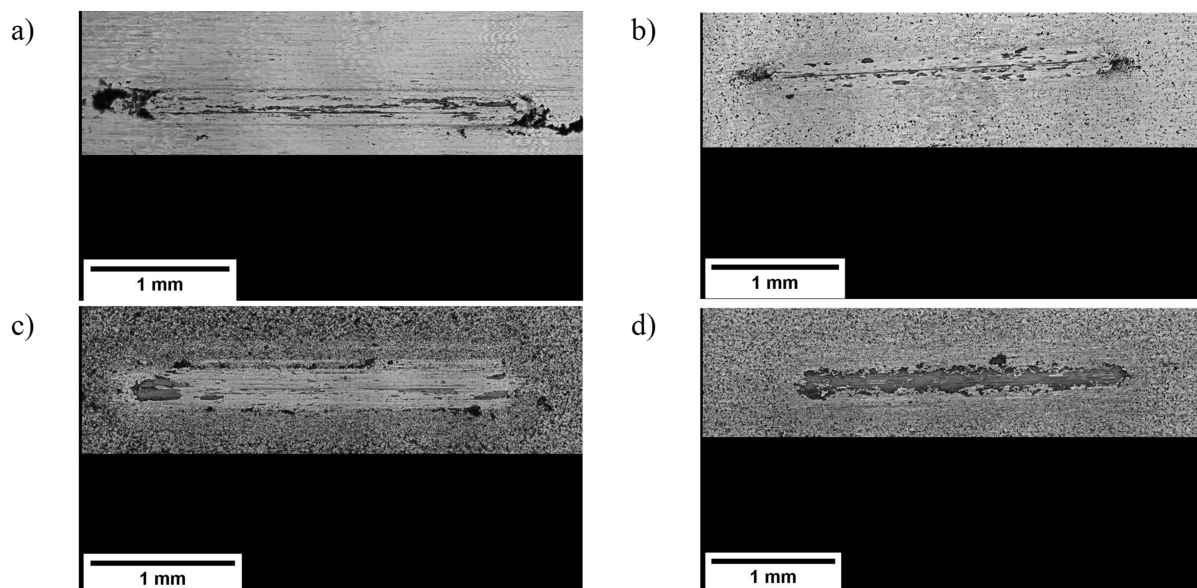


Figura 4.28: Líneas de desgaste con una presión de 193 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO (c) y recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX+HIGO (d)

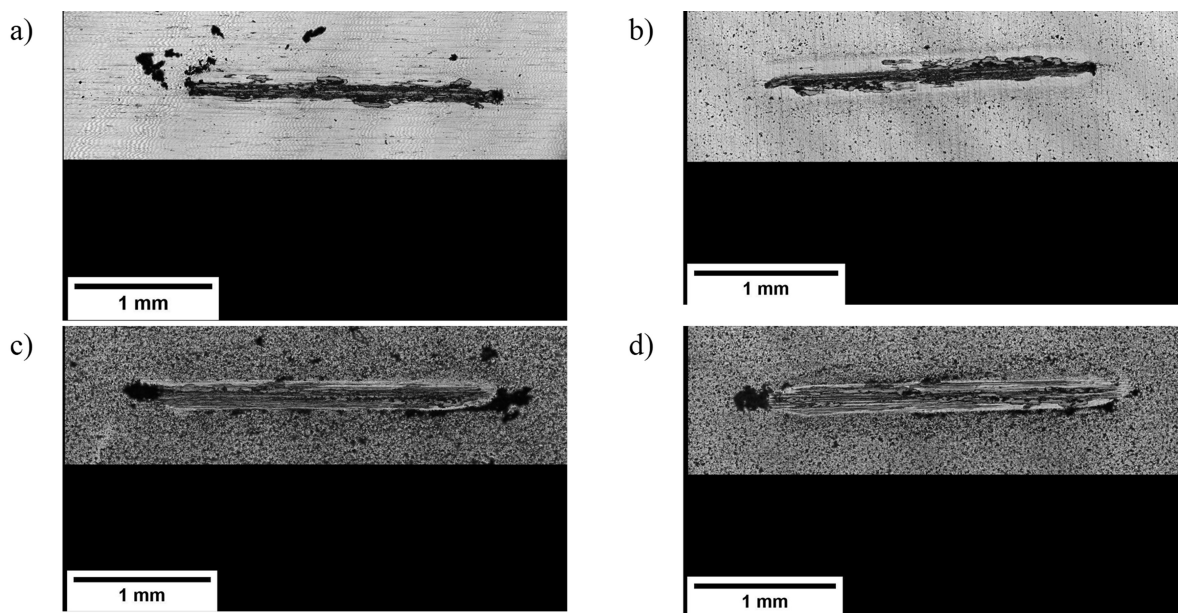


Figura 4.29: Líneas de desgaste con una presión de 973 MPa, sustrato limpio (a), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX (b), recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml HIGO (c) y recubrimiento con 2 ml de 2 mg/ml MX+HIGO (d)

De las Figuras 4.28 y 4.29 se observan las líneas de desgaste de los recubrimientos fabricados con 2 ml de 2 mg/ml de HIGO, MX y MX+HIGO para las presiones de contacto de 193 y 973 MPa, en particular se observa que las líneas de desgaste a una presión de 973 son más oscuras a las 173 MPa lo que se debe a la presión de contacto donde en la presión más alta ocurre un mayor desgaste abrasivo y un deterioro más rápido del efecto del tribo layer formado por los nano materiales, particularmente en la Figura 4.28 (d) se observa una forma oscura a lo largo y ancho

de la línea de desgaste, esta formación corresponde al tribo layer formado por el compuesto entre HIGO, MXene, sustrato y material proveniente de la bola del trómetro.

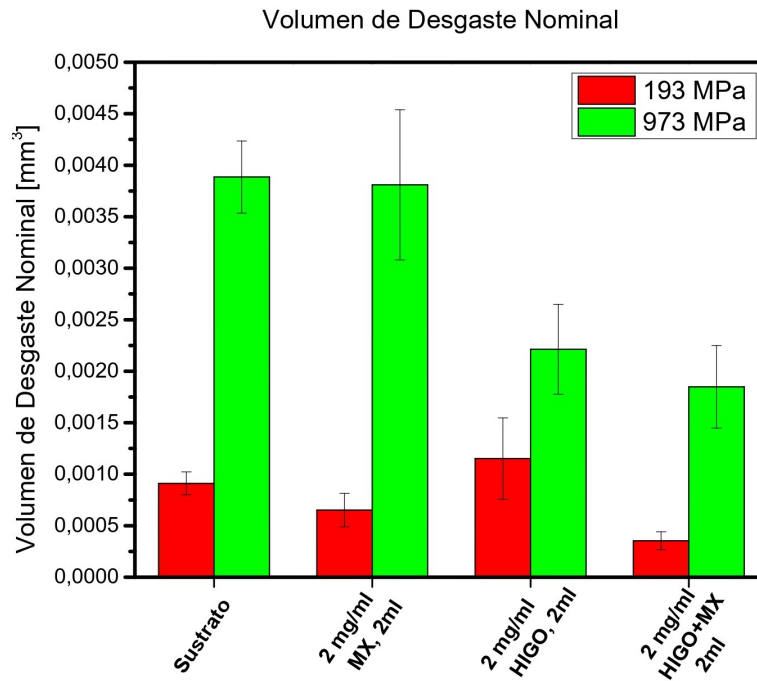


Figura 4.30: Volumen de desgaste nominal

De la Figura 4.30 se puede observar el volumen nominal de las líneas de desgaste para los recubrimientos fabricados con 2 ml de 2 mg/ml de HIGO, MX y MX+HIGO para presiones de 193 y 973 MPa, en particular se observa que a mayor presión aumenta el volumen de las líneas de desgaste lo que es consistente con lo observado en las Figuras 4.28 y 4.29.

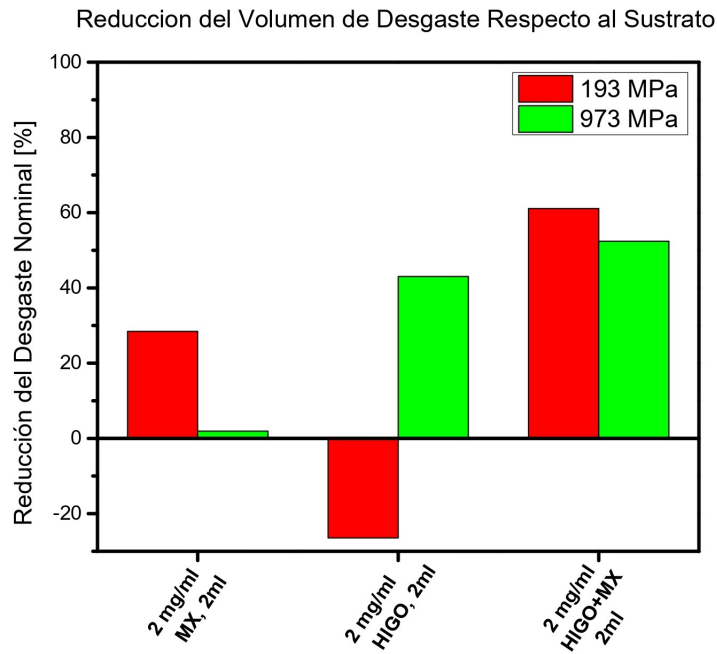


Figura 4.31: Porcentaje de reducción del volumen de desgaste respecto al sustrato

De la Figura 4.31 se observa el porcentaje de reducción del volumen de desgaste al usar un recubrimiento en comparación al sustrato, en ella se puede observar que en general al usar los recubrimientos se disminuye el volumen de desgaste con excepción del recubrimiento de HIGO a una presión de 193 MPa donde en vez de disminuir el volumen de desgaste aumenta, esto se puede deber a un error en la medición del volumen de desgaste o que efectivamente el HIGO aumente el desgaste con una carga de 193 MPa, al observar la Figura 4.28 se aprecia la línea de desgaste del recubrimiento de HIGO es más ancha que las demás por lo que efectivamente debería tener un mayor volumen de desgaste. Este comportamiento también se podría explicar por los diferentes mecanismos de desgaste que ocurren, en particular en la Figura 4.28 (c) se aprecia que los tipos de desgaste son principalmente por deformación plástica y desgaste adhesivo en cambio en la Figura 4.29 (c) se aprecia que el principal mecanismo de desgaste es desgaste abrasivo por lo que en este caso aumenta la reducción del desgaste a una presión de 973 MPa debido a que cambian los mecanismos de desgaste.

De la Figura 4.31 se observa que el recubrimiento del compuesto entre MXene e Higo reduce el desgaste de forma sobresaliente donde la reducción del desgaste en comparación al sustrato para una presión de 193 MPa es de 61 % y para una presión de 973 MPa es de un 56 %, esto se debe a que el tribo-layer formado producto del MXene e Higo actúa como una capa protectora al desgaste debido a que cambia las propiedades químicas y físicas de la superficie.

En general de los resultados de los COF y reducción del desgaste se puede observar que el recubrimiento compuesto por HIGO más MXene tiene un bajo COF y una larga vida útil con valores intermedios a los observados en los recubrimientos de MXene e HIGO, También se aprecia que la reducción al desgaste del recubrimiento compuesto es mayor que en los demás recubrimientos.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Se puede concluir que tanto el objetivo general como los específicos se lograron a cabalidad. Específicamente de la caracterización de las nano-partículas de  $Ti_3C_2T_x$  se observaron resultados esperables y similares a los observados en la literatura en particular se observó que las nano láminas son regulares y homogéneas, se verificaron que los grupos funcionales superficiales (-OH, -F y -O), por lo que se puede concluir que el MXene utilizado para fabricar los recubrimientos entregaron resultados que caracterizaron de forma representativa las propiedades tribológicas del MXene.

Del estudio de la solubilidad de las nano-partículas se observó que la estabilidad del MXene en  $H_2O$  es baja en cambio en soluciones de etanol es alta, por lo que se decidió utilizar el etanol como solvente para realizar las soluciones de MXene. Además, se observó que la estabilidad de las soluciones de 0,3 y 2 mg/ml de MXene, 2 mg/ml de HIGO y 2 mg/ml de 50%MXene + 50%HIGO en etanol eran estables al menos por una hora, tiempo suficiente para realizar los recubrimientos con spray-coating. Cabe señalar que este estudio de solubilidad del MXene fue exploratorio por lo que no se descarta utilizar otros tipos de solventes para futuras investigaciones.

De la caracterización de los recubrimientos, también se observa que la rugosidad de los recubrimientos es similar al sustrato, se observa que los recubrimientos son homogéneos por lo que los parámetros utilizados en el spray-coating fueron adecuados. También se observó que la fracción de la superficie cubierta con MXene aumenta a medida que aumenta la concentración y el volumen depositado de MXene, por lo que para obtener recubrimientos con una mayor fracción cubierta y obtener un mejor desempeño tribológico se recomienda preparar soluciones de MXene con concentraciones mayores a 2 mg/ml. Del estudio de mojabilidad de los recubrimientos de MXene, se concluye que el MXene tiene un comportamiento hidrofílico y a mayor cantidad de MXene en la superficie aumenta la mojabilidad (la superficie se vuelve más hidrofílica).

Del estudio de las propiedades tribológicas del MXene se concluye que para tener una reducción en el desgaste no es necesario tener un alto porcentaje de la fracción cubierta de la superficie ya que se obtienen las mayores reducciones al desgaste con el recubrimiento con menor cantidad de MXene (2 ml de 0,3 mg/ml de MXene) y resultados bastante parecidos para los demás recubrimientos de MXene. También se observa que la reducción en el desgaste al utilizar recubrimientos de MXene es independiente de la presión de contacto entre un rango de 193 y 973 Mpa por lo que se puede utilizar MXene para reducir el desgaste en esos rangos de presiones.

De las propiedades tribológicas del MXene se concluye que el COF es más bajo y tiene una

mayor vida útil en los recubrimientos con mayor cantidad de MXene en la superficie y fracción cubierta de la superficie, pero también se observa que el COF aumenta y la vida útil disminuye a medida que aumenta la presión de contacto. Finalmente, se observa que para aprovechar al máximo las propiedades tribológicas del MXene (bajos COF, y alta resistencia al desgaste) se deben realizar recubrimientos con una mayor cantidad de MXene o alta fracción de la superficie cubierta.

Del estudio de las propiedades tribológicas del recubrimiento compuesto por MXene e HIGO se concluye que fue el recubrimiento que más redujo el desgaste para presiones de 193 y 973 Mpa, también que tuvo un COF bajo en comparación al sustrato y un valor intermedio entre el MXene e HIGO y que su vida útil fue la más larga de los recubrimientos.

Dado los resultados obtenidos se sugiere a futuras investigaciones investigar sobre las propiedades tribológicas del MXene realizando recubrimientos con soluciones de mayor concentración, así como también, investigar el efecto de la humedad relativa en la propiedades tribológicas del MXene dado que es un material hidrofílico e investigar sobre las propiedades tribológicas de los recubrimientos compuestos por diferentes nano materiales (MXene + GO, MXene +  $MoS_2$ , etc.) donde podría ser de interés ver los efectos de usar diferentes proporciones de nano materiales.

# Bibliografía

- [1] Fawzy, S., Osman, A.I., Doran, J. et al. Strategies for mitigation of climate change: a review. *Environ Chem Lett* 18, 2069–2094 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01059-w>
- [2] S. VijayaVenkataRamana, S. Iniyamb, R. Goic, A review of climate change, mitigation and adaptation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol 16, Issue 1, January 2012, Pages 878-897. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.009>
- [3] K. Holmberg, A. Erdemir, Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction*. 5 (2017) 263–284. doi:10.1007/s40544-017-0183-5.
- [4] K. Holmberg, A. Erdemir, The impact of tribology on energy use and CO<sub>2</sub> emission globally and in combustion engine and electric cars, *Tribol. Int.* 135 (2019) 389–396. doi:10.1016/j.triboint.2019.03.024.
- [5] K. Holmberg, P. Kivikytö-Reponen, P. Härkisaari, K. Valtonen, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry, *Tribol. Int.* 115 (2017) 116–139. doi:10.1016/j.triboint.2017.05.010.
- [6] R. Ferrando, C. Ramírez, M. Espinoza, (2015), *La minería: El sueldo de Chile?*, vol.3 pp.527-529
- [7] R. Kumar, H.K. Banga, H. Singh, S. Kundal, An outline on modern day applications of solid lubricants, *Mater. Today Proc.* 28 (2020) 1962–1967. doi:10.1016/j.matpr.2020.05.558.
- [8] T. Sunil, M. Sandeep, R. Kumaraswami, A. Shravan, A critical review on solid lubricants, *Int. J. Mech. Eng. Technol.* 7 (2016) 193–199.
- [9] Y. Gogotsi, B. Anasori, (2019) The Rise of MXenes. *ACS Nano* 8491-8494. doi.org/10.1021/acsnano.9b06394
- [10] R.M. Ronchi, J.T. Arantes, S.F. Santos, Synthesis, structure, properties and applications of MXenes: Current status and perspectives, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18167–18188. doi:10.1016/j.ceramint.2019.06.114.
- [11] J. Xu, X. Hu, X. Wang, X. Wang, Y. Ju, S. Ge, X. Lu, J. Ding, N. Yuan, Y. Gogotsi, Low-Temperature pseudocapacitive energy storage in Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene, *Energy Storage Materials* 33 (2020) 328-389. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.08.029>
- [12] T. Kshetri, D. Thanh, H. Tuan, D. Chuong, H. Van Hoa, N. Hoon, J. Hee, Recent advances in MXene-based nanocomposites for electrochemical energy storage applications, (2020), <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100733>
- [13] A. Kumar Pandey, Plasmonic sensor utilizing Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene layer and fluoride glass substrate for bio- and gas-sensing applications: Performance evaluation, *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* 42 (2020) 100863.



<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2020.100863>

- [14] K. Deshmukh, T. Kovářík, S.K. Khadheer Pasha, State of the art recent progress in two dimensional MXenes based gas sensors and biosensors: A comprehensive review, *Coordination Chemistry Reviews* 424 (2020) 213514.
- [15] R. P. Pandey, P. Abdul Rasheed, T. Gomez, R. S. Azam, K. A. Mahmoud, A fouling-resistant mixed-matrix nanofiltration membrane based on covalently cross-linked Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX (MXene)/cellulose acetate, *Journal of Membrane Science* 607 (2020) 118139. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118139>
- [16] Y. Fu, J. Zhang, H. Lin, A. Mo, 2D titanium carbide (MXene) nanosheets and 1D hydroxyapatite nanowires into free standing nanocomposite membrane: in vitro and in vivo evaluations for bone regeneration, *Materials Science Engineering C* 118 (2021) 111367. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111367>
- [17] P. A. Maughan, N. Tapia-Ruiz, N. Bimbo, In-situ pillared MXene as a viable zinc-ion hybrid capacitor, *Electrochimica Acta* 341 (2020) 136061. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136061>
- [18] F. Ming, H. Liang, W. Zhang, J. Ming, Y. Lei, A. Emwas, H. N. Alshareef, Porous MXenes enable high performance potassium ion capacitors, *Nano Energy* 62 (2019) 853–860. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.06.013>
- [19] I. Ishanullah, MXenes (two-dimensional metal carbides) as emerging nanomaterials for water purification: Progress, challenges and prospects, *Chemical Engineering Journal* 388 (2020) 124340. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124340>
- [20] Y. A.J. Al-Hamadani, B. Jun, M. Yoon, N. Taheri-Qazvini, S. A. Snyder, M. Jang, J. Heo, Y. Yoon, Applications of MXene-based membranes in water purification: A review, *Chemosphere* 254 (2020) 126821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126821>
- [21] A. Rodriguez, M.S. Jaman, O. Acikgoz, B. Wang, J. Yu, P.G. Grützmacher, A. Rosenkranz, The Potential of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX Nano-sheets ( MXenes ) for Nanoscale Solid Lubrication Revealed by Friction Force Microscopy, *Appl. Phys.* (2020) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147664>
- [22] M. Marian, G.C. Song, B. Wang, V.M. Fuenzalida, S. Krauß, B. Merle, S. Tremmel, S. Wartzack, J. Yu, A. Rosenkranz, Effective usage of 2D MXene nanosheets as solid lubricant–Influence of contact pressure and relative humidity, *Appl. Surf. Sci.* 531 (2020) 147311. doi:10.1016/j.apsusc.2020.147311.
- [23] M. Marian, S. Tremmel, S. Wartzack, G. Song, B. Wang, J. Yu, A. Rosenkranz, Mxene nanosheets as an emerging solid lubricant for machine elements – Towards increased energy efficiency and service life, *Appl. Surf. Sci.* 523 (2020) 146503. doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146503
- [24] A. Rosenkranz, P.G. Grützmacher, R. Espinoza, V.M. Fuenzalida, E. Blanco, N. Escalona, F.J. Gracia, R. Villarroel, L. Guo, R. Kang, F. Mücklich, S. Suarez, Z. Zhang, Multi-layer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX-nanoparticles (MXenes) as solid lubricants – Role of surface terminations and intercalated water, *Appl. Surf. Sci.* 494 (2019) 13–21. doi:10.1016/j.apsusc.2019.07.171.
- [25] W. Lian, Y. Mai, C. Liu, L. Zhang, S. Li, X. Jie, Two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coating as an emerging protective solid-lubricant for tribology, *Ceram. Int.* 44 (2018) 20154–20162.

doi:10.1016/j.ceramint.2018.07.309.

- [26] P. Grutzmacher, S. Suarez, A. Tolosa, C. Gachot, G. Song, B. Wang, V. Presser, F. Mucklich, B. Anasori, A. Rosenkranz, Superior Wear-Resistance of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> Multilayer Coatings, *ACS Nano* 2021, 15, 82168224. DOI: 10.1021/acsnano.1c01555
- [27] Z. Fu, N. Wang, D. Legut, C. Si, Q. Zhang, S. Du, T.C. Germann, J.S. Francisco, R. Zhang, Rational Design of Flexible Two-Dimensional MXenes with Multiple Functionalities, *Chem. Rev.* 119 (2019) 11980–12031. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00348.
- [28] Z. Lin, H. Shao, K. Xu, P. Taberna, P. Simon, MXenes as High-Rate Electrodes for Energy Storage, *Trends in Chemistry*. Vol. 2 No. 7 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.04.010>
- [29] Z. Fu, N. Wang, D. Legut, C. Si, Q. Zhang, S. Du, T.C. Germann, J.S. Francisco, R. Zhang, Rational Design of Flexible Two-Dimensional MXenes with Multiple Functionalities, *Chem. Rev.* 119 (2019) 11980–12031. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00348.
- [30] M. Hu, T. Hu, Z. Li, Y. Yang, R. Cheng, J. Yang, C. Cui, X. Wang, Surface Functional Groups and Interlayer Water Determine the Electrochemical Capacitance of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene, *ACS Nano*. 12 (2018) 3578–3586. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00676>.
- [31] T. Hu, M. Hu, Z. Li, H. Zhang, C. Zhang, J. Wang, X. Wang, Interlayer coupling in two-dimensional titanium carbide MXenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 20256-20260. <https://doi.org/10.1039/C6CP01699E>.
- [32] D. Zhang, M. Ashton, A. Ostadhossein, A.C.T. Van Duin, R.G. Hennig, S.B. Sinnott, Computational study of low interlayer friction in Tin+1Cn (n = 1, 2, and 3) MXene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 34467–34479. <https://doi.org/10.1021/acсами.7b09895>.
- [33] D. Xia, L. Johnson, G. López, Anisotropic Wetting Surfaces with One-Dimensional and Directional Structures: Fabrication Approaches, Wetting Properties and Potential Applications, *Adv. Mater.* 2012, 24, 1287–1302. DOI: 10.1002/adma.201104618
- [34] De Gennes, P. G. 1985. Wetting: Statics and dynamics, *Rev. Mod. Phys.*, 57(3), pp. 827–863.
- [35] M. Morita, T. Koga, H. Otsuka, A. Takahara, Macroscopic-Wetting Anisotropy on the Line-Patterned Surface of Fluoroalkylsilane Monolayers, *Langmuir* 2005, 21, 3, 911–918. <https://doi.org/10.1021/la0485172>
- [36] ASM HandBook: Friction, Lubrication, and Wear Technology, Introduction to Friction, Vol 18, (1992)
- [37] ASTM, Standar Terminology Related to Erosion and Wear, Annual Book of Standards, Vol. 3.02, (1993).
- [38] W. Hong, W. Cai, S. Wang, M. M. Tomovic, Mechanical Wear Debris Feature, Detection, and Diagnosis: A Review, *Chinese Journal of Aeronautics*, (2018), 31(5): 867–882. <https://doi.org/10.1016/j.cja.2017.11.016>
- [39] Rtec instruments, Tribometer MFT-5000 Overview, (2020). <https://rtec-instruments.com/tribometer/universal-tribometer>
- [40] J. Plšek, K.A. Drogowska, V. Valeš, J. Ek Weis, M. Kalbac, Decomposition of Fluorinated Graphene under Heat Treatment, *Chem. - A Eur. J.* 22 (2016) 8990–8997. <https://doi.org/10.1002/chem.201600901>.

- [41] M.A. Hope, A.C. Forse, K.J. Griffith, M.R. Lukatskaya, M. Ghidui, Y. Gogotsi, C.P. Grey, NMR reveals the surface functionalisation of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 5099–5102. <https://doi.org/10.1039/c6cp00330c>.
- [42] [35]H. Zhang, Z.H. Fu, D. Legut, T.C. Germann, R.F. Zhang, Stacking stability and sliding mechanism in weakly bonded 2D transition metal carbides by van der Waals force, *RSC Adv.* 7 (2017) 55912–55919. <https://doi.org/10.1039/C7RA11139H>.
- [43] T. Hu, M. Hu, Z. Li, H. Zhang, C. Zhang, J. Wang, X. Wang, Interlayer coupling in two-dimensional titanium carbide MXenes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 20256–20260, <https://doi.org/10.1039/C6CP01699E>.
- [44] H. Zhou, F. Wang, Y. Wang, C. Li, C. Shi, Y. Liua, Z. Ling, Study on contact angles and surface energy of MXene films, *RSC Adv.*, 2021, 11, 5512. DOI: 10.1039/d0ra09125a
- [45] J. Liu, H. Zhang, R. Sun, Y. Liu, Z. Liu, A. Zhou, Z. Yu, Hydrophobic, Flexible, and Lightweight MXene Foams for High-Performance Electromagnetic-Interference Shielding, *Adv. Mater.* 2017, 29, 1702367. DOI: 10.1002/adma.201702367
- [46] K. Zukiene, G. Monastyreckis, S. Kilikevicius, M. Procházka, M. Micusik, M. Omastová, A. Aniskevich, D. Zeleniakiene, Wettability of MXene and its interfacial adhesion with epoxy resin, *Materials Chemistry and Physics* 257 (2021) 123820. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123820>
- [47] A. Rosenkranz, G. Perini, J. Aguilar-Hurtado, D. Zambrano, B. Wang, B. Niccolini, P. Henriques, E. Rosa, F. De Maio, G. Delogu, M. De Spirito, V. Palmieri, M. Papi, *Applied Surface Science* Vol. 567 2021 150795, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150795>.
- [48] Y. Mai, H. Ling, F. Chen, C. Liu, L. Zhang, X. Jie, Electrochemically reduced graphene oxide nanosheet coatings as solid lubricants in humid air, *Materials Research Bulletin* Vol. 102, (2018) pp. 324-329. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.02.035>
- [49] Zhao, L., Yang, H., Liu, C. et al. The Correlation Between Molecular Structure and Tribological Properties of Graphene Oxide with Different Oxidation Degree. *Tribol Lett* 67, 85 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1199-y>
- [50] Kim, HJ., Penkov, O.V. Kim, DE. Tribological Properties of Graphene Oxide Nanosheet Coating Fabricated by Using Electrodynamic Spraying Process. *Tribol Lett* 57, 27 (2015). <https://doi.org/10.1007/s11249-015-0467-8>

# Anexo A

## Detalle Datos

### A.1. Detalle Ángulo de Contacto Estático y Dinámico

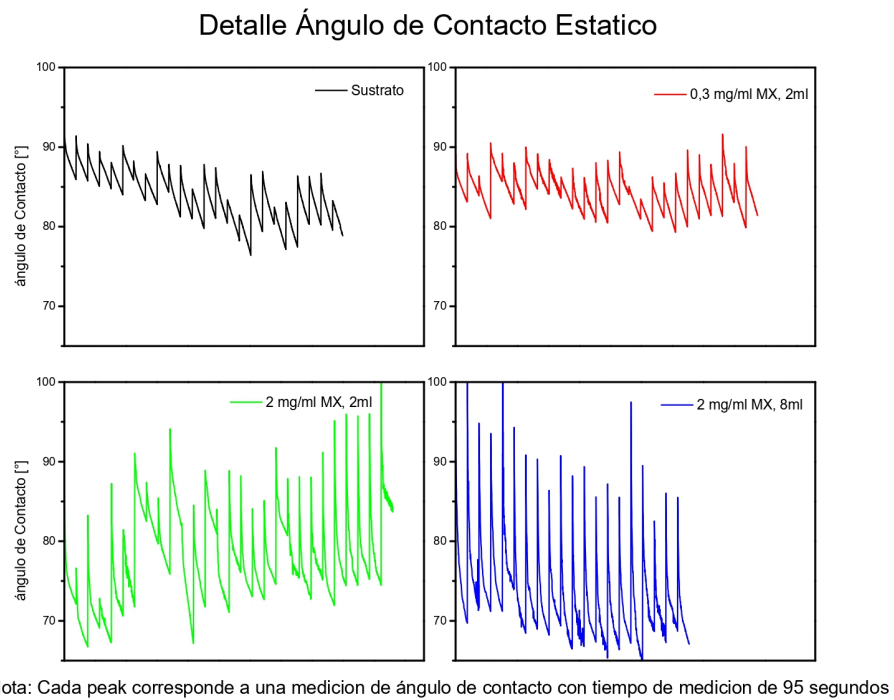
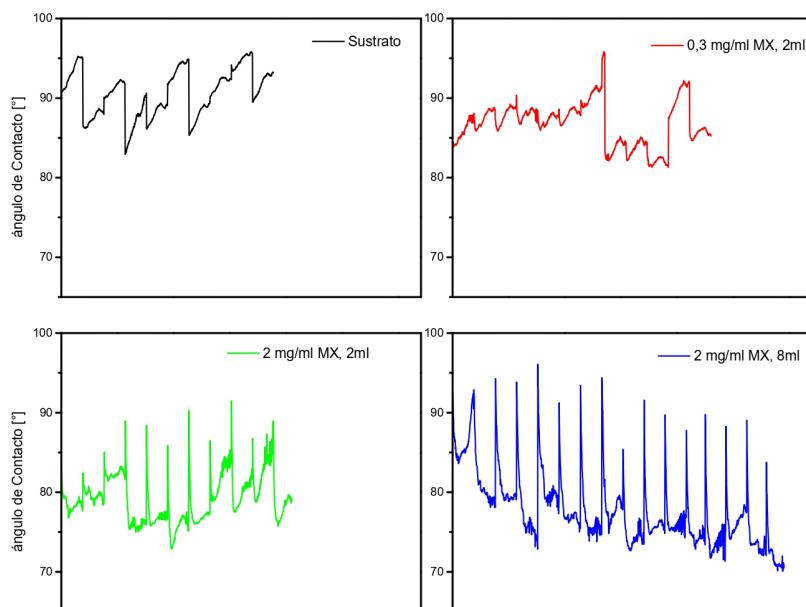


Figura A.1: Detalle curvas ángulo de contacto estático

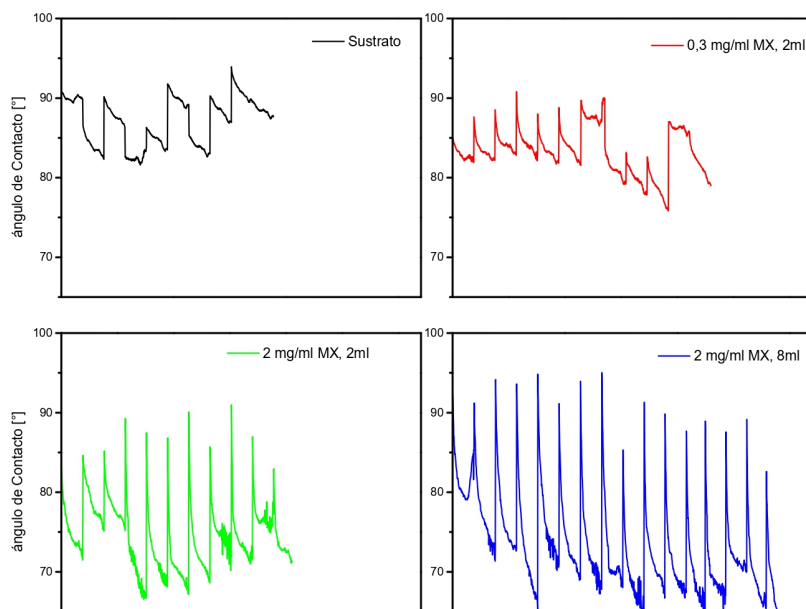
### Detalle Ángulo de Contacto Dinámico de Avance



Nota: Cada peak corresponde a una medicion de ángulo de contacto con tiempo de medicion de 95 segundos

Figura A.2: Detalle curvas ángulo de contacto dinámico de avance

### Detalle Ángulo de Contacto Dinámico de Retroceso



Nota: Cada peak corresponde a una medicion de ángulo de contacto con tiempo de medicion de 95 segundos

Figura A.3: Detalle curvas ángulo de contacto dinámico de retroceso

### Detalle Histéresis Ángulo de Contacto Dinámico

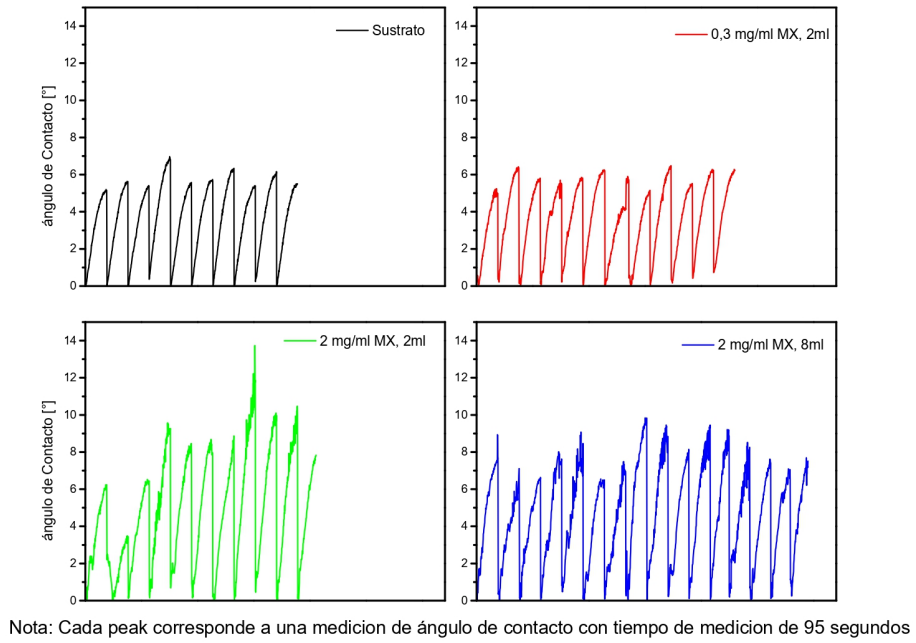


Figura A.4: Detalle Histéresis ángulo de contacto dinámico

## A.2. Detalle COF

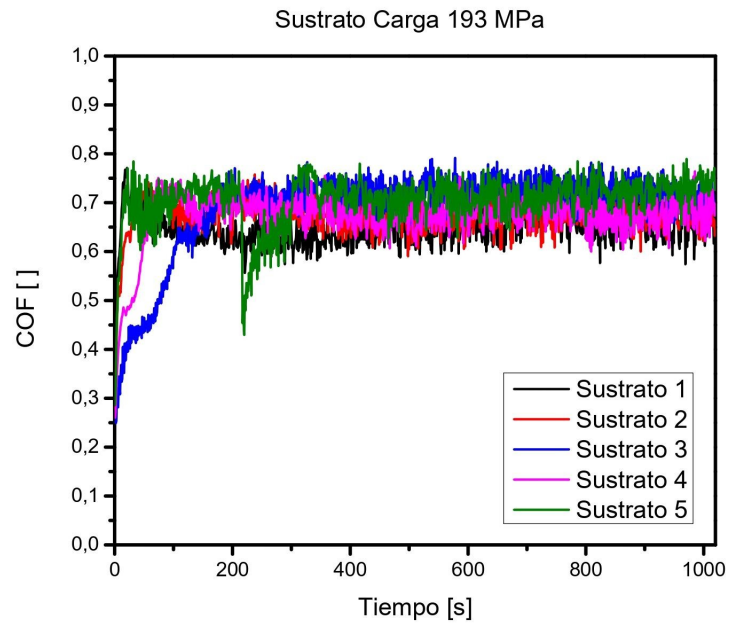


Figura A.5: Detalle COF sustrato, presión de 193 MPa

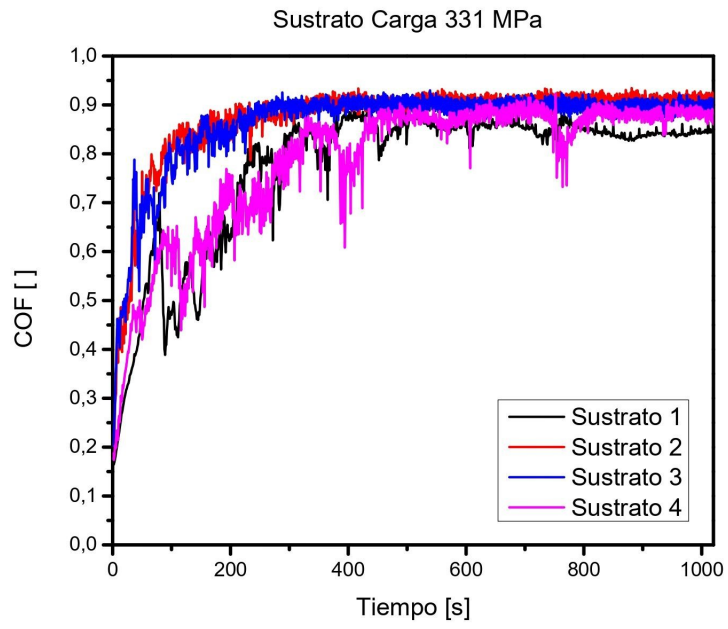


Figura A.6: Detalle COF sustrato, presión de 331 MPa

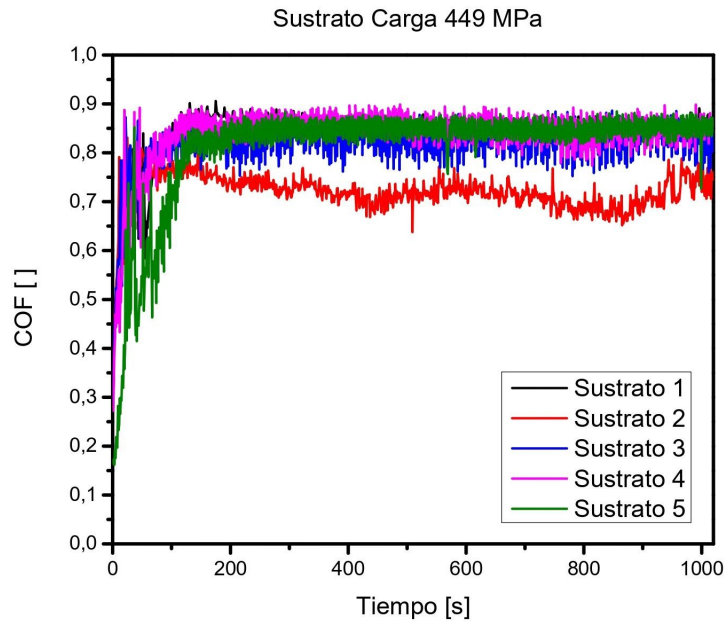


Figura A.7: Detalle COF sustrato, presión de 449 MPa

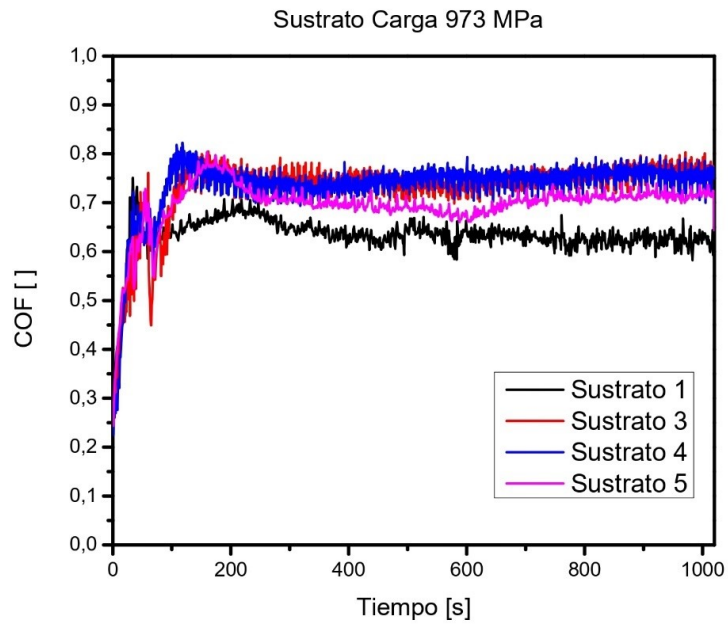


Figura A.8: Detalle COF sustrato, presión de 973 MPa

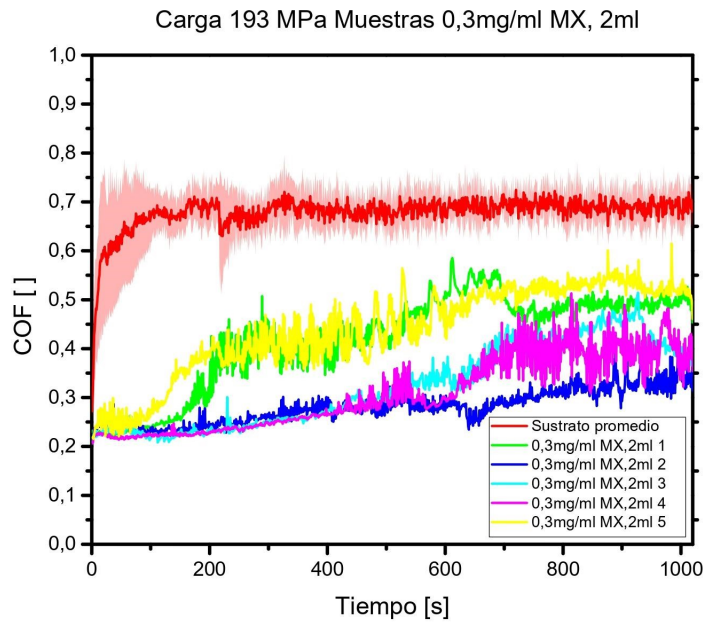


Figura A.9: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa



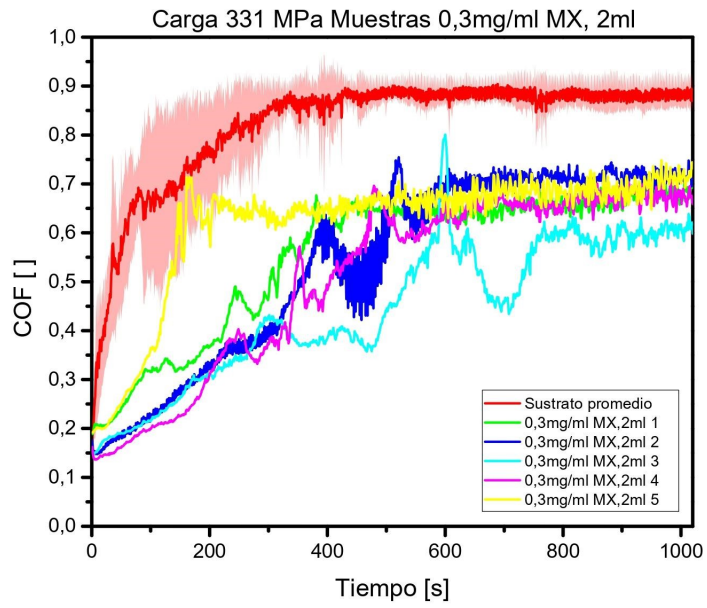


Figura A.10: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa

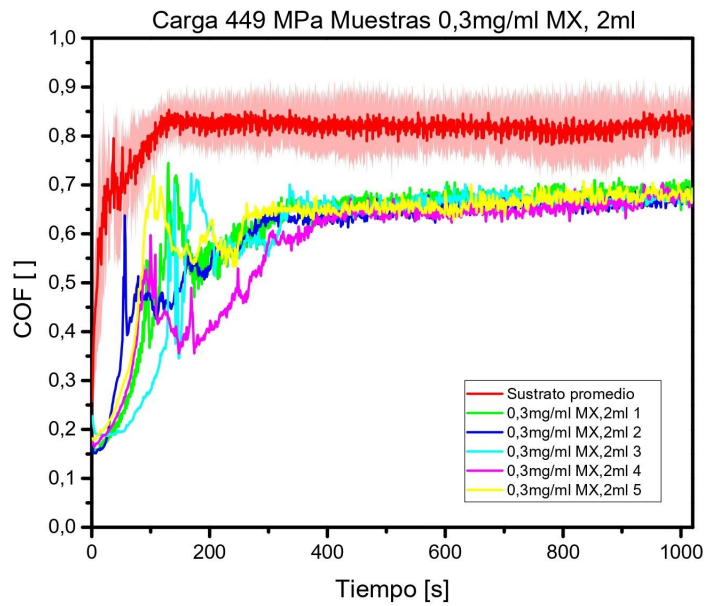


Figura A.11: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa

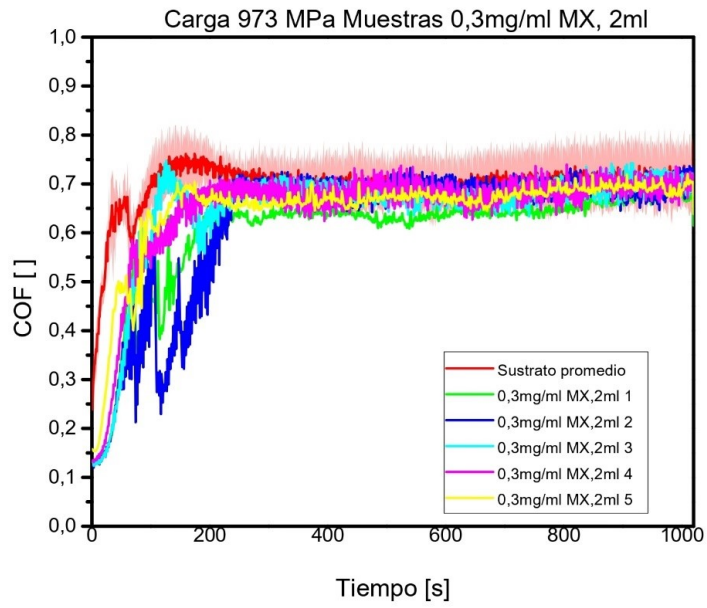


Figura A.12: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa

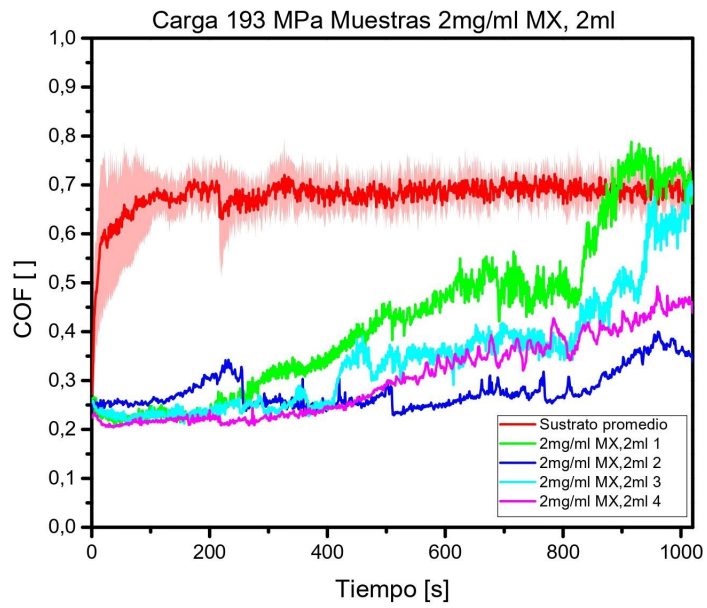


Figura A.13: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa

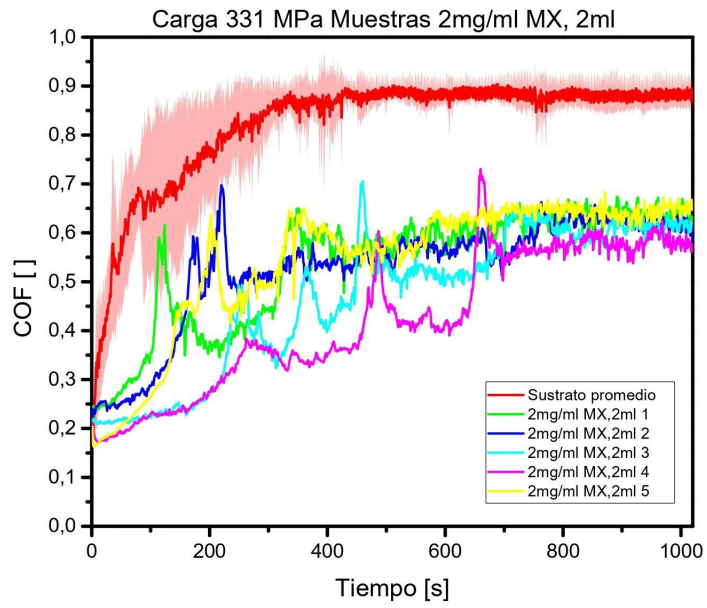


Figura A.14: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa

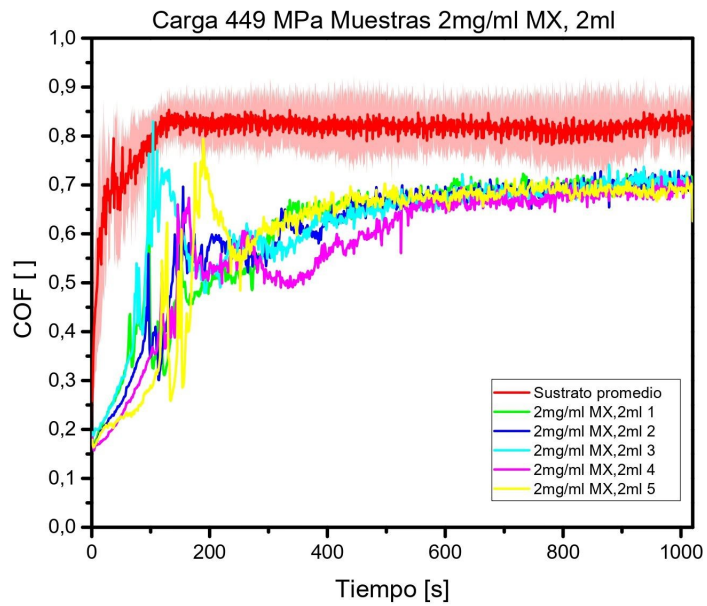


Figura A.15: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa

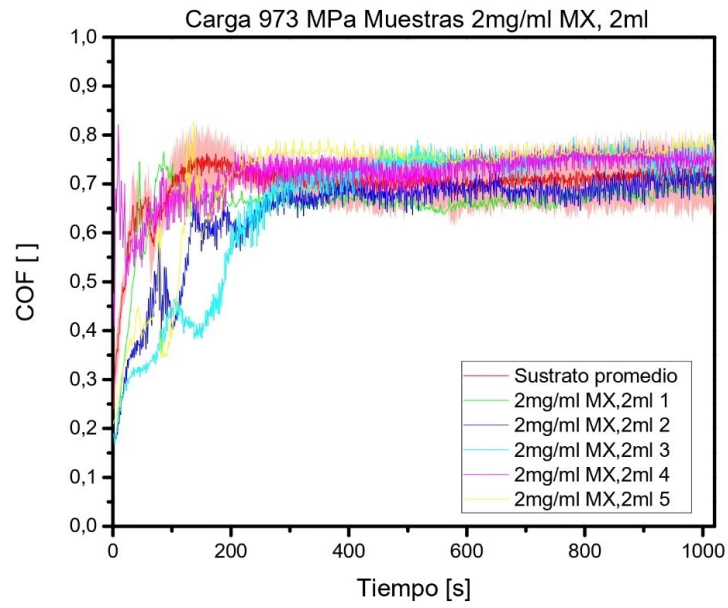


Figura A.16: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa

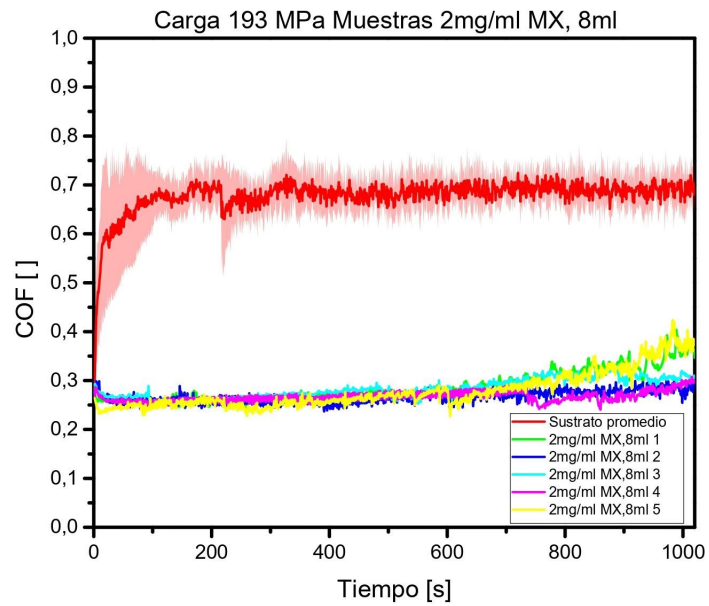


Figura A.17: Detalle COF recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa

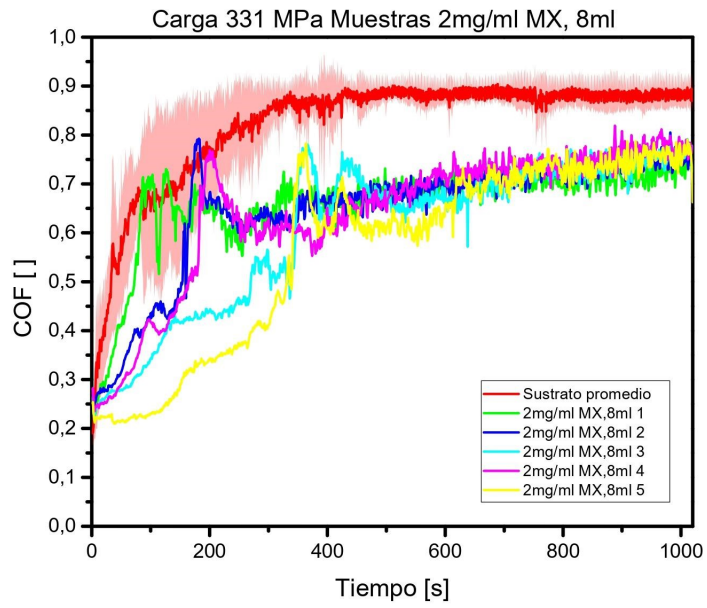


Figura A.18: Detalle COF recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa

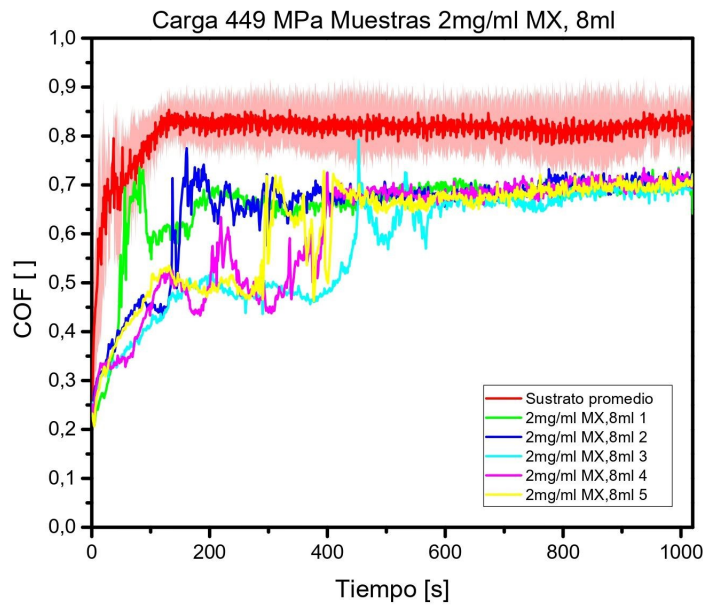


Figura A.19: Detalle COF recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa

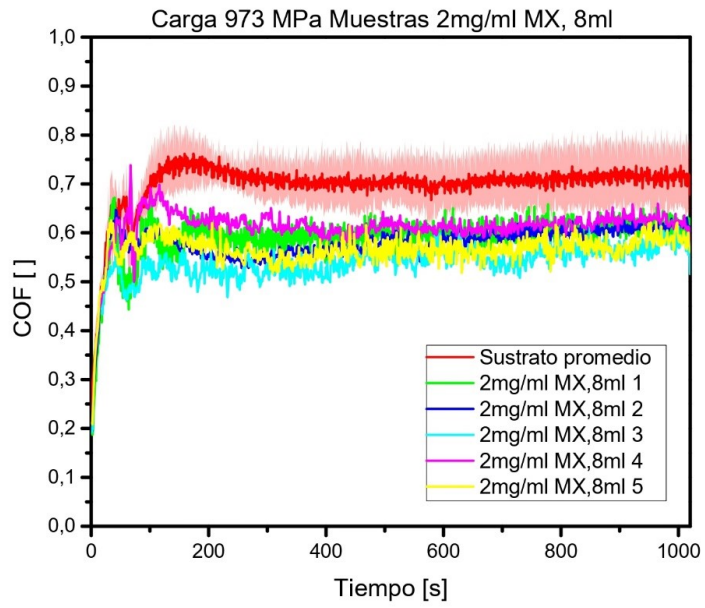


Figura A.20: Detalle COF recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa

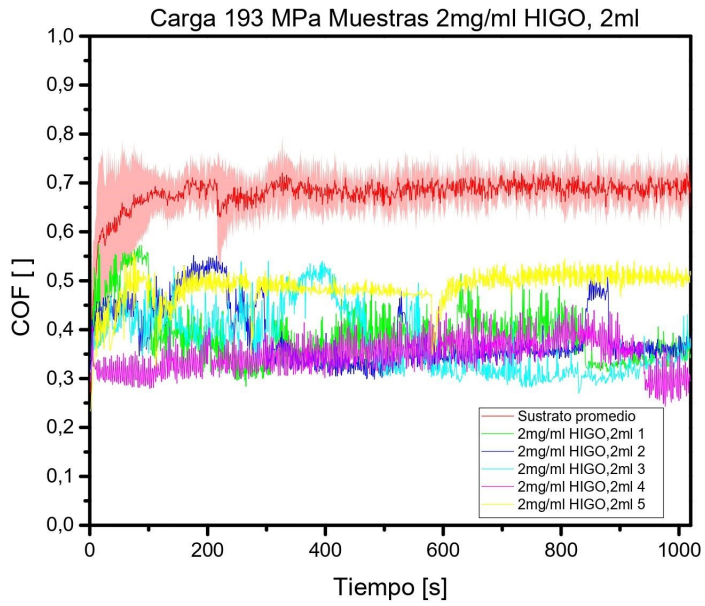


Figura A.21: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en etanol, presión de 193 MPa

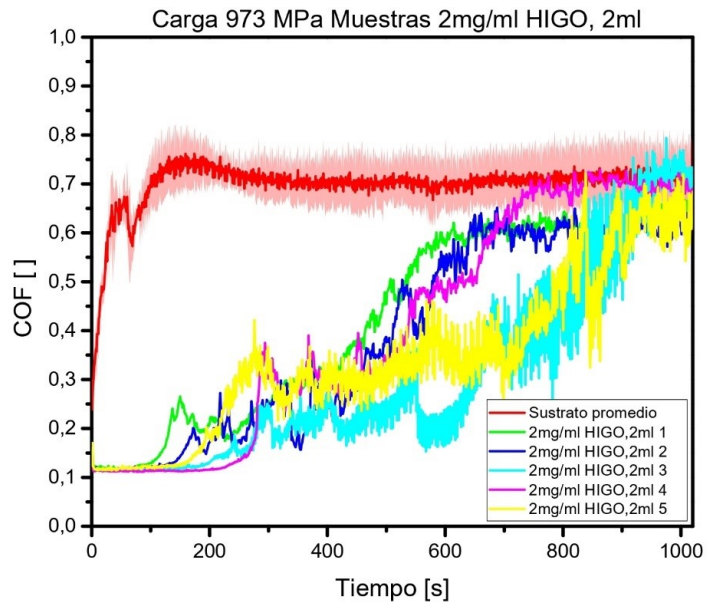


Figura A.22: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en etanol, presión de 973 MPa

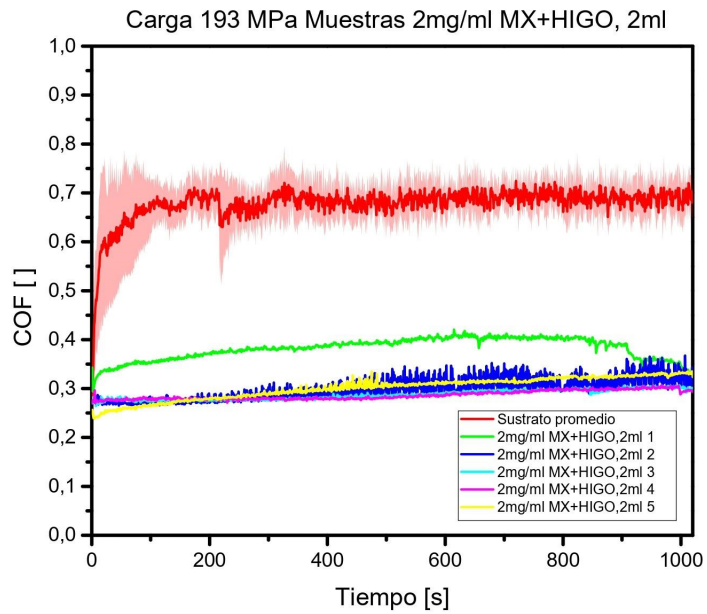


Figura A.23: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO+MX en etanol, presión de 193 MPa

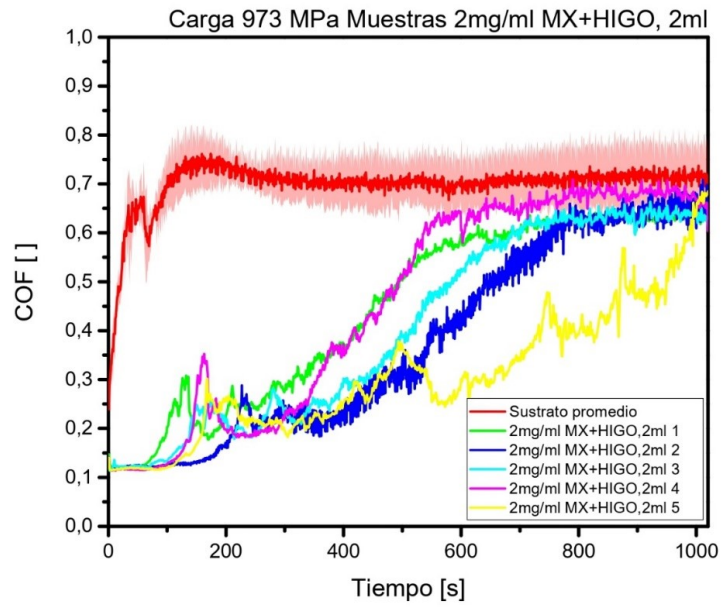


Figura A.24: Detalle COF recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO+MX en etanol, presión de 973 MPa



### A.3. Detalle Líneas de Desgaste

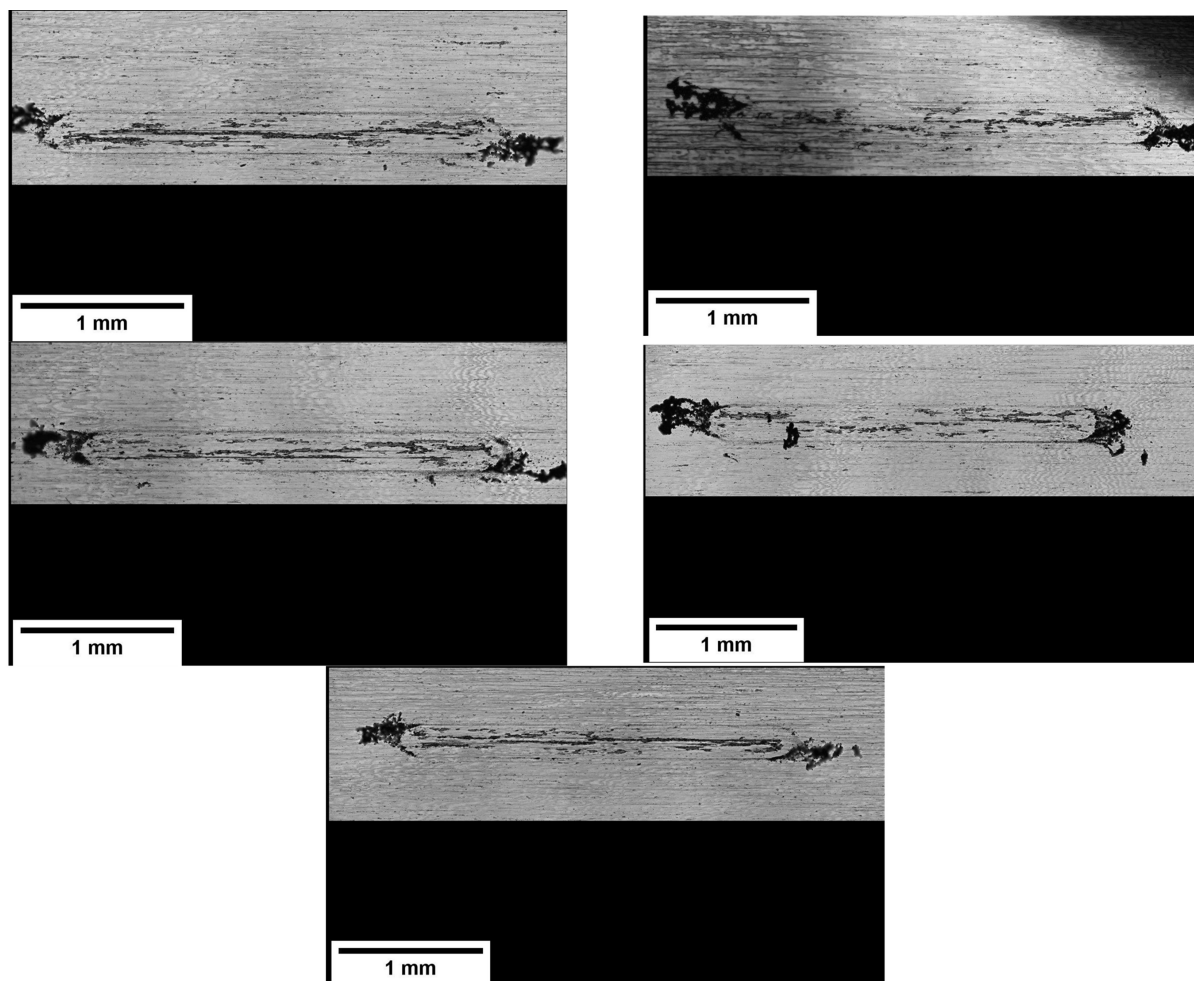


Figura A.25: Líneas de desgaste sustrato, presión de 193 MPa

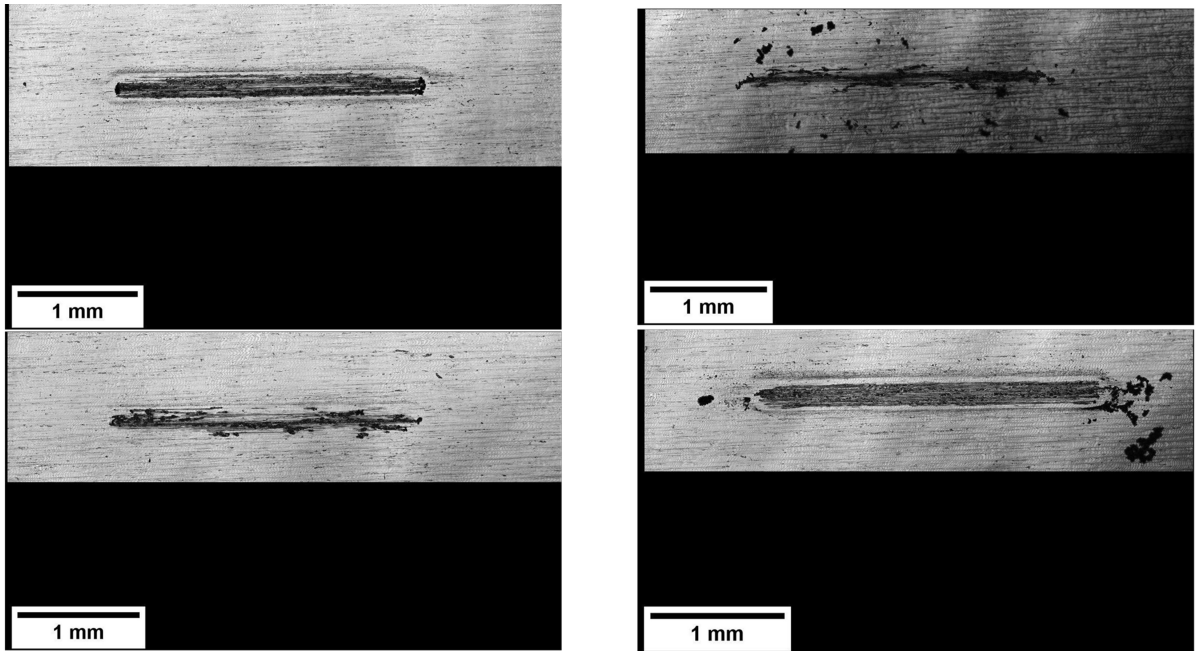


Figura A.26: Líneas de desgaste sustrato, presión de 331 MPa

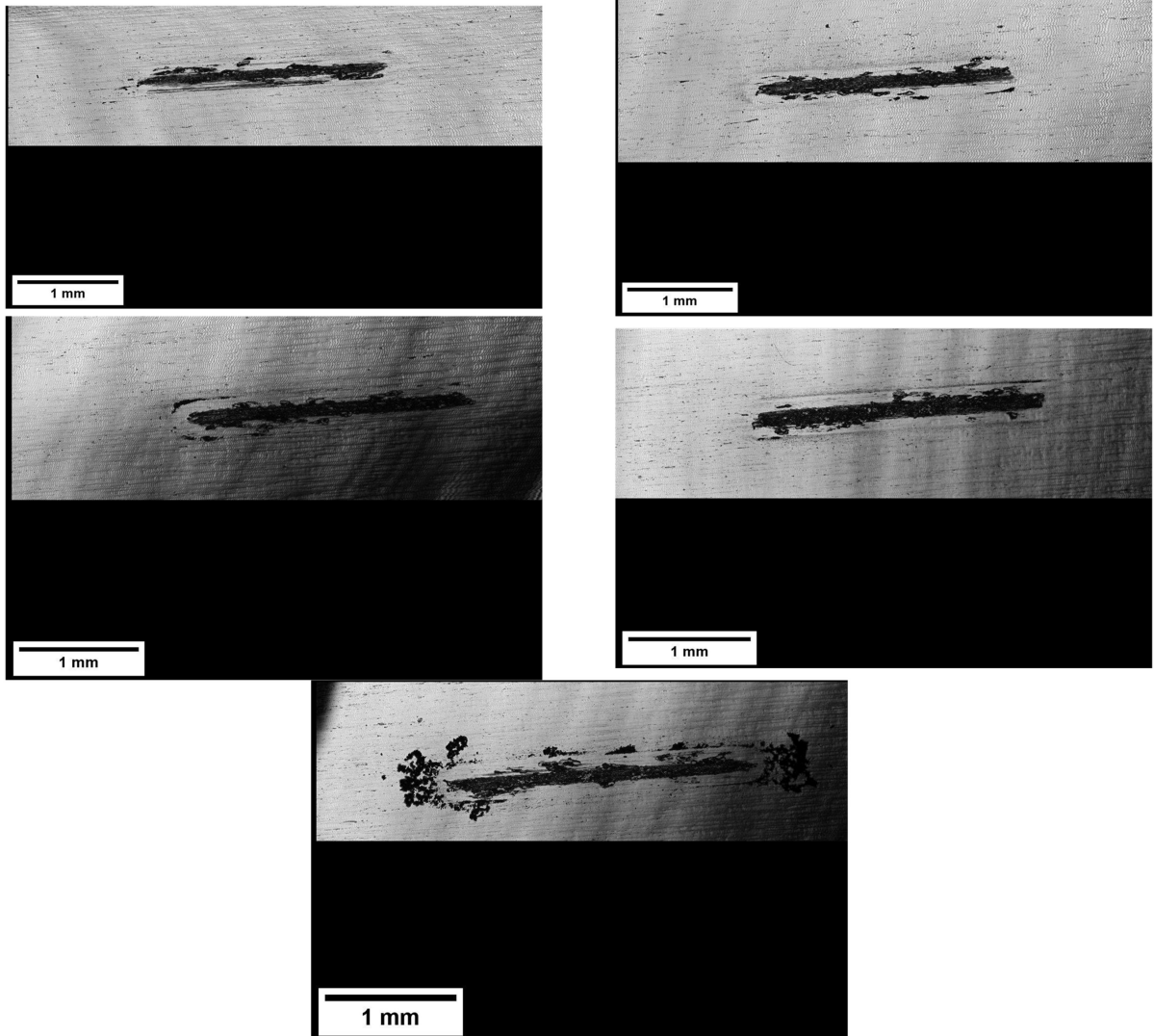


Figura A.27: Líneas de desgaste sustrato, presión de 449 MPa

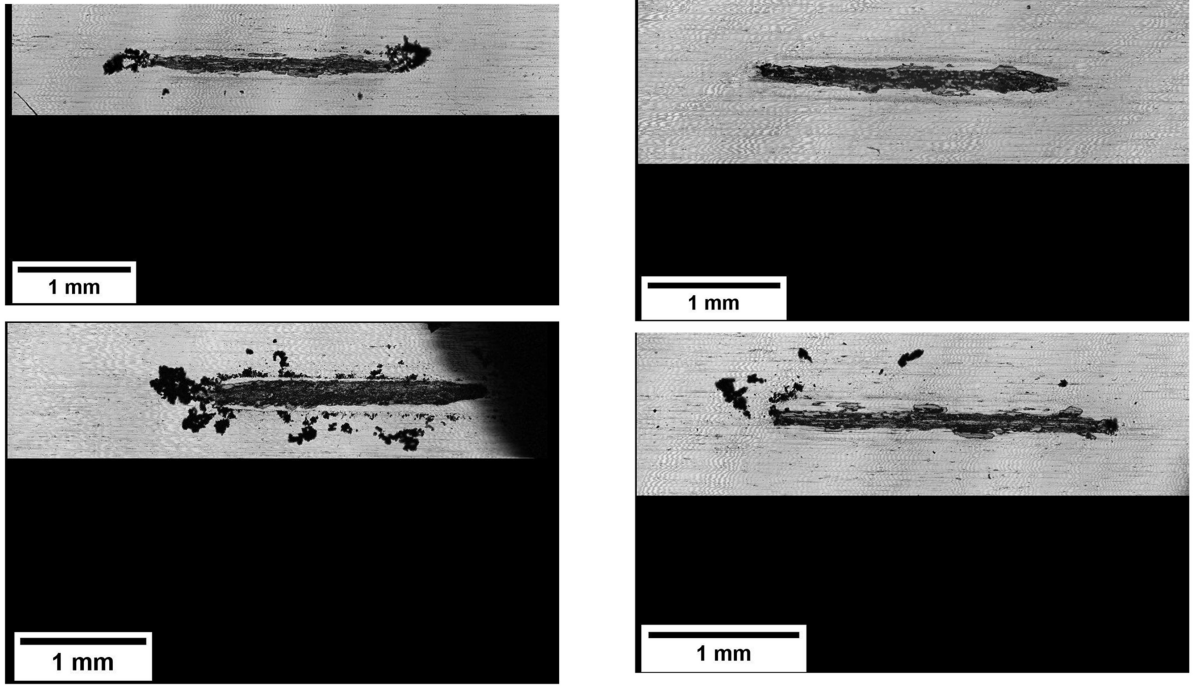


Figura A.28: Líneas de desgaste sustrato, presión de 973 MPa

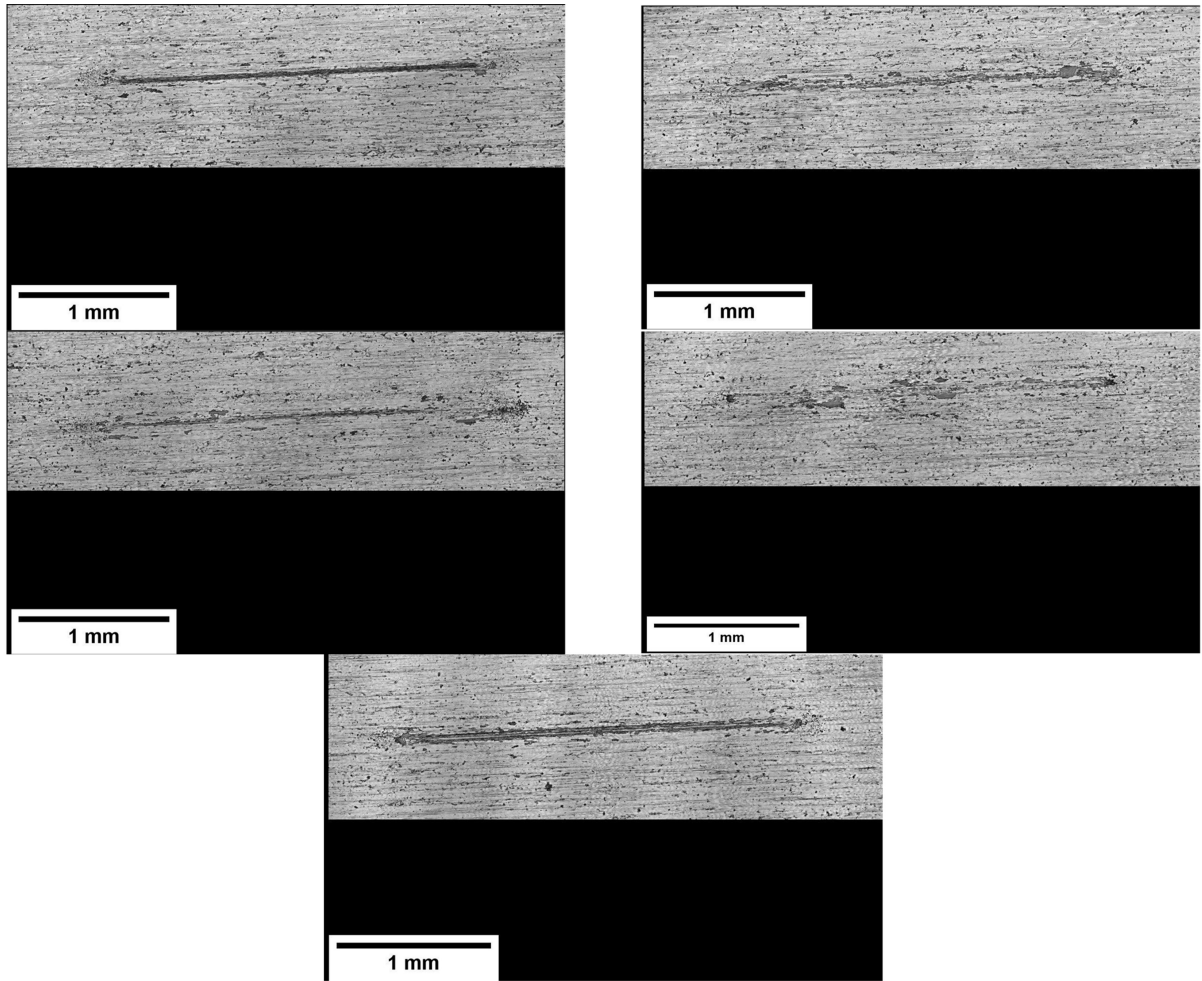


Figura A.29: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa

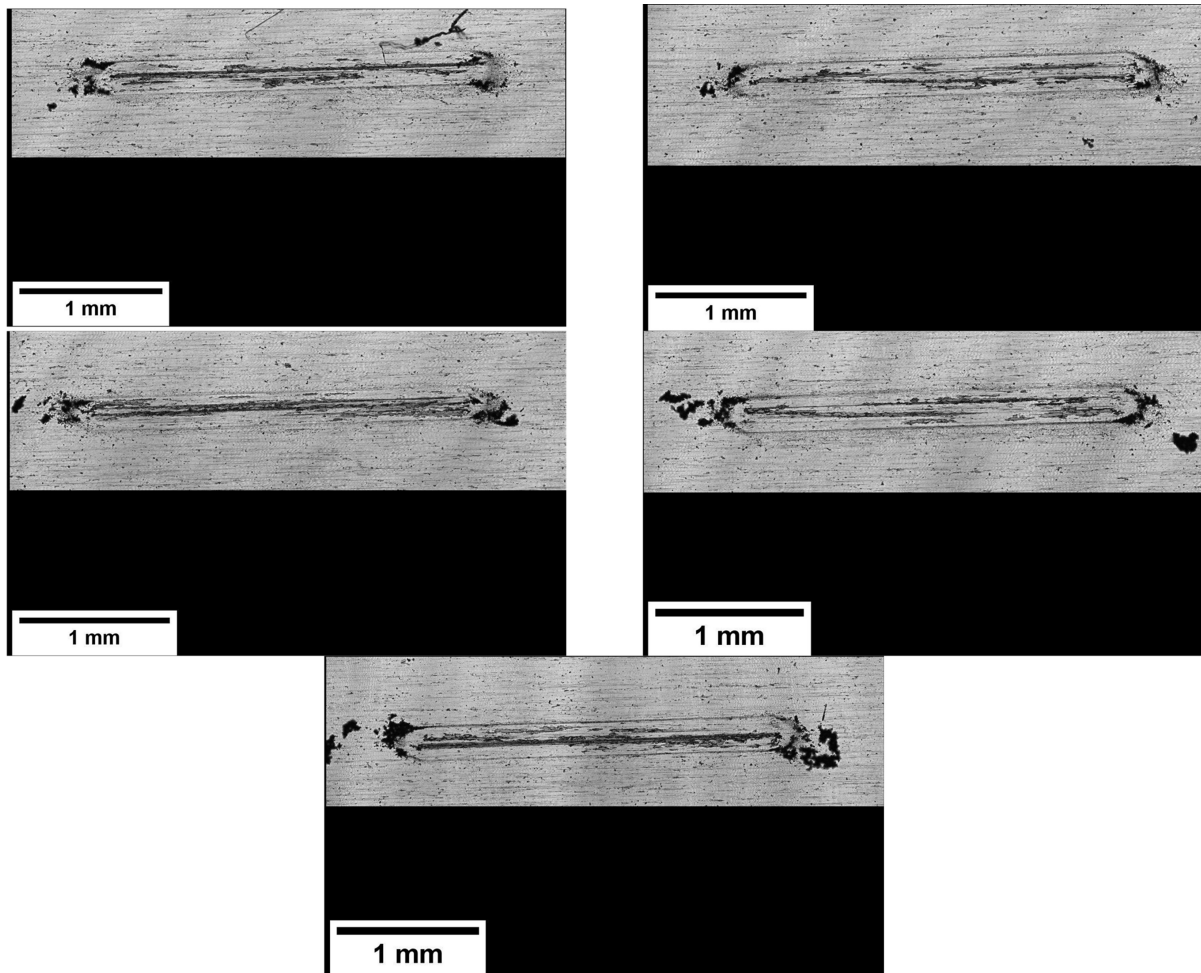


Figura A.30: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa

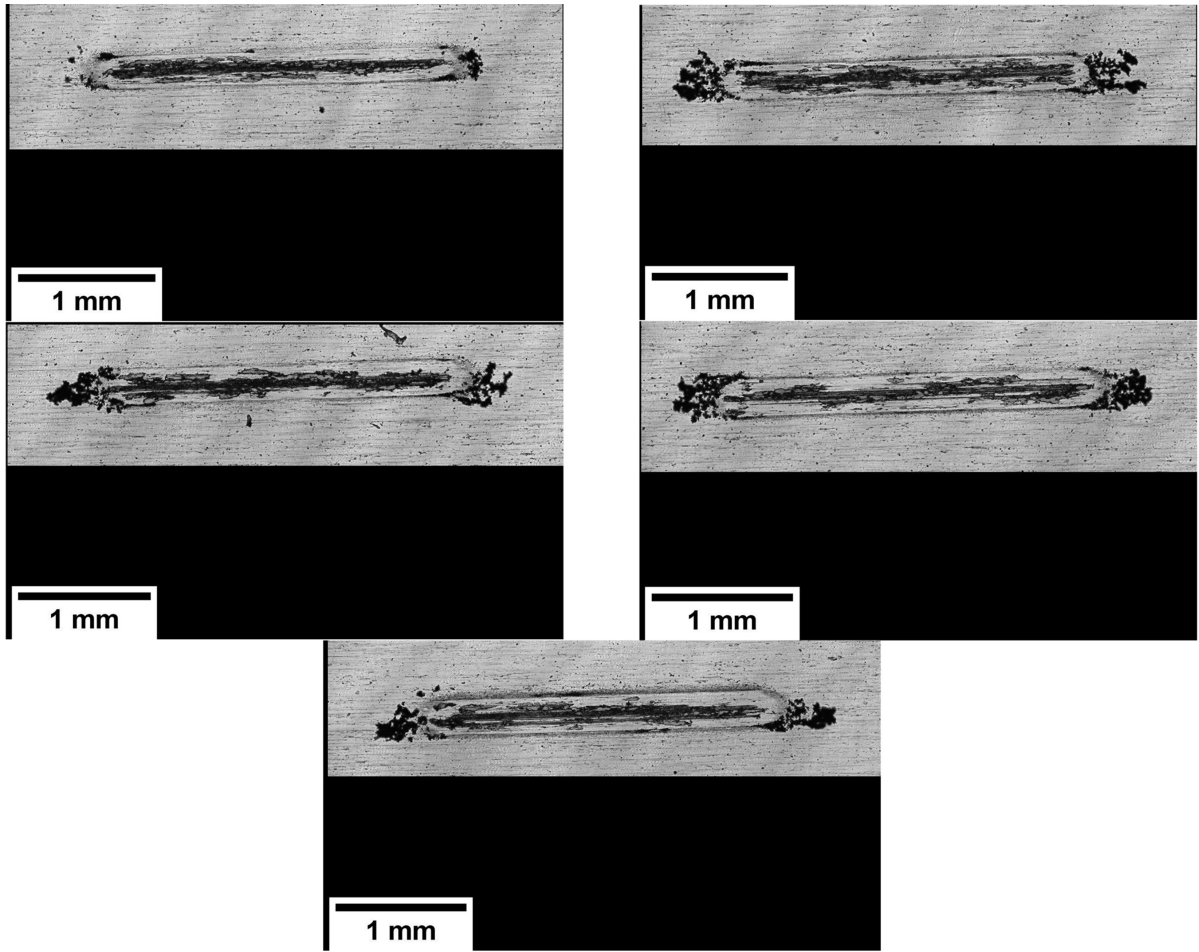


Figura A.31: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa

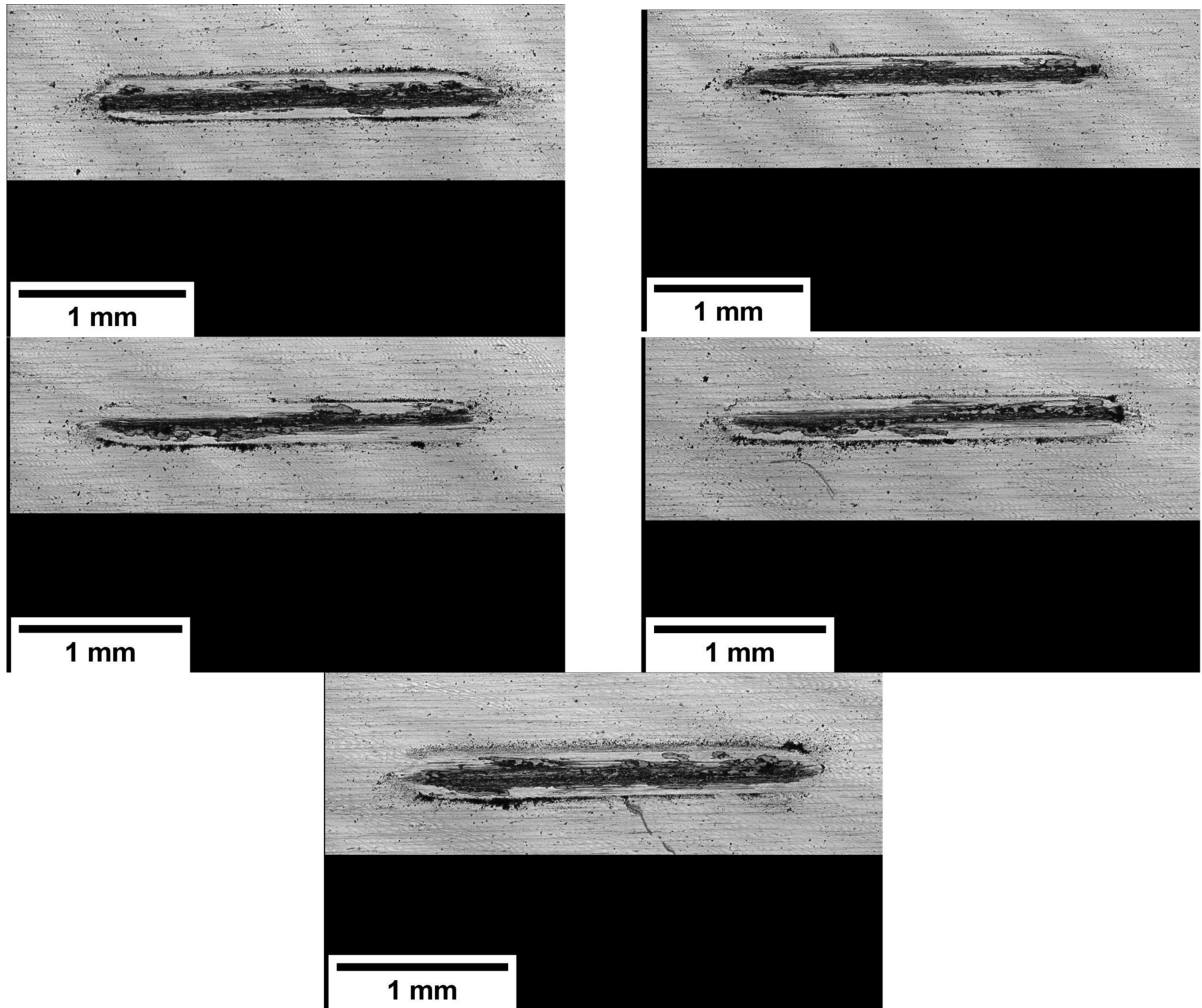


Figura A.32: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 0,3 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa



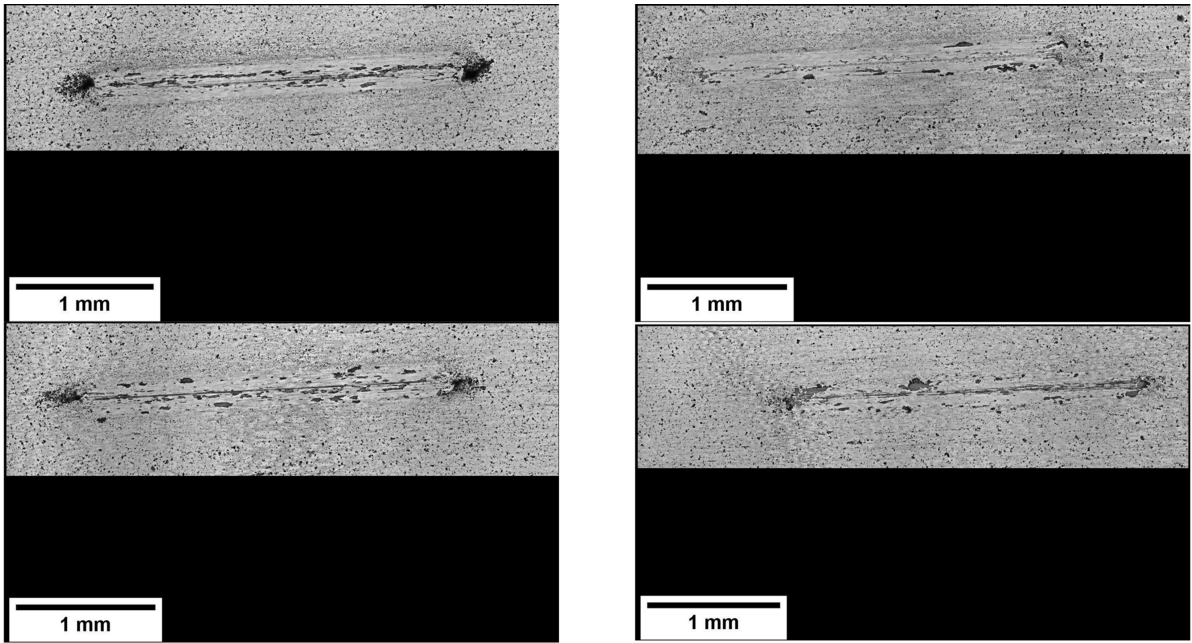


Figura A.33: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa

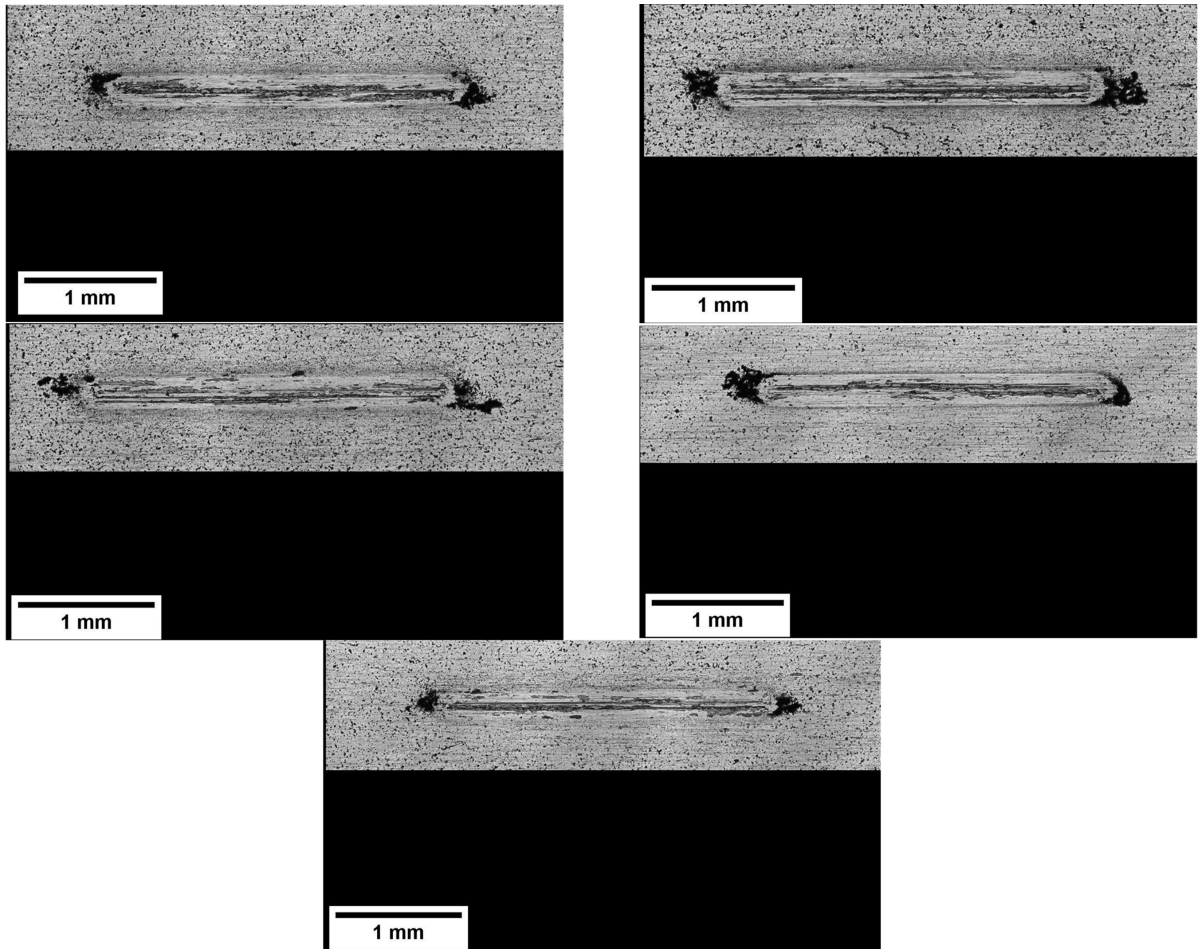


Figura A.34: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa

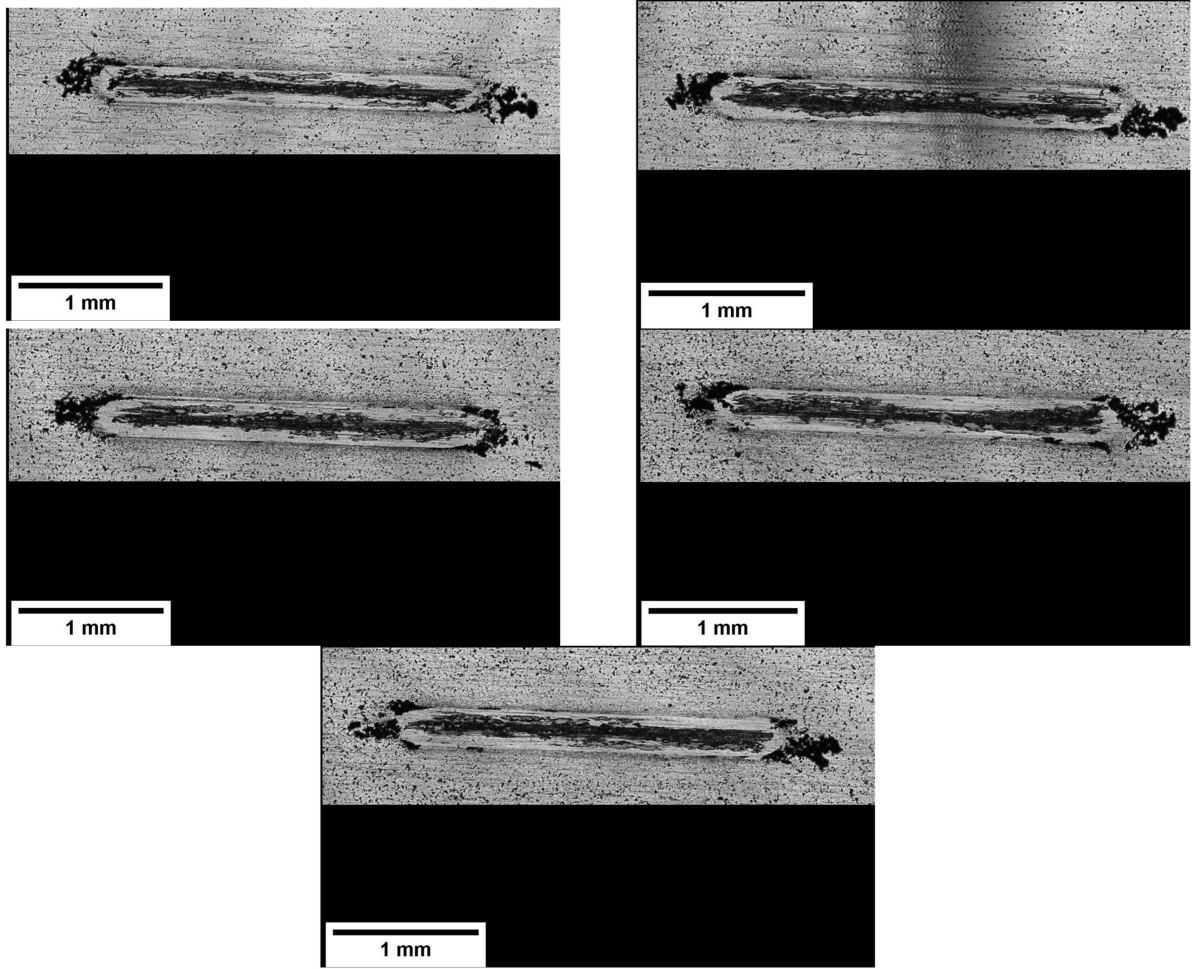


Figura A.35: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa

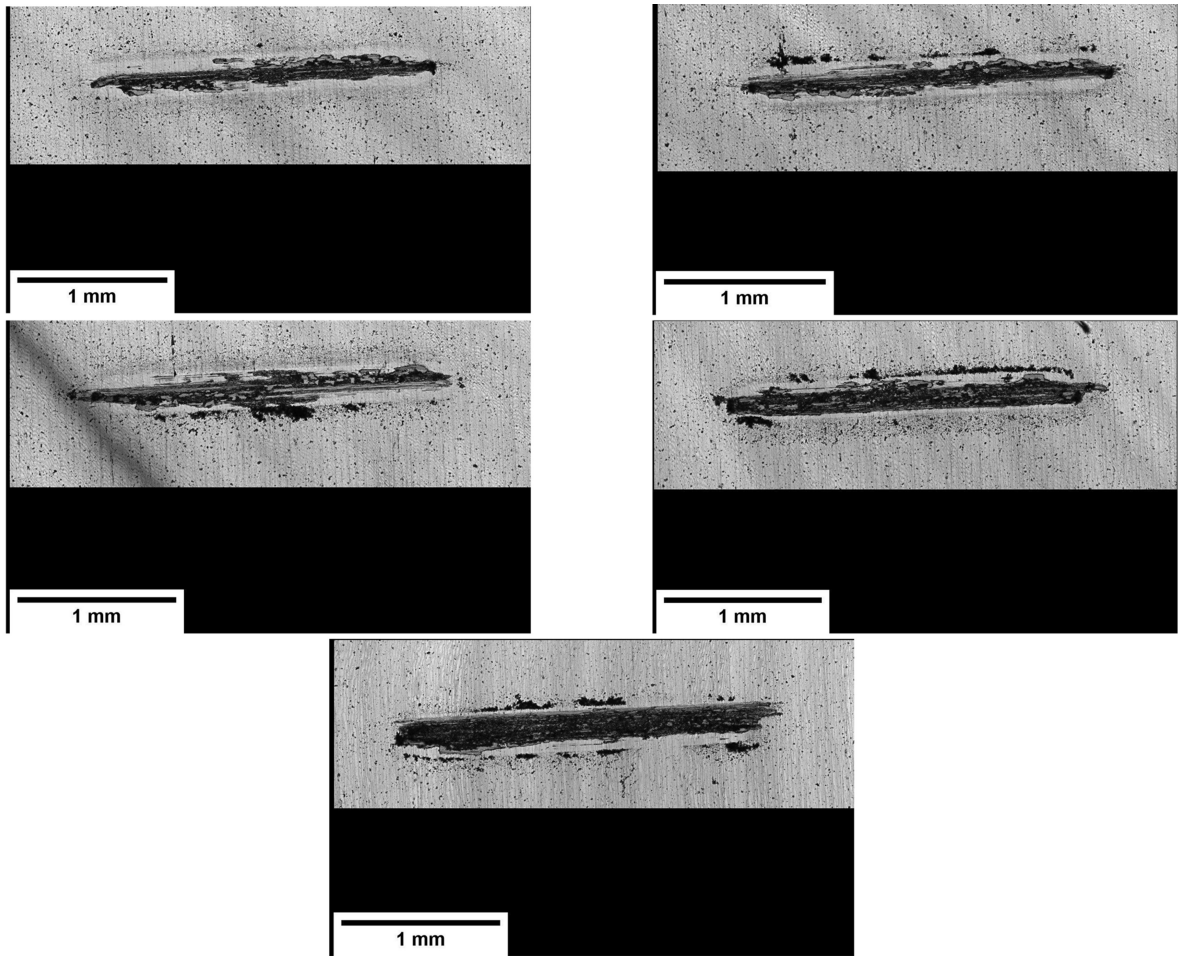


Figura A.36: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa

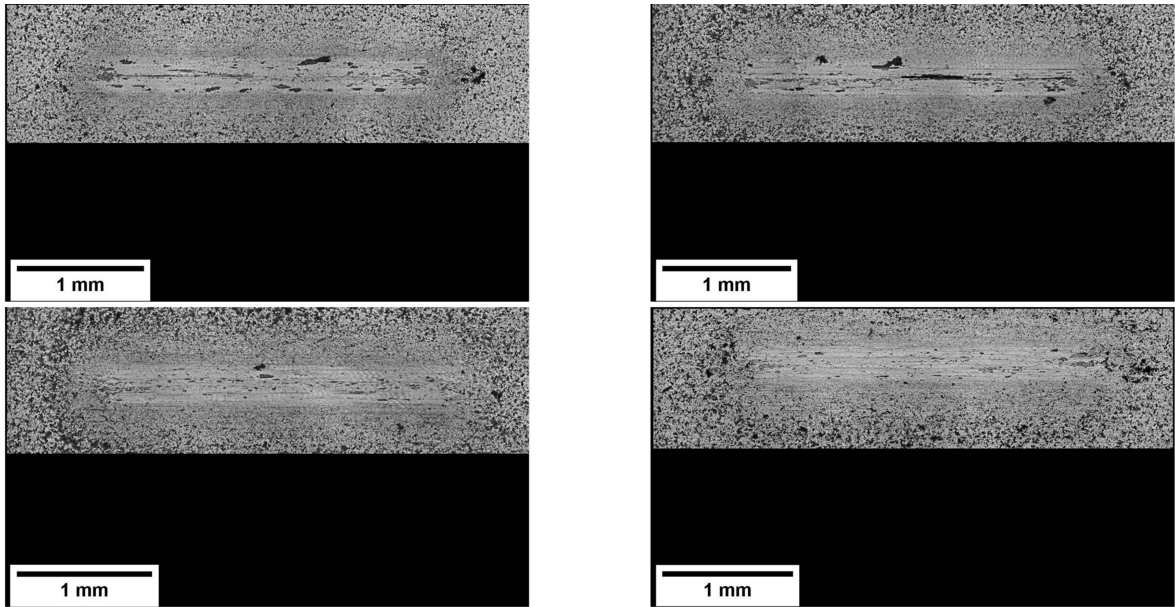


Figura A.37: Líneas de desgaste recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 193 MPa

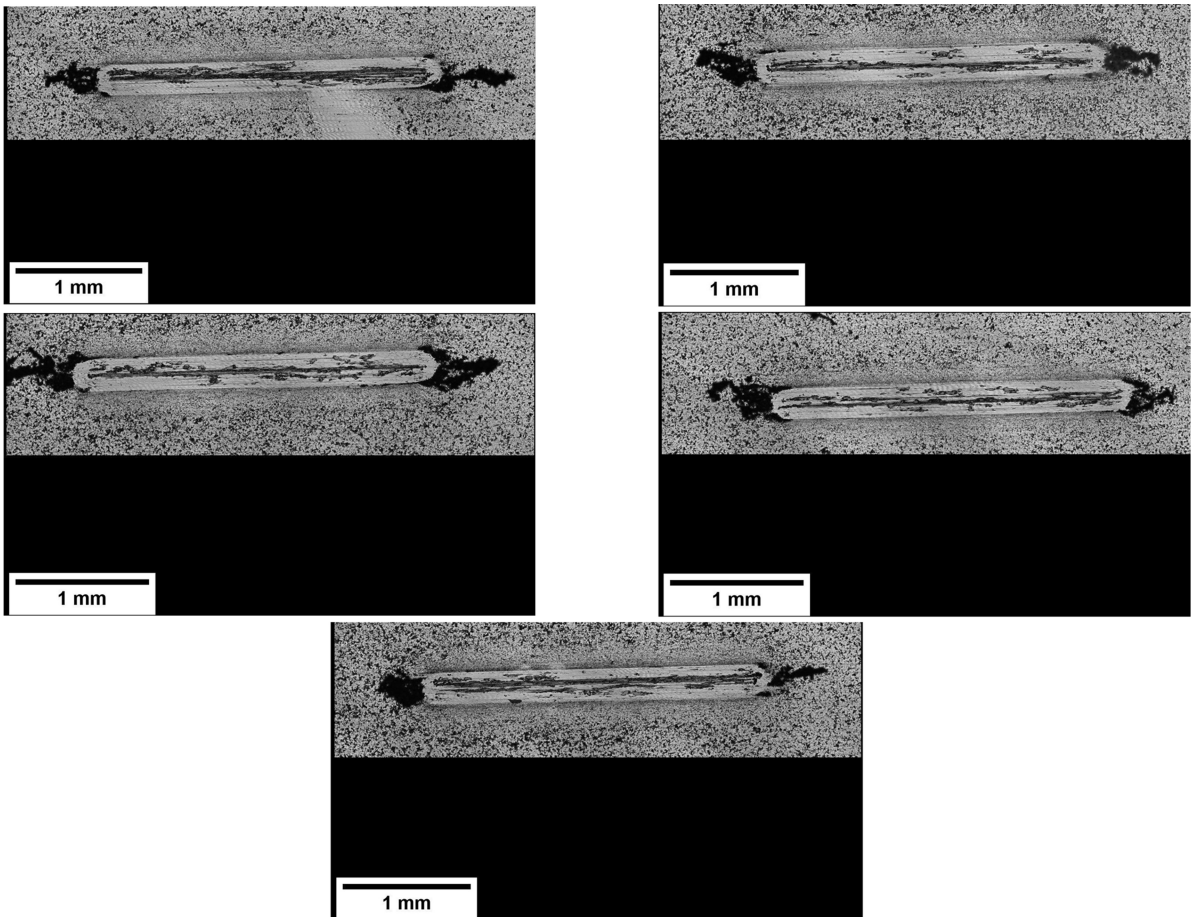


Figura A.38: Líneas de desgaste recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 331 MPa

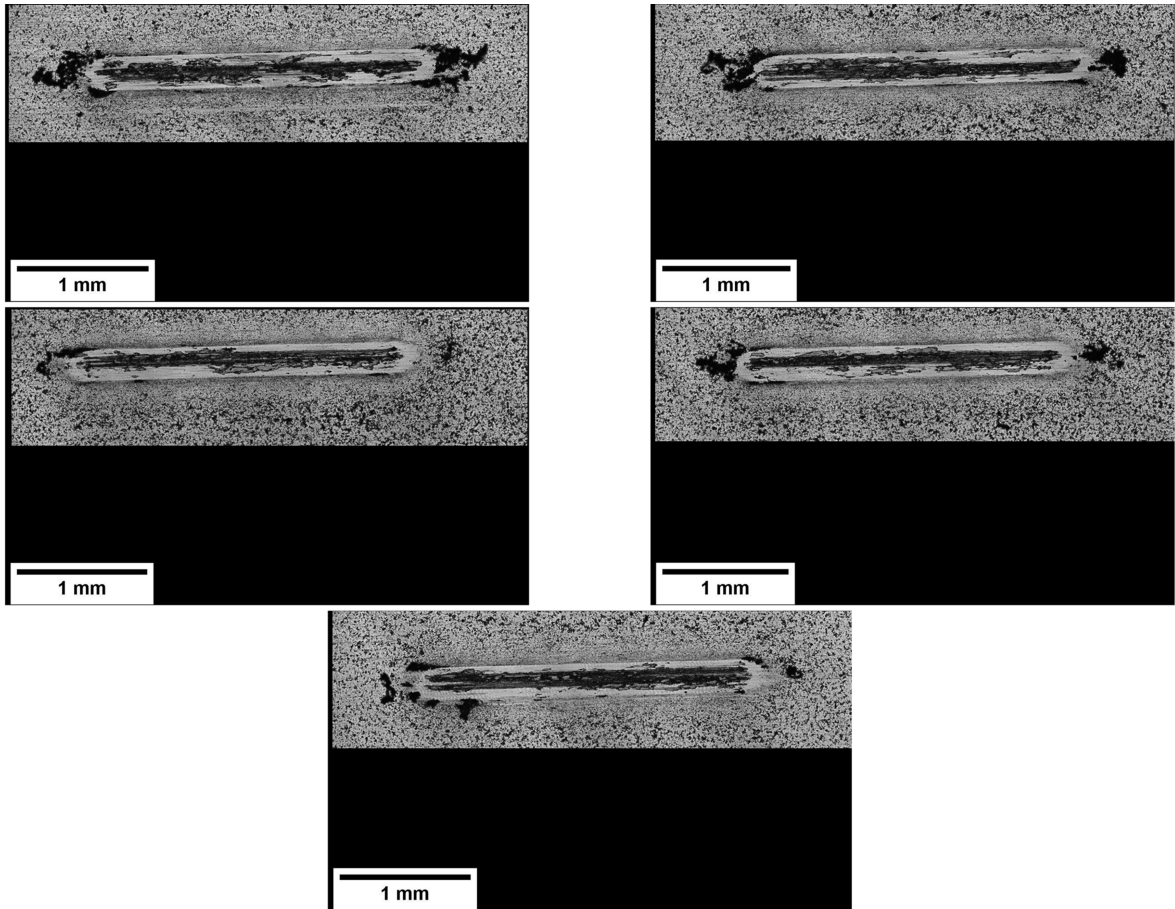


Figura A.39: Líneas de desgaste recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 449 MPa

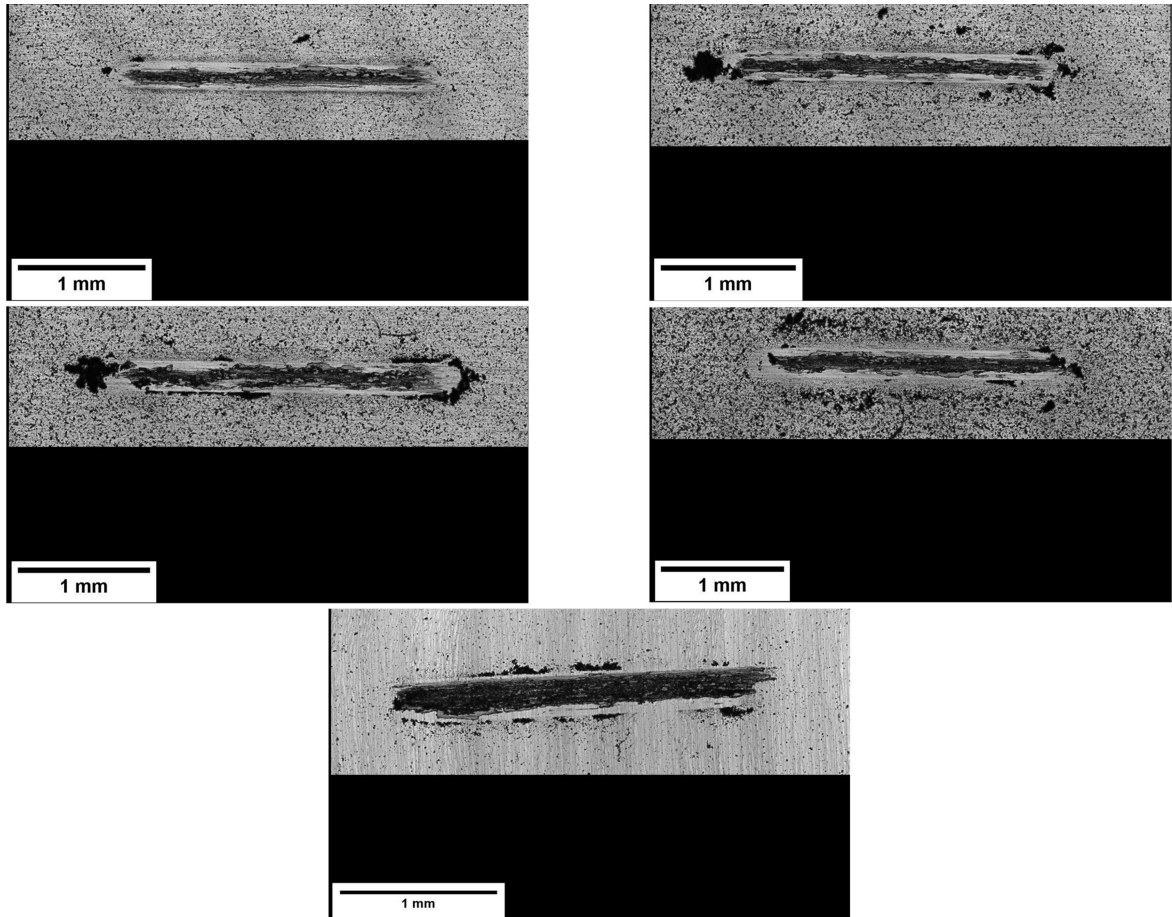


Figura A.40: Líneas de desgaste recubrimiento 8 ml de 2 mg/ml de MXene en etanol, presión de 973 MPa

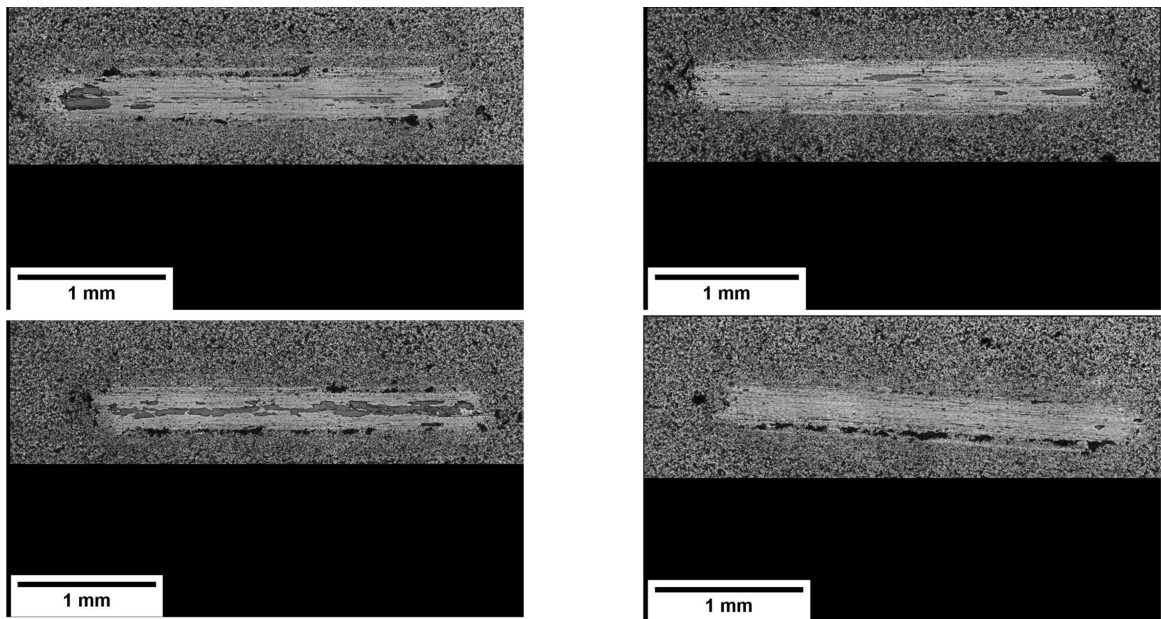


Figura A.41: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en etanol, presión de 193 MPa

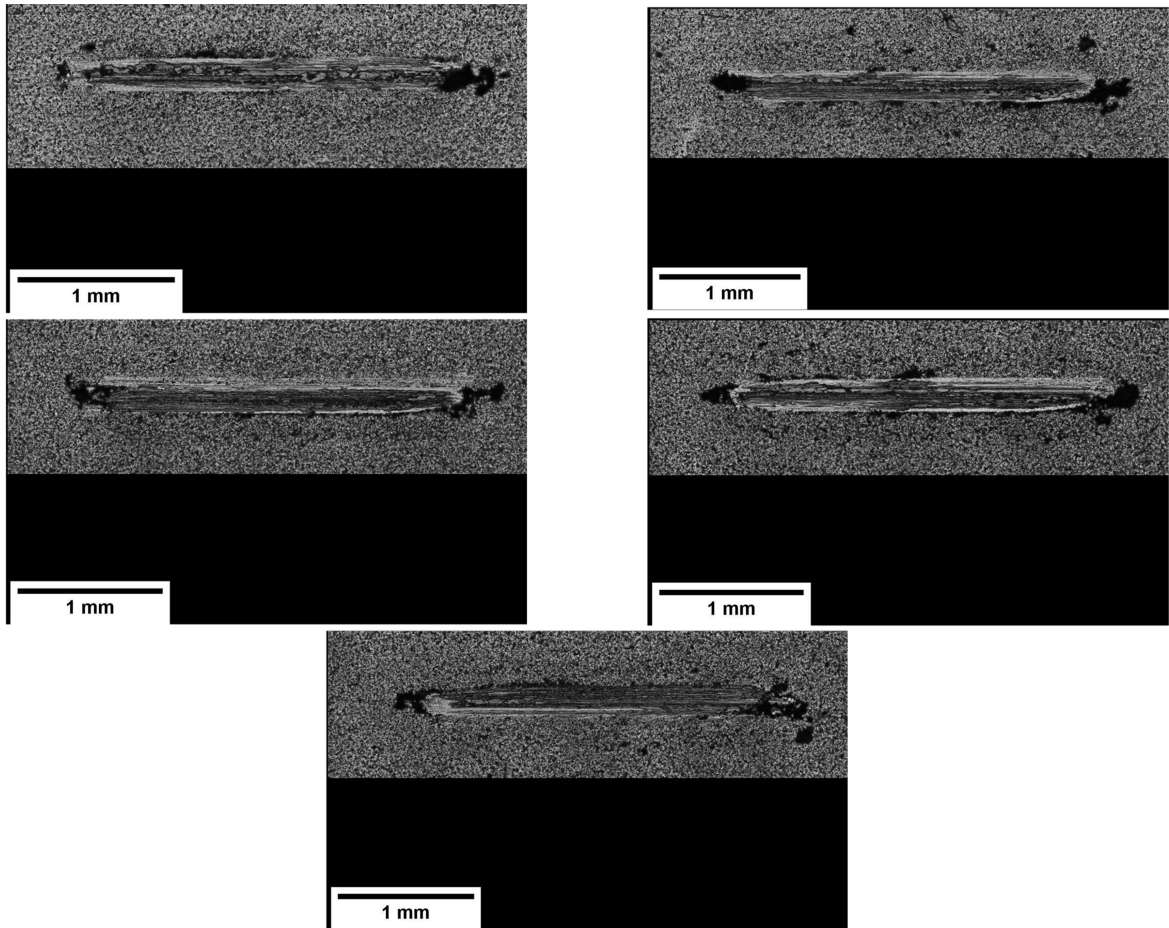


Figura A.42: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO en etanol, presión de 973 MPa



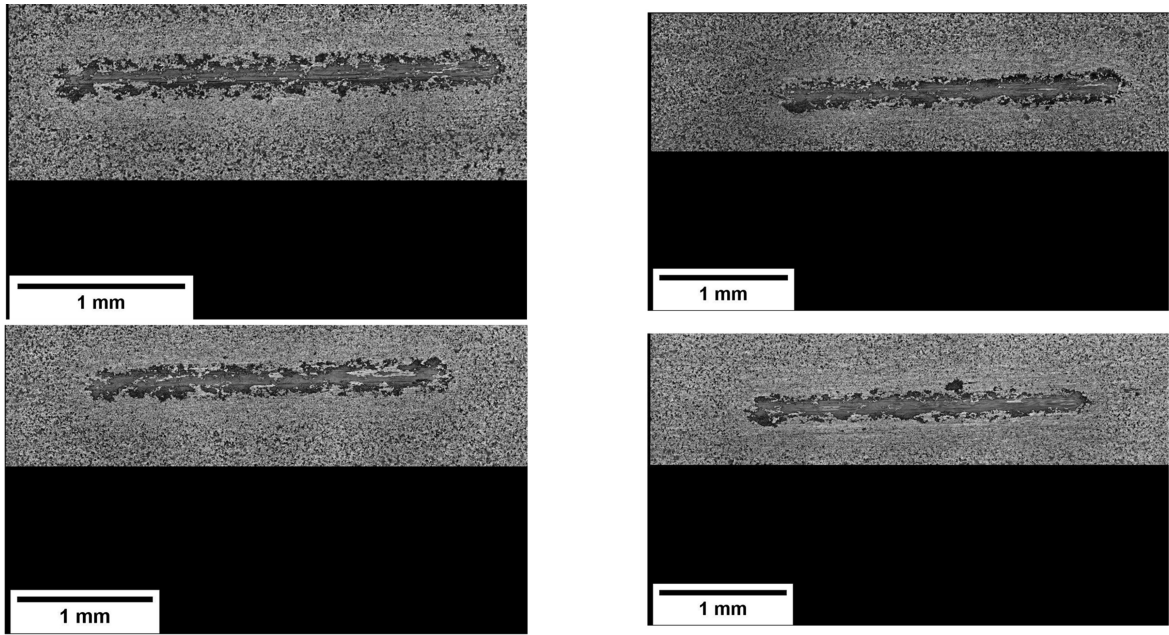


Figura A.43: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO+MX en etanol, presión de 193 MPa

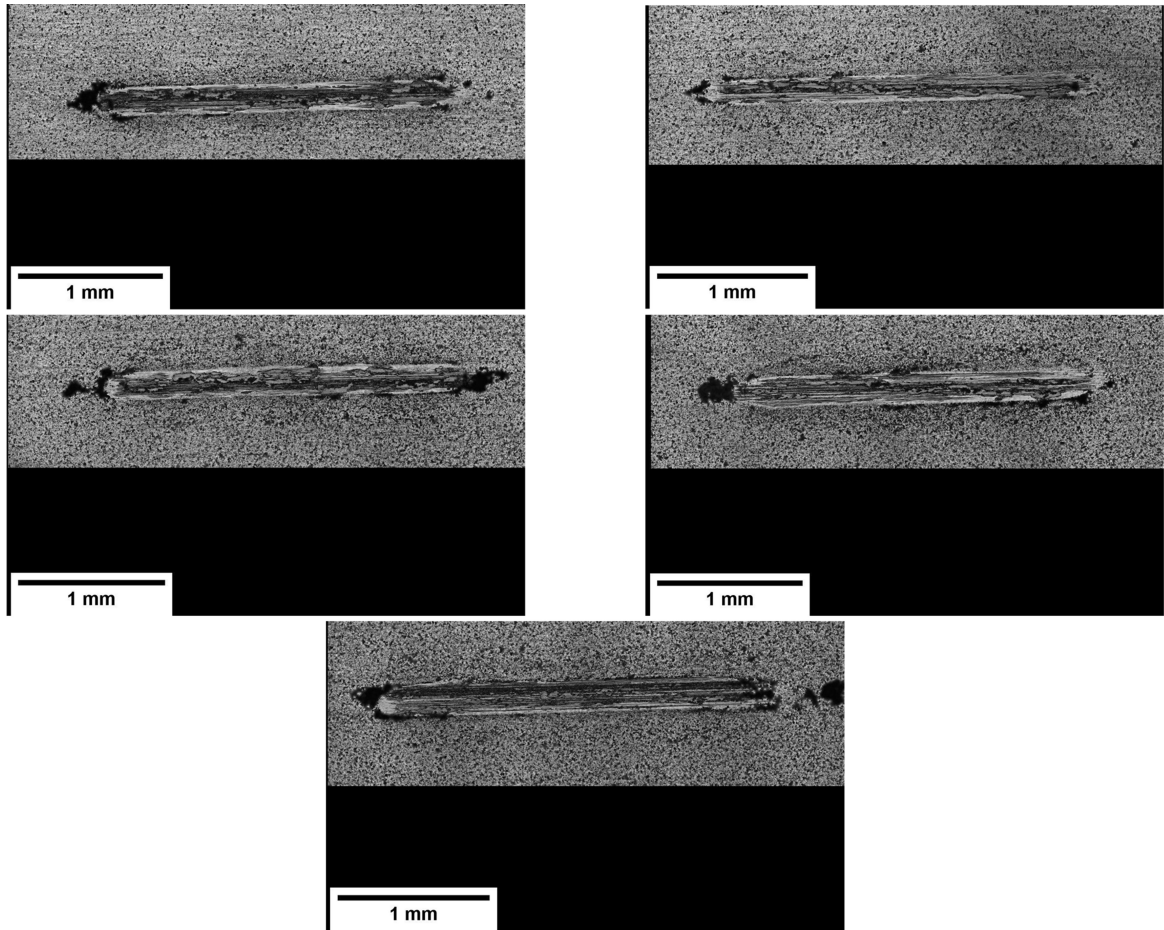


Figura A.44: Líneas de desgaste recubrimiento 2 ml de 2 mg/ml de HIGO+MX en etanol, presión de 973 MPa