



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**EL USO DE MXENE $Ti_3C_2T_x$ PARA LUBRICACIÓN SÓLIDA - EFECTO DEL
NÚMERO DE LÁMINAS EN SUS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

JAVIER GUSTAVO MARQUÉS HENRÍQUEZ

PROFESOR GUÍA:
ANDREAS ROSENKRANZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
RODRIGO ESPINOZA GONZÁLEZ
FRANCISCO GRACIA CAROCA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
Fondecyt

SANTIAGO DE CHILE
2022

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE MAGÍSTER EN CIENCIAS
DE LA INGENIERÍA
POR: JAVIER GUSTAVO MARQUÉS HENRÍQUEZ
FECHA: 2022
PROF. GUÍA: ANDREAS ROSENKRANZ

EL USO DE MXENE $Ti_3C_2T_x$ PARA LUBRICACIÓN SÓLIDA - EFECTO DEL NÚMERO DE LÁMINAS EN SUS PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS

Los carburos, nitruros y carbonitruros de metales de transición 2D, conocidos como MXenes, se descubrieron en 2011 y han demostrado ser excelentes candidatos en su uso como recubrimientos para lubricación sólida, destacándose por sobre nanomateriales 2D de última generación en lo que respecta a resistencia al desgaste. Aún así, a pesar de ser un material prometedor como lubricante sólido (tanto híbrido como puro), los mecanismos de fricción y desgaste del MXene son un tema poco explorado actualmente. Además, la síntesis de MXenes permite poder trabajar con escamas de pocas o multi-láminas, permitiendo así el análisis comparativo de las propiedades tribológicas entre recubrimientos de MXene de pocas láminas, y recubrimientos con multi-láminas de MXene, sin embargo, hasta la fecha no se han realizado estudios que comparen el rendimiento tribológico entre ambas configuraciones bajo las mismas condiciones de operación.

En base a lo anterior, se realizaron recubrimientos homogéneos de aproximadamente 150 y 330nm de espesor dependiendo de la cantidad depositada (caracterizados mediante interferometría de luz blanca y microscopía óptica), de $Ti_3C_2T_x$ de pocas capas (~ 15 láminas por nano-capa) y $Ti_3C_2T_x$ multi-lámina (~ 95 láminas por nano-capa) caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman. La deposición se realizó sobre acero inoxidable, utilizando la técnica de recubrimiento por *spray* mediante un aerógrafo. Luego, con el objetivo de estudiar el efecto del número de láminas en las propiedades tribológicas del MXene como lubricante sólido, y de esta manera dilucidar entre que tipo de MXene presenta un mejor comportamiento, es que se realizaron pruebas de fricción y desgaste de los recubrimientos mediante tribometría de bola, efectuando ciclos lineales de desplazamiento, realizando ensayos con 0,1 y 0,2N de carga normal y con 2,5 y 6mm/s de velocidad de rodaje.

Así, las muestras recubiertas con MXene multi-lámina demostraron una reducción del coeficiente de fricción (COF) en un 59 %, mientras que el MXene de pocas capas en un 42 % como promedio para los ensayos con 2,5mm/s, ya que con 6mm/s se obtuvieron mayores valores de COF. La caracterización mediante microscopio óptica verificó el mejor rendimiento tanto del MXene multi-lámina por sobre el de pocas capas, como de los ensayos con 2,5mm/s por sobre los ensayos con 6mm/s, observándose zonas con colores azules/rojizos características de las tribocapas beneficiosas de baja fricción que se generan producto de la degradación de MXene y procesos termomecánicos durante la carga. Así, con el presente estudio, se demuestra que el MXene multi-lámina presenta un mejor comportamiento tribológico que el de pocas capas, además de la dependencia de la velocidad de rodaje en las reacciones tribológicas del MXene como recubrimiento en lubricación seca, cosas que no se habían hecho hasta el momento, aportando nuevo conocimiento al mundo de la ciencia de los materiales, comprendiendo tanto el efecto del número de láminas como el efecto de la velocidad de rodaje, en las propiedades tribológicas del MXene.

*Para la Tita,
que siempre soñó con vernos titulados.*

Agradecimientos

Muchas personas han aportado en mi etapa formativa, algunas siguen formando parte de mi vida y otras pasaron de manera más fugaz, a cada una de ellas le pertenece este logro tanto como a mi, y les estoy profundamente agradecido.

A mi mamá, la persona más importante que con su infinito esfuerzo y sabiduría logró sacar adelante una familia y que sin ella no hubiese llegado hasta donde estoy ahora, a mi hermana que hizo las noches de estudio más amenas y los días de relajo más entretenidos, a mi grupito de estudio que partió así y se convirtieron en las personas que más quiero y espero sigan formando parte de mi vida para siempre. A mis amigas, amigos, y todas las personas maravillosas que han sido parte directa o indirectamente en mi formación académica y a las que han influido en mi manera de pensar, percibir, sentir y amar. Al profesor guía por apoyarme y orientarme en el presente trabajo de título, siempre con una muy buena disposición y conocimiento, además de a las distintas personas que pasaron por el laboratorio que me enseñaron del trabajo en dicho lugar.

Y finalmente, *last but not least* como dijo el tío Snoop: *I wanna thank me*
I wanna thank me for believing in me
I wanna thank me for doing all this hard work
I wanna thank me for having no days off
I wanna thank me for, for never quitting
I wanna thank me for always being a giver
And tryna give more than I recieve
I wanna thank me for tryna do more right than wrong
I wanna thank me for just being me at all times
Javier, you a bad....

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	3
2. Marco teórico	4
2.1. MXenes: Estructura y síntesis	4
2.2. MXenes: Aplicaciones generales y estudios tribológicos	6
2.3. MXenes: Metodologías existentes de caracterización	9
2.3.1. Caracterización previa a experimentos de fricción y desgaste	9
2.3.2. Caracterización después de los experimentos de fricción y desgaste	12
3. Metodología de trabajo experimental	13
3.1. Síntesis y caracterización de las nano-láminas de MXene	13
3.1.1. Síntesis	13
3.1.2. Caracterización	14
3.2. Deposición	14
3.3. Caracterización antes de las pruebas tribológicas	15
3.3.1. Homogeneidad	15
3.3.2. Rugosidad y espesor	15
3.4. Pruebas de fricción y desgaste	16
3.4.1. Trabajo de datos proporcionados en las pruebas tribológicas	16
3.5. Caracterización después de las pruebas tribológicas	17
4. Resultados y discusiones	18
4.1. Caracterización de nano-láminas utilizadas	18
4.2. Caracterización antes de las pruebas tribológicas	19
4.2.1. Homogeneidad	19
4.2.2. Rugosidad y espesor	21
4.3. Pruebas de fricción y desgaste	22
4.3.1. Pruebas con velocidad de 6mm/s	22
4.3.2. Pruebas con velocidad de 2,5mm/s	26
4.4. Caracterización de pruebas tribológicas	28
4.4.1. Pruebas con velocidad de 6mm/s	28
4.4.2. Pruebas con velocidad de 2,5mm/s	31
5. Conclusiones	36
Bibliografía	37

Anexos	46
Anexo A. Pruebas tribológicas	46
A.1. Velocidad de 6mm/s	46
A.2. Velocidad de 2,5mm/s	48
Anexo B. Cálculo de porcentaje de disminución de COF	50
Anexo C. Pistas de desgaste	52
C.1. Velocidad de 6mm/s, MXene de pocas capas	52
C.2. Velocidad de 6mm/s, MXene multi-lámina	54
C.3. Velocidad de 6mm/s, referencia	56
C.4. Velocidad de 2,5mm/s, MXene de pocas capas	57
C.5. Velocidad de 2,5mm/s, MXene multi-lámina	58
C.6. Velocidad de 2,5mm/s, referencia	60

Índice de Tablas

4.1.	Rugosidad media, promedio de 3 líneas de medición para cada caso.	21
4.2.	Espesor de cada tipo de recubrimiento.	22
4.3.	Valor del COF registrado luego de 900 ciclos.	27
B.1.	COF registrados utilizando 2,5[mm/s].	50
B.2.	Disminución porcentual de COF (luego de 900 ciclos) respecto a la referencia.	51

Índice de Ilustraciones

2.1.	Tabla periódica que muestra la composición de MXenes. Los elementos utilizados para construir MXenes están codificados por colores. Los esquemas de cuatro estructuras típicas de MXenes se presentan en la parte inferior [46].	4
2.2.	Ilustración esquemática de dos enfoques para producir MXene mediante la eliminación de capas A de fases MAX y compuestos en capas relacionados [46]. .	6
2.3.	(a) Distribución porcentual de las publicaciones hechas hasta agosto de 2020, con respecto a la temática de estudio de los MXenes. (b) La importancia de las propiedades mecánicas y tribológicas del MXene en cada categoría de aplicación [31].	7
2.4.	(a) Imágenes del precursor Ti_3AlC_2 MAX y de $Ti_3C_2T_x$ multi-lámina. (b) Botellas con soluciones de MXene deslaminado, que ilustran sus colores característicos [83].	10
2.5.	Espectro Raman obtenido de una capa $Ti_3C_2T_x$. El espectro se divide en 3 regiones: la región de las escamas, que corresponde a vibraciones de una escama de Mxene de 2 capas de titanio, una de carbono y grupos funcionales, la región T_x que representa las vibraciones de los grupos de superficies, y la región de carbono donde las vibraciones en el plano y fuera del plano de los átomos de carbono se localizan [86].	11
3.1.	Resumen de la metodología con los principales hitos desarrollados.	13
3.2.	Montaje del recubrimiento por spray donde: (1) Agitador magnético con sustrato centrado; (2) Aerógrafo; (3) Compresor.	15
3.3.	Ejemplo del gráfico obtenido de las pruebas tribológicas para una configuración del MXene de pocas capas. Para ver todos los gráficos obtenidos ver Anexos A.1 y A.2.	16
3.4.	Ejemplo del gráfico promedio obtenido.	17
4.1.	Micrografías electrónicas de transmisión de: (a) Nano-láminas $Ti_3C_2T_x$ de pocas capas y (b) multi-lámina, mientras que (c) muestra los correspondientes espectros Raman, siendo la curva roja para el MXene de pocas capas y la negra para el multi-lámina. Además, los escaneos XPS detallados de las regiones: (d y g) Ti_{2p} , (e y h) C_{1s} y (f e i) O_{1s} , respectivamente de las nano-láminas de pocas de pocas capas y de las multi-lámina. Para todos los datos XPS, la suma de todas las funciones de ajuste utilizadas se muestra en las líneas negras sólidas, que coinciden adecuadamente con los datos experimentales.	19
4.2.	Superficie de la referencia con aumento x5 y su respectivo aumento x20.	20
4.3.	Superficie de los recubrimientos con 2mg/mL de MXene: (a) De pocas capas; (b) Multi-lámina.	20
4.4.	Superficie de los recubrimientos con 5mg/mL de MXene: (a) De pocas capas; (b) Multi-lámina.	21

4.5.	Valores promedio del COF registrado para la referencia (azul), recubrimiento con MXene de pocas capas (verde) y recubrimiento con MXene multi-lámina (amarillo) para las siguientes cargas normales y concentraciones: (a) 0,1N y 2mg/mL; (b) 0,2N y 2mg/mL; (c) 0,1N y 5mg/mL; (d) 0,1N y 5mg/mL. Para poder apreciar cada ensayo tribológico por separado, ver Anexo A.1.	23
4.6.	Ilustración esquemática del mecanismo del comportamiento de baja fricción del MXene, derivado de la caracterización de materiales avanzada [30].	25
4.7.	Valores promedio del COF registrado para la referencia (azul), recubrimiento con MXene de pocas capas (verde) y recubrimiento con MXene multi-lámina (amarillo) para las siguientes cargas normales y concentraciones: (a) 0,1N y 2mg/mL; (b) 0,2N y 2mg/mL; (c) 0,1N y 5mg/mL; (d) 0,1N y 5mg/mL. Para poder apreciar cada ensayo tribológico por separado, ver Anexo A.2.	26
4.8.	Pistas de desgaste de la referencia con 6mm/s y carga normal de: (a) 0,1N; (b) 0,2N.	28
4.9.	Pistas de desgaste con 0,1N de carga normal y 6mm/s de los recubrimientos con: (a) y (c) MXene de pocas capas; (b) y (d) MXene multi-lámina.	29
4.10.	(a) Magnificación x20 de la Figura 4.9b; (b) Magnificación x20 de la Figura 4.9d.	30
4.11.	Pistas de desgaste con 0,2N de carga normal y 6mm/s de los recubrimientos con: (a) y (c) MXene de pocas capas; (b) y (d) MXene multi-lámina.	30
4.12.	Pistas de desgaste de la referencia con 2,5mm/s y carga normal de: (a) 0,1N; (b) 0,2N.	31
4.13.	Pistas de desgaste con 0,1N de carga normal y 2,5mm/s de los recubrimientos con: (a) 2mg/mL MXene pocas capas; (b) 5mg/mL MXene pocas capas. . . .	31
4.14.	Pistas de desgaste con 0,1N de carga normal y 2,5mm/s de los recubrimientos con: (a) 2mg/mL MXene multi-lámina; (b) 5mg/mL MXene multi-lámina. . .	32
4.15.	Pistas de desgaste con 0,2N de carga normal y 2,5mm/s de los recubrimientos con: (a) 2mg/mL MXene pocas capas; (b) 5mg/mL MXene pocas capas. . . .	32
4.16.	Pistas de desgaste con 0,2N de carga normal y 2,5mm/s de los recubrimientos con: (a) 2mg/mL MXene multi-lámina; (b) 5mg/mL MXene multi-lámina. . .	33
4.17.	Micrografías transversales de recubrimiento con MXene multi-lámina luego de pruebas tribológicas, con: (a) TEM; (b) HR-TEM [30].	34
A.1.	Cada prueba tribológica registrada para MXene de pocas capas a 6mm/s de velocidad.	46
A.2.	Cada prueba tribológica registrada para MXene multi-lámina a 6mm/s de velocidad.	47
A.3.	Cada prueba tribológica registrada para la referencia a 6mm/s de velocidad. Cabe destacar que se realizaron 11 ensayos.	47
A.4.	Cada prueba tribológica registrada para MXene de pocas capas a 2,5mm/s de velocidad.	48
A.5.	Cada prueba tribológica registrada para MXene multi-lámina a 2,5mm/s de velocidad.	49
A.6.	Cada prueba tribológica registrada para la referencia a 2,5mm/s de velocidad. Cabe destacar que se realizaron 5 ensayos.	49
C.1.	Pistas de desgaste con 0,1N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5; (f) Prueba 6, del gráfico de la Figura A.1.	52
C.2.	Pistas de desgaste con 0,2N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5; (f) Prueba 6, del gráfico de la Figura A.1.	53

C.3.	Pistas de desgaste con 0,1N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5; (f) Prueba 6, del gráfico de la Figura A.1.	53
C.4.	Pistas de desgaste con 0,2N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 2; (b) Prueba 4; (c) Prueba 6; (d) Prueba 8, del gráfico de la Figura A.1.	54
C.5.	Pistas de desgaste con 0,1N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4, del gráfico de la Figura A.2.	54
C.6.	Pistas de desgaste con 0,2N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5 del gráfico de la Figura A.2.	55
C.7.	Pistas de desgaste con 0,1N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5 del gráfico de la Figura A.2.	55
C.8.	Pistas de desgaste con 0,2N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5 del gráfico de la Figura A.2.	56
C.9.	Pistas de desgaste con 0,2N donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 4; (d) Prueba 5 del gráfico de la Figura A.3.	56
C.10.	Pistas de desgaste con 0,2N donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 4; (d) Prueba 6 del gráfico de la Figura A.3.	57
C.11.	Pistas de desgaste con 0,1N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 6, del gráfico de la Figura A.4.	57
C.12.	Pistas de desgaste con 0,2N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4, del gráfico de la Figura A.4.	57
C.13.	Pistas de desgaste con 0,1N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4, del gráfico de la Figura A.4.	58
C.14.	Pistas de desgaste con 0,2N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 2; (b) Prueba 3; (c) Prueba 5, del gráfico de la Figura A.4.	58
C.15.	Pistas de desgaste con 0,1N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 5, del gráfico de la Figura A.5.	58
C.16.	Pistas de desgaste con 0,2N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 5, del gráfico de la Figura A.5.	59
C.17.	Pistas de desgaste con 0,1N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 2; (b) Prueba 3; (c) Prueba 4, del gráfico de la Figura A.5.	59
C.18.	Pistas de desgaste con 0,2N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 5, del gráfico de la Figura A.5.	59
C.19.	Pistas de desgaste con 0,2N donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4 del gráfico de la Figura A.6.	60
C.20.	Pistas de desgaste con 0,2N donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4 del gráfico de la Figura A.6.	60

Capítulo 1

Introducción

La tribología es un campo multidisciplinario que estudia el desgaste, la fricción y la lubricación para predecir el comportamiento de los tribo-elementos utilizados en los sistemas mecánicos. Aunque a menudo no se notan, los fenómenos relacionados con la fricción y el desgaste están presentes en la vida cotidiana y se han vuelto más importantes en los últimos años, debido a la búsqueda de nuevos enfoques para los desafíos de reducción de pérdidas de energía y de contaminación, principalmente ocasionados por la fricción [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9]. En suma con lo anterior, el Informe de Tendencias Emergentes de la Sociedad de Tribólogos(os) e Ingenieras(os) de Lubricación (STLE), realizó una investigación de los trabajos actuales y de las necesidades tecnológicas relacionadas con la tribología, demostrando que casi todos los aspectos de nuestras vidas se ven afectados por dicha disciplina científica y por la tecnología de lubricantes [1, 2, 3].

Más allá de los ejemplos bien conocidos de tribología en el mundo de la ingeniería [2, 5, 8, 9, 10], los fenómenos tribológicos son relevantes para una amplia gama de aplicaciones [11], como las lentes de contacto [12, 13], lápiz labial u otros productos cosméticos [14, 15], articulaciones artificiales de cadera o rodilla [16, 17], beber vino o analizar el papel de la saliva en alimentos líquidos y semisólidos como tribología oral [18, 19, 20], e incluso la integración de sensores y la implementación de la ciencia de datos como tribología digital [1, 4].

La importancia de la tribología es particularmente evidente en el contexto de varios desafíos globales, destacando el papel que cumple en el control de la contaminación del aire, mediante la reducción o prevención de las emisiones de gases de escape [4]. El sector del transporte consumió en EEUU más de 26 quads de energía en 2014, un tercio de los cuales se utiliza simplemente para superar las pérdidas por fricción. La reducción de la producción de CO₂ y la gestión de su acumulación son desafíos cada vez más urgentes, con el potencial de moldear positivamente el futuro de nuestro ecosistema y mejorar la calidad de vida, y es justamente la reducción del consumo de energía lo que tendrá un impacto directo en la producción de CO₂ [21]. Desde un punto de vista medioambiental, la disminución continua de los recursos y la necesidad de reducir las emisiones de CO₂ para frenar el calentamiento global, deben abordarse en un futuro próximo [11, 22]. Otro problema medioambiental es el uso de aceite mineral como lubricante, debido a los limitados recursos petrolíferos mundiales y la necesidad de eliminar los residuos de aceite de la naturaleza [10].

Teniendo en cuenta todos los desafíos, es evidente que se necesitan con más urgencia que

nunca tecnologías, procesos y sistemas más ecológicos, inteligentes, eficientes y respetuosos con el medio ambiente [11]. Esto ha dado lugar a una serie de tendencias y tecnologías de alto impacto como la lubricación sólida, que ha recibido una atención significativa en la comunidad tribológica debido a su excelente desempeño, incluso en condiciones severas como altas temperaturas y vacío [23, 24, 25, 26], siendo esta una de las vías más prometedoras que se están explorando para mejorar la fricción y el desgaste [11, 27, 28].

Históricamente, han habido cuatro clases distintas de materiales lubricantes sólidos, aplicados como películas delgadas o recubrimientos: metales blandos como el oro; polímeros como politetrafluoretileno (PTFE); materiales en capas 2D que incluyen grafito/grafeno y MoS_2 ; así como materiales a base de carbono duro como el carbono similar al diamante (DLC) [11, 30]. Dentro de la categoría de materiales 2D destaca una clase emergente de lubricantes sólidos llamado MXenes, que en los últimos años ha recibido una atención considerable en el campo de la tribología, debido a su estructura similar al grafito, baja resistencia al cizallamiento y capacidad de autolubricación [29].

Los MXenes, que fueron descubiertos en 2011, son carburos, nitruros y carbonitruros de metales de transición 2D en capas de pocos átomos de espesor. Las mono-láminas de MXene se denominan con la fórmula química $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_x$ ($n=1$ a 4), que describe capas alternas de metales de transición (M: grupos 3 a 6 de la tabla periódica) intercaladas con capas de carbono o nitrógeno (X) con terminaciones enlazadas en las superficies exteriores de los metales de transición (T_x : O_2 , F_2 , $(\text{OH})_2$, Cl_2 , o sus combinaciones). Los MXenes se obtienen por ataque selectivo de las capas A de $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ (donde M: metal de transición temprano, A: elemento del grupo IIIA o IVA, y X: C o N con $n=1, 2$ o 3) [11, 29, 30, 31].

Se ha demostrado un rendimiento tribológico superior en los recubrimientos con MXene con respecto a los lubricantes sólidos comunes, superando sus limitaciones en su uso potencial en maquinarias, bajo una amplia gama de condiciones ambientales y de trabajo realistas [29], así como también superando en rendimiento a los nanomateriales 2D de última generación en al menos 200 % respecto a su vida útil [30], mejorando así significativamente la durabilidad y la longevidad de los recubrimientos con lubricantes sólidos.

Dado que otros recubrimientos de lubricantes sólidos han mostrado su mejor rendimiento en diferentes condiciones de prueba, como vacío o mayor humedad, las propiedades tribológicas de MXenes deben estudiarse más a fondo en una gama más amplia de condiciones de prueba tribológicas. Los MXenes pueden ser un candidato excelente para capitalizar la nanolubricación de materiales 2D [30]. Toda la gama actual de aplicaciones de MXene, que van desde el almacenamiento de energía hasta la biología, requiere una comprensión fundamental de las propiedades mecánicas y tribológicas para identificar completamente su comportamiento. Las aplicaciones futuras del MXene están en constante expansión y potencialmente cambien el mundo, pero para que la verdadera realización del potencial de toda la familia Mxene ocurra, es necesario la investigación fundamental de sus propiedades tribológicas [31].

Se ha demostrado en distintos trabajos con recubrimiento de Mxene como lubricante sólido, que las acumulaciones de las nano-láminas en los puntos de inversión de la pista de desgaste, es lo que le suministra continuamente el contacto tribológico con nano-láminas frescas y lubricantes, permitiendo así el rendimiento ultrarresistente y de baja fricción [29, 30].

Un aspecto importante al momento de realizar un recubrimiento es la cantidad de láminas presente en las nano-capas o “escamas” de Mxene a utilizar. Actualmente no se han realizado estudios sobre la cantidad de láminas presentes en el MXene utilizado en recubrimientos y el cómo afecta esto al desempeño del material, por lo que en el presente trabajo se estudiará el efecto del número de láminas con respecto a las propiedades tribológicas (de fricción y desgaste) del $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, comparando el MXene de pocas capas (que corresponde a la delaminación de su estructura multi-lámina) con el MXene multi-lámina.

1.1. Objetivos

Para llevar a cabo el trabajo de título, se plantearon los siguientes objetivos:

- **Objetivo general:**

- Comparar las propiedades tribológicas (fricción y desgaste) del MXene multi-lámina y delaminado (o de pocas capas) en condiciones de lubricación sólida, para comprender el efecto del número de láminas.

- **Objetivos específicos:**

- Sintetizar nano-láminas de MXene de pocas capas y multi-lámina mediante un proceso de grabado con ácido fluorhídrico, y posteriormente caracterizar dichas nano-láminas mediante microscopía electrónica de transmisión y espectroscopia Raman.
- Realizar la deposición del MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ en forma de pocas láminas y multi-láminas, en sustratos de acero inoxidable usando la técnica de *spray-coating*, teniendo cuidado de usar la misma cantidad de material y obtener el mismo espesor.
- Caracterizar los recubrimientos con respecto a su homogeneidad, rugosidad y espesor, utilizando microscopía óptica e interferometría de luz blanca.
- Estudiar las propiedades tribológicas (fricción y desgaste) dependiendo de la cantidad de láminas que componen dichos recubrimientos, con un tribómetro multifuncional (laboratorio de Prof. Rosenkranz, equipo de Fondequip).
- Analizar los mecanismos de fricción y desgaste observados en el estudio.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1. MXenes: Estructura y síntesis

Durante los últimos 15 años, el descubrimiento del grafeno provocó un desarrollo en auge de varios materiales 2D, este interés llevó a una nueva ola de investigación sobre materiales 2D conocidos, como dicalcogenuros metálicos y nitruro de boro, y al descubrimiento de muchos materiales 2D nuevos [32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44]. Aunque muchos de estos materiales siguen siendo temas de interés puramente académico, otros han saltado al centro de atención debido a sus atractivas propiedades que han dado lugar a aplicaciones prácticas, como es el caso de los carburos y nitruros de metales de transición conocidos como MXenes, una familia de materiales 2D de rápido crecimiento [13].

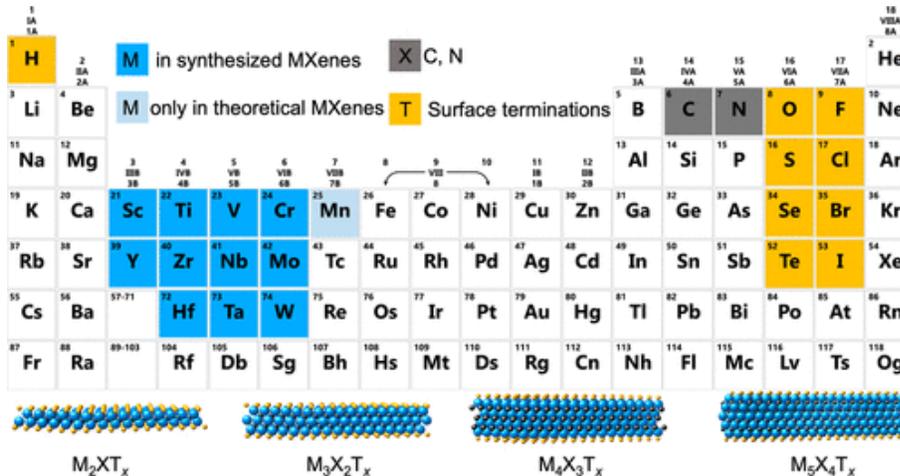


Figura 2.1: Tabla periódica que muestra la composición de MXenes. Los elementos utilizados para construir MXenes están codificados por colores. Los esquemas de cuatro estructuras típicas de MXenes se presentan en la parte inferior [46].

En una escama 2D de MXene, “n + 1” (con n=1,2,3) capas de metales de transición tempranos (M, elementos en azul en la Figura 2.1) están intercalados con “n” capas de carbono o nitrógeno (X, elementos en gris en la Figura 2.1), con una fórmula general de $M_{n+1}X_nT_x$. T_x en la fórmula representa las terminaciones de la superficie, como O, OH, F y/o Cl (elementos en naranja en la Figura 2.1), que están unidas a las capas M externas [11, 29, 30, 31]. Los esquemas atómicos de cuatro tipos de MXenes se muestran en la parte inferior de la Figura

2.1. La variedad de composiciones y estructuras de MXenes ha llevado a la formación de una familia grande y en rápida expansión de materiales 2D. La posibilidad de un orden en el plano y fuera del plano de los átomos metálicos, eleva el número de estructuras posibles a más de 100. Las terminaciones superficiales lo aumentan en otro orden de magnitud, mientras que la posibilidad de formar soluciones sólidas en sitios M y X, así como terminaciones mixtas, conduce a un número potencialmente ilimitado de materiales 2D con propiedades distintas [44, 45, 46, 47].

Distinguiéndose de otros materiales 2D, los MXenes se obtienen principalmente de sus precursores MAX mediante un enfoque de dos pasos compuesto por un proceso selectivo de grabado y exfoliación [48]. Se producen a través de un enfoque de síntesis de arriba hacia abajo, donde típicamente los átomos de la capa A (por ejemplo Al, Si y Ga) se eliminan selectivamente de la estructura de las fases MAX, un grupo de carburos y nitruros ternarios de estructura hexagonal en capas, dejando capas MX sueltas que pueden separarse aún más en copos de una sola capa [45, 46].

Lo anterior es debido a que el enlace metálico entre los átomos de la capa M y A en las fases MAX, es más débil que el enlace iónico y/o covalente presente entre los átomos M y X, y por lo tanto se puede romper mediante una reacción química cinética y termodinámicamente favorable, en un grabador capaz de disolver los productos de reacción [46, 49].

En la Figura 2.2 se muestra una ilustración esquemática de dos enfoques para producir MXene mediante la eliminación de las capas A de fases MAX: el grabado húmedo (con agua) y el grabado con sal fundida. El grabado químico se realiza comúnmente utilizando diferentes concentraciones de HF para grabar las fases MAX, dando como resultado la formación de partículas ml-MXene (MXene multi-lámina), que se delaminan posteriormente en escamas de una o pocas capas mediante la intercalación química de moléculas orgánicas, tales como dimetilsulfóxido (DMSO), hidróxido de tetrabutilamonio (TBAOH), hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) o n-butilamina. El grabado en sales de fluoruro (LiF, NaF, KF, etc.) mezcladas con clorhídrico (HCl) u otros ácidos, es otro enfoque de grabado húmedo llamado método MILD (delaminación de capa mínimamente intensiva), donde la mezcla de HCl y fluoruro metálico da como resultado la formación de HF y un intercalante (por ejemplo iones de Li si se usa sal de LiF) y así, tanto el grabado como la intercalación/delaminación se puede hacer simultáneamente. En el segundo enfoque, la fase MAX se ataca selectivamente en sales fundidas que forman ácidos de Lewis (CuCl_2 , CdCl_2 o CdBr_2), generando las multi-láminas de MXene, que luego se pueden delaminar mediante intercalación [46].

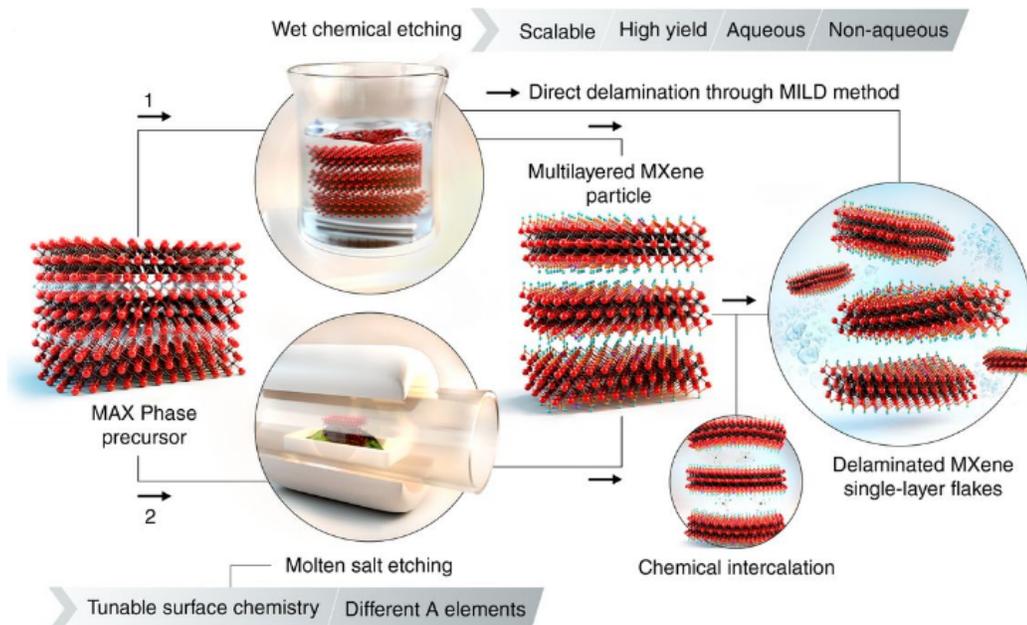


Figura 2.2: Ilustración esquemática de dos enfoques para producir MXene mediante la eliminación de capas A de fases MAX y compuestos en capas relacionados [46].

Más técnicas se han desarrollado (al menos para la producción de $Ti_3C_2T_x$), como la síntesis libre de agua en fluoruro de dihidrógeno amónico (NH_4HF_2) disuelto en disolventes orgánicos polares (por ejemplo carbonato de propileno) [50], o la síntesis rápida del orden de milisegundos, en solución de LiF con excitaciones acústicas en frecuencias de megahercios [51]. Sin embargo, entre los diferentes métodos de síntesis desarrollados, el grabado químico húmedo de las fases MAX en soluciones ácidas que contienen fluoruro, da como resultado el mayor rendimiento de producción de MXene y, por lo tanto, sigue siendo el método de elección para la fabricación a gran escala, a pesar de ser muy corrosivo, presentando graves riesgos para la salud [46].

2.2. MXenes: Aplicaciones generales y estudios tribológicos

Los MXenes son excelentes candidatos para una variedad de aplicaciones (Figura 2.3a), que incluyen almacenamiento de energía, [52, 53, 54], catálisis [55, 56, 57], blindaje contra interferencias electromagnéticas (EMI) [58, 59, 60, 61], electrónica transparente, [62, 63], purificación de agua [64, 65, 66, 67, 68], así como también sensores [69, 70]. Estas aplicaciones involucran MXenes como películas delgadas y flexibles, MXenes como anclajes en materiales híbridos, incrustados en materiales de matriz, o incluso como tejidos [31]. En casi todas estas aplicaciones, es necesaria una comprensión fundamental de las propiedades mecánicas y tribológicas de los MXenes (Figura 2.3b).

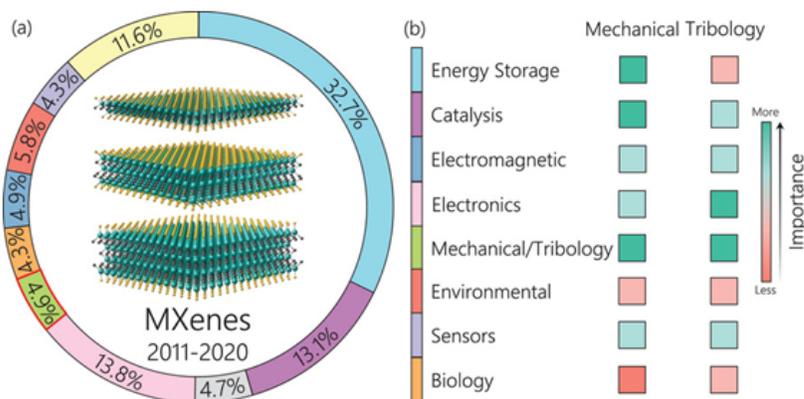


Figura 2.3: (a) Distribución porcentual de las publicaciones hechas hasta agosto de 2020, con respecto a la temática de estudio de los MXenes. (b) La importancia de las propiedades mecánicas y tribológicas del MXene en cada categoría de aplicación [31].

Como se ve en la Figura 2.3a de color verde, solo el 4,9 % de los estudios sobre MXenes publicados hasta la fecha, han estudiado sus propiedades y aplicaciones mecánicas y/o tribológicas. A pesar de lo anterior, los trabajos enfocados a las propiedades tribológicas han tenido resultados satisfactorios en el potencial uso del MXene como aditivo en lubricación líquida, y como recubrimientos en lubricación sólida, tal como se verá a continuación.

- **Potencial uso como aditivo lubricante:**

La diversidad química y estructural, sumada a la baja resistencia al cizallamiento y sus características de unión mejoradas, hacen del MXene un material muy atractivo como aditivo lubricante [31, 71, 72, 73], logrando más recientemente un estado robusto de superlubricidad a macroescala, con un coeficiente de fricción (COF) de 0,002 mediante la introducción de nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$ con glicerol en interfaces Si_3N_4 /zafiro [74].

Además, recientemente se realizó un estudio comparativo entre el uso de MXene de pocas capas (delaminado) y MXene multi-lámina como aditivo lubricante en agua. En dicho estudio, se midió que la reducción máxima de la tasa de fricción y desgaste para $Ti_3C_2T_x$ en nano-láminas fue de 34 % y 45 % respectivamente. En el caso del polvo multi-capas, fue del 10 % y el 5 % respectivamente, destacando las nano-láminas de MXene por sobre el MXene multi-lámina, mejorando significativamente el rendimiento tribológico del agua [31, 75].

- **Potencial uso como lubricante sólido:**

Con respecto a los estudios relacionados a recubrimientos de MXene tanto puro como híbrido, se ha analizado la resistencia al desgaste de dichos recubrimientos frotándolos con contracuerpos de politetrafluoroetileno, bajo presiones relativamente bajas de 20MPa, mostrando una resistencia al desgaste ultra alta con un deslizamiento casi sin desgaste durante aproximadamente 1200 ciclos de deslizamiento [30, 31, 76, 77]. Otros estudios investigaron el comportamiento tribológico de los recubrimientos multi-capas

de MXene, para presiones de contacto más altas que oscilan entre 0,35 y 1,47GPa. Estos estudios demostraron resultados prometedores, con una reducción de la fricción de hasta cuatro veces para varios sustratos, y una disminución pronunciada en la tasa de desgaste resultante a $8,58 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ cuando se deposita sobre discos de cobre [30, 78, 79]. Además, el MXene ha destacado como fases de refuerzo en compuestos de matriz polímero-metal con fines tribológicos [31, 80, 81]. La mayoría de los estudios atribuyen sus positivas propiedades de fricción y desgaste a la formación de tribocapas beneficiosas que consisten en nanoláminas de MXene compactadas o carbono grafitizado [30].

En un estudio reciente, se logró una reducción del COF al régimen superlúbrico (0,0067), con Ti_3C_2 MXene en ambiente de nitrógeno seco, y además, con la adición de grafeno a MXene, se redujo aún más hasta un valor de 0,0042 [82]. Sin embargo, solo se investigó el rendimiento tribológico a corto plazo de estos recubrimientos, o los recubrimientos fallaron después de aproximadamente 2000 ciclos de deslizamiento, lo que implica una vida útil del revestimiento considerablemente corta [30].

La literatura existente identifica ciertas deficiencias en los estudios anteriormente mencionados, como el uso de revestimientos fundidos no homogéneos, o la necesidad de híbridos complejos para reducir la fricción y el desgaste [30]. A pesar de lo anterior, un reciente estudio analizó la capacidad de lubricación sólida a largo plazo y el rendimiento de desgaste hasta 100000 ciclos del MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ multi-capa sobre acero inoxidable, demostrando un bajo COF de 0,13, y manteniendo una baja fricción incluso después de los 100000 ciclos con un COF de 0,2, lo que implica una reducción máxima de la fricción de 6 veces con respecto al acero inoxidable sin recubrimiento. Asimismo, se analizó el comportamiento de desgaste, observando índices de desgaste excepcionalmente bajos ($4 \cdot 10^{-9} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$). El rendimiento ultra resistente y de baja fricción, se le atribuye a las acumulaciones de nanohojas de MXene en los puntos de inversión de la pista de desgaste, que suministran continuamente el contacto tribológico con nanohojas frescas y lubricantes. En dicho estudio se comparó la vida útil de los recubrimientos con MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ fabricados, con otros nanomateriales 2D de última generación, como el grafeno de pocas capas y MoS_2 (con parámetros de pruebas tribológicas comparables), superando en rendimiento a los nanomateriales 2D de última generación en al menos 200% respecto a su vida útil, mejorando así significativamente la durabilidad y longevidad de los recubrimientos de lubricantes sólidos [30].

Lo anterior deja en evidencia que tanto los mecanismos fundamentales de fricción y desgaste de MXenes, como su rendimiento a largo plazo en deslizamiento en seco y altas presiones de contacto, son temas poco explorados actualmente, teniendo un enorme potencial para una mayor investigación y optimización ya que por ejemplo, el comportamiento de fricción superior en el estudio mencionado en el párrafo anterior en comparación con los estudios anteriormente mencionados sobre el MXene $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ como lubricante sólido, se le atribuye a la homogeneidad y calidad del recubrimiento notablemente mejores, lo que lleva a un rápido establecimiento de una tribolamina resistente al desgaste y de baja fricción [30].

En relación con los estudios dedicados a comparar las propiedades tribológicas entre MXene de pocas capas (delaminado) y MXene multi-lámina, solo se ha realizado un estudio (en la aplicación de aditivo lubricante en agua) que como se dijo anteriormente, el uso de escamas $Ti_3C_2T_x$ de una o pocas capas destaca por sobre el uso de multi-láminas [75]. Ahora teniendo en cuenta los MXene como recubrimientos para lubricación sólida, aún no se han desarrollado estudios que analicen el efecto del número de láminas sobre el comportamiento tribológicos de fricción y desgaste del material (comparar las propiedades tribológicas de los MXene de pocas capas con respecto a los MXene multi-lámina).

2.3. MXenes: Metodologías existentes de caracterización

Para poder estudiar las propiedades tribológicas (de fricción y desgaste) de los recubrimientos con MXene como lubricante sólido, vale decir, depositar por un lado MXene de pocas capas (delaminado) y por otro lado utilizar MXene multi-lámina, se requiere de una exhaustiva caracterización de las propiedades tanto de los MXenes como de los recubrimientos en sí. Lo anterior es para poder asegurar un trabajo de calidad, puesto que se ha demostrado que la homogeneidad y calidad de los recubrimientos tiene un efecto directo en las propiedades tribológicas del material [30].

2.3.1. Caracterización previa a experimentos de fricción y desgaste

- **MXenes antes de la deposición:**

El primer paso en la caracterización de MXenes es la evaluación visual, cuya importancia a menudo se pasa por alto sobre la caracterización final del producto. La conversión de MAX a MXene (incluso en forma multicapa) conduce a un cambio de color distintivo y visualmente obvio (Figura 2.4a). Si bien las fases MAX suelen ser de color gris, todos los MXenes tendrán sus colores distintos que están relacionados con sus propiedades ópticas, dependiendo de su estructura y composición. Con MXenes delaminados, las soluciones concentradas parecen ser negras, sin embargo, cuando se diluyen ($<0,5$ mg/mL) se hace evidente un color específico para cada MXene [83].

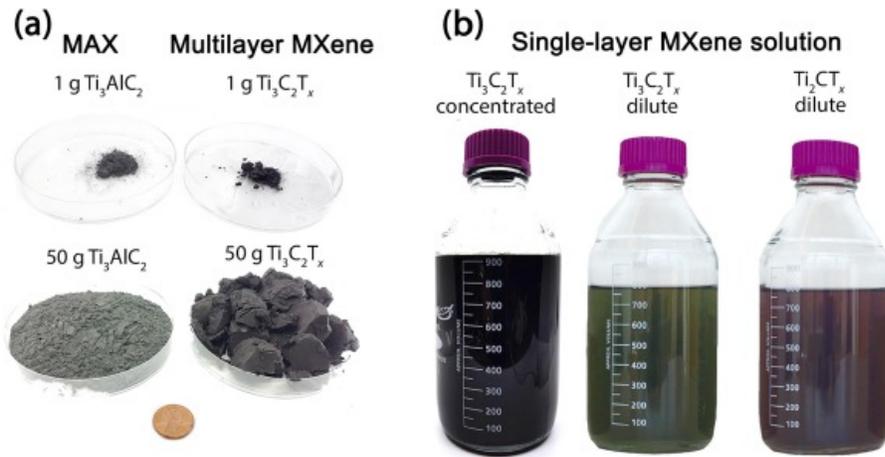


Figura 2.4: (a) Imágenes del precursor Ti_3AlC_2 MAX y de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ multi-lámينا. (b) Botellas con soluciones de MXene deslaminado, que ilustran sus colores característicos [83].

Para poder caracterizar la morfología del MXene de pocas capas o multi-lámينا, es necesario el uso del haz de electrones acelerado que ofrece la microscopía electrónica, que ayuda a analizar las características atómicas que van desde un tamaño de partícula nanométrico hasta micrométrico, haciendo que los efectos de difracción se produzcan a una escala mucho más pequeña que por ejemplo el microscopio óptico, convirtiéndose en una tecnología clave para la caracterización de materiales en una amplia gama de industrias [84, 85]. Hay dos tipos principales de microscopios electrónicos disponibles, el microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM), que se explicarán a continuación.

El SEM es un instrumento avanzado y versátil que se emplea principalmente para observar los fenómenos superficiales de los materiales, su textura, tamaño, forma y disposición de partículas. Se basa en el principio de que los electrones proporcionados por el cañón acelerado (electrones primarios, que poseen cantidades sustanciales de energía cinética), interactúan con la superficie tanto de forma elástica (sin pérdidas de energía), como inelástica (con pérdidas de energía), generando varias señales que al ser recolectadas por sensores, permiten generar imágenes. Cabe destacar que un requisito básico para implementar microscopía electrónica es el operar al vacío para garantizar que no se dispersen los electrones desde la fuente hasta la muestra, con el fin de obtener una alta resolución [84, 85].

Cuando el haz de electrones interactúa con la superficie, dispersándose tanto elástica como inelásticamente, producen señales tales como electrones primarios dispersos, electrones secundarios y rayos x. Para un análisis cuantitativo de la topografía superficial de una muestra (características microestructurales, morfología 3D, medición de partículas y porosidad), se hace uso del contraste de los electrones secundarios, mientras que los rayos x son utilizados para el análisis químico obteniendo un espectro de dispersión de energía [84, 85].

Por otro lado, si bien el TEM funciona similar en un principio al SEM, difieren en el hecho de que en el microscopio electrónico de transmisión, los electrones son transmitidos a través de la muestra y son enfocados por lentes y recogidos por un detector paralelo para formar una imagen, mientras que en el SEM el haz de electrones escanea la superficie de la muestra. Las energías electrónicas en TEM son mucho más altas que SEM, justamente para permitir penetrar a través del material y obtener un análisis de la microestructura interna de la muestra. TEM está contribuyendo significativamente a la evaluación de nanoestructuras, incluidas nanopartículas, nanotubos de carbono, grafeno y películas delgadas. Se puede determinar la morfología y la química 3D de las nanopartículas, mediante el análisis los electrones que se dispersan tanto elástica como inelásticamente (imágenes de campo brillante), difracción de electrones, y mediante el análisis de rayos x, 10 veces mejor que en el SEM [84, 85].

Otro aspecto importante al momento de caracterizar Mxenes son las terminaciones superficiales, que juegan un papel importante en la determinación de las propiedades del material. Entre las técnicas para la investigación de la química de superficies, la espectroscopia de fotoelectrones de rayos x (XPS) y la espectroscopia Raman (RMN) son comúnmente utilizadas. XPS se utiliza más comúnmente para determinar la composición media del material, debido a la sensibilidad que tiene a la superficie a causa de su baja profundidad de penetración, teniendo la capacidad de adquirir información sobre la composición química y los estados de oxidación elemental. Por otro lado, la espectroscopia Raman que mide fonones (vibraciones reticulares), puede proporcionar información sobre la unión en la estructura de los MXenes. RMN detecta huellas moleculares y es sensible a compuestos amorfos, así como a trazas de óxidos de metales de transición que a menudo están presentes en la estructura de los MXenes [83, 86]. Un ejemplo de las huellas dactilares moleculares de $Ti_3C_2T_x$ se presentan en la Figura 2.5.

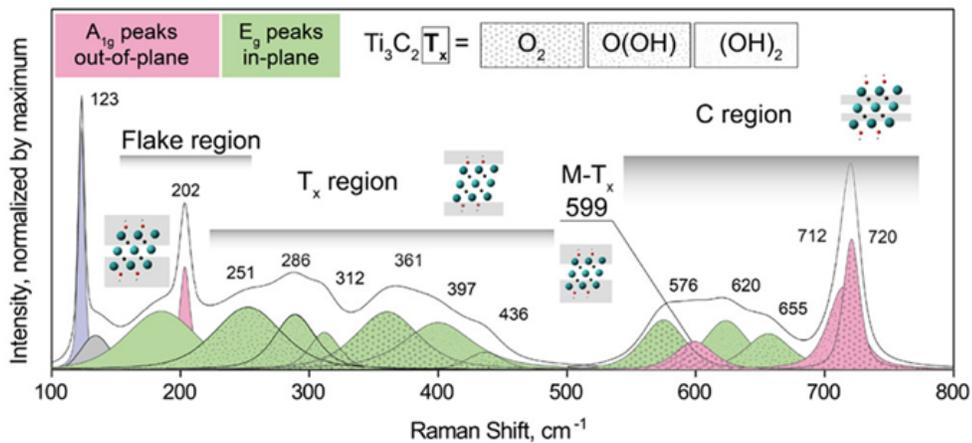


Figura 2.5: Espectro Raman obtenido de una capa $Ti_3C_2T_x$. El espectro se divide en 3 regiones: la región de las escamas, que corresponde a vibraciones de una escama de Mxene de 2 capas de titanio, una de carbono y grupos funcionales, la región T_x que representa las vibraciones de los grupos de superficies, y la región de carbono donde las vibraciones en el plano y fuera del plano de los átomos de carbono se localizan [86].

- **MXenes después de la deposición:**

Luego de depositar los MXenes, es necesario caracterizar los recubrimientos tanto en homogeneidad de MXenes en sustrato, grosor y tamaño en los tres ejes del recubrimiento, distancia interlaminar, y finalmente química superficial, este último punto como método de control de calidad para comprobar si la deposición altera de alguna manera la química superficial del MXene.

Las tareas de análisis comunes de caracterización como rugosidad de la superficie, grosor de recubrimiento y distancia interlaminar es posible realizar con la técnica de interferometría de luz blanca (WLI), con la que se obtiene una serie de interferogramas bidimensionales, ensamblándose mediante un *software* en un mapa topográfico 3D. La mayoría de los tipos de WLI emplean la técnica Mirau, que utiliza un espejo interno al objetivo del microscopio, para causar interferencia entre una señal de luz de referencia y la luz reflejada desde la superficie de la muestra [87].

Con respecto a la caracterización de la química superficial, esta se realiza con microscopía Raman y XPS tal como se explicó anteriormente.

2.3.2. Caracterización después de los experimentos de fricción y desgaste

Luego de los experimentos tribológicos de fricción y vida útil, se obtienen cicatrices de desgaste tridimensionales y de naturaleza o geometría irregular, por lo que el mapa topográfico 3D obtenido de la técnica de WLI permite medir la cantidad de material perdido en dichas pruebas. La principal ventaja de WLI es el campo de visión flexible de hasta unos pocos milímetros con capacidad de imagen 3D real simultánea. Además, como se ha demostrado, tiene una amplia capacidad de rango de escaneo vertical, lo que permite resolver una variedad de problemas de modificación de superficies de manera simple [87].

En superficies originalmente planas, el volumen de desgaste es simplemente el volumen de material que se elimina de la superficie, y el *software* de análisis del WLI permite medir la desviación volumétrica de la superficie plana [87].

Capítulo 3

Metodología de trabajo experimental

A continuación, se presenta un diagrama de bloques que contiene las actividades desarrolladas, y luego la profundización y explicación de cada una de ellas:

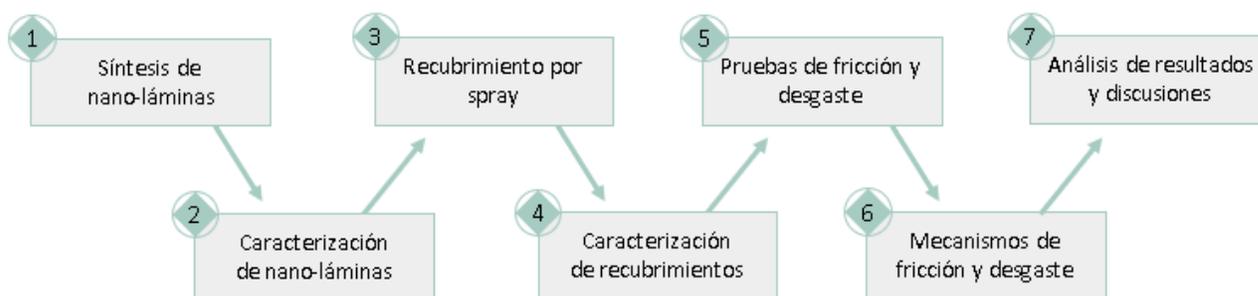


Figura 3.1: Resumen de la metodología con los principales hitos desarrollados.

3.1. Síntesis y caracterización de las nano-láminas de MXene

A continuación, se presenta la metodología empleada tanto en la síntesis como en la caracterización de las nano-láminas $Ti_3C_2T_x$ multi-lámina y de pocas capas.

3.1.1. Síntesis

Para generar nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$ en forma de acordeón, se trataron 2g de MAX- Ti_3AlC_2 en polvo (comprados a *Forsman Scientific Co. Ltd.*, Pekín, China) con ácido fluorhídrico con una concentración del 40%. El proceso de grabado se realizó bajo agitación magnética a una velocidad de 60rpm, mientras que el tiempo y la temperatura del proceso fueron de 24 horas y 35°C. La centrifugación a una velocidad de 3500rpm durante 5 minutos permitió recoger el residuo. El pH final de 6 se ajustó mediante varios ciclos de lavado con agua desionizada. Posteriormente, la suspensión se filtró al vacío y se liofilizó durante 24 horas a -60°C (presión inferior a 30Pa), generando así las nano-láminas de $Ti_3C_2T_x$ multi-lámina.

Para generar nano-capas de $Ti_3C_2T_x$ delaminadas (o también llamadas “de pocas capas”), las nano-capas multi-lámina obtenidas se exfoliaron por ultrasonidos durante 8 minutos. La suspensión obtenida tras la sonicación se centrifugó durante 5 minutos a 1550rpm, antes de

recoger y liofilizar el sobrenadante.

3.1.2. Caracterización

Las nano-capas producidas de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ multi-lámina y de pocas capas, se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando el microscopio FEI Tecnai F20, con una tensión de aceleración de 200kV. Además, se realizó una espectroscopia Raman utilizando el espectrómetro WITec Alpha 300 RA, adquiriendo 256 espectros con un tiempo medio de integración de 4s. Para ello, se utilizó una longitud de onda Raman de 633nm (10 % de intensidad del láser) y una rejilla de 300g/mm. La espectroscopia de foto-electrones de rayos X se realizó utilizando radiación $\text{AlK}\alpha$ no monocromática a 15 kV y 400W con una energía de paso de 44,75eV. Después de haber realizado escaneos más gruesos entre 1000 y 0eV con un tamaño de paso de 1eV, se adquirieron escaneos detallados de los picos Ti_{2p} , O_{1s} y C_{1s} con una resolución mejorada de 0,1eV. Para el pico de Ti_{2p} se aplicó una sustracción de fondo lineal, mientras que los picos restantes se corrigieron aplicando el método Shirley.

3.2. Deposición

Continuando con el experimento, antes de realizar la deposición es necesario preparar tanto el sustrato a recubrir (acero inoxidable de 1cm^2 de superficie), como la solución de MXene a depositar. A continuación, se describen ambas actividades:

- **Preparación de sustrato:** La preparación del sustrato consiste en limpiar la superficie a la que se le realizará la deposición. Dicha limpieza se realizó en un limpiador ultrasónico estándar, durante 10 minutos utilizando etanol.

Luego de pasados los 10 minutos de limpieza, se procede a secar la superficie de los sustratos mediante un secador de pelo, para finalmente almacenar dicho sustrato en una placa petri y de esta manera evitar que se ensucie.

- **Preparación de las soluciones:** Para preparar las soluciones, en primer lugar, se utilizó una balanza analítica AS R2 PLUS para poder medir la cantidad de MXene (ya sea multi-lámina o pocas capas) a utilizar, puesto que se realizaron soluciones de 2mg y 5mg de MXene por cada mL de solvente (100 % etanol 95°).

Luego, para poder mezclar las soluciones y homogeneizarlas, se utilizó el limpiador ultrasónico con agua de la llave durante 1 hora.

Luego de preparar el sustrato y las soluciones de 2mg/ml y 5mg/mL de MXene tanto multi-lámina como de pocas capas, se procede a la deposición. El método utilizado para realizar la deposición del MXene sobre el sustrato, es el recubrimiento por spray (o “*spray coating*”) mediante un aerógrafo *Master Airbrush G25* (para mayor entendimiento ver montaje en la Figura 3.2). En dicha Figura se puede observar que el aerógrafo está situado sobre el centro de un agitador magnético, con el objetivo de asegurar una correcta dispersión con el sustrato bien centrado, además de controlar su temperatura.

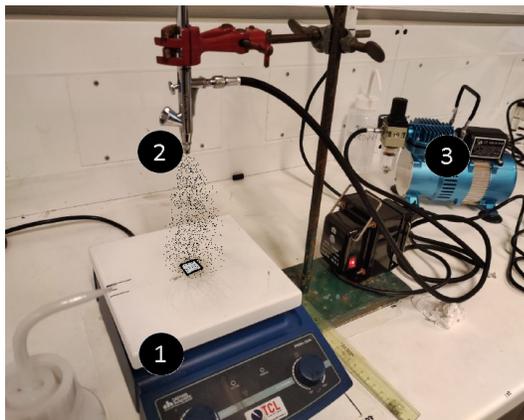


Figura 3.2: Montaje del recubrimiento por spray donde: (1) Agitador magnético con sustrato centrado; (2) Aerógrafo; (3) Compresor.

Al momento de recubrir el sustrato, se fijó una temperatura de 90°C en el agitador magnético (punto (1) de la Figura 3.2), un total de 2mL de solución de MXene a depositar en el punto (2) de la figura, además de una altura de rocío de 14cm con respecto al sustrato, y por último una presión de $20\text{lb}/\text{in}^2$ en el compresor (punto (3) de la figura). Cabe destacar que dichos parámetros fueron obtenidos gracias a diversos trabajos realizados en el laboratorio, donde se han conseguido recubrimientos exitosos [88].

Así, se realizaron 4 tipos de recubrimientos: 2mg/mL de MXene multi-lámina, 5mg/mL de MXene multi-lámina, 2mg/mL de MXene pocas capas y 5mg/mL de MXene pocas capas.

3.3. Caracterización antes de las pruebas tribológicas

La caracterización de los recubrimientos fue realizada en primer lugar con el microscopio óptico ZEISS Axioscope 5 para la homogeneidad, y en segundo lugar con el interferómetro de luz blanca del tribómetro multifuncional RTEC MFT-5000, para medir la rugosidad y espesor de los recubrimientos.

3.3.1. Homogeneidad

Para comprobar la homogeneidad de los recubrimientos, se realizaron fotografías mediante el microscopio óptico con magnificación $\times 5$ y $\times 20$, que fueron analizadas de manera visual para comparar los recubrimientos.

3.3.2. Rugosidad y espesor

Para la medir la rugosidad se utilizó interferómetro de luz blanca donde se midió la profundidad de la superficie de cada tipo de recubrimiento, en un rango de -25 a $25\mu\text{m}$. Luego, el *software* del equipo proporciona los valores de rugosidad media superficial “Ra” después de trazar líneas de medición (3 por cada recubrimiento) sobre las fotografías resultantes.

Con respecto a la medición del espesor, se realizó utilizando el interferómetro de luz blanca, con una metodología que consiste en recubrir solo la mitad del sustrato, y trabajar la imagen

generada por el interferómetro de luz blanca con el *software* “Gwyddion” [89].

3.4. Pruebas de fricción y desgaste

Las pruebas de fricción y desgaste de los recubrimientos fueron hechas utilizando el tribómetro multifuncional RTEC MFT-5000, realizando ensayos con 0,1 y 0,2N de carga normal, en donde cada prueba constó de 15 minutos de ciclos lineales de desplazamiento de 2,5mm de longitud, con una bola de acero 52100, con el objetivo de medir su COF (coeficiente de fricción). Cabe destacar que las pruebas también fueron realizadas a la referencia, para poder tener una comparativa entre recubrimientos con MXene multi-lámina, MXene de pocas capas, y acero sin recubrimiento.

Así, se realizaron alrededor de 6 pruebas tribológicas por cada recubrimiento. Se comenzó con una velocidad de rodaje de 6mm/s (bola de 6,35mm de diámetro), y debido a los resultados obtenidos se decidió disminuir la velocidad a 2,5mm/s (bola de 4mm de diámetro) y repetir el experimento. Además de dichas velocidades, se trabajó con una aceleración de $1\text{mm}^2/\text{s}$.

3.4.1. Trabajo de datos proporcionados en las pruebas tribológicas

El tribómetro realiza 100 mediciones por segundo, y para poder visualizar el COF de los recubrimientos a lo largo del tiempo, se grafica 1 medición por segundo, correspondiendo al promedio de las 100 mediciones realizadas en dicha unidad de tiempo, utilizando el *software Excel*. Así, se obtienen gráficos como por ejemplo el de la Figura 3.3, que muestra las distintas pruebas realizadas al recubrimiento con 2mg/mL de MXene de pocas capas, con una carga normal de 0,1N y 6mm/s de velocidad de rodaje.

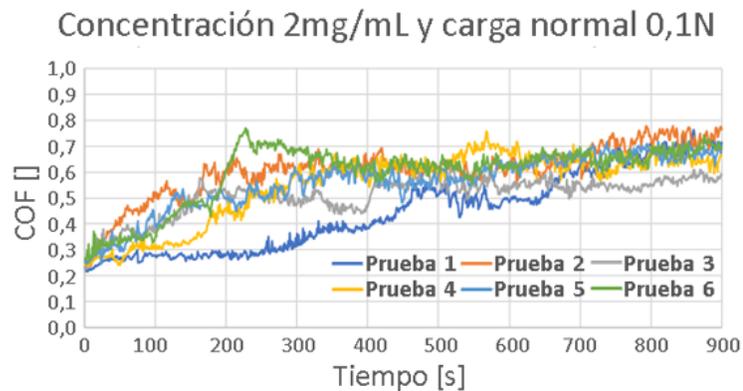


Figura 3.3: Ejemplo del gráfico obtenido de las pruebas tribológicas para una configuración del MXene de pocas capas. Para ver todos los gráficos obtenidos ver Anexos A.1 y A.2.

Luego, se calcula el promedio de las pruebas mostradas y se grafican junto a su intervalo de confianza (IC). El IC se calcula a partir de la función interna del *software*, que toma como parámetros el nivel de confianza que en este caso es de 95 %, el número de datos por segundo que en el caso del ejemplo (Figura 3.3) es 6, y la desviación estándar de la muestra en cada

segundo, que es calculada también por su función presente en el *software*. Así, se transforma el gráfico que muestra todos los ensayos realizados para una configuración en específico (Figura 3.3), al gráfico de la Figura 3.4 que muestra el promedio junto a su error asociado.

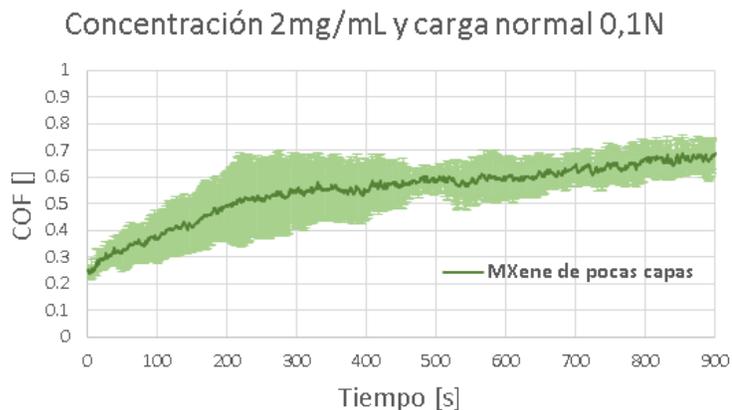


Figura 3.4: Ejemplo del gráfico promedio obtenido.

3.5. Caracterización después de las pruebas tribológicas

La caracterización de las pistas de desgaste fue realizada utilizando nuevamente el microscopio óptico, realizando fotografías con magnificaciones x5 y x20. Las tomadas con x5 fueron fotos panorámicas de todas las pistas de desgaste, mientras que las x20 fueron realizadas únicamente a las pruebas con velocidad de rodaje igual a 2,5mm/s, para las 3 zonas de interés dentro de una pista de desgaste de movimiento lineal: los extremos donde se tiene una velocidad igual a cero, y en el medio donde se tiene la velocidad máxima de la carga normal.

Capítulo 4

Resultados y discusiones

A continuación, se presentan los resultados obtenidos (juntos con sus respectivas discusiones) de la caracterización de las nano-láminas utilizadas en el experimento (tanto de MXene de pocas como multi-lámina), de la caracterización de los recubrimientos obtenidos, de las pruebas tribológicas realizadas, y finalmente de la caracterización de las pistas de desgaste producidas por las pruebas de fricción.

4.1. Caracterización de nano-láminas utilizadas

La microscopía electrónica de transmisión (gráficos (a) y (b) de la Figura 4.1) verifica la estructura de capas de los dos tipos de nano-hojas sintetizadas (multi-lámina y de pocas capas). Según un análisis estadístico, las nano-hojas de $Ti_3C_2T_x$ de pocas capas constan en promedio de unas 15 láminas, mientras que las nano-hojas multi-lámina son mucho más gruesas en la dirección z y tienen en promedio 95 capas, lo que hace posible el estudio del efecto de número de láminas en las propiedades tribológicas del MXene al realizar pruebas de fricción y desgaste, comparando recubrimientos con MXene multi-lámina y recubrimientos con MXene de pocas capas.

Independientemente de las nano-hojas consideradas, las dimensiones laterales eran similares ($\sim 2\mu m$). El análisis de composición realizado mediante TEM-EDX detectó sólo pequeñas trazas de Al procedentes de la fase MAX parental (alrededor del 0,5 % en peso), confirmando así un proceso de grabado eficiente, que da lugar a nano-láminas de MXene de gran pureza.

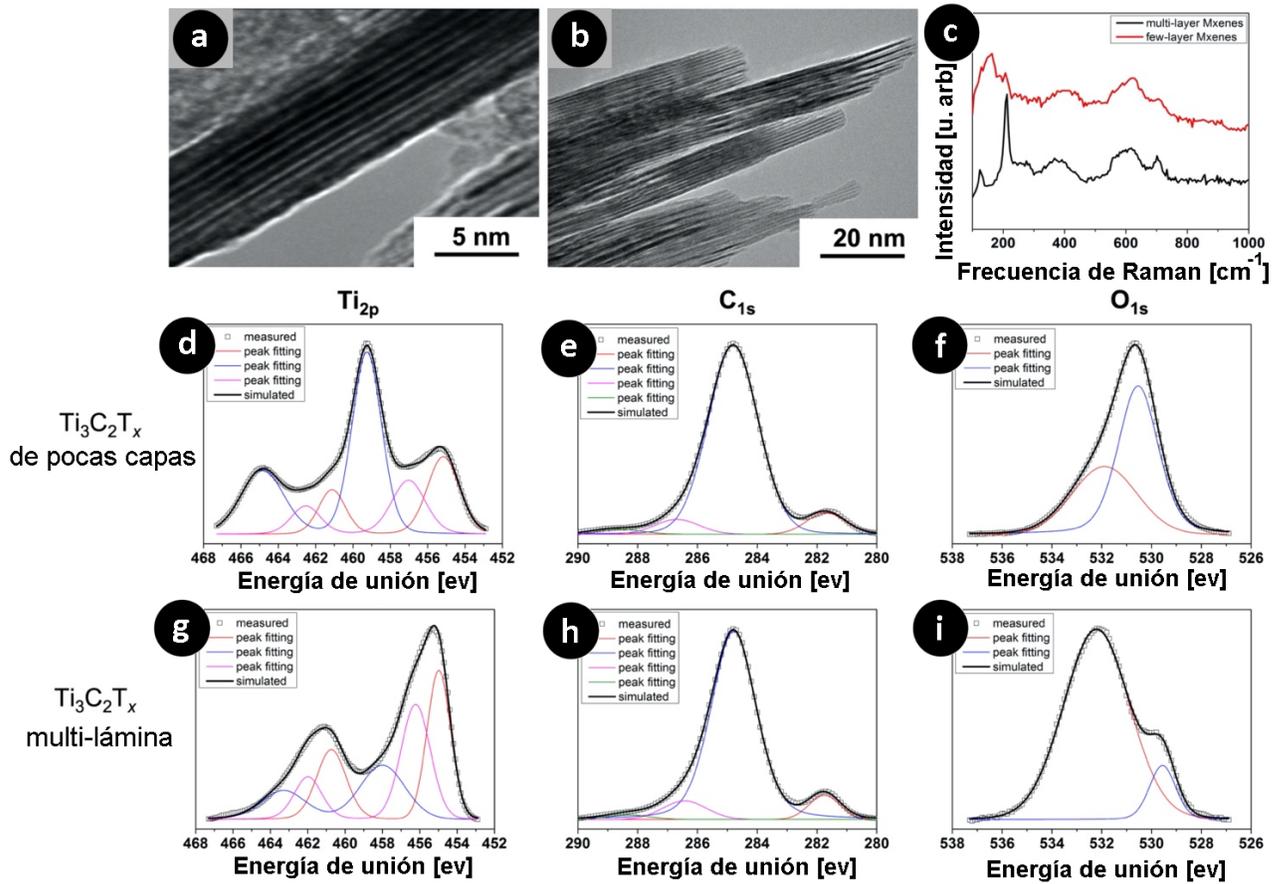


Figura 4.1: Micrografías electrónicas de transmisión de: (a) Nano-láminas $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ de pocas capas y (b) multi-lámina, mientras que (c) muestra los correspondientes espectros Raman, siendo la curva roja para el MXene de pocas capas y la negra para el multi-lámina. Además, los escaneos XPS detallados de las regiones: (d y g) Ti_{2p} , (e y h) C_{1s} y (f e i) O_{1s} , respectivamente de las nano-láminas de pocas de pocas capas y de las multi-lámina. Para todos los datos XPS, la suma de todas las funciones de ajuste utilizadas se muestra en las líneas negras sólidas, que coinciden adecuadamente con los datos experimentales.

4.2. Caracterización antes de las pruebas tribológicas

A continuación, se presentarán los resultados de la homogeneidad, rugosidad y espesor de los recubrimientos realizados.

4.2.1. Homogeneidad

Las fotografías tomadas a la referencia (sustrato sin recubrimiento) se encuentran en la Figura 4.2, donde se ve que la superficie del material tiene una dirección preferencial, que viene dado desde el momento de su fabricación.

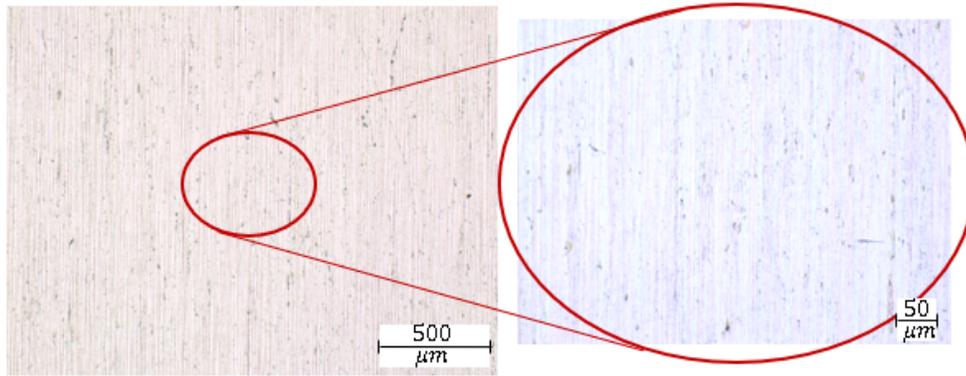


Figura 4.2: Superficie de la referencia con aumento x5 y su respectivo aumento x20.

En el caso del recubrimiento con 2mg/mL, las fotografías se encuentran en la Figura 4.3, donde se ven recubrimientos homogéneos para ambos tipos de MXene, ya que no se perciben zonas distintas a otras, lo que implica que los MXene cubrieron correctamente y de forma pareja las muestras de acero inoxidable, con la salvedad de que se observan en ambos casos aglomeraciones de MXene repartidas por la superficie. La diferencia que se observa es que el MXene multi-lámina presenta más aglomeraciones, pero más pequeñas que las del MXene de pocas capas, que presenta menos aglomeraciones pero más grandes, o mínimo del tamaño de las aglomeraciones más grandes del MXene multi-lámina. Además, se observa una distribución más homogénea de las aglomeraciones en el MXene multi-lámina.

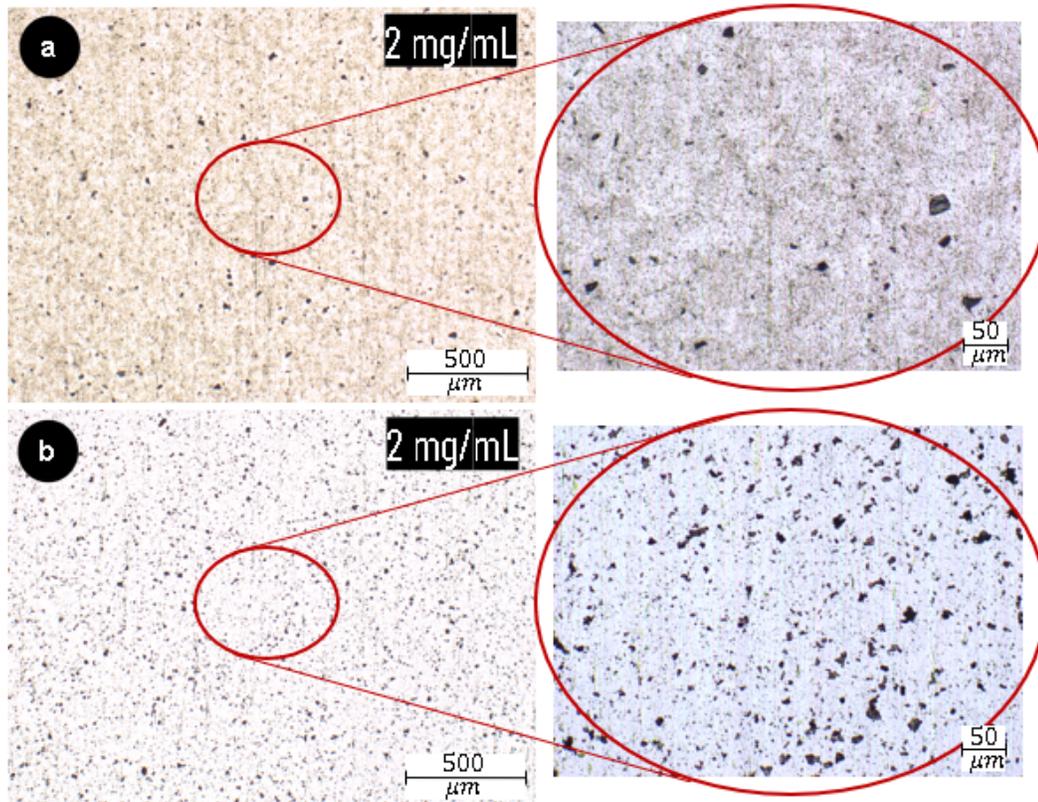


Figura 4.3: Superficie de los recubrimientos con 2mg/mL de MXene: (a) De pocas capas; (b) Multi-lámina.

Por último, para el recubrimiento con 5mg/mL, las fotografías se encuentran en la Figura 4.4, donde se hace más evidente el hecho de que se tiene una distribución más homogénea de las aglomeraciones en el MXene multi-lámina, además de observarse nuevamente que el MXene de pocas capas presenta aglomeraciones más grandes, mientras que el multi-lámina presenta más aglomeraciones, y más pequeñas en comparación.

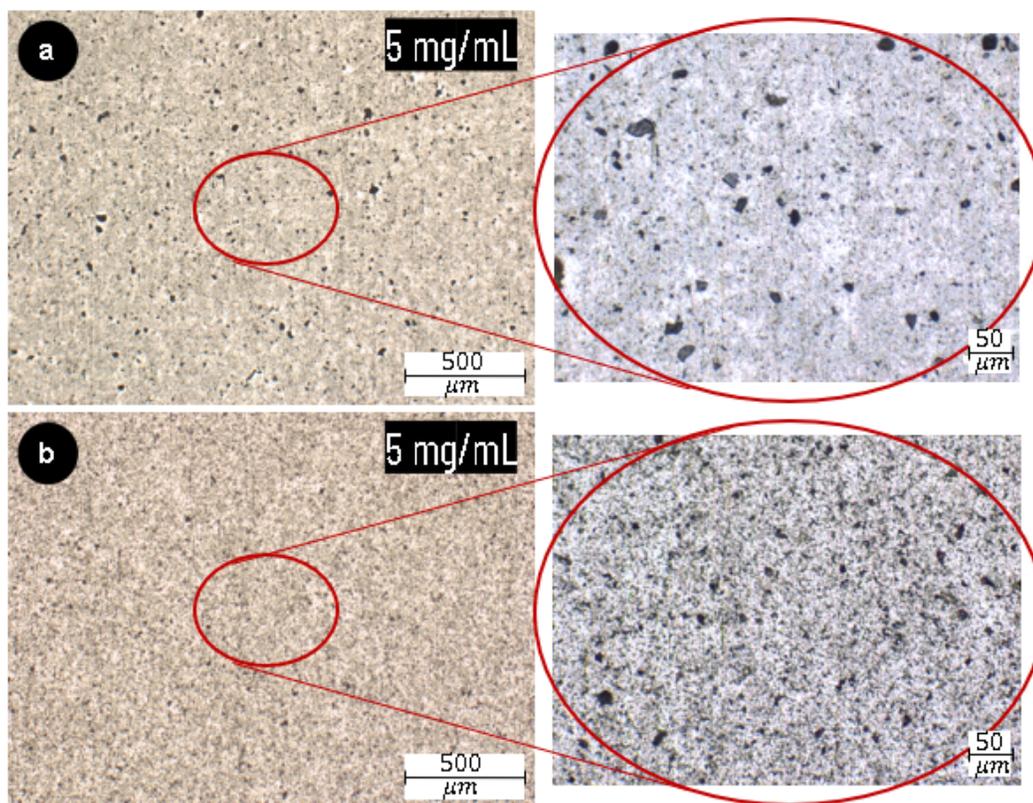


Figura 4.4: Superficie de los recubrimientos con 5mg/mL de MXene: (a) De pocas capas; (b) Multi-lámina.

4.2.2. Rugosidad y espesor

Los valores de rugosidad media superficial “Ra” proporcionados por el software del tribómetro, corresponden a los valores que se muestran en la Tabla 4.1, donde se observa que la rugosidad de los recubrimientos de MXene son similares a la referencia.

Tabla 4.1: Rugosidad media, promedio de 3 líneas de medición para cada caso.

	Referencia	2[mg/ml] Mxene pocas capas	5[mg/ml] Mxene pocas capas	2[mg/ml] Mxene multi-lámina	5[mg/ml] Mxene multi-lámina
Ra[nm]	39,99	50,67	61,33	51,33	46,00
Error[%]	13,60	30,19	24,94	36,03	63,90

Con respecto a la medición del espesor, se obtienen los valores de espesor de recubrimiento “ h_{rec} ” que se muestran en la Tabla 4.2, donde se observa que a mayor volumen depositado de solución de MXene, mayor es el espesor del recubrimiento.

Tabla 4.2: Espesor de cada tipo de recubrimiento.

	2[mg/ml] Mxene pocas capas	5[mg/ml] Mxene pocas capas	2[mg/ml] Mxene multilamina	5[mg/ml] Mxene multilamina
hrec[nm]	156,43	333,31	149,37	335,64
Error[%]	7,49	4,53	20,26	6,78

4.3. Pruebas de fricción y desgaste

A continuación, se muestran los resultados y discusiones de las pruebas tribológicas realizadas a los recubrimientos, tanto con 6mm/s como con 2,5mm/s de velocidad de rodaje.

4.3.1. Pruebas con velocidad de 6mm/s

A continuación, se presentan los gráficos de los COF promedio, obtenidos luego de trabajar los datos proporcionados por el equipo.

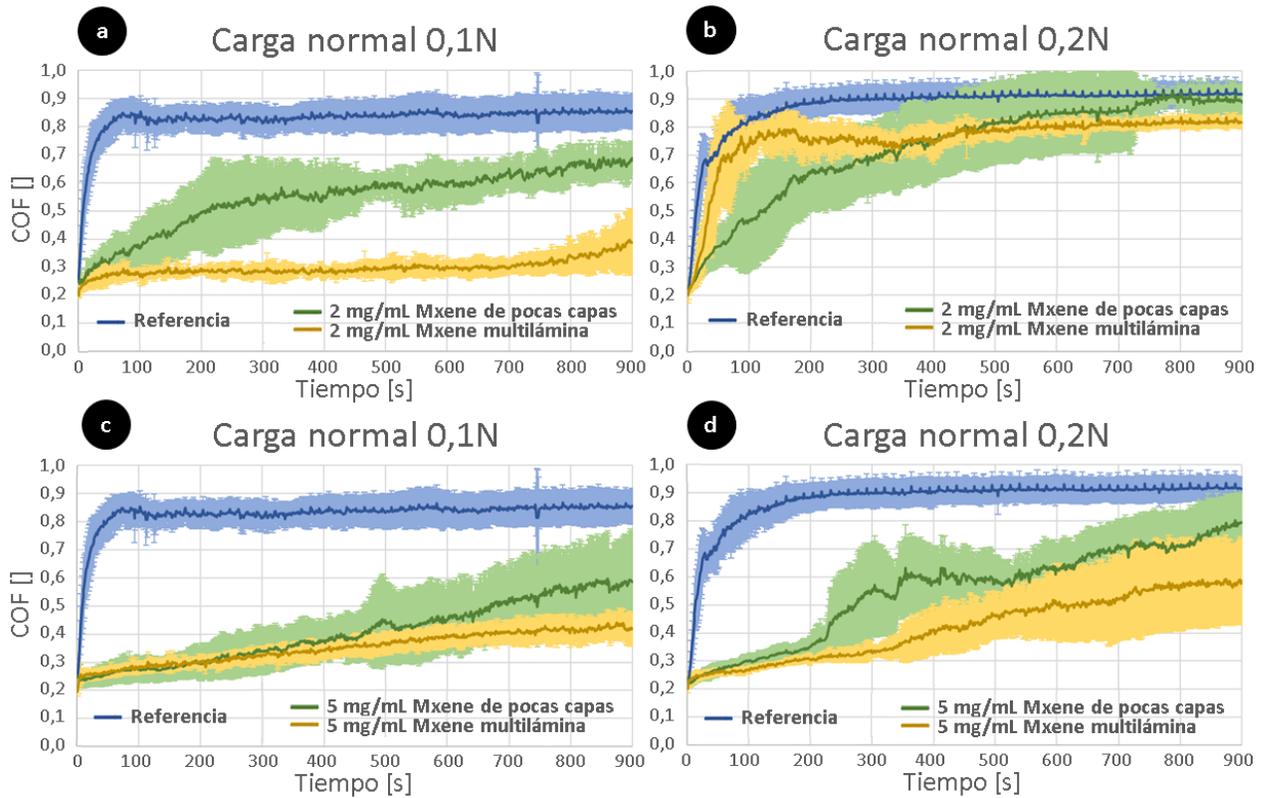


Figura 4.5: Valores promedio del COF registrado para la referencia (azul), recubrimiento con MXene de pocas capas (verde) y recubrimiento con MXene multi-lámina (amarillo) para las siguientes cargas normales y concentraciones: (a) 0,1N y 2mg/mL; (b) 0,2N y 2mg/mL; (c) 0,1N y 5mg/mL; (d) 0,1N y 5mg/mL. Para poder apreciar cada ensayo tribológico por separado, ver Anexo A.1.

En los gráficos mostrados anteriormente, se ve que la referencia tiene el mayor COF registrado en todo el experimento, llegando a un valor promedio máximo de aproximadamente 0,85 para una carga normal de 0,1N (gráficos (a) y (c) de la Figura 4.5) y un máximo de 0,9 para una carga de 0,2N (gráficos (b) y (d) de la Figura 4.5) luego de aproximadamente 100 segundos lo que equivale a 240 ciclos, permaneciendo constantes hasta la finalización del ensayo. Lo anterior representa un comportamiento típico de rodaje o movimiento de carga entre metales, y específicamente en el caso de la referencia con 0,1N de carga, un comportamiento de contacto seco no lubricado, y en la referencia con 0,2N de carga, un contacto lubricado no intencionalmente, con una pequeña cantidad de contaminación superficial u óxido que se degrada rápidamente, y en ambos casos descritos el contacto existente entre las asperezas, el aumento del área de contacto y/o la eliminación de contaminaciones en la superficie, aumentan la adhesión, provocando así una mayor fricción y valores superiores de COF [30, 90].

Con respecto a los ensayos de los recubrimientos en la Figura 4.5, se ve en el gráfico (a) que el MXene multi-lámina presenta un COF de 0,40 luego de 2160 ciclos o 900 segundos, mientras que el MXene de pocas capas presenta un valor de 0,70. En el caso del gráfico (b), el MXene multi-lámina presenta un COF final de 0,80, mientras que el MXene de pocas capas un COF final de 0,90, igual a la referencia. Para el gráfico (c), el MXene multi-lámina llega hasta un COF de 0,40 y el MXene de pocas capas hasta 0,60. Por último para el grá-

fico (d), el MXene multi-lámina registró un COF final de 0,60 y el MXene de pocas capas 0,80. Además, con respecto a la evolución en el tiempo, se puede apreciar que en general las pruebas realizadas a MXene de pocas capas presentan un mayor ruido que las realizadas a MXene multi-lámina, a excepción del gráfico (d), además de presentar en ambos MXenes una trayectoria más estable que la referencia, al no presentar el comportamiento de metal contra metal, a diferencia del gráfico (b).

Así, se ve tanto gráficamente como en los valores de COF final registrados, que el MXene multi-lámina tiende a tener un mejor desempeño en términos de fricción y desgaste que el MXene de pocas capas, presentando menores valores de COF. A continuación, se analizarán las principales diferencias observadas en la Figura 4.5 entre los recubrimientos multi-lámina y de pocas capas, cuando se aumenta la concentración y la carga normal.

- Con respecto a la variación en la concentración de MXene, un aumento de este tiene un efecto directo en el desempeño del material, ya que comparando los gráficos (a) y (c), el cambio de concentración para la carga menor implicó una mejora en el COF final para el MXene de pocas capas en 0,1 unidades, mientras que para el MXene multi-lámina no significó una mejora.

Además, para la carga mayor (gráficos (b) y (d)) un aumento de la concentración hizo que el comportamiento pasara de ser parecido a la referencia, a ser parecido al resto de los gráficos donde se tiene claramente un mejor desempeño para MXene multi-lámina.

- Con respecto a la carga normal, su aumento tiene un efecto directo en el desempeño del material, ya que como se observa en la Figura 4.5, el aumento para ambas concentraciones significó un peor desempeño al registrar valores mayores de COF. En el caso de 2mg/ml, el aumento hizo que tanto el MXene multi-lámina como el de pocas capas presentara (en el gráfico (b)) un comportamiento similar a la referencia, es decir, similar a un comportamiento de metal contra metal, indicando que la carga penetró el MXene llegando rápidamente al acero, lo que implica que no hubo efecto lubricante importante con los parámetros de operación utilizados en esas pruebas.

Por otro lado, en el caso de 5mg/mL, el aumento de la carga significó que ambos materiales aumentarían su COF final en 0,2, además de hacer que el MXene multi-lámina (gráfico (d) de la Figura 4.5) presente más ruido que en los demás gráficos.

Dicho lo anterior, se tiene que en general el MXene multi-lámina presenta un mejor desempeño en términos de fricción y desgaste. Los gráficos también indican que si se cambia algún parámetro en la configuración del experimento, se podrían tener efectos sobre la información proporcionada por los resultados, ya que el gráfico (b) de la Figura 4.5 no proporciona información para diferenciar ambos recubrimientos, debido a que se penetró rápidamente el MXene teniendo un comportamiento como la referencia. Sumado a lo anterior, está el hecho de poder conseguir ensayos tribológicos que presenten menos ruido, lo que sugiere la posibilidad de repetir los ensayos cambiando algún parámetro.

Otra razón para cambiar algún parámetro de operación, es que los COF finales obtenidos para los MXene fueron considerablemente mayores a los conseguidos en trabajos anteriores, donde empleando una carga normal de 0,1N, velocidad de rodaje de 1mm/s y longitud de

carrera de 0,6mm, se obtuvo un COF de aproximadamente 0,1 luego de 100000 ciclos para MXene multi-lámina de una solución de 0,7mg/mL, en donde se le atribuye dicho comportamiento a la formación de tribocapas beneficiosas resistentes al desgaste y de baja fricción, que consisten en una mezcla de óxido de acero y de titanio, como resultado de la degradación del MXene inducida por procesos termomecánicos durante la carga tribológica, cuyo mecanismo de comportamiento de baja fricción se observa en la Figura 4.6 [30]. Dicho experimento se realizó con una menor velocidad de rodaje y concentración de MXene, y debido a que ya se aprecia el efecto en el cambio de concentración en la Figura 4.5, es que se decide variar la velocidad de rodaje, con el objetivo de tener mayor información sobre la diferencia de MXene multi-lámina y de pocas capas, y para estudiar el efecto de la velocidad de rodaje en el desempeño del material.

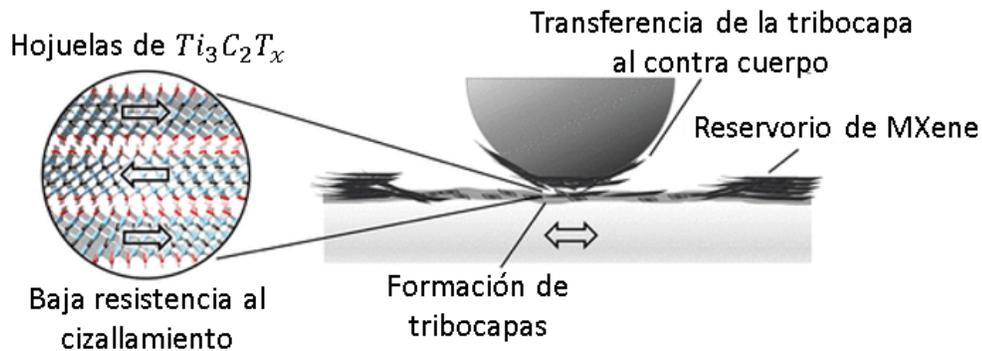


Figura 4.6: Ilustración esquemática del mecanismo del comportamiento de baja fricción del MXene, derivado de la caracterización de materiales avanzada [30].

Así, se decidió repetir el experimento desde la preparación del sustrato y de las soluciones previo a la deposición, y realizar nuevamente las pruebas tribológicas cambiando la velocidad de rodaje de 6mm/s a 2,5mm/s, describiendo así un ciclo por segundo al tener una distancia de 2,5mm de desplazamiento.

4.3.2. Pruebas con velocidad de 2,5mm/s

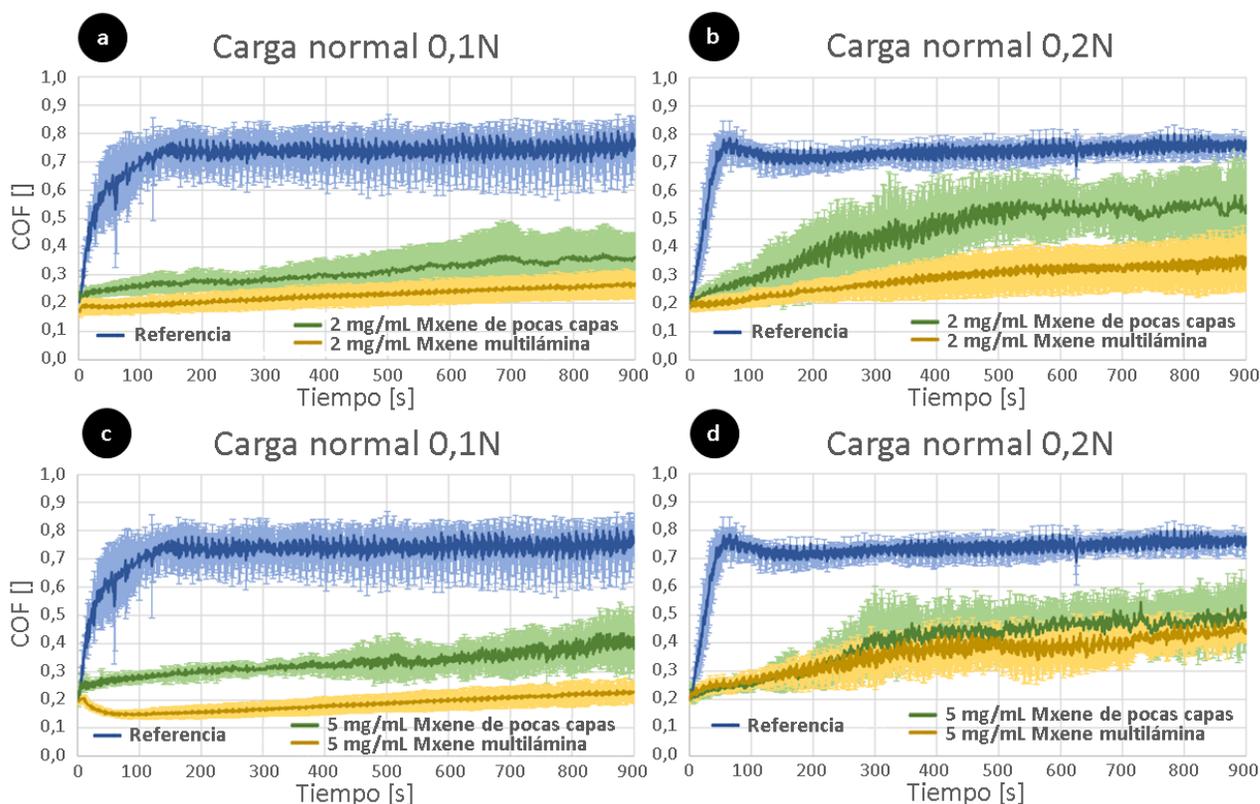


Figura 4.7: Valores promedio del COF registrado para la referencia (azul), recubrimiento con MXene de pocas capas (verde) y recubrimiento con MXene multi-lámina (amarillo) para las siguientes cargas normales y concentraciones: (a) 0,1N y 2mg/mL; (b) 0,2N y 2mg/mL; (c) 0,1N y 5mg/mL; (d) 0,1N y 5mg/mL. Para poder apreciar cada ensayo tribológico por separado, ver Anexo A.2.

Tal como se ve en los gráficos de la Figura 4.7, nuevamente la referencia tiene el mayor COF registrado en todo el experimento, llegando a un valor promedio máximo de 0,77 para ambas cargas normales, luego de aproximadamente 100 segundos lo que equivale a 100 ciclos, permaneciendo constantes hasta la finalización del ensayo. El comportamiento de la referencia sometida a una velocidad de rodaje de 2,5mm/s es el mismo al observado en el experimento con 6mm/s (Figura 4.5).

Con respecto a los ensayos de los recubrimientos, en la Figura 4.7 se ve que en el gráfico (a) el MXene multi-lámina presenta un COF final de 0,25, mientras que el MXene de pocas capas un valor de 0,35. En el caso del gráfico (b), el MXene multi-lámina presenta un COF final de 0,35, mientras que el MXene de pocas capas 0,55. Para el gráfico (c), el MXene multi-lámina llega hasta un COF de 0,22 siguiendo una trayectoria de pendiente negativa los primeros 100 segundos, y el MXene de pocas capas hasta 0,40. Por último para el gráfico (d), el MXene multi-lámina registró un COF final de 0,43 y el MXene de pocas capas 0,50.

Así, se ve nuevamente que el MXene multi-lámina tiene un mejor desempeño como posible

lubricante sólido que el MXene de pocas capas, al registrar menores valores de COF en las pruebas tribológicas, además de notar tanto en la Figura 4.7 como en los valores mostrados en el párrafo anterior, que el aumento de concentración no significó una variación significativa en el rendimiento del material, ya que al aumentar la concentración se tiene prácticamente la misma trayectoria y valor final de COF, de hecho la mayor diferencia en el COF final fue de 0,08 para el MXene multi-lámina al trabajar con una carga normal de 0,2N.

Por otro lado, comparando los gráficos de la Figura 4.7 con los de la Figura 4.5, se puede observar que con una disminución de la velocidad de rodaje la referencia sigue teniendo el mismo comportamiento de contacto metal contra metal, disminuyendo el COF final a 0,75 en ambos casos. Para poder analizar el efecto que tiene dicha disminución en el desempeño del MXene, hay que tener en cuenta que al mantener constante el tiempo total del experimento, los ensayos realizados con 6mm/s alcanzan 2160 ciclos, mientras que los realizados con 2,5mm/s alcanzan 900 ciclos. Así, para comparar ambos sets de gráficos se tomarán en cuenta los valores de COF registrados luego de 900 ciclos, y recordando que un ciclo son 2,5mm, en los gráficos de la Figura 4.5 esto se alcanza luego de 375 segundos, mientras que en los de la Figura 4.7 al momento de finalizar el experimento, luego de 900 segundos. En la Tabla 4.3 se muestra el COF promedio registrado luego de 900 ciclos para cada caso estudiado.

Tabla 4.3: Valor del COF registrado luego de 900 ciclos.

Tipo de recubrimiento	COF [-]			
	Carga de 0,1[N]		Carga de 0,2[N]	
	2,5[mm/s]	6[mm/s]	2,5[mm/s]	6[mm/s]
Referencia	0,77	0,85	0,77	0,90
2[mg/mL] MXene pocas capas	0,35	0,55	0,55	0,75
5[mg/mL] MXene pocas capas	0,40	0,38	0,50	0,60
2[mg/mL] MXene multi-lámina	0,25	0,30	0,35	0,75
5[mg/mL] MXene multi-lámina	0,22	0,35	0,45	0,40

Así, se observa en la Tabla 4.3 que para una menor velocidad de rodaje, el MXene multi-lámina y de pocas capas tienden a tener un mejor desempeño, además de observar en los gráficos una menor cantidad de ruido y un mejor desempeño para los recubrimientos con MXene multi-lámina en todos los escenarios, teniendo en promedio una disminución del COF en un 59 % respecto a la referencia, versus un 42 % para el MXene de pocas capas (para más detalle de los cálculos ver Anexo B).

Lo anterior indica por una parte que el MXene multi-lámina es más resistente al desgaste por fricción que el MXene de pocas capas, y por otra parte que la velocidad de rodaje incide en el desempeño del material, lo que permite formular la hipótesis de que también incide en la formación de las tribocapas beneficiosas que permiten un comportamiento resistente al desgaste. Lo anterior se comprobará en la Sección 4.4 de caracterización de pistas de des-

gaste, para observar si realmente se forma una mayor cantidad de tribocapas beneficiosas al momento de disminuir la velocidad de rodaje, y si de efectivamente se forman o no.

4.4. Caracterización de pruebas tribológicas

A continuación, se muestran los resultados y discusiones de la caracterización y análisis de las pistas de desgaste producidas en las pruebas de fricción realizadas por el tribómetro, para ambas velocidades de rodaje.

4.4.1. Pruebas con velocidad de 6mm/s

En la Figura 4.8 se presentan las pistas de desgaste de la referencia para una velocidad de rodaje igual a 6mm/s y ambas cargas normales. En dicha figura se aprecia (para ambas cargas normales) una pista de desgaste con sus bordes marcados formando una forma geométrica de óvalo o rectángulo redondeado, con zonas negras en los extremos izquierdo y derecho de las pistas, correspondiendo a aglomeración de óxido (partículas de desgaste) producidas por la abrasión generada por la carga normal, lo que se evidencia en las líneas horizontales que demuestran la remoción de la superficie, debido a que están en la misma dirección del movimiento [30]. La diferencia entre ambas cargas normales es que en la Figura 4.8b las líneas horizontales de desgaste son más notorias, lo que implica que se acumule más óxido en los extremos de la pista que en la Figura 4.8a.

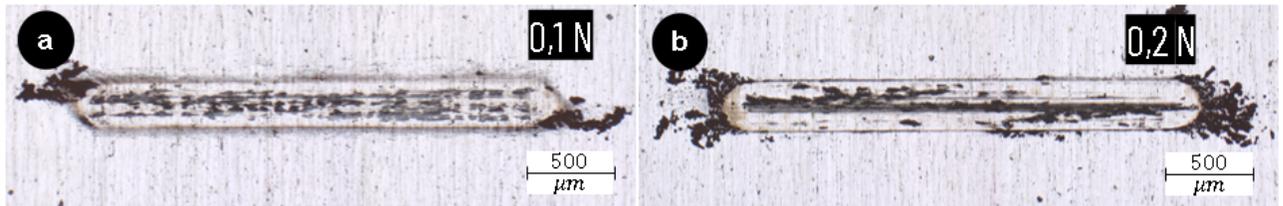


Figura 4.8: Pistas de desgaste de la referencia con 6mm/s y carga normal de: (a) 0,1N; (b) 0,2N.

Con respecto a los recubrimientos con MXene, la Figura 4.9 muestra las pistas de desgaste para las pruebas realizadas con 0,1N, mientras que la Figura 4.11 para las pruebas con 0,2N.

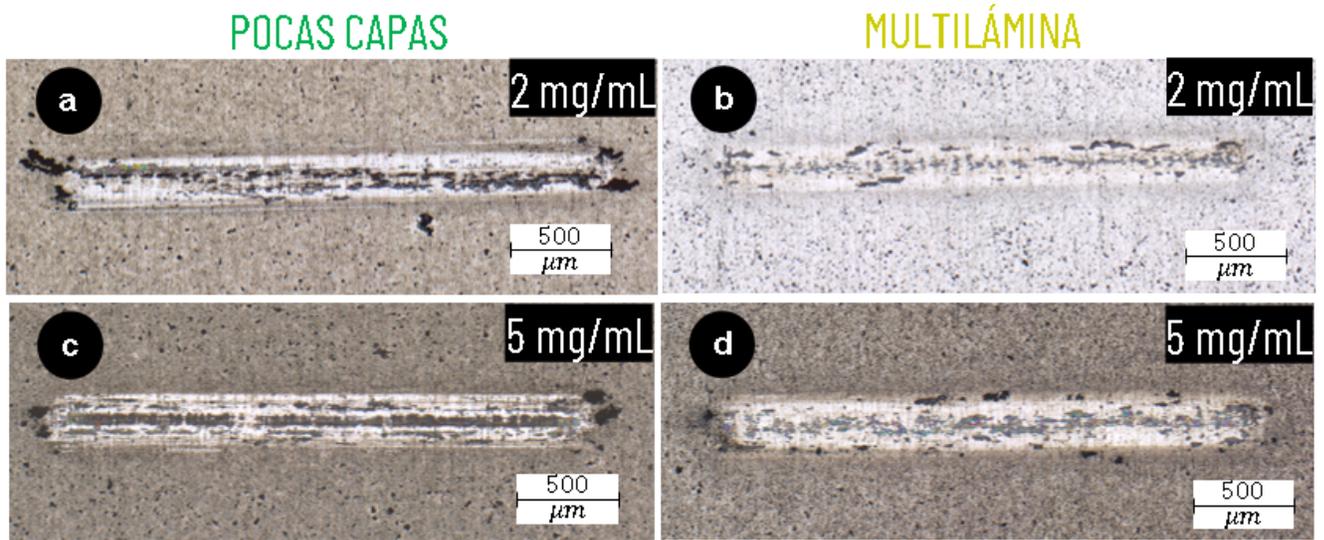


Figura 4.9: Pistas de desgaste con 0,1N de carga normal y 6mm/s de los recubrimientos con: (a) y (c) MXene de pocas capas; (b) y (d) MXene multi-lámina.

La Figura 4.9 muestra una mejora del material al recubrirlo con MXene, ya que no presenta los bordes marcados como en la Figura 4.8, además de no presentar las líneas horizontales ni acumulación, de hecho tiende a tener una superficie más homogénea a lo largo de la pista de desgaste, a excepción de las Figuras 4.9a y c (MXene de pocas capas), que si bien presentan acumulación de óxido en los extremos, es claramente en menor proporción que el caso de la referencia.

La superficie más homogénea que se mencionó en el párrafo anterior presenta colores azulados (visibles en la Figuras 4.10a y b). Dicha coloración está presente en estudios anteriores donde se comprueba la existencia de tribocapas beneficiosas en recubrimientos con MXene luego de 100000 ciclos [30]. Lo anterior implica que dicha coloración y forma más homogénea que no presenta acumulación de óxido y que es más visible en las Figuras 4.9b y d, vale decir MXene multi-lámina, corresponden a la formación de tribocapas de baja fricción compuestas de titanio y óxido de acero, lo que se podría comprobar con una caracterización más avanzada de las pistas de desgaste, pero en este caso escapa de los límites del trabajo de tesis.

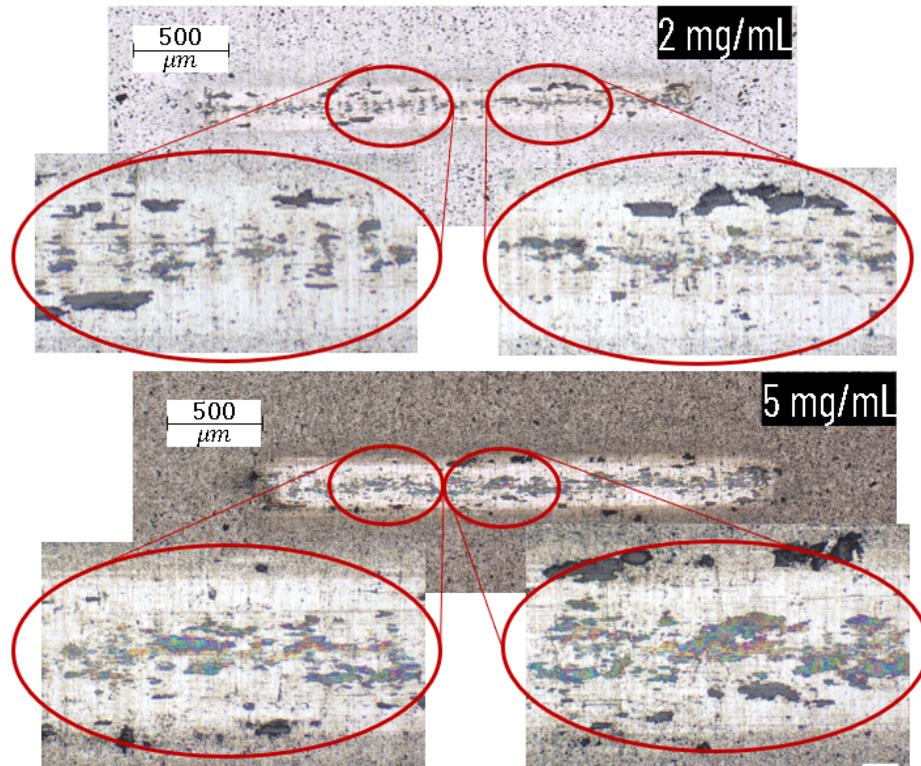


Figura 4.10: (a) Magnificación x20 de la Figura 4.9b; (b) Magnificación x20 de la Figura 4.9d.

Con respecto a la carga mayor, la Figura 4.11 muestra pistas de desgaste con un comportamiento similar al de la referencia, ya que presenta líneas horizontales de abrasión con acumulación de óxido en los extremos, lo que coincide con los gráficos (b) y (d) de la Figura 4.5, donde se muestra el peor rendimiento para ambos MXenes dentro de todo el experimento. Asimismo, tanto la Figura 4.9 como la 4.11 coinciden con los resultados de la Sección 4.3.1, en donde el MXene multi-lámina tiene un mejor desempeño.

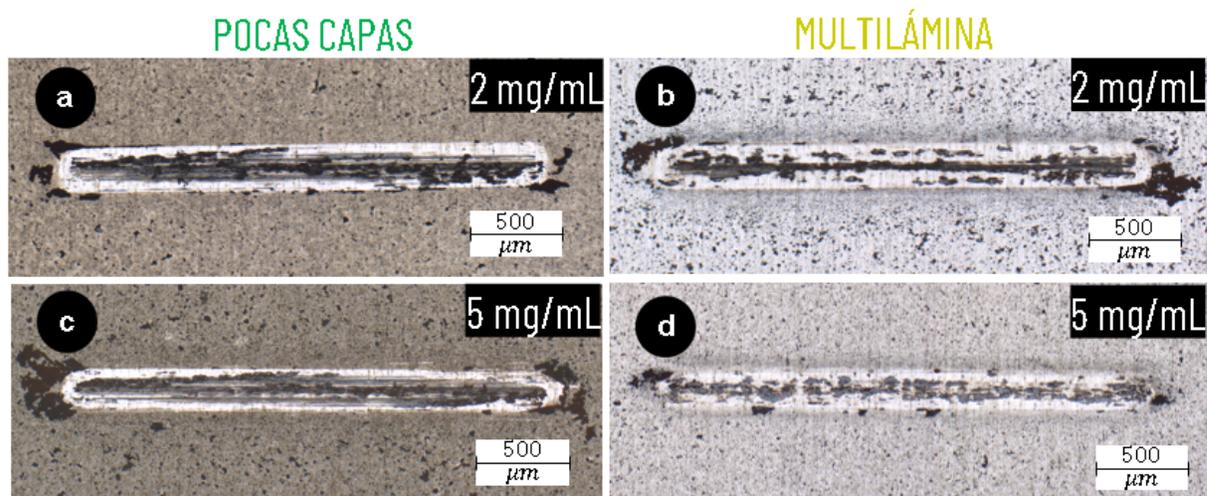


Figura 4.11: Pistas de desgaste con 0,2N de carga normal y 6mm/s de los recubrimientos con: (a) y (c) MXene de pocas capas; (b) y (d) MXene multi-lámina.

4.4.2. Pruebas con velocidad de 2,5mm/s

Disminuyendo la velocidad de rodaje, en la Figura 4.12 se muestran las pistas de desgaste de la referencia para ambas cargas normales. Se ve nuevamente una pista de desgaste con los bordes marcados, líneas de abrasión y acumulación de óxido en los extremos, pero en menor proporción que con 6mm/s.



Figura 4.12: Pistas de desgaste de la referencia con 2,5mm/s y carga normal de: (a) 0,1N; (b) 0,2N.

Con respecto a los recubrimientos con MXene, la Figura 4.13 muestra las pistas de desgaste para MXene de pocas capas con carga normal 0,1N, donde se ve un comportamiento similar al de la referencia ya que se aprecian líneas en la misma dirección de la carga, pero con tonos azules, verdes, amarillos y morados, además de presentar al igual que la referencia, acumulación de óxido en los extremos. Por otro lado, la Figura 4.14 muestra el MXene multi-lamina sometido a la misma carga normal, observando un comportamiento distinto al de la referencia y al MXene de pocas capas, ya que prácticamente no presenta acumulación de óxido en los extremos, además de no tener los bordes de la pista de desgaste tan notorios como en las figuras nombradas anteriormente, lo que da cuenta de un mejor comportamiento tribológico por parte del MXene multi-lamina.

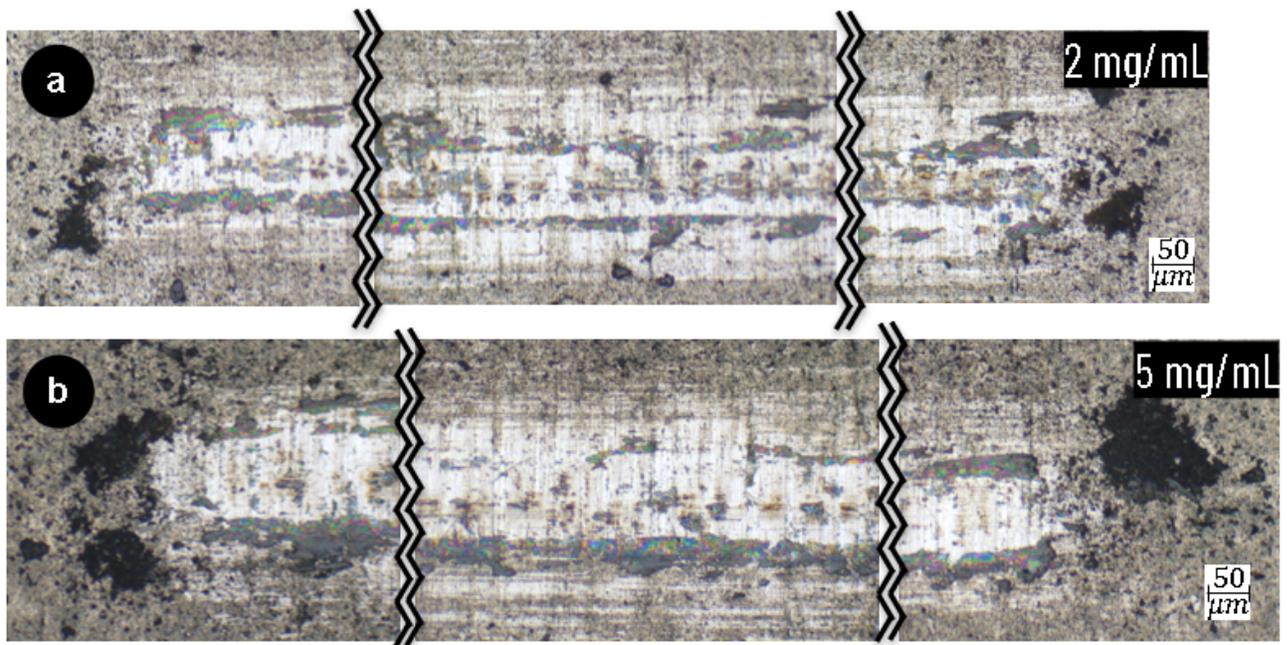


Figura 4.13: Pistas de desgaste con 0,1N de carga normal y 2,5mm/s de los recubrimientos con: (a) 2mg/mL MXene pocas capas; (b) 5mg/mL MXene pocas capas.

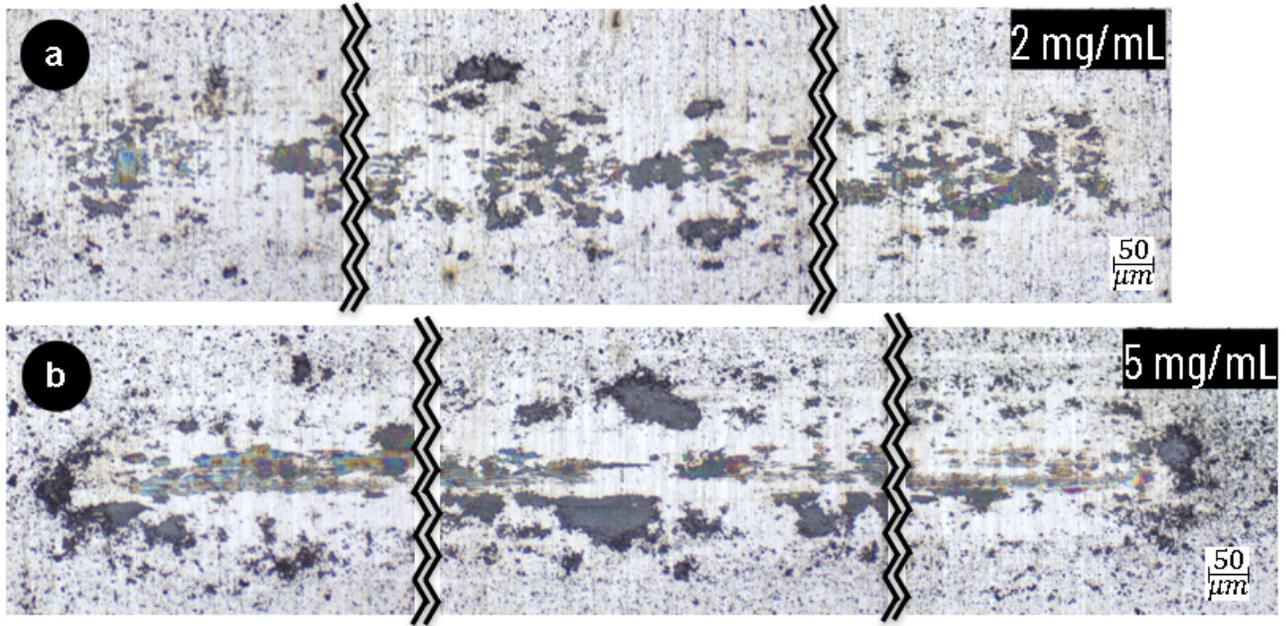


Figura 4.14: Pistas de desgaste con 0,1N de carga normal y 2,5mm/s de los recubrimientos con: (a) 2mg/mL MXene multi-lamina; (b) 5mg/mL MXene multi-lamina.

Luego al aumentar la carga normal, la Figura 4.15 muestra las pistas de desgaste para MXene de pocas capas, donde se vuelven a observar líneas de abrasión, pero con una menor cantidad de acumulación en los extremos.

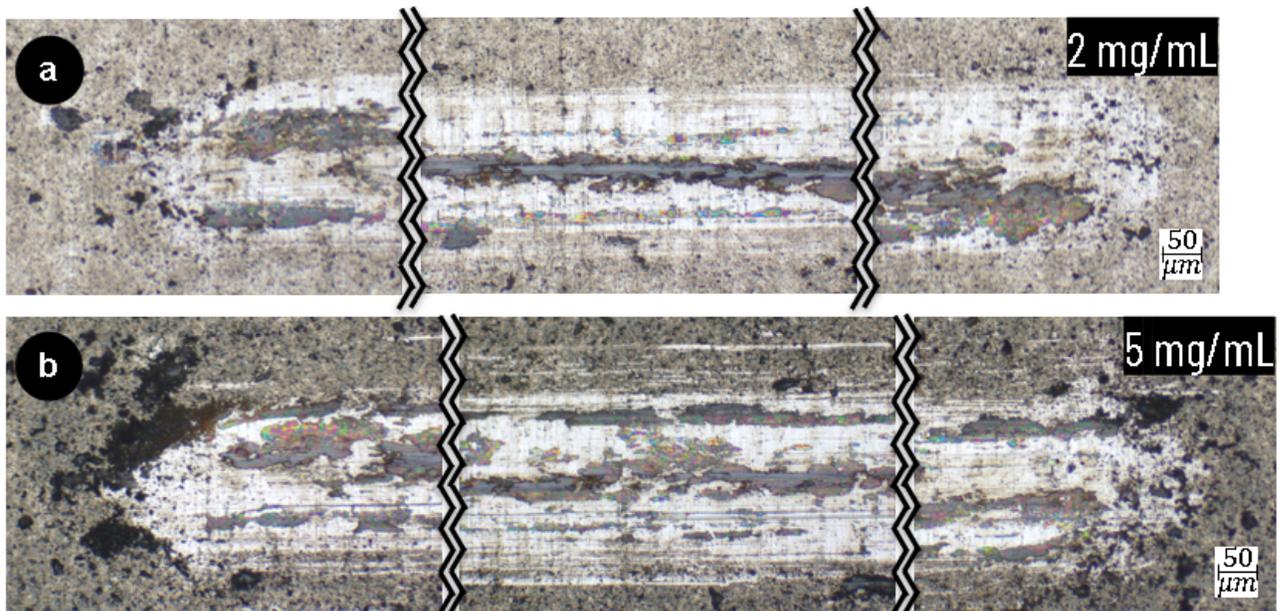


Figura 4.15: Pistas de desgaste con 0,2N de carga normal y 2,5mm/s de los recubrimientos con: (a) 2mg/mL MXene pocas capas; (b) 5mg/mL MXene pocas capas.

Por otro lado, el MXene multi-lamina en la Figura 4.16 presenta pistas de desgaste más

angostas que en el caso del MXene de pocas capas y la referencia, observando en la menor concentración (Figura 4.16a)) una coloración café/rojiza a lo largo de toda la pista de desgaste, con zonas azuladas aisladas unas de otras. Aumentando la concentración, en la Figura 4.16b) se ve una línea de aproximadamente $50\mu\text{m}$ de ancho de color azul y café/rojizo a lo largo de toda la pista de desgaste, que coincide con el punto de contacto y recorrido de la carga normal, observándose zonas de acumulación alrededor de dicha línea en las zonas extremas, no así en el centro donde se tiene la velocidad máxima.

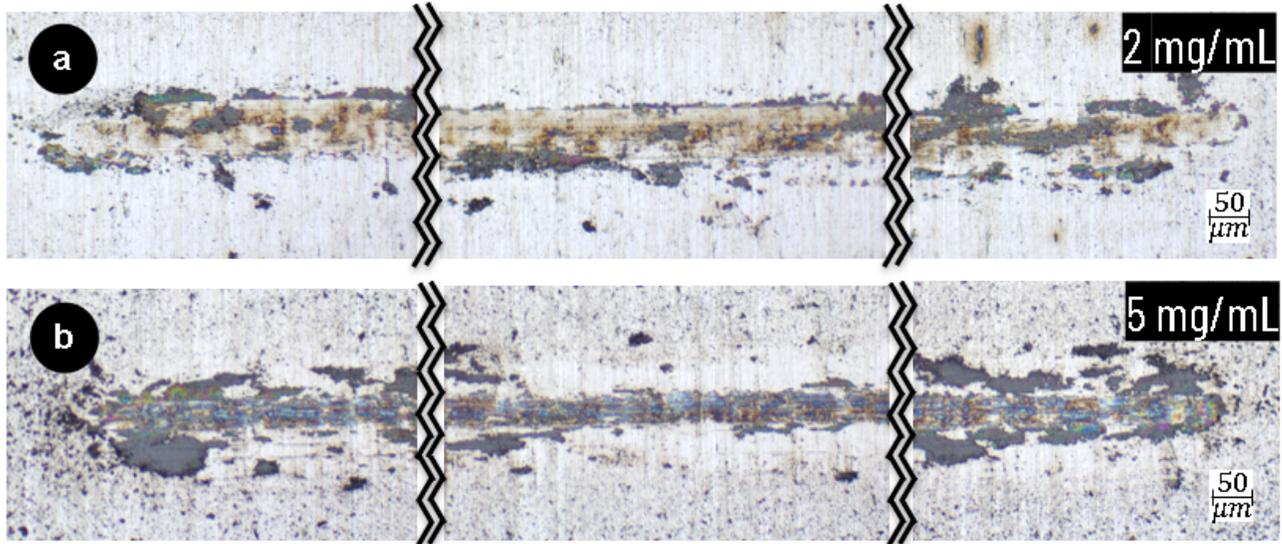


Figura 4.16: Pistas de desgaste con 0,2N de carga normal y 2,5mm/s de los recubrimientos con: (a) 2mg/mL MXene multi-lámina; (b) 5mg/mL MXene multi-lámina.

Es posible que la línea azul/café mencionada en el párrafo anterior corresponda a la acumulación de las tribocapas beneficiosas de baja fricción, ya que su forma coincide con el mecanismo del comportamiento MXene mostrado en la Figura 4.6, ya que se tiene la acumulación en la trayectoria de la carga normal y con el mismo color observado en el experimento de donde proviene dicha ilustración, lo que indica que las posibles tribocapas beneficiosas se generaron en la superficie, luego transfiriéndose a la bola, y formando así un sistema tribocapa/tribocapa de color azul/café a lo largo de la pista de desgaste que permite el comportamiento de baja fricción [30].

Asimismo, en la Figura 4.14b (la que presentó el menor valor de COF registrado, correspondiendo a la curva amarilla de la Figura 4.7c), se ve que se forma la misma acumulación (línea azul/café) mencionada anteriormente (más gruesa en las zonas donde la velocidad cambia de 0 a 2,5mm/s), lo que podría explicar junto al mecanismo mostrado de sistema tribocapa/tribocapa, el comportamiento con pendiente negativa de dicha curva amarilla, debido a la rápida formación de tribocapas beneficiosas con dicha configuración experimental.

Así, luego de analizadas las pistas de desgaste obtenidas, se tiene que el MXene multi-lámina presenta un mejor rendimiento tribológico, ya que no posee líneas de abrasión como en el MXene de pocas capas o la referencia, de hecho tiende a tener zonas de acumulación con color azul/café a lo largo de toda la trayectoria de la carga, y no en los extremos (velocidad

igual a cero) como en el caso de pocas capas o referencia, atribuyéndolo a la rápida formación de tribocapas beneficiosas de baja fricción. Lo anterior se observa en las pruebas donde la velocidad fue de 2,5mm/s, ya que en las pruebas con 6mm/s, se tiene un comportamiento más parecido al de la referencia, y prácticamente sin coloración azul/café que está presente en las pruebas donde se tiene el mejor rendimiento. Además, se vislumbra una menor penetración en el MXene multi-lámina al presentar pistas de desgaste más angosta que en los demás casos.

Lo anterior coincide con lo obtenido en los gráficos, donde se tiene un mejor comportamiento tribológico para el MXene multi-lámina al presentar menores valores de COF en todas las configuraciones. De esta manera, como el MXene de pocas capas es la fase final proveniente de la delaminación del MXene multi-lámina (tal como se ve en la Figura 2.2), es que se hace innecesaria esta última etapa si se quiere aprovechar las propiedades tribológicas óptimas de los MXenes, y en específico del MXene $Ti_3C_2T_x$.

Así, el efecto del número de láminas es que a menor cantidad de estas presentes en la morfología del MXene, peor será su rendimiento tribológico, debido a que el MXene de pocas capas es más propenso a ser arrastrado que el MXene multi-lámina al ser más reactivo, ya que posee una mayor razón superficie/volumen al tener mayor cantidad de interfases. En suma con lo anterior, el MXene de pocas capas al ser más reactivo, necesita una menor cantidad de energía para ser arrastrado y acumulado en los extremos de la pista de desgaste, mientras que el MXene multi-lámina requiere más energía, degradándose in situ y transformándose junto al óxido de acero en las tribocapas de baja fricción, lo que se condice con la Figura 4.17b que muestra una escama de MXene multi-lámina luego de una prueba tribológica (donde se comprobó la existencia de tribocapas benficiosas, Figura 4.17a), con un número reducido de capas (3-5), ya que normalmente el MXene multi-lámina posee de 80 a 90 capas [30].

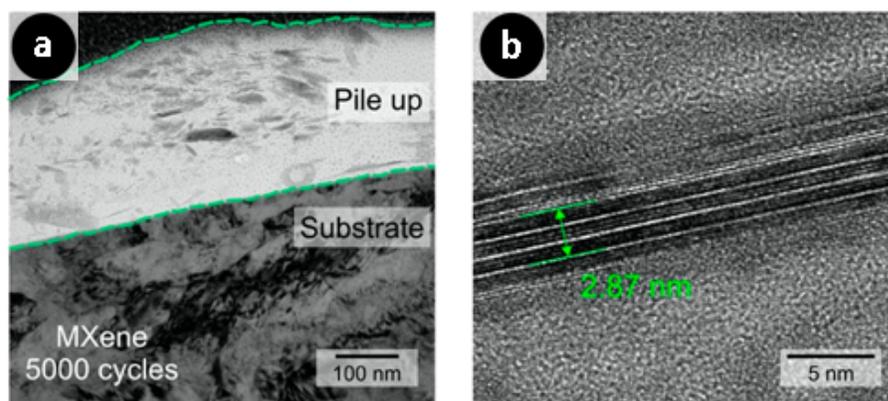


Figura 4.17: Micrografías transversales de recubrimiento con MXene multi-lámina luego de pruebas tribológicas, con: (a) TEM; (b) HR-TEM [30].

Lo anterior podría implicar la existencia de una cantidad de masa (o de capas) de MXene mínima necesaria para poder formar las tribocapas de baja fricción y tener un comportamiento tribológico mejorado.

Además, el hecho de que el MXene de pocas capas sea más reactivo coincide con las Figuras 4.3 y 4.4, donde al ser más reactivo hace que se aglomere más que en el multi-lámina,

para aumentar su volumen y disminuir su área superficial, haciendo de esta manera aglomeraciones más grandes.

Por otra parte, el hecho de que en los ensayos tribológicos con 6mm/s solo una configuración haya tenido casi nula coloración azulada, a diferencia de los ensayos con 2,5mm/s (donde se tiene dicha coloración en todas las pistas de desgaste con recubrimiento, además de haber presentado menos desgaste y un mejor rendimiento tribológico), hace que la fabricación de tribocapas de baja fricción además de depender de procesos termomecánicos, dependa de procesos cinéticos (reacciones triboquímicas) [30, 74].

Lo anterior implica que si se disminuye la velocidad de rodaje se tiene un mejor rendimiento tribológico, ya que la formación de las tribocapas de baja fricción necesita energía debido a que es un proceso termomecánico (temperatura y carga), por lo que en cada punto de la superficie se necesita un tiempo específico para transferir la energía necesaria para comenzar a formar las tribocapas, y si se tiene una menor velocidad de rodaje, se tiene un mayor tiempo de contacto por ciclo de fricción transcurrido entre la carga, y la superficie recubierta con MXene.

Para ver las panorámicas x5 de las fotografías mostradas anteriormente, junto con la totalidad de las pistas de desgaste fotografiadas, ver Anexo C.

Capítulo 5

Conclusiones

Se lograron comparar las propiedades tribológicas de fricción y desgaste del MXene multi-lámina y de pocas capas, comprendiendo el efecto del número de láminas presentes en las escamas de MXene que conforman el recubrimiento, llegando a la conclusión de que a mayor cantidad de capas, mejor rendimiento tribológico, ya que se demostró que el MXene multi-lámina es el material que presenta el mejor rendimiento al presentar menores valores de COF en comparación. Además, en las fotografías de las pistas de desgaste del MXene multi-lámina, se ve menos desgaste que para el de pocas capas, y una acumulación azul/rojiza en el recorrido de la carga, atribuyéndole dicho rendimiento tribológico a la formación de tribocapas beneficiosas de baja fricción en las pistas de desgaste.

Debido a que el MXene de pocas capas proviene del MXene multi-lámina, y a que este último presenta mejores propiedades de fricción y desgaste, es que se hace innecesario el delaminar el MXene al momento de querer estudiar sus propiedades tribológicas, o más a futuro al momento de su aplicación como lubricante sólido de forma industrial, haciendo más sencilla y menos costosa su fabricación.

Se demostró la dependencia de la velocidad en la reacción triboquímica de formación de tribocapas de baja fricción, al presentar para la velocidad de 2,5mm/s pistas con menos desgaste (menos o nula acumulación de óxido en los extremos donde la velocidad de la carga es cero) y más acumulación azul/rojiza en la trayectoria de la carga (presente en estudios donde se tiene una superlubricación de MXene y donde se demuestra la existencia de las tribocapas beneficiosas), mientras que para los ensayos con 6mm/s se tiene un peor rendimiento para ambos MXenes y pistas de desgaste más parecidas a la referencia, además de no presentar coloración azul/rojiza en ningún ensayo, a excepción del MXene multi-lámina con 0,1N de carga normal. Comprendiendo de esta manera además del efecto del número de láminas, el efecto de la velocidad de rodaje en las propiedades tribológicas del MXene.

Bibliografía

- [1] HOROVISTIZ, A. AND DAVIM, J.P. 2020. Manufacturing in Digital Industries. En: J.P. DAVIM (ed.) [en línea]. S.l.: De Gruyter, pp. 97–104. Disponible en: <<https://doi.org/doi:10.1515/9783110575422-005>>
- [2] NN 2017. Report on Emerging Issues and Trends in tribology and lubrication engineering. STLE – Society of Tribologists and Lubrication Engineers.
- [3] SALEK CAE, E.P. 2017. Tribology matters. Tribology Lubrication Technology [en línea], vol. 73, no. 10, pp. 8. Disponible en: <<https://www.proquest.com/scholarly-journals/tribology-matters/docview/1942571475/se-2?accountid=14621>>
- [4] FRANEK, F., DÖRR, N., BADISCH, E. AND PAUSCHITZ, A. 2020. Rethinking tribology-tracking trends, their presence at the ECOTRIB 2019 conference, and their impact on tribology research in Austria [en línea]. 2020. S.l.: MDPI AG. Disponible en: <<https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS8080080>>
- [5] HOLMBERG, K. AND ERDEMIR, A. 2019. The impact of tribology on energy use and CO2 emission globally and in combustion engine and electric cars. Tribology International, vol. 135, pp. 389–396. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.03.024>>.
- [6] WOYDT, M., GRADT, T., HOSENFELDT, T., LUTHER, R., RIENÄCKER, A., WETZEL, F.J. AND WINCIERZ, C. 2019. Tribologie in Deutschland—Querschnittstechnologie zur Minderung von CO2-Emissionen und zur Ressourcenschonung; GfT—Gesellschaft für Tribologie e. 2019. S.l.: V.
- [7] CIULLI, E. 2019. Tribology and Industry: From the Origins to 4.0. Frontiers in Mechanical Engineering [en línea], vol. 5, pp. 55. [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 22973079. Disponible en: <<https://doi.org/10.3389/fmech.2019.00055>>
- [8] KNAUDER, C., ALLMAIER, H., SANDER, D.E. AND SAMS, T. 2019. Investigations of the friction losses of different engine concepts. Part 1: A combined approach for applying subassembly-resolved friction loss analysis on a modern passenger-car diesel engine. Lubricants [en línea], vol. 7, no. 5, pp. 39. [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 20754442. Disponible en: <<https://doi.org/10.3390/lubricants7050039>>
- [9] SENATORE, A. 2020. Editorial: Special issue “automotive tribology” [en línea]. 1 April 2020. S.l.: MDPI AG. [Consulta: 26 June 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS8040048>> [consulta: 22 de septiembre de 2020].
- [10] HOLMBERG, K., ANDERSSON, P. AND ERDEMIR, A. 2012. Global energy consumption due to friction in passenger cars. Tribology International, vol. 47, pp. 221–234. ISSN 0301679X. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>>
- [11] ROSENKRANZ, A., COSTA, H.L., BAYKARA, M.Z. AND MARTINI, A. 2021.

- Synergetic effects of surface texturing and solid lubricants to tailor friction and wear – A review. 1 March 2021. S.l.: Elsevier Ltd. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106792>>
- [12] PULT, H., TOSATTI, S.G.P., SPENCER, N.D., ASFOUR, J.M., EBENHOCH, M. AND MURPHY, P.J. 2015. Spontaneous Blinking from a Tribological Viewpoint. *Ocular Surface*, vol. 13, no. 3, pp. 236–249. ISSN 19375913. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.jtos.2014.12.004>>
- [13] STERNER, O., AESCHLIMANN, R., ZÜRCHER, S., SCALES, C., RIEDERER, D., SPENCER, N.D. AND TOSATTI, S.G.P. 2016. Tribological Classification of Contact Lenses: From Coefficient of Friction to Sliding Work. *Tribology Letters* [en línea], vol. 63, no. 1, pp. 1–13. [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 10238883. Disponible en: <<https://doi.org/10.1007/s11249-016-0696-5>>
- [14] RICHARD, C., TILLÉ-SALMON, B. AND MOFID, Y. 2016. Contribution to interplay between a delamination test and a sensory analysis of mid-range lipsticks. *International Journal of Cosmetic Science* [en línea], vol. 38, no. 1, pp. 100–108. [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 14682494. Disponible en: <<https://doi.org/10.1111/ics.12242>>
- [15] PAN, S. AND GERMANN, N. 2020. Mechanical response of industrial benchmark lipsticks under large-scale deformations. *Acta Mechanica* [en línea], vol. 231, no. 7, pp. 3031–3042. [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 16196937. Disponible en: <<https://doi.org/10.1007/s00707-020-02691-x>>
- [16] JIN, Z.M., ZHENG, J., LI, W. AND ZHOU, Z.R. 2016. Tribology of medical devices. *Biosurface and Biotribology*, vol. 2, no. 4, pp. 173–192. ISSN 24054518. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.bsbt.2016.12.001>>
- [17] RUGGIERO, A. AND SICILIA, A. 2020. Lubrication modeling and wear calculation in artificial hip joint during the gait. *Tribology International*, vol. 142, pp. 105993. ISSN 0301679X. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105993>>
- [18] PRADAL, C. AND STOKES, J.R. 2016. Oral tribology: Bridging the gap between physical measurements and sensory experience. 1 June 2016. S.l.: Elsevier Ltd. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.cofs.2016.04.008>>
- [19] LAGUNA, L. AND SARKAR, A. 2017. Oral tribology: update on the relevance to study astringency in wines. *Tribology - Materials, Surfaces and Interfaces* [en línea], vol. 11, no. 2, pp. 116–123. [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 1751584X. Disponible en: <<https://doi.org/10.1080/17515831.2017.1347736>>
- [20] LAGUNA, L., FISZMAN, S. AND TARREGA, A. 2021. Saliva matters: Reviewing the role of saliva in the rheology and tribology of liquid and semisolid foods. Relation to in-mouth perception. *Food Hydrocolloids*, vol. 116, pp. 106660. ISSN 0268005X. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106660>>
- [21] CARPICK, R.W., JACKSON, A., SAWYER, W.G., ARGIBAY, N., LEE, P., PACHON, A. AND GRESHAM, R.M. 2016. The Tribology Opportunities Study: Can tribology save a quad? *Tribology Lubrication Technology* [en línea], vol. 72, no. 5, pp. 44–45. ISSN 1545858X. Disponible en: <<https://www.proquest.com/scholarly-journals/tribology-opportunities-study-can-save-quad/docview/1791107535/se-2?accountid=14621>>
- [22] KUHN, R.J. AND SHAW, G.H. 2018. Peak Oil and Petroleum Energy Resources.

- Navigating the Energy Maze [en línea]. S.l.: Springer International Publishing, pp. 53–63. [Consulta: 26 June 2021]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-22783-2_7>
- [23] DONNET, C. AND ERDEMIR, A. 2004. Solid lubricant coatings: Recent developments and future trends. *Tribology Letters* [en línea], vol. 17, no. 3, pp. 389–397. [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 10238883. Disponible en: <<https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000044487.32514.1d>>
- [24] VAZIRISERESHK, M.R., MARTINI, A., STRUBBE, D.A. AND BAYKARA, M.Z. 2019. Solid lubrication with MoS₂: A review [en línea]. 2 July 2019. S.l.: MDPI AG. [Consulta: 26 June 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS7070057>>
- [25] AOUADI, S.M., GAO, H., MARTINI, A., SCHARF, T.W. AND MURATORE, C. 2014. Lubricious oxide coatings for extreme temperature applications: A review. 25 October 2014. S.l.: Elsevier B.V. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.064>>
- [26] SCHARF, T.W. AND PRASAD, S. v. 2013. Solid lubricants: A review [en línea]. 11 January 2013. S.l.: Springer. [Consulta: 26 June 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1007/s10853-012-7038-2>>
- [27] HOLMBERG, K., MATTHEWS, A. AND RONKAINEN, H. 1998. Coatings tribology - Contact mechanisms and surface design. *Tribology International*. S.l.: Elsevier, pp. 107–120. Disponible en: <[https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(98\)00013-9](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(98)00013-9)>
- [28] HOLMBERG, K., RONKAINEN, H. AND MATTHEWS, A. 2000. Tribology of thin coatings. 3 August 2000. S.l.: Elsevier Science Ltd. Disponible en: <[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(00\)00015-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(00)00015-8)>
- [29] MARIAN, M., TREMMEL, S., WARTZACK, S., SONG, G., WANG, B., YU, J. AND ROSENKRANZ, A. 2020. Mxene nanosheets as an emerging solid lubricant for machine elements – Towards increased energy efficiency and service life. *Applied Surface Science*, vol. 523, pp. 146503. ISSN 01694332. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146503>>
- [30] GRÜTZMACHER, P.G., SUAREZ, S., TOLOSA, A., GACHOT, C., SONG, G., WANG, B., PRESSER, V., MÜCKLICH, F., ANASORI, B. AND ROSENKRANZ, A. 2021. Superior Wear-Resistance of Ti₃C₂T_xMultilayer Coatings. *ACS Nano* [en línea], [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 1936086X. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01555>>
- [31] WYATT, B.C., ROSENKRANZ, A. AND ANASORI, B. 2021. 2D MXenes: Tunable Mechanical and Tribological Properties. *Advanced Materials* [en línea], vol. 33, no. 17, pp. 2007973. [Consulta: 26 June 2021]. ISSN 15214095. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/adma.202007973>>
- [32] ZHANG, H. 2015. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano* [en línea], vol. 9, no. 10, pp. 9451–9469. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACSNANO.5B05040>>
- [33] WEE, A.T.S., HERSAM, M.C., CHHOWALLA, M. AND GOGOTSI, Y. 2016. An Update from Flatland. *ACS Nano* [en línea], vol. 10, no. 9, pp. 8121–8123. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACSNANO.6B06087>>

- [34] LALMI, B., OUGHADDOU, H., ENRIQUEZ, H., KARA, A., VIZZINI, S., EALET, B. AND AUFRAY, B. 2010. Epitaxial growth of a silicene sheet. *Applied Physics Letters* [en línea], vol. 97, no. 22, pp. 223109. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 0003-6951. Disponible en: <<https://doi.org/10.1063/1.3524215>>
- [35] DÁVILA, M.E., XIAN, L., CAHANGIROV, S., RUBIO, A. AND LAY, G. 2014. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New Journal of Physics* [en línea], vol. 16, no. 9, pp. 095002. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1367-2630. Disponible en: <<https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/9/095002>>
- [36] WU, W., QIU, G., WANG, Y., WANG, R. AND YE, P. 2018. Tellurene: its physical properties, scalable nanomanufacturing, and device applications. *Chemical Society Reviews* [en línea], vol. 47, no. 19, pp. 7203–7212. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1460-4744. Disponible en: <<https://doi.org/10.1039/C8CS00598B>>
- [37] REIS, F., LI, G., DUDY, L., BAUERNFEIND, M., GLASS, S., HANKE, W., THOMALE, R., SCHÄFER, J. AND CLAESSEN, R. 2017. Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material. *Science* [en línea], vol. 357, no. 6348, pp. 287–290. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 0036-8075. Disponible en: <<https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAI8142>>
- [38] XUHAI LIU, SHENGLI ZHANG, SHIYING GUO, BO CAI, A. YANG, S., FUKAI SHAN, MARTIN PUMERA AND HAIBO ZENG 2020. Advances of 2D bismuth in energy sciences. *Chemical Society Reviews* [en línea], vol. 49, no. 1, pp. 263–285. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1039/C9CS00551J>>
- [39] LIU, H., NEAL, A.T., ZHU, Z., LUO, Z., XU, X., TOMÁNEK, D. AND YE, P.D. 2014. Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano* [en línea], vol. 8, no. 4, pp. 4033–4041. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/NN501226Z>>
- [40] ONG, W.-J., TAN, L.-L., NG, Y.H., YONG, S.-T. AND CHAI, S.-P. 2016. Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Based Photocatalysts for Artificial Photosynthesis and Environmental Remediation: Are We a Step Closer To Achieving Sustainability? *Chemical Reviews* [en línea], vol. 116, no. 12, pp. 7159–7329. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00075>>
- [41] LI, H., JIA, X., ZHANG, Q. AND WANG, X. 2018. Metallic Transition-Metal Dichalcogenide Nanocatalysts for Energy Conversion. *Chem*, vol. 4, no. 7, pp. 1510–1537. ISSN 2451-9294. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2018.03.012>>
- [42] FAN, G., LI, F., EVANS, D.G. AND DUAN, X. 2014. Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews* [en línea], vol. 43, no. 20, pp. 7040–7066. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1460-4744. Disponible en: <<https://doi.org/10.1039/C4CS00160E>>
- [43] CHEN, C., TAO, L., DU, S., CHEN, W., WANG, Y., ZOU, Y. AND WANG, S. 2020. Advanced Exfoliation Strategies for Layered Double Hydroxides and Applications in Energy Conversion and Storage. *Advanced Functional Materials* [en línea], vol. 30, no. 14, pp. 1909832. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1616-3028. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADFM.201909832>>
- [44] GOGOTSI, Y. AND ANASORI, B. 2019. The Rise of MXenes. *ACS Nano* [en línea], vol. 13, no. 8, pp. 8491–8494. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10>

.1021/ACSNANO.9B06394>

- [45] ANASORI, B. AND GOGOTSI, Y. 2019. Introduction to 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications [en línea], pp. 3–12. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-19026-2_1>
- [46] VAHIDMOHAMMADI, A., ROSEN, J. AND GOGOTSI, Y. 2021. The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes). Science [en línea], vol. 372, no. 6547. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 0036-8075. Disponible en: <<https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABF1581>>
- [47] GOGOTSI, Y. AND HUANG, Q. 2021. MXenes: Two-Dimensional Building Blocks for Future Materials and Devices. ACS Nano [en línea], vol. 15, no. 4, pp. 5775–5780. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACSNANO.1C03161>>
- [48] GAO, L., BAO, W., KUKLIN, A. V., MEI, S., ZHANG, H. AND ÅGREN, H. 2021. Hetero-MXenes: Theory, Synthesis, and Emerging Applications. Advanced Materials [en línea], vol. 33, no. 10, pp. 2004129. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1521-4095. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADMA.202004129>>
- [49] VAHIDMOHAMMADI, A., KAYALI, E., ORANGI, J. AND BEIDAGHI, M. 2019. Techniques for MXene Delamination into Single-Layer Flakes. 2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes): Structure, Properties and Applications [en línea], pp. 177–195. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-030-19026-2_11>
- [50] NATU, V., PAI, R., SOKOL, M., CAREY, M., KALRA, V. AND BARSOUM, M.W. 2020. 2D Ti₃C₂T_z MXene Synthesized by Water-free Etching of Ti₃AlC₂ in Polar Organic Solvents. Chem, vol. 6, no. 3, pp. 616–630. ISSN 2451-9294. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2020.01.019>>
- [51] GHAZALY, A. EL, AHMED, H., REZK, A.R., HALIM, J., PERSSON, P.O.Å., YEO, L.Y. AND ROSEN, J. 2021. Ultrafast, One-Step, Salt-Solution-Based Acoustic Synthesis of Ti₃C₂ MXene. ACS Nano [en línea], vol. 15, no. 3, pp. 4287–4293. [Consulta: 9 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACSNANO.0C07242>>
- [52] ANASORI, B., LUKATSKAYA, M.R. AND GOGOTSI, Y. 2017. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. Nature Reviews Materials 2017 2:2 [en línea], vol. 2, no. 2, pp. 1–17. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 2058-8437. Disponible en: <<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.98>>
- [53] HANTANASIRISAKUL, K. AND GOGOTSI, Y. 2018. Electronic and Optical Properties of 2D Transition Metal Carbides and Nitrides (MXenes). Advanced Materials [en línea], vol. 30, no. 52, pp. 1804779. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1521-4095. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADMA.201804779>>
- [54] POMERANTSEVA, E., BONACCORSO, F., FENG, X., CUI, Y. AND GOGOTSI, Y. 2019. Energy storage: The future enabled by nanomaterials. Science [en línea], vol. 366, no. 6468. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 0036-8075. Disponible en: <<https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAN8285>>
- [55] WU, X., WANG, Z., YU, M., XIU, L. AND QIU, J. 2017. Stabilizing the MXenes by Carbon Nanoplatting for Developing Hierarchical Nanohybrids with Efficient Lithium Storage and Hydrogen Evolution Capability. Advanced Materials [en línea], vol. 29, no. 24,

- pp. 1607017. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1521-4095. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADMA.201607017>>
- [56] GAO, G., O’MULLANE, A.P. AND DU, A. 2016. 2D MXenes: A New Family of Promising Catalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catalysis* [en línea], vol. 7, no. 1, pp. 494–500. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACSCATAL.6B02754>>
- [57] GOUVEIA, J.D., MORALES-GARCÍA, Á., VIÑES, F., ILLAS, F. AND GOMES, J.R.B. 2020. MXenes as promising catalysts for water dissociation. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 260, pp. 118191. ISSN 0926-3373. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.118191>>
- [58] HAN, M., SHUCK, C.E., RAKHMANOV, R., PARCHMENT, D., ANASORI, B., KOO, C.M., FRIEDMAN, G. AND GOGOTSI, Y. 2020. Beyond Ti₃C₂Tx: MXenes for Electromagnetic Interference Shielding. *ACS Nano* [en línea], vol. 14, no. 4, pp. 5008–5016. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACSANO.0C01312>>
- [59] SHAHZAD, F., ALHABEB, M., HATTER, C.B., ANASORI, B., HONG, S.M., KOO, C.M. AND GOGOTSI, Y. 2016. Electromagnetic interference shielding with 2D transition metal carbides (MXenes). *Science* [en línea], vol. 353, no. 6304, pp. 1137–1140. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 0036-8075. Disponible en: <<https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAG2421>>
- [60] YUN, T., KIM, H., IQBAL, A., CHO, Y.S., LEE, G.S., KIM, M.-K., KIM, S.J., KIM, D., GOGOTSI, Y., KIM, S.O. AND KOO, C.M. 2020. Electromagnetic Shielding of Monolayer MXene Assemblies. *Advanced Materials* [en línea], vol. 32, no. 9, pp. 1906769. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1521-4095. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADMA.201906769>>
- [61] IQBAL, A., SHAHZAD, F., HANTANASIRISAKUL, K., KIM, M.-K., KWON, J., HONG, J., KIM, H., KIM, D., GOGOTSI, Y. AND KOO, C.M. 2020. Anomalous absorption of electromagnetic waves by 2D transition metal carbonitride Ti₃CNTx (MXene). *Science* [en línea], vol. 369, no. 6502, pp. 446–450. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 0036-8075. Disponible en: <<https://doi.org/10.1126/SCIENCE.ABA7977>>
- [62] HANTANASIRISAKUL, K., ZHAO, M.-Q., URBANKOWSKI, P., HALIM, J., ANASORI, B., KOTA, S., REN, C.E., BARSOUM, M.W. AND GOGOTSI, Y. 2016. Fabrication of Ti₃C₂Tx MXene Transparent Thin Films with Tunable Optoelectronic Properties. *Advanced Electronic Materials* [en línea], vol. 2, no. 6, pp. 1600050. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 2199-160X. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/AELM.201600050>>
- [63] ZHANG, C. (JOHN), ANASORI, B., SERAL-ASCASO, A., PARK, S.-H., MCEVOY, N., SHMELIOV, A., DUESBERG, G.S., COLEMAN, J.N., GOGOTSI, Y. AND NICOLOSI, V. 2017. Transparent, Flexible, and Conductive 2D Titanium Carbide (MXene) Films with High Volumetric Capacitance. *Advanced Materials* [en línea], vol. 29, no. 36, pp. 1702678. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1521-4095. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADMA.201702678>>
- [64] MALIK, R. 2018. Maxing Out Water Desalination with MXenes. *Joule*, vol. 2, no. 4, pp. 591–593. ISSN 2542-4351. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.JOULE.2018.04.001>>

- [65] XIE, X., CHEN, C., ZHANG, N., TANG, Z.-R., JIANG, J. AND XU, Y.-J. 2019. Microstructure and surface control of MXene films for water purification. *Nature Sustainability* 2019 2:9 [en línea], vol. 2, no. 9, pp. 856–862. [Consulta: 9 July 2021]. ISSN 2398-9629. Disponible en: <<https://doi.org/10.1038/s41893-019-0373-4>>
- [66] ROSALES, M., GARCIA, A., FUENZALIDA, V.M., ESPINOZA-GONZÁLEZ, R., SONG, G., WANG, B., YU, J., GRACIA, F. AND ROSENKRANZ, A. 2020. Unprecedented arsenic photo-oxidation behavior of few- and multi-layer Ti₃C₂T_x nano-sheets. *Applied Materials Today*, vol. 20, pp. 100769. ISSN 2352-9407. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.APMT.2020.100769>>
- [67] RASOOL, K., PANDEY, R.P., RASHEED, P.A., BUCZEK, S., GOGOTSI, Y. AND MAHMOUD, K.A. 2019. Water treatment and environmental remediation applications of two-dimensional metal carbides (MXenes). *Materials Today*, vol. 30, pp. 80–102. ISSN 1369-7021. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2019.05.017>>
- [68] PATTARACHAI SRIMUK, FRIEDRICH KAASIK, BENJAMIN KRÜNER, AURA TOLOSA, SIMON FLEISCHMANN, NICOLAS JÄCKEL, C. TEKELI, M., MESUT ASLAN, E. SUSS, M. AND VOLKER PRESSER 2016. MXene as a novel intercalation-type pseudocapacitive cathode and anode for capacitive deionization. *Journal of Materials Chemistry A* [en línea], vol. 4, no. 47, pp. 18265–18271. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1039/C6TA07833H>>
- [69] KIM, S.J., KOH, H.-J., REN, C.E., KWON, O., MALESKI, K., CHO, S.-Y., ANASORI, B., KIM, C.-K., CHOI, Y.-K., KIM, J., GOGOTSI, Y. AND JUNG, H.-T. 2018. Metallic Ti₃C₂T_x MXene Gas Sensors with Ultrahigh Signal-to-Noise Ratio. *ACS Nano* [en línea], vol. 12, no. 2, pp. 986–993. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACSNANO.7B07460>>
- [70] MONTAZERI, K., CURRIE, M., VERGER, L., DIANAT, P., BARSOUM, M.W. AND NABET, B. 2019. Beyond Gold: Spin-Coated Ti₃C₂-Based MXene Photo-detectors. *Advanced Materials* [en línea], vol. 31, no. 43, pp. 1903271. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1521-4095. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADMA.201903271>>
- [71] XIANGHUA ZHANG, MAOQUAN XUE, XINGHUA YANG, ZHIPING WANG, GUANGSI LUO, ZHIDE HUANG, XIAOLI SUI AND CHANGSHENG LI. 2014. Preparation and tribological properties of Ti₃C₂(OH)₂ nanosheets as additives in base oil. *RSC Advances* [en línea], vol. 5, no. 4, pp. 2762–2767. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1039/C4RA13800G>>
- [72] MAOQUAN XUE, ZHIPING WANG, FENG YUAN, XIANGHUA ZHANG, WEI WEI, HUA TANG AND CHANGSHENG LI. 2017. Preparation of TiO₂/Ti₃C₂T_x hybrid nanocomposites and their tribological properties as base oil lubricant additives. *RSC Advances* [en línea], vol. 7, no. 8, pp. 4312–4319. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1039/C6RA27653A>>
- [73] ZHANG, F.X., SU, X., TANG, G.G. AND XU, J. 2021. Construction and tribological behaviors of MXenes/MoS₂ heterojunction with 2D/2D structure in liquid paraffin. *Chalcogenide Letters* [en línea], vol. 18, no. 5, pp. 225–235. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <https://www.chalcogen.ro/225_ZhangFX.pdf>
- [74] YI, S., LI, J., LIU, Y., GE, X., ZHANG, J. AND LUO, J. 2021. In-situ formation of tribofilm with Ti₃C₂T_x MXene nanoflakes triggers macroscale superlubricity. *Tribology*

- International, vol. 154, pp. 106695. ISSN 0301-679X. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2020.106695>>
- [75] CHEN, J. AND ZHAO, W. 2021. Simple method for preparing nanometer thick Ti₃C₂TX sheets towards highly efficient lubrication and wear resistance. Tribology International, vol. 153, pp. 106598. ISSN 0301-679X. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2020.106598>>
- [76] YIN, X., JIN, J., CHEN, X., ROSENKRANZ, A. AND LUO, J. 2019. Ultra-Wear-Resistant MXene-Based Composite Coating via in Situ Formed Nanostructured Tribofilm. ACS Applied Materials Interfaces [en línea], vol. 11, no. 35, pp. 32569–32576. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B11449>>
- [77] YIN, X., JIN, J., CHEN, X., ROSENKRANZ, A. AND LUO, J. 2020. Interfacial Nanostructure of 2D Ti₃C₂/Graphene Quantum Dots Hybrid Multicoating for Ultralow Wear. Advanced Engineering Materials [en línea], vol. 22, no. 4, pp. 1901369. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1527-2648. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADEM.201901369>>
- [78] LIAN, W., MAI, Y., LIU, C., ZHANG, L., LI, S. AND JIE, X. 2018. Two-dimensional Ti₃C₂ coating as an emerging protective solid-lubricant for tribology. Ceramics International, vol. 44, no. 16, pp. 20154–20162. ISSN 0272-8842. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.07.309>>
- [79] MARIAN, M., SONG, G.C., WANG, B., FUENZALIDA, V.M., KRAUSS, S., MERLE, B., TREMMEL, S., WARTZACK, S., YU, J. AND ROSENKRANZ, A. 2020. Effective usage of 2D MXene nanosheets as solid lubricant – Influence of contact pressure and relative humidity. Applied Surface Science, vol. 531, pp. 147311. ISSN 0169-4332. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2020.147311>>
- [80] MZHANG, H., WANG, L., CHEN, Q., LI, P., ZHOU, A., CAO, X. AND HU, Q. 2016. Preparation, mechanical and anti-friction performance of MXene/polymer composites. Materials Design, vol. 92, pp. 682–689. ISSN 0264-1275. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.12.084>>
- [81] MALAKI, M. AND VARMA, R.S. 2020. Mechanotribological Aspects of MXene-Reinforced Nanocomposites. Advanced Materials [en línea], vol. 32, no. 38, pp. 2003154. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1521-4095. Disponible en: <<https://doi.org/10.1002/ADMA.202003154>>
- [82] HUANG, S., MUTYALA, K.C., SUMANT, A. V. AND MOCHALIN, V.N. 2021. Achieving superlubricity with 2D transition metal carbides (MXenes) and MXene/graphene coatings. Materials Today Advances, vol. 9, pp. 100133. ISSN 2590-0498. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.MTADV.2021.100133>>
- [83] SHEKHIREV, M., SHUCK, C.E., SARYCHEVA, A. AND GOGOTSI, Y. 2021. Characterization of MXenes at every step, from their precursors to single flakes and assembled films. Progress in Materials Science, vol. 120, pp. 100757. ISSN 0079-6425. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2020.100757>>
- [84] INKSON, B.J. 2016. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. Materials Characterization Using Non-destructive Evaluation (NDE) Methods, pp. 17–43. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>>

- [85] AKHTAR, K., KHAN, S.A., KHAN, S.B. AND ASIRI, A.M. 2018. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization. Handbook of Materials Characterization [en línea], pp. 113–145. [Consulta: 10 July 2021]. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4>
- [86] SARYCHEVA, A. AND GOGOTSI, Y. 2020. Raman Spectroscopy Analysis of the Structure and Surface Chemistry of Ti₃C₂T_x MXene. Chemistry of Materials [en línea], vol. 32, no. 8, pp. 3480–3488. [Consulta: 8 July 2021]. Disponible en: <<https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.0C00359>>
- [87] BARYSHEV, S. v., ERCK, R.A., MOORE, J.F., ZINOVEV, A. v., TRIPA, C.E. AND VERYOVKIN, I. v. 2013. Characterization of Surface Modifications by White Light Interferometry: Applications in Ion Sputtering, Laser Ablation, and Tribology Experiments. JoVE (Journal of Visualized Experiments) [en línea], no. 72, pp. e50260. [Consulta: 8 July 2021]. ISSN 1940-087X. Disponible en: <<https://doi.org/10.3791/50260>>
- [88] GONZÁLEZ YÁÑEZ, ROSENKRANZ, A. AND ESPINOZA GONZÁLEZ, R. 2021. Efectos de la humectabilidad y migración de lubricante de una superficie modificada con nanopartículas mediante Spray Coating [recurso electrónico]. Tesis (ingeniero civil químico)–Universidad de Chile, 2021. Disponible en: <https://www.bibliotecadigital.uchile.cl/discovery/fulldisplay?docid=alma991007755702803936&context=L&vid=56UDC_INST:56UDC_INST&lang=es&search_scope=MyInst_and_CI&adaptor=Local%20Search%20Engine&tab=Everything&query=any,contains,francisco%20gonzalez%20ya%C3%B1ez&offset=0>
- [89] KNOX, R. AND HELMUT, S. 2021. Propiedades tribológicas de MXenes (nanoláminas de Ti₃C₂T_x): influencia de la carga normal y la cantidad de MXene [recurso electrónico]. Tesis (ingeniero civil químico)–Universidad de Chile, 2021. Disponible en: <https://www.bibliotecadigital.uchile.cl/discovery/fulldisplay?docid=alma991007768806903936&context=L&vid=56UDC_INST:56UDC_INST&lang=es&search_scope=MyInst_and_CI&adaptor=Local%20Search%20Engine&tab=Everything&query=any,contains,STEFAN%20HELMUT%20REICHEL%20KNOX&offset=0>
- [90] BLAU, P.J. 2005. On the nature of running-in. Tribology International, vol. 38, no. 11–12, pp. 1007–1012. [Consulta: 9 December 2021] ISSN 0301-679X. DOI 10.1016/J.TRIBOINT.2005.07.020. Disponible en: <<https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2005.07.020>>

Anexos

Anexo A

Pruebas tribológicas

A.1. Velocidad de 6mm/s

A continuación, se muestran los gráficos de todos los ensayos realizados a los recubrimientos con MXene multi-lámina, MXene de pocas capas, y a la referencia con una velocidad de rodaje de 6mm/s.

- MXene de pocas capas:

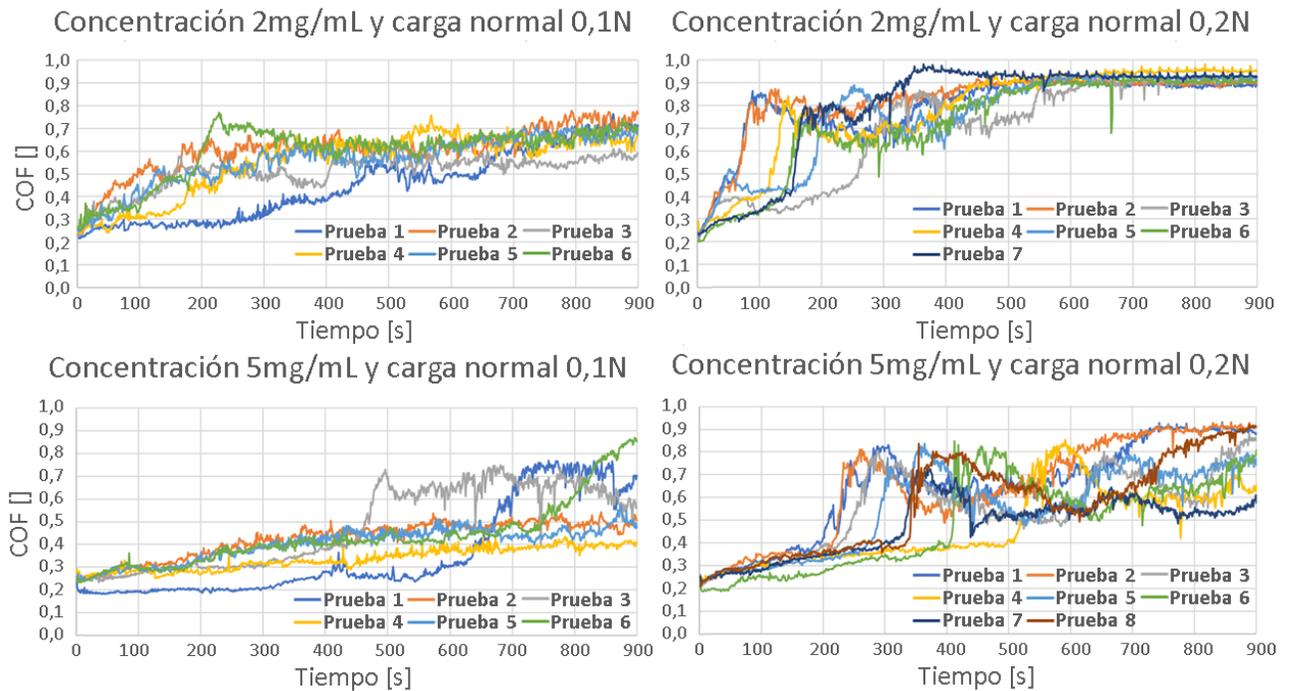


Figura A.1: Cada prueba tribológica registrada para MXene de pocas capas a 6mm/s de velocidad.

- **MXene multi-lámina:**

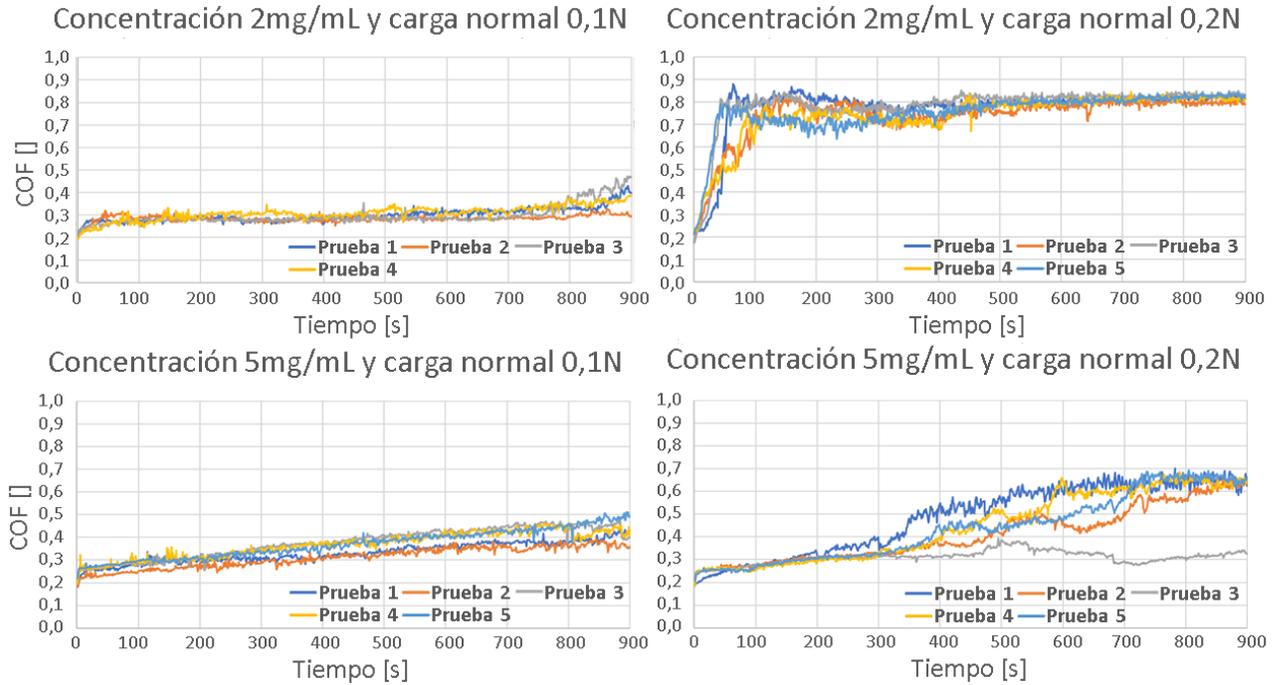


Figura A.2: Cada prueba tribológica registrada para MXene multi-lámina a 6mm/s de velocidad.

- **Referencia:**

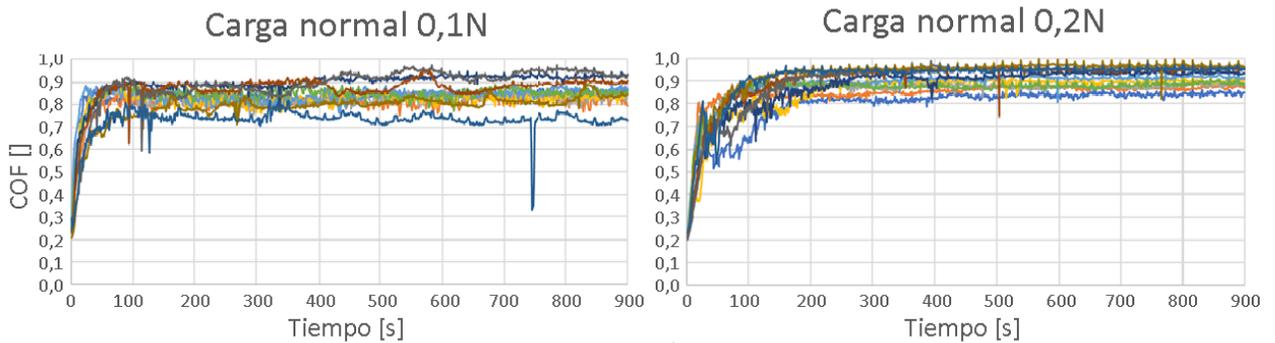


Figura A.3: Cada prueba tribológica registrada para la referencia a 6mm/s de velocidad. Cabe destacar que se realizaron 11 ensayos.

A.2. Velocidad de 2,5mm/s

A continuación, se muestran los gráficos de todos los ensayos realizados a los recubrimientos con MXene multi-lámina, MXene de pocas capas, y a la referencia con una velocidad de rodaje de 2,5mm/s.

- MXene de pocas capas:

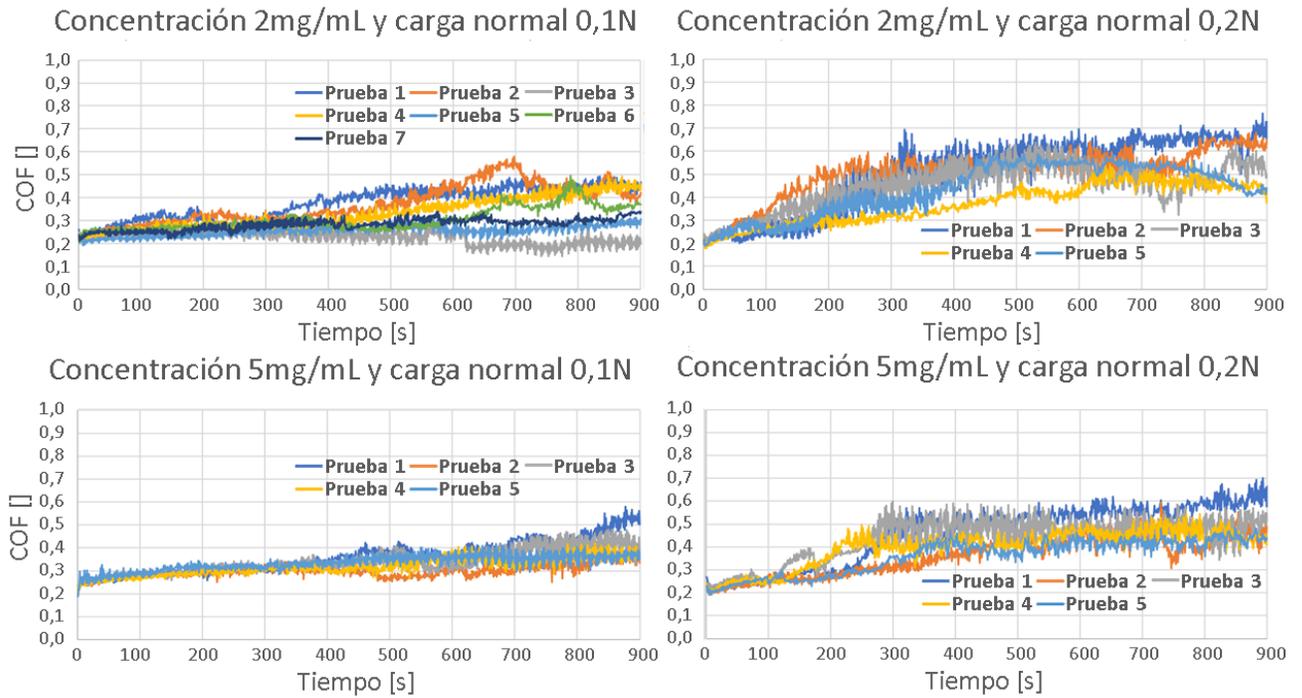


Figura A.4: Cada prueba tribológica registrada para MXene de pocas capas a 2,5mm/s de velocidad.

- **MXene multi-lámina:**

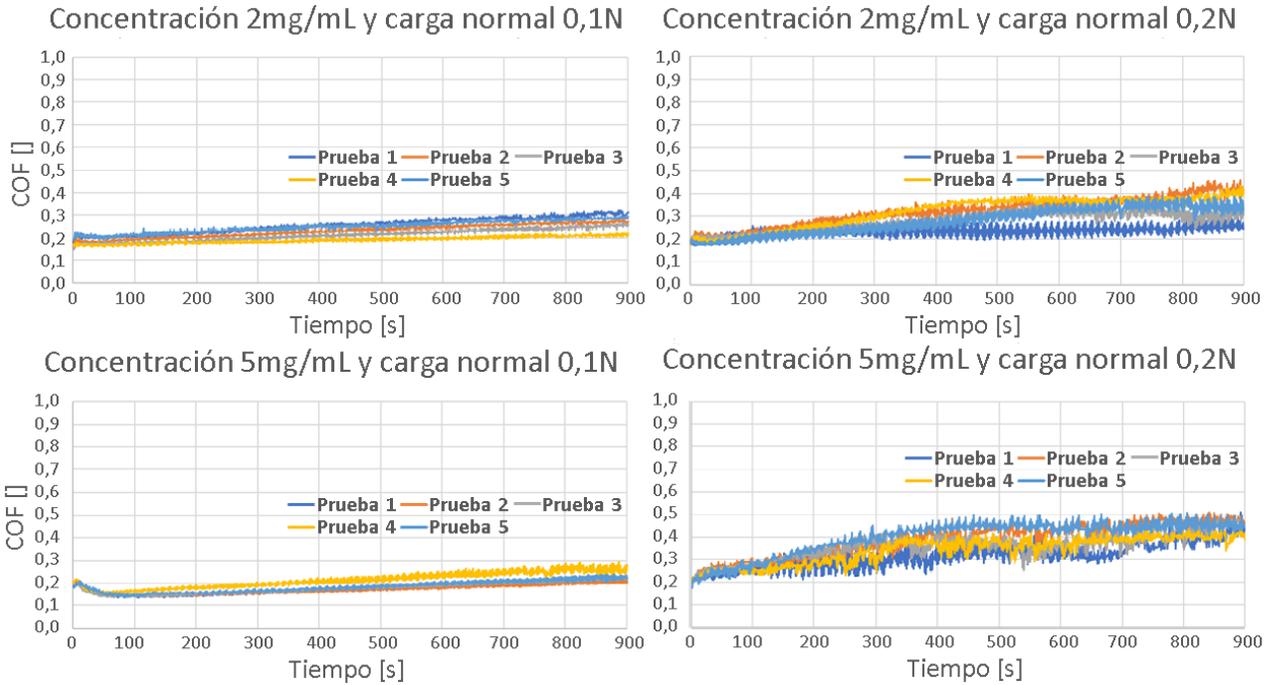


Figura A.5: Cada prueba tribológica registrada para MXene multi-lámina a 2,5mm/s de velocidad.

- **Referencia:**

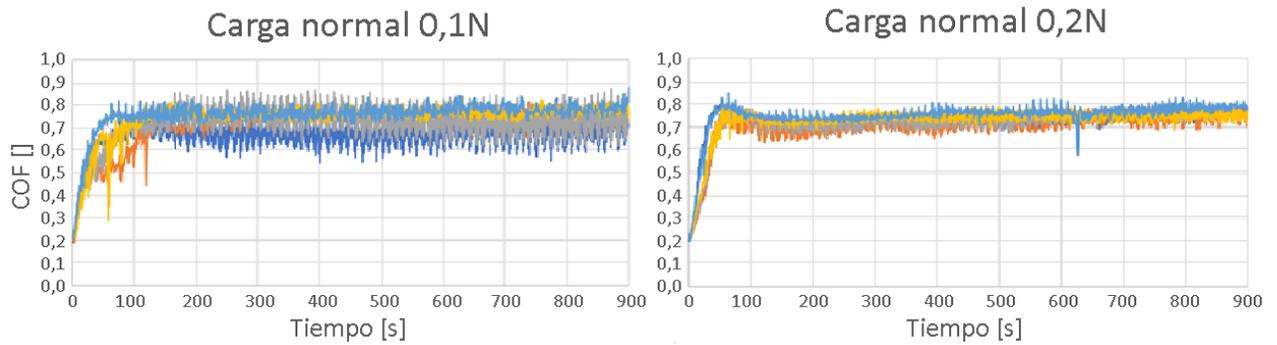


Figura A.6: Cada prueba tribológica registrada para la referencia a 2,5mm/s de velocidad. Cabe destacar que se realizaron 5 ensayos.

Anexo B

Cálculo de porcentaje de disminución de COF

Para el cálculo se tomaron en cuenta los valores del segundo set de gráficos, vale decir, cuando se trabaja con una velocidad de 2,5mm/s (Figura A.2). Además, para calcular los porcentajes de disminución, se tomaron en cuenta los valores de COF registrados luego de 900 ciclos.

A continuación, se muestran los valores utilizados en los cálculos:

Tabla B.1: COF registrados utilizando 2,5[mm/s].

Tipo de recubrimiento	COF luego de 900 ciclos	
	Carga de 0,1[N]	Carga de 0,2[N]
Referencia	0,77	0,77
2[mg/mL] MXene pocas capas	0,35	0,55
5[mg/mL] MXene pocas capas	0,4	0,5
2[mg/mL] MXene multi-lámina	0,25	0,35
5[mg/mL] MXene multi-lámina	0,22	0,43

Para el cálculo de la disminución promedio del COF de cada MXene con respecto a la referencia, primero se determinó el porcentaje de disminución obtenido en cada caso, vale decir, para cada COF promedio presente en la Tabla B.1. Para eso, se utilizó la Ecuación (B.1), donde COF_{ref} y COF_{MXene} corresponden respectivamente a los valores del COF registrado luego de 900 ciclos para la referencia y para los recubrimientos con MXene, ya sea multi-lámina o de pocas capas según corresponda.

$$disminución [\%] = \frac{COF_{ref} - COF_{MXene}}{COF_{ref}} \cdot 100\% \quad (B.1)$$

A continuación, se muestra un ejemplo del cálculo utilizando la Ecuación (B.1) y el primer valor de recubrimiento con MXene de la Tabla B.1, correspondiente al valor del ensayo para 2mg/mL de MXene de pocas capas, con una carga normal de 0,1N:

$$disminución_{2mg/mLPOCAS}^{0,1N} = \frac{0,77 - 0,35}{0,77} \cdot 100\% = \boxed{55\%}$$

En la Tabla B.2 se muestran los demás valores de disminución de COF calculados.

Tabla B.2: Disminución porcentual de COF (luego de 900 ciclos) respecto a la referencia.

Tipo de recubrimiento	Disminución de COF[%]	
	Carga de 0,1[N]	Carga de 0,2[N]
2[mg/mL] MXene pocas capas	55	29
5[mg/mL] MXene pocas capas	48	35
2[mg/mL] MXene multi-lámina	68	55
5[mg/mL] MXene multi-lámina	71	44

Por último, para calcular la disminución promedio del COF, basta con calcular el promedio de los valores de la Tabla B.2 para el MXene multi-lámina y para el de pocas capas. Así, se tienen los siguientes resultados:

$$disminución_{POCAS\ CAPAS} = \boxed{42\%}$$

$$disminución_{multi-lámina} = \boxed{59\%}$$

Anexo C

Pistas de desgaste

C.1. Velocidad de 6mm/s, MXene de pocas capas

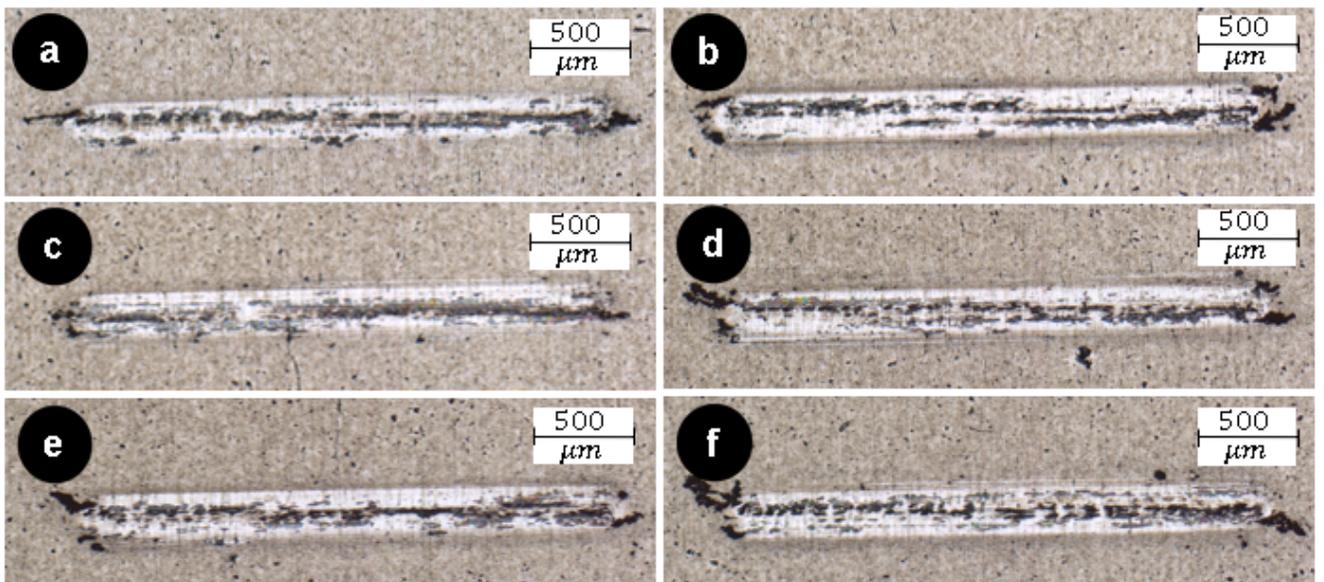


Figura C.1: Pistas de desgaste con 0,1N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5; (f) Prueba 6, del gráfico de la Figura A.1.

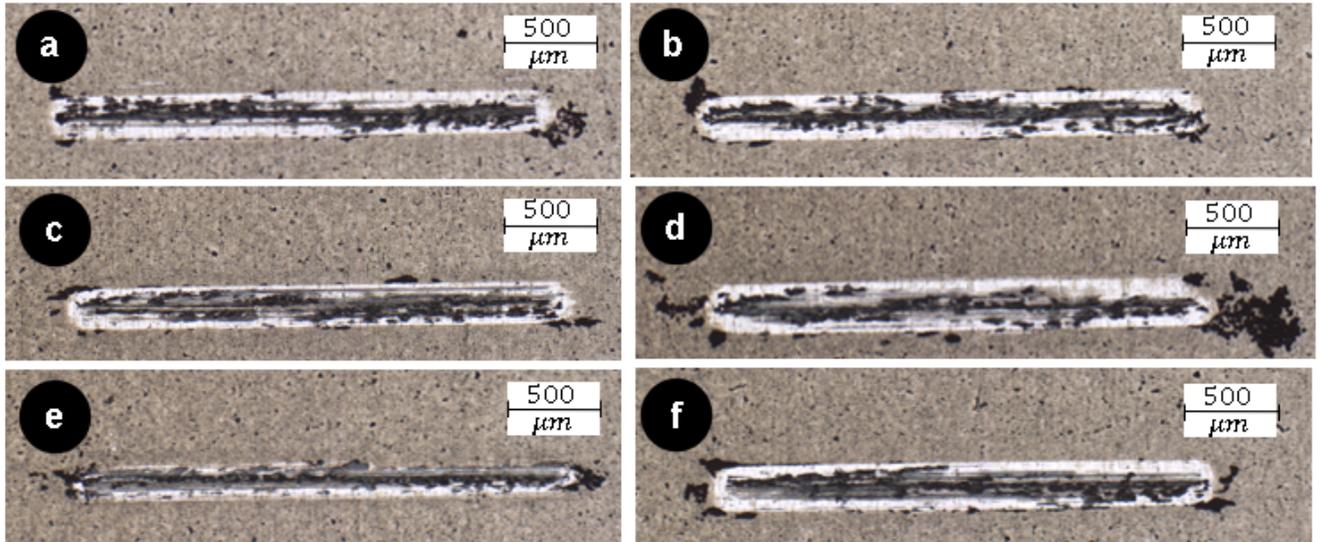


Figura C.2: Pistas de desgaste con 0,2N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5; (f) Prueba 6, del gráfico de la Figura A.1.

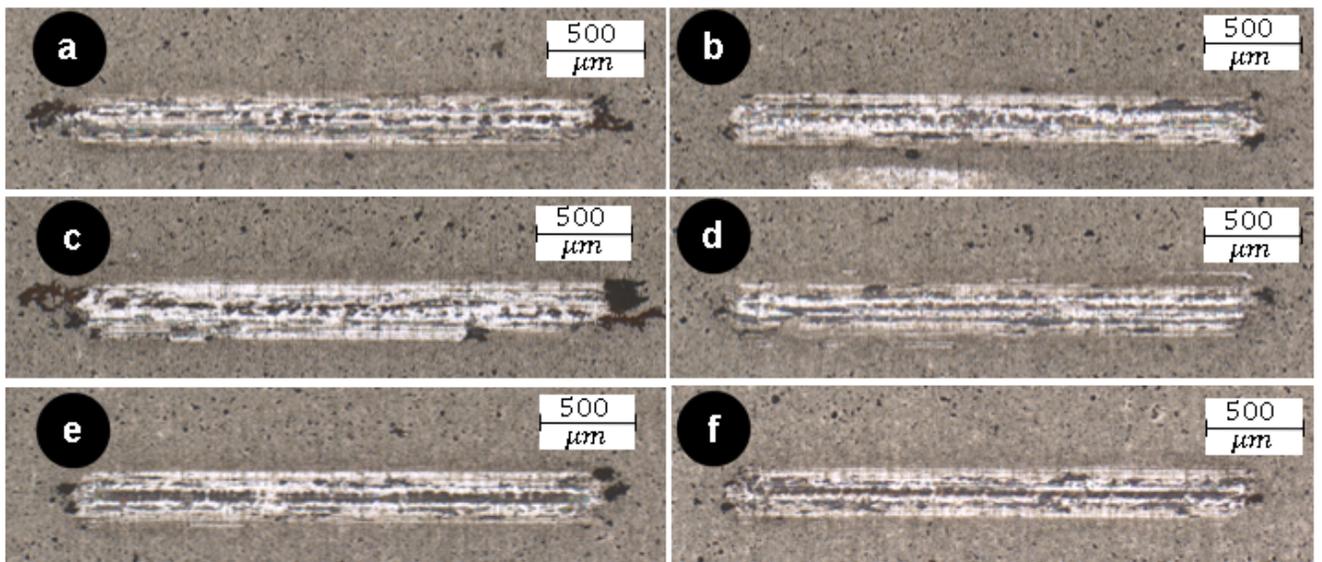


Figura C.3: Pistas de desgaste con 0,1N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5; (f) Prueba 6, del gráfico de la Figura A.1.

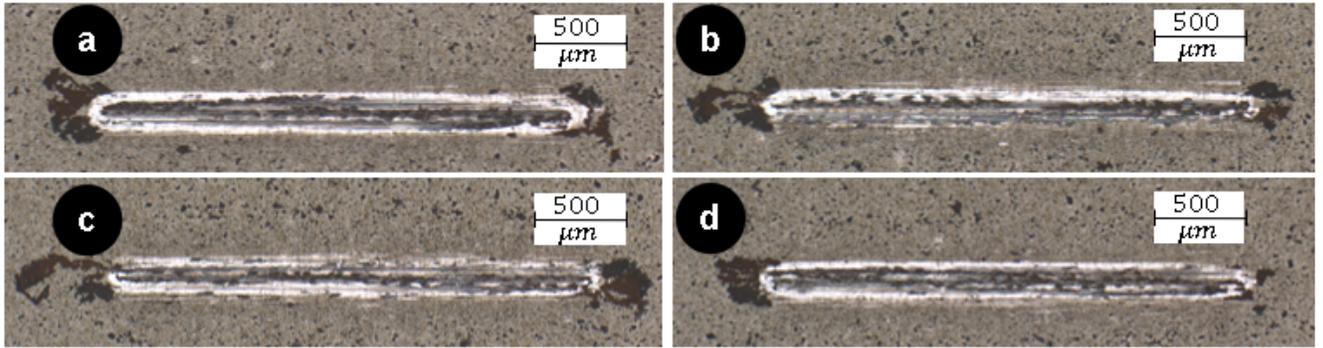


Figura C.4: Pistas de desgaste con 0,2N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 2; (b) Prueba 4; (c) Prueba 6; (d) Prueba 8, del gráfico de la Figura A.1.

C.2. Velocidad de 6mm/s, MXene multi-lámina

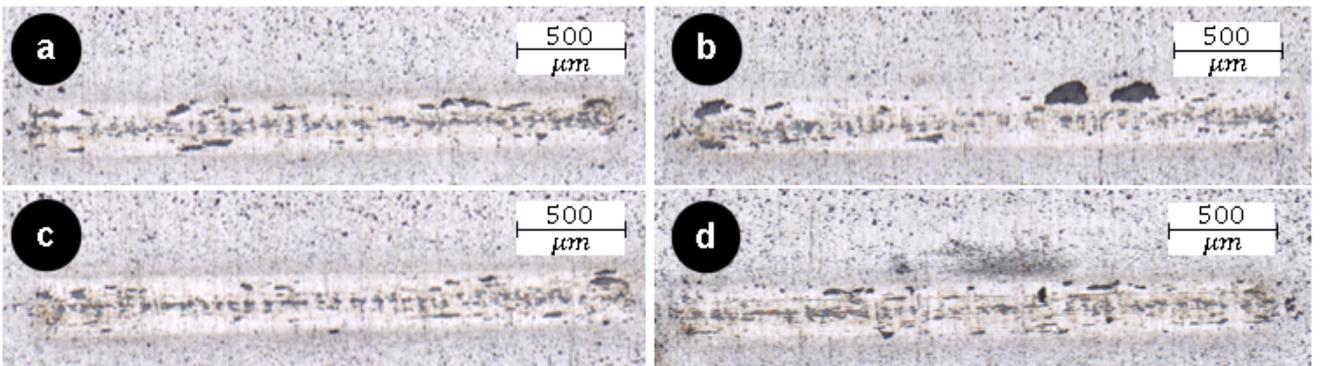


Figura C.5: Pistas de desgaste con 0,1N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4, del gráfico de la Figura A.2.

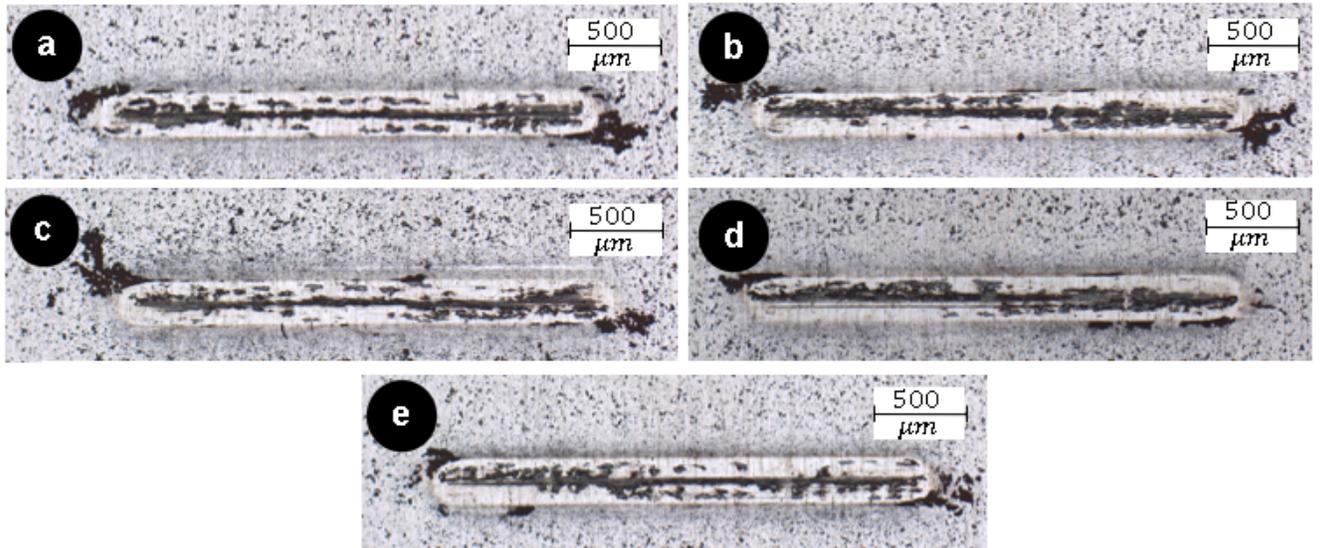


Figura C.6: Pistas de desgaste con 0,2N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5 del gráfico de la Figura A.2.

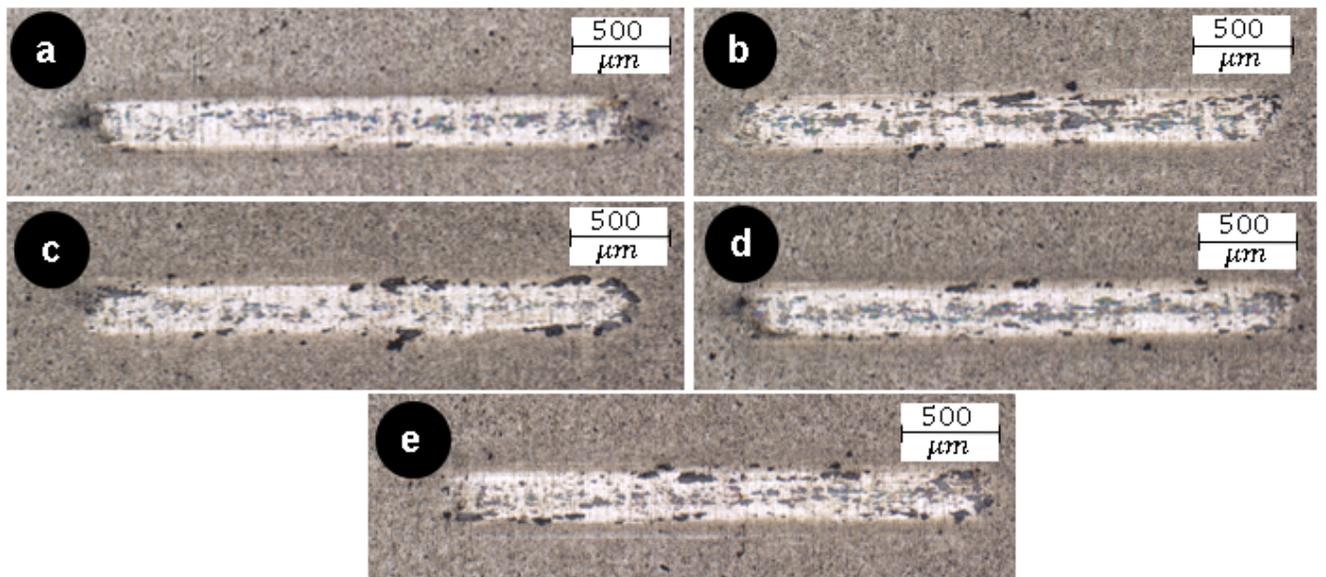


Figura C.7: Pistas de desgaste con 0,1N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5 del gráfico de la Figura A.2.

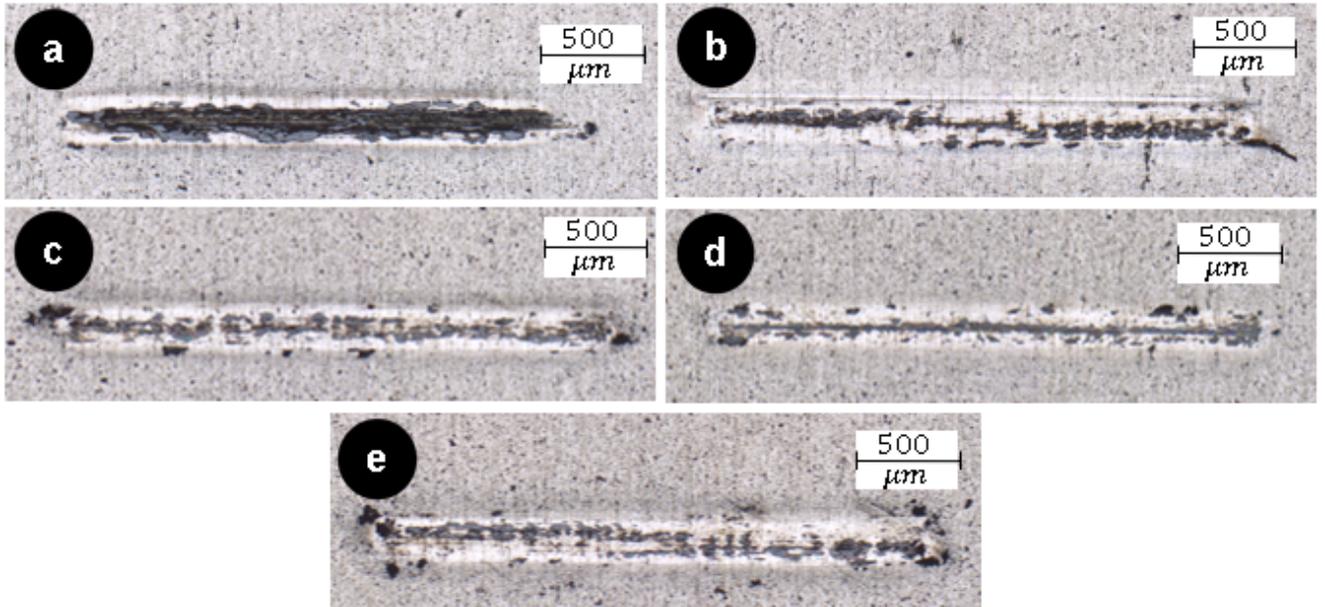


Figura C.8: Pistas de desgaste con 0,2N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4; (e) Prueba 5 del gráfico de la Figura A.2.

C.3. Velocidad de 6mm/s, referencia

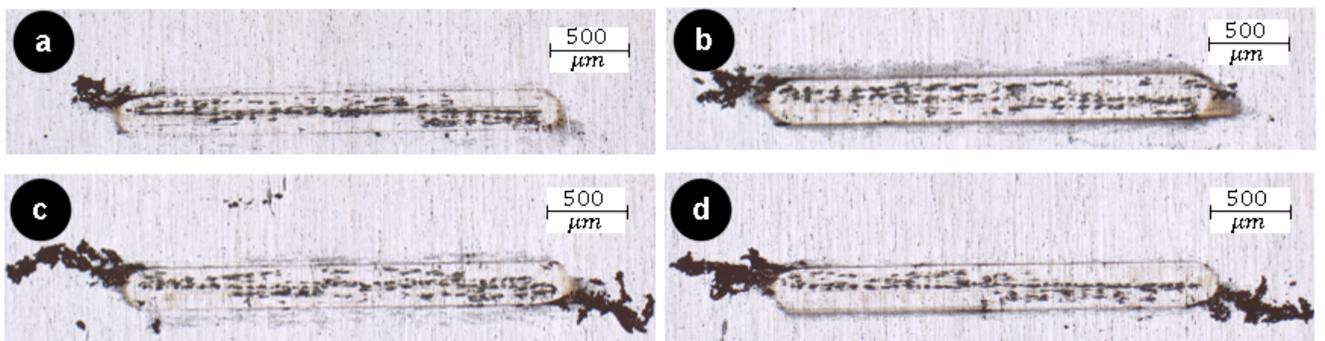


Figura C.9: Pistas de desgaste con 0,2N donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 4; (d) Prueba 5 del gráfico de la Figura A.3.

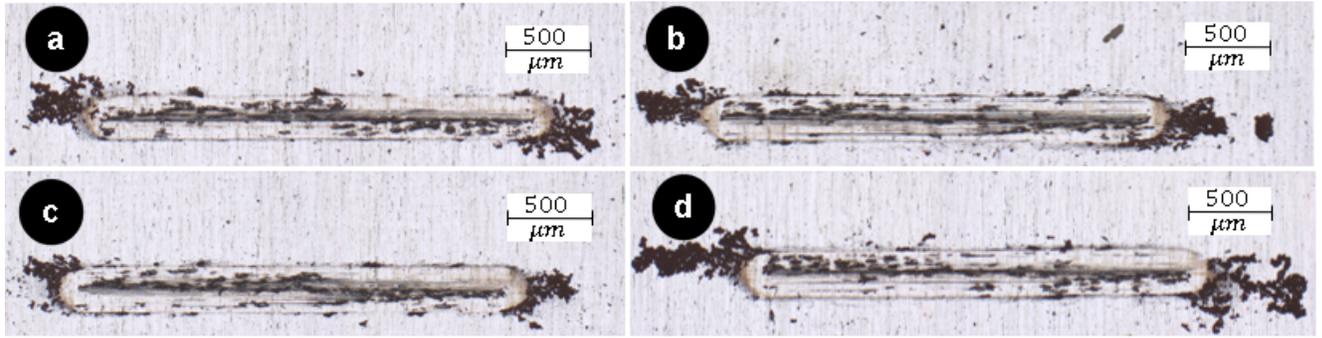


Figura C.10: Pistas de desgaste con 0,2N donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 4; (d) Prueba 6 del gráfico de la Figura A.3.

C.4. Velocidad de 2,5mm/s, MXene de pocas capas

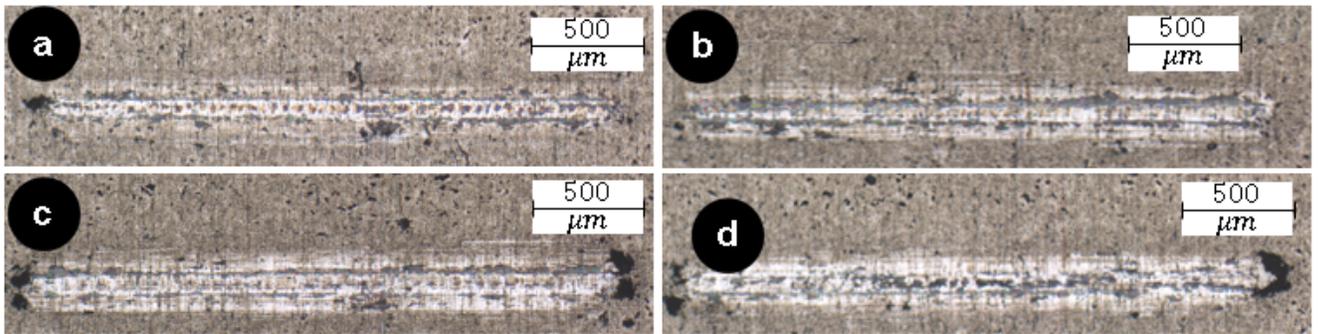


Figura C.11: Pistas de desgaste con 0,1N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 6, del gráfico de la Figura A.4.

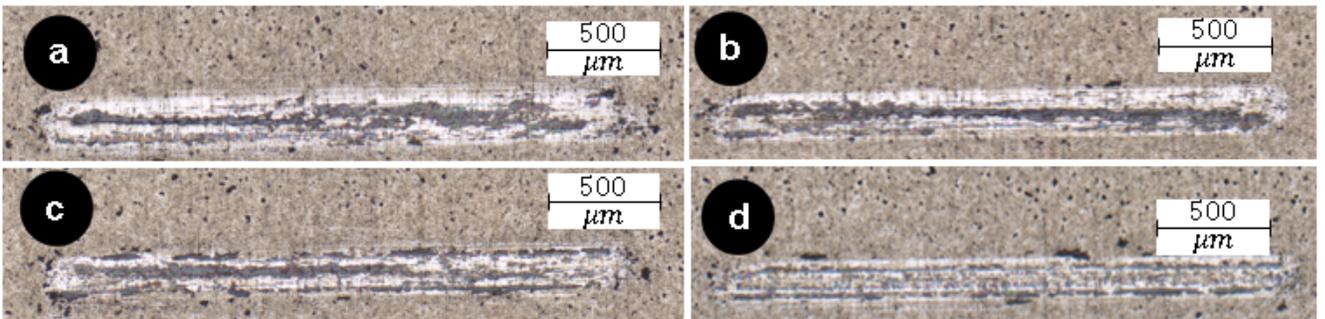


Figura C.12: Pistas de desgaste con 0,2N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4, del gráfico de la Figura A.4.

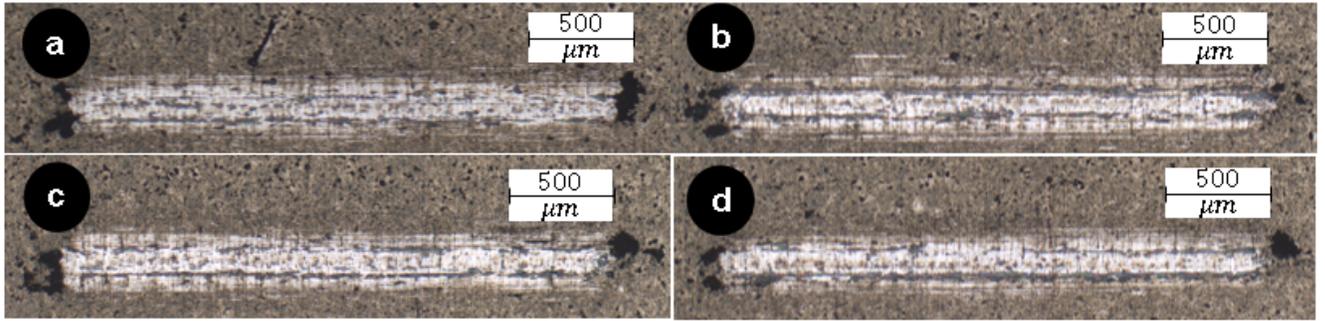


Figura C.13: Pistas de desgaste con 0,1N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4, del gráfico de la Figura A.4.

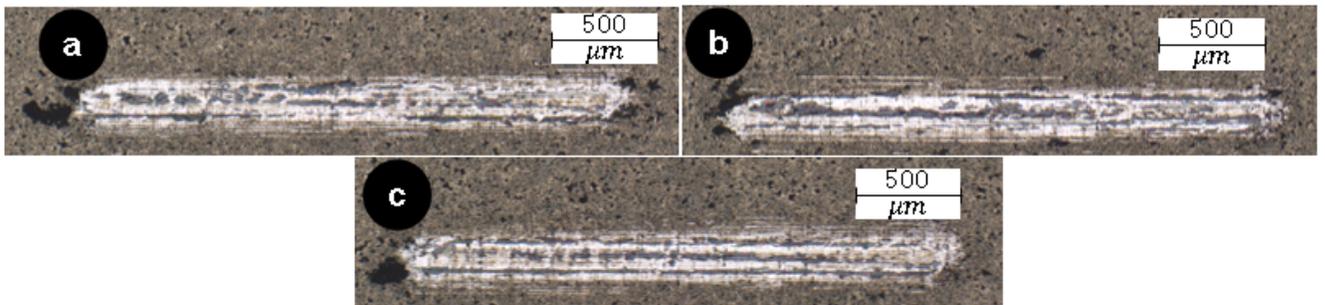


Figura C.14: Pistas de desgaste con 0,2N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 2; (b) Prueba 3; (c) Prueba 5, del gráfico de la Figura A.4.

C.5. Velocidad de 2,5mm/s, MXene multi-lámina

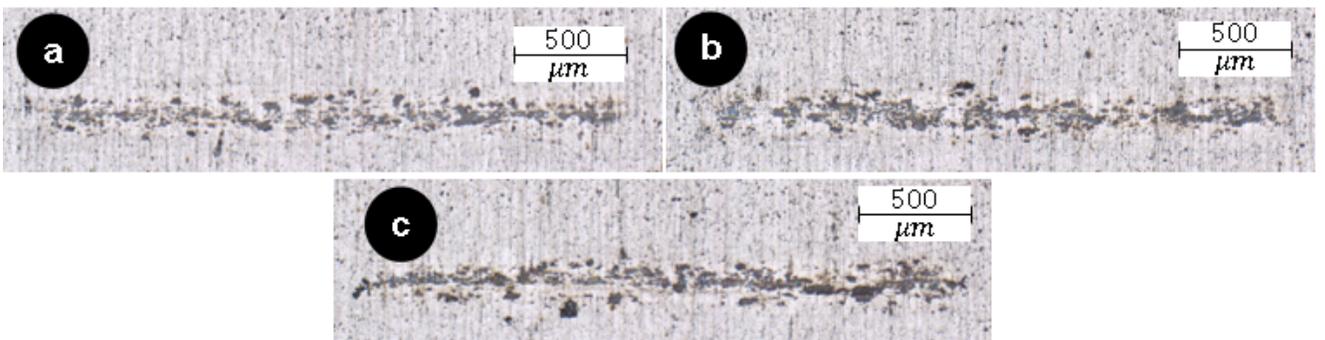


Figura C.15: Pistas de desgaste con 0,1N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 5, del gráfico de la Figura A.5.

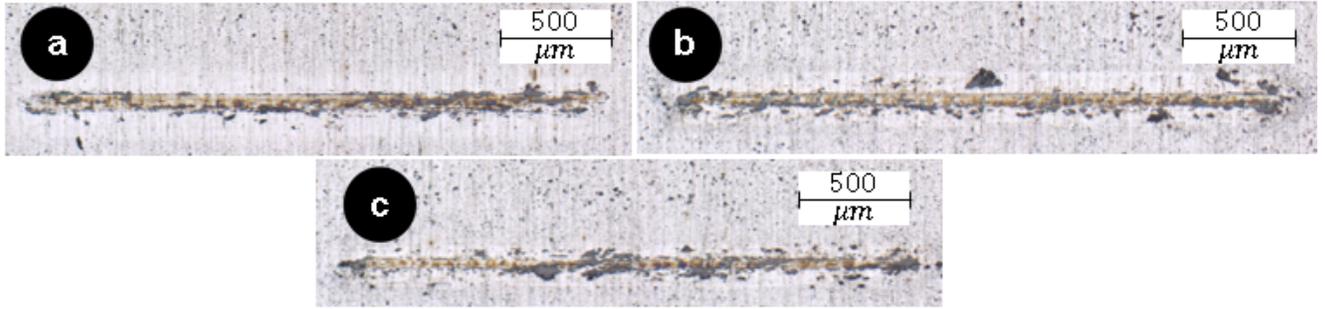


Figura C.16: Pistas de desgaste con 0,2N y 2mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 5, del gráfico de la Figura A.5.

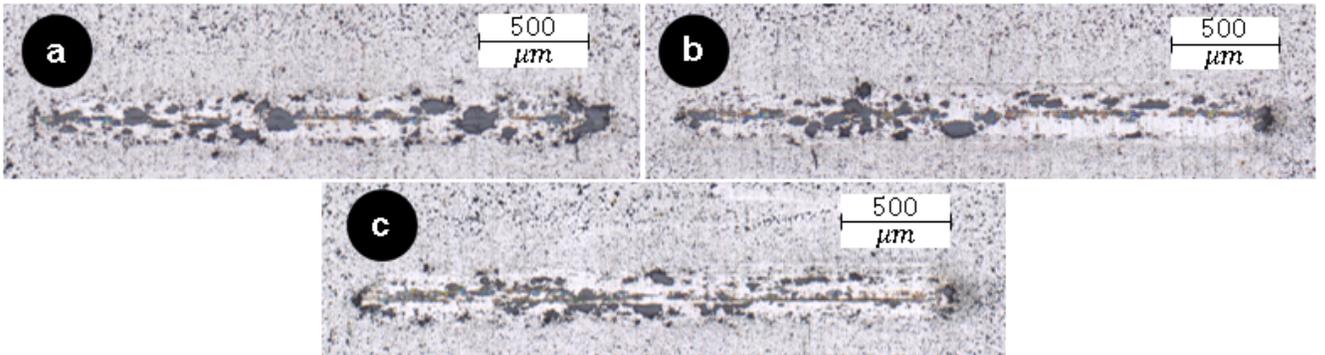


Figura C.17: Pistas de desgaste con 0,1N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 2; (b) Prueba 3; (c) Prueba 4, del gráfico de la Figura A.5.

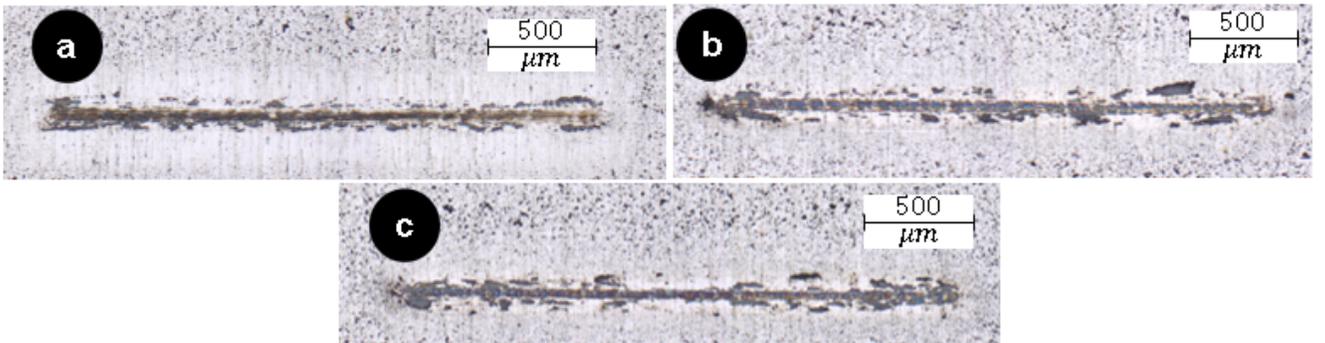


Figura C.18: Pistas de desgaste con 0,2N y 5mg/mL, donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 3; (c) Prueba 5, del gráfico de la Figura A.5.

C.6. Velocidad de 2,5mm/s, referencia

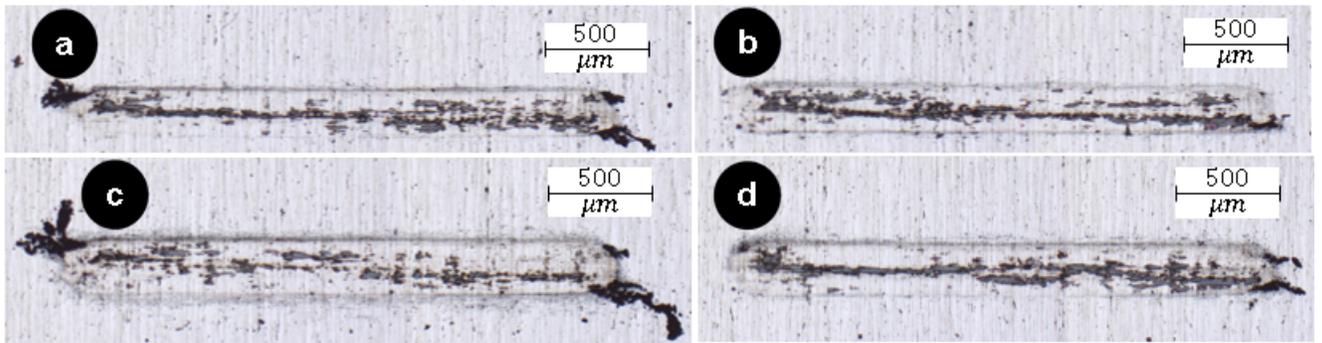


Figura C.19: Pistas de desgaste con 0,2N donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4 del gráfico de la Figura A.6.

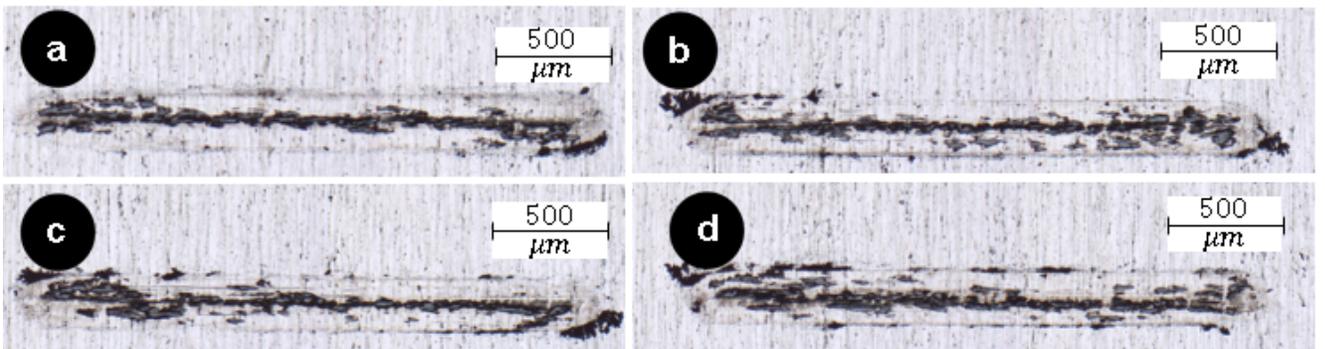


Figura C.20: Pistas de desgaste con 0,2N donde: (a) Prueba 1; (b) Prueba 2; (c) Prueba 3; (d) Prueba 4 del gráfico de la Figura A.6.