



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

**ESTUDIO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS TIPO SÁNDWICH DE
 $Ti_3C_2T_x$ Y MoS_2**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

PEDRO JOAQUÍN MARTÍNEZ MUÑOZ

PROFESOR GUÍA:
ANDREAS ROSENKRANZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
ALI AKBARIFAKHRABADI
RUBÉN FERNÁNDEZ URRUTIA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
Proyecto Fondecyt Regular 1220331

SANTIAGO DE CHILE
2023

ESTUDIO TRIBOLÓGICO DE RECUBRIMIENTOS TIPO SÁNDWICH DE $Ti_3C_2T_x$ Y MoS_2

En la actualidad, se estima que el 23 % del consumo de energía global se origina a raíz de los fenómenos de fricción y desgaste. El hecho de que los lubricantes convencionales no solo no sean capaces de mejorar esta situación, sino que además arrastren una gran variedad de desventajas, genera que haya cierto interés en investigar nuevas alternativas de lubricación, y los lubricantes sólidos serían una de ellas.

Los MXenes son una nueva familia de materiales que han demostrado un gran potencial como lubricantes sólidos. Por lo anterior, esta investigación contó con el objetivo de estudiar la fricción y la resistencia al desgaste de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$ (MXene) y MoS_2 tipo sándwich sobre un sustrato de acero inoxidable. Para esto, se plantearon los objetivos específicos de: fabricar recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$, MoS_2 y sándwich de ambos vía spray-coating, medir el espesor y la rugosidad de recubrimientos de un solo material, realizar ensayos tribológicos sobre recubrimientos sándwich y caracterizar el desgaste de los recubrimientos.

Fueron 6 las etapas que permitieron desarrollar la investigación: preparación de soluciones, homogeneización, fabricación de recubrimientos, caracterización de espesor y rugosidad, ensayos tribológicos y estudio de pistas de desgaste.

Como resultado de los ensayos tribológicos se obtuvo que, bajo algunas condiciones, una configuración sándwich de 2 capas permite reducir el coeficiente de fricción del $Ti_3C_2T_x$ y del MoS_2 , y esta mejora será óptima cuando el porcentaje de MoS_2 en el sándwich sea al menos de 50 %. Esto sugiere que se puede aprovechar el bajo coeficiente de fricción del sándwich incluso con bajos porcentajes de $Ti_3C_2T_x$. De las pistas de desgaste se extrajo que, bajo algunas condiciones, una configuración sándwich de 2 capas también permite mejorar la resistencia al desgaste del $Ti_3C_2T_x$ y del MoS_2 . Y esta mejora será óptima cuando las cantidades en el sándwich de estos materiales sean similares.

En general, el sándwich de partes iguales de $Ti_3C_2T_x$ y MoS_2 fue el que entregó mejores resultados, pero el destacado rendimiento del sándwich de mayor porcentaje de MoS_2 en los resultados del coeficiente de fricción y del de mayor porcentaje de $Ti_3C_2T_x$ en los volúmenes de desgaste sugiere que, cambiando la composición porcentual del sándwich, se pueden obtener arreglos de propiedades que se ajusten a diferentes necesidades de manera controlada, lo que puede resultar atractivo en aplicaciones industriales.

Gracias a esto, se concluyó que es importante que investigaciones relacionadas a estructuras sándwich con MXenes sigan realizándose, para poder contar con resultados sujetos a condiciones más generales.

Agradecimientos

Me gustaría dedicar unas palabras de agradecimiento a todas las personas que han sido parte de mi formación académica durante los últimos años.

Al profesor Andreas, por siempre mostrar preocupación ante mi trabajo, y por permitirme usar el laboratorio con total libertad, incluso cuando al principio no hacía más que equivocarme.

A la gente que conocí en el laboratorio, por siempre estar dispuestos a ayudar, sobre todo a Darío, quien me enseñó todo lo necesario para poder trabajar por mi cuenta, y a Rudy, quien siempre intentaba aconsejarme cuando tenía algún problema.

A toda la gente con la que tuve la posibilidad de trabajar en la universidad, porque creo que esas experiencias son las que más aportaron en mi formación. Especialmente, a los amigos que hice en el proceso, Alex, Sergio y Vicho, cuyo apoyo y compañía fueron de vital importancia para llegar a estas alturas de la carrera. También, a Patricio, Nelson, Salomé, Paula y Efraín, quienes con gran dedicación me enseñaron sobre el mundo laboral a través de mis prácticas profesionales.

A mis amigos del colegio, por seguir estando conmigo después de todos estos años, en especial a Horacio, Jean Pierre y Rodrigo, con quienes hablaba cada vez que necesitaba un respiro.

Y por último, a mi familia, pues incluso a distancia siempre me han apoyado, en especial a mis padres, quienes a raíz de esfuerzo me han dado todo para poder llegar hasta aquí.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivo general	2
1.2. Objetivos específicos	2
2. Antecedentes	3
2.1. Tribología	3
2.2. Fricción	3
2.3. Desgaste	5
2.4. Lubricación	5
2.4.1. Lubricantes líquidos	5
2.4.2. Lubricantes sólidos	5
2.5. Nanomateriales	6
2.6. MoS_2	6
2.6.1. MoS_2 en tribología	7
2.7. MXenes	8
2.7.1. Aplicaciones	9
2.7.2. MXenes en Tribología	10
2.8. Estructuras sándwich	11
2.9. Spray-coating	12
2.10. Tribómetro	13
2.11. Interferómetro de luz blanca	13
3. Metodología	15
3.1. Preparación de soluciones	16
3.2. Homogeneización	17
3.3. Fabricación de recubrimientos para caracterización de propiedades	18
3.4. Medición del espesor y caracterización superficial	21
3.5. Fabricación de recubrimientos para ensayos tribológicos	22
3.6. Ensayos tribológicos	23
3.7. Caracterización de volúmenes de desgaste	24
4. Resultados y Discusiones	25
4.1. Medición del espesor y caracterización superficial	25
4.1.1. Espesor	25
4.1.2. Rugosidad	28
4.1.3. Principales dificultades	28
4.2. Ensayos tribológicos	29
4.2.1. Ensayos sobre sustrato de acero	30

4.2.2.	Ensayos sobre recubrimiento a)	31
4.2.3.	Ensayos sobre recubrimiento b)	32
4.2.4.	Ensayos sobre recubrimiento c)	33
4.2.5.	Ensayos sobre recubrimiento d)	34
4.2.6.	Ensayos sobre recubrimiento e)	35
4.2.7.	Comparación del COF entre superficies	36
4.2.7.1.	Ensayos de 262 [MPa]	36
4.2.7.2.	Ensayos de 330 [MPa]	38
4.2.7.3.	Ensayos de 415 [MPa]	39
4.3.	Caracterización de volúmenes de desgaste	40
4.3.1.	Pistas de desgaste	40
4.3.2.	Volúmenes de desgaste	41
5.	Conclusiones	44
	Bibliografía	46
	Anexos	50
A.	COF en todos los ensayos a 262 [MPa]	50
B.	COF en todos los ensayos a 330 [MPa]	54
C.	COF en todos los ensayos a 415 [MPa]	58

Índice de Tablas

3.1.	Parámetros iniciales de fabricación.	19
4.1.	Primer grupo de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$	25
4.2.	Primer grupo de recubrimientos de MoS_2	26
4.3.	Segundo grupo de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$	26
4.4.	Segundo grupo de recubrimientos de MoS_2	27
4.5.	Tercer grupo de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$	27
4.6.	Rugosidades promedio.	28

Índice de Ilustraciones

2.1.	Fuerza de fricción y carga normal entre 2 superficies.	3
2.2.	Fuerza de fricción y carga normal entre 2 superficies en movimiento relativo [14].	4
2.3.	Elementos relacionados a los TMDCs [23].	7
2.4.	Estructura típica de una capa de MoS_2 [24].	7
2.5.	Elementos relacionados a la fase MAX [4].	8
2.6.	Estructura típica de una capa de $Ti_3C_2T_x$ [29][33].	9
2.7.	Investigaciones relacionadas a MXenes [30].	9
2.8.	$Ti_3C_2T_x$ frente a otros lubricantes [28].	10
2.9.	Publicaciones por año en torno a MXenes [30].	11
2.10.	Típica estructura sándwich [35].	12
2.11.	Spray-coating [41].	12
2.12.	Tribómetro Rtec MFT-5000.	13
2.13.	Interferómetro incorporado en el modelo Rtec MFT-5000 [43].	14
3.1.	Recubrimientos utilizados en los ensayos tribológicos.	15
3.2.	Insumos usados en la preparación de las soluciones.	16
3.3.	Equipos para la homogeneización.	18
3.4.	Montaje de equipos para realizar spray-coating.	20
3.5.	Uso de la cinta térmica para la caracterización de propiedades.	21
3.6.	Superficie nivelada, se debe buscar un color uniforme.	22
3.7.	Uso de la cinta térmica para los ensayos tribológicos.	22
3.8.	Ubicación adecuada del porta bola.	23
3.9.	Microscopio Zeiss AxioScope 5 [44].	24
3.10.	Función “volumen de un agujero o de un pico”.	24
4.1.	Recubrimientos con los espesores deseados.	28
4.2.	Principales dificultades.	29
4.3.	Recubrimientos sobre acero inoxidable, donde r) es la referencia, a) el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$, b) el de MoS_2 , c) el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 , d) el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 , y e) el de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2	30
4.4.	COF en función del tiempo en acero.	31
4.5.	COF en función del tiempo en recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$	32
4.6.	COF en función del tiempo en recubrimiento de MoS_2	33
4.7.	COF en función del tiempo en recubrimientos de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ y 450 [nm] de MoS_2	34
4.8.	COF en función del tiempo en recubrimientos de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ y 300 [nm] de MoS_2	35
4.9.	COF en función del tiempo en recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$ y 150 [nm] de MoS_2	36
4.10.	COF en función del tiempo en ensayos a 262 [MPa].	37

4.11.	COF en función del tiempo en ensayos a 330 [MPa].	38
4.12.	COF en función del tiempo en ensayos a 415 [MPa].	39
4.13.	Pistas de desgaste de los ensayos a 262 [MPa], donde r) es la referencia, a) el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$, b) el de MoS_2 , c) el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 450$ [nm] de MoS_2 , d) el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 300$ [nm] de MoS_2 y e) el de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 150$ [nm] de MoS_2	40
4.14.	Pistas de desgaste de los ensayos a 330 [MPa], donde r) es la referencia, a) el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$, b) el de MoS_2 , c) el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 450$ [nm] de MoS_2 , d) el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 300$ [nm] de MoS_2 y e) el de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 150$ [nm] de MoS_2	40
4.15.	Pistas de desgaste de los ensayos a 415 [MPa], donde r) es la referencia, a) el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$, b) el de MoS_2 , c) el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 450$ [nm] de MoS_2 , d) el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 300$ [nm] de MoS_2 y e) el de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 150$ [nm] de MoS_2	41
4.16.	Volumen de desgaste promedio en cada recubrimiento.	42
A.1.	Ensayos a 262 [MPa] en la referencia.	50
A.2.	Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$	51
A.3.	Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de MoS_2	51
A.4.	Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 450$ [nm] de MoS_2	52
A.5.	Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 300$ [nm] de MoS_2	52
A.6.	Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 150$ [nm] de MoS_2	53
B.1.	Ensayos a 330 [MPa] en la referencia.	54
B.2.	Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$	55
B.3.	Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de MoS_2	55
B.4.	Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 450$ [nm] de MoS_2	56
B.5.	Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 300$ [nm] de MoS_2	56
B.6.	Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 150$ [nm] de MoS_2	57
C.1.	Ensayos a 415 [MPa] en la referencia.	58
C.2.	Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$	59
C.3.	Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de MoS_2	59
C.4.	Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 450$ [nm] de MoS_2	60
C.5.	Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 300$ [nm] de MoS_2	60
C.6.	Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 150$ [nm] de MoS_2	61

Capítulo 1

Introducción

Aunque pueda parecer que durante los últimos años las grandes industrias se han consolidado con procesos completamente perfeccionados, lo cierto es que aún tienen grandes desafíos por delante, y muchos de ellos radican en los fenómenos de fricción y desgaste, pues hoy en día, se estima que el 23 % del consumo de energía global se origina a raíz de estos dos fenómenos [1]. Esto implica pérdidas millonarias en distintos sectores productivos a nivel mundial, por ejemplo, en minería se cree que estas son cercanas a los €210.000.000.000 anuales [2].

Si a esto se le suma el hecho de que muchos de los lubricantes convencionales están hechos a base de recursos no renovables, como el petróleo, el cual de por sí ya es sobreexplotado por diversas industrias, provoca que exista un gran interés en investigar sobre nuevas tecnologías de lubricación que puedan mejorar la situación de las actuales. Ante esto, los lubricantes sólidos parecen tener un gran potencial a futuro, y es esto lo que motivó al desarrollo de esta investigación.

Los lubricantes sólidos, como su nombre lo indica, utilizan materiales sólidos para lubricar una superficie. Esto les permite solucionar algunos problemas asociados a los lubricantes líquidos, como su inestabilidad ante condiciones extremas, además de también contar con la posibilidad de formar capas lubricantes a partir de sus residuos de desgaste (tribo-capas), y en particular, los MXenes han demostrado ser buenos candidatos para esto.

Los MXenes son una nueva familia de materiales descubierta en el 2011, y se caracterizan por poseer un gran número de propiedades prometedoras, razón por la cual han sido objeto de estudio en distintos campos de la ciencia durante los últimos años, llegando hace poco al área de la tribología, la ciencia que estudia la fricción y el desgaste. Su interés en esta área radica en que poseen una gran resistencia al desgaste, por lo que como lubricantes sólidos podrían alcanzar largas vidas útiles. Sin embargo, presentan coeficientes de fricción relativamente altos [4][5].

Por lo anterior, resulta interesante la idea de mezclar un MXene, que cuente con investigaciones que respalden la descripción de características mencionada anteriormente, como el $Ti_3C_2T_x$, con un material que presente bajos coeficientes de fricción, como el MoS_2 , de alguna forma que permitiera conseguir un arreglo de propiedades que sea mejor al de ambos materiales por separado. Y debido a que son escasas las investigaciones sobre estructuras sándwich con MXenes, se eligió este tipo de configuración para desarrollar la investigación.

1.1. Objetivo general

Estudiar la fricción y la resistencia al desgaste de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$ y MoS_2 tipo sándwich sobre un sustrato de acero inoxidable.

1.2. Objetivos específicos

- Fabricar recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$, MoS_2 y sándwich de ambos vía spray-coating.
- Medir el espesor y la rugosidad de recubrimientos de un solo material.
- Realizar ensayos tribológicos sobre recubrimientos sándwich.
- Caracterizar el desgaste de los recubrimientos.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Tribología

La tribología, del griego “tribos”, que significa frotamiento, es la ciencia y tecnología de la interacción entre superficies con movimiento relativo [6], y como consecuencias de este tipo de interacción se originan los fenómenos de fricción y desgaste. El término fue acuñado en 1966, donde tras los avances de grandes científicos como Coulomb, Amontons y Reynolds [7], se publicó una investigación de especialistas británicos que buscaba diagnosticar los conocimientos sobre lubricación en el país y entregar una respuesta ante las crecientes fallas en máquinas industriales por desgaste y causas similares de la época [6].

Hoy en día los estudios en este campo de la ciencia van desde la búsqueda de lubricantes biodegradables [8] hasta investigaciones sobre el estado de “superlubricity” (fricción cercana a 0) en distintos materiales [9]. Avances como estos han sido posibles gracias a las amplias capacidades computacionales, analíticas y experimentales con los que cuenta la ciencia en la actualidad. A raíz de esto, la tribología ya no se encuentra arraigada solo a las máquinas industriales como lo era en sus orígenes, si no que se ha expandido a nuevos campos de aplicación como la biología y la nanotecnología, por tal motivo, se dice que la tribología se encuentra a puertas de su época dorada [10].

2.2. Fricción

La fricción se define como la fuerza que se opone al movimiento entre dos superficies o cuerpos en contacto sobre una carga normal aplicada (ver figura 2.1), y puede considerarse estática si los cuerpos se encontraban en reposo, o dinámica si están en movimiento [11].

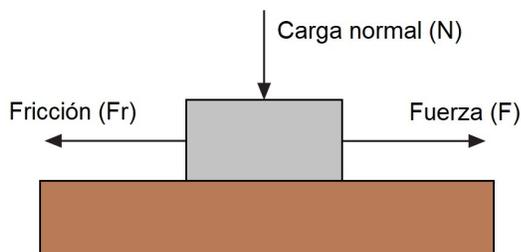


Figura 2.1: Fuerza de fricción y carga normal entre 2 superficies.

Esta fuerza se rige por las leyes de Amontons, las cuales establecen básicamente lo siguiente [11]:

1. La fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada, por lo que puede modelarse como $F_r = \mu N$.
2. La fuerza de fricción es independiente al área de contacto aparente entre superficies.

El término μ es conocido como el coeficiente de fricción [COF] y es una cantidad que relaciona las fuerzas que actúan en la interfase de dos cuerpos con movimiento relativo, de esta forma, suele utilizarse para indicar con qué facilidad deslizará un cuerpo sobre un determinado material, de manera que un mayor valor indicará una mayor dificultad. Sin embargo, este valor dependerá de las condiciones del sistema en el que se encuentre el material, por lo que parámetros como la temperatura, la humedad o la suciedad podrían incidir ampliamente en su magnitud, así que no debe ser considerado como una magnitud absoluta [12].

Sin embargo, para poder entender los resultados detrás de esta investigación, es necesario entrar un poco más en detalle en estos conceptos. Lo cierto es que todo material posee irregularidades en su superficie, las cuales reciben el nombre de asperezas, y se presentan en mayor o menor medida dependiendo de la rugosidad de estos materiales. Y resulta que cuando dos cuerpos hacen contacto, estos lo hacen mediante las puntas de estas asperezas, por lo que no suele existir un contacto directo [11][13]. Esto se ilustra de mejor forma en la figura 2.2.

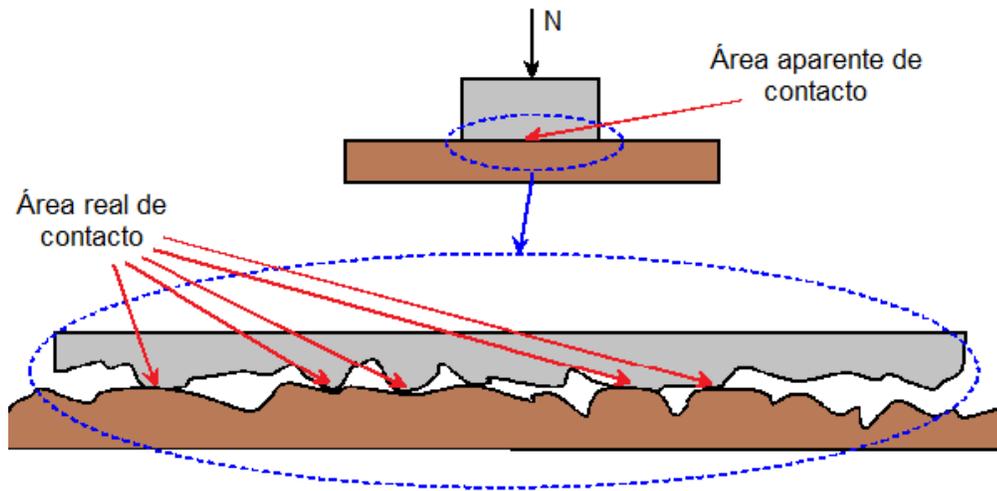


Figura 2.2: Fuerza de fricción y carga normal entre 2 superficies en movimiento relativo [14].

Por lo anterior, se suele definir un área real de contacto, como la porción del área aparente de contacto que realmente está tocando a la superficie, y esta será proporcional a la fricción y a la carga normal aplicada [13][15].

2.3. Desgaste

El desgaste se puede definir como la pérdida de material en la superficie de un cuerpo producto del movimiento relativo en esta. Este se puede cuantificar por medio del volumen de desgaste o la tasa de desgaste, el cual es un valor que indica la masa o el volumen de material perdido por unidad de distancia deslizada [16].

2.4. Lubricación

Tal como se indicó anteriormente, el movimiento de una superficie por sobre otra dará origen a una resistencia conocida como fricción, la cual no solo obstaculizará el deslizamiento, sino que también dañará a las superficies en contacto. La lubricación consiste en colocar una sustancia con bajo coeficiente de fricción entre estas superficies con el fin de que el movimiento sea mucho más suave, aminorando también el daño por desgaste y el sobrecalentamiento al actuar como intermediaria [17].

2.4.1. Lubricantes líquidos

Son lubricantes que se utilizan en estado líquido, pueden estar hechos a base de grasa animal, aceites vegetales, restos de minerales, petróleo o compuestos orgánicos sintéticos, y suelen ir en conjunto con otros aditivos que buscan mejorar sus propiedades [18]. Hoy en día, la mayoría de los lubricantes líquidos están hechos a base de petróleo, principalmente debido a que suelen tener la mejor relación rendimiento-disponibilidad-precio, por lo que los otros tipos de lubricantes líquidos solo son preferidos cuando el suministro de petróleo es escaso o cuando se buscan propiedades muy específicas [19].

Al estar en estado líquido, cuentan con grandes ventajas que los han llevado a ser los más implementados en la industria. Una de las más importantes es que permiten alimentar sistemas mecánicos con facilidad y versatilidad, pues ya sea mediante gotas, salpicaduras o bombeo, se puede llegar incluso a las zonas más críticas del sistema. Además, suelen tener una gran capacidad de absorción de calor, por lo que actúan como refrigerantes, y permiten remover residuos con facilidad al poder fluir y ser drenados. [17][20].

Sin embargo, es en esta fluidez donde también residen sus principales desventajas, como la posibilidad de fuga, ya sea en contenedores o en las propias máquinas, o el peligro de evaporación, debido a las altas temperaturas de operación de las máquinas.[17].

2.4.2. Lubricantes sólidos

Son lubricantes que se utilizan en estado sólido, y a día de hoy, solo se utilizan en situaciones extremas o muy particulares donde los lubricantes líquidos no pueden funcionar. Entre estas situaciones se incluyen: presencia de temperaturas extremas (altas o bajas), presencia de presiones extremas (altas o bajas), presencia de alta radiación, ambientes corrosivos, incapacidad de contención de líquidos por parte del sistema, necesidad de ambientes limpios y combinaciones de estas. Por lo anterior, suelen ser de vital importancia en industrias como la aeroespacial y la nuclear [3].

Los lubricantes sólidos además cuentan con la posibilidad de formar tribo-capas durante el frotamiento. Estas son zonas que se generan en la interfase de los sólidos en interacción como resultado de las reacciones químicas de sus residuos de desgaste, las cuales son gatilladas por las condiciones extremas de presión, temperatura y deformación que se producen a nivel microscópico durante el frotamiento. Lo anterior termina por modificar las propiedades de la superficie desgastada, pudiendo en algunos casos ser beneficioso para la lubricación [21].

Sin embargo, en general presentan coeficientes de fricción más altos y resistencias al desgaste más bajas que los lubricantes líquidos, por lo que su vida útil suele ser corta en comparación al resto, lo que en aplicaciones industriales implica tener que estar constantemente suministrando nuevo lubricante [3]. Pese a esto, la tribología moderna está en busca de limitar el uso de los lubricantes líquidos, con el fin de reducir el impacto de la lubricación en el medio ambiente y de mejorar las técnicas actuales, por lo que las investigaciones con lubricantes sólidos se han visto incrementadas en número [5].

2.5. Nanomateriales

Son materiales que poseen al menos una dimensión en la escala nanométrica. En particular, se suele hablar de materiales 2D cuando el material cuenta con 2 dimensiones en esta escala. El origen de estos materiales se remonta al año 2004, donde Andre Geim y su grupo de investigadores lograron aislar una capa de un átomo de grosor de grafito, formando así al material conocido hoy en día como grafeno [22].

La particularidad de estos materiales reside en que al ser llevados a esta escala nanométrica, las propiedades varían respecto al material original, de tal forma que por muy pequeño que este sea, podría presentar resistencia, flexibilidad o conductividad incluso superiores a los de su estructura original. Además, al ser tan pequeños, pueden ser utilizados en distintas geometrías y configuraciones en conjunto con otros materiales, por lo que dan la posibilidad de crear estructuras complejas y variadas con propiedades únicas [22].

2.6. MoS_2

El MoS_2 pertenece a la familia de los dicalcogenuros de metales de transición (TMDCs). Esta es una familia de nanomateriales cuyos miembros se ven representados con una fórmula del tipo MX_2 , donde M es un metal de transición y X un calcogenuro [23] (ver figura 2.3).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lan	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

Figura 2.3: Elementos relacionados a los TMDCs [23].

Por lo tanto, sus estructuras suelen conformarse de un plano de átomos del elemento M rodeado por dos planos de átomos X. En el caso del MoS_2 , estos átomos corresponden al molibdeno y al sulfuro respectivamente, los cuales se enlazan entre sí mediante enlaces covalentes, formando monocapas como la de la figura 2.4.

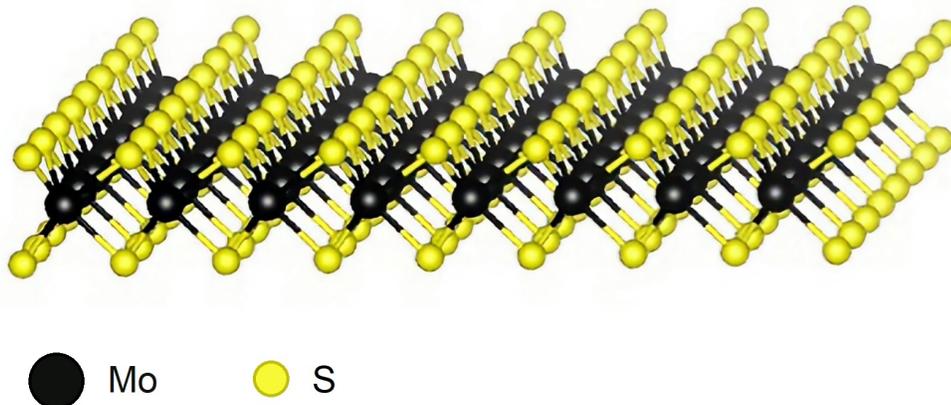


Figura 2.4: Estructura típica de una capa de MoS_2 [24].

En general, los TMDCs cuentan con propiedades mecánicas, electromagnéticas y ópticas únicas que les han permitido suplir las desventajas de otros nanomateriales, como el grafeno, permitiéndoles adentrarse en campos como el del almacenamiento energético, la detección de gases y la producción de hidrógeno. En particular, el MoS_2 suele ser el referente de estos debido a que el mineral con el cual se fabrica, la molibdenita, es muy abundante. Sumado a esto, cuenta con variadas técnicas para su fabricación, lo que le permite ser fabricado a distintos costos y escalas, por lo que es relativamente fácil de obtener [25][26].

2.6.1. MoS_2 en tribología

El interés en este material en el campo de la tribología se debe a que puede formar tribo-capas y a que suele presentar bajos coeficientes de fricción. Esto último es en gran parte gracias a que al enlazarse, las monocapas de la figura 2.4 se unen entre ellas mediante fuerzas de Van der Waals, y al ser enlaces débiles permiten que las capas deslicen fácilmente entre sí

[27].

Lo anterior ha permitido que el MoS_2 se convierta en un buen candidato como lubricante sólido, hasta el punto de que hoy en día suele ser la principal opción en la industria aeroespacial, esto también gracias a que es un material que se mantiene estable ante condiciones extremas de presión y temperatura, alcanzando sus COFs más bajos en estas condiciones [27].

Sin embargo, una propiedad mejorable del MoS_2 es su resistencia al desgaste, la cual provoca que su vida útil como lubricante sea corta en comparación a la de la competencia, por lo que en aplicaciones industriales suele utilizarse más como aditivo que como lubricante en solitario. Esto también ha provocado que existan numerosas investigaciones en busca de aprovechar las cualidades del MoS_2 compensando de algún modo sus deficiencias, de la misma forma que en esta investigación se buscó aprovechar su coeficiente de fricción al combinarlo con un material con buena resistencia al desgaste [27][28].

2.7. MXenes

Los MXenes son una familia de materiales 2D que fue descubierta recientemente en el año 2011 gracias al desenfrenado interés en materiales 2D que surgió tras el descubrimiento del grafeno. Estos materiales se forman al extraer la fase A de una fase MAX, donde M corresponde a un metal de transición, A a un elemento del grupo A (ver figura 2.5) y X a carbono o nitrógeno, quedando de esta forma con la fórmula $M_{n+1}X_nT_x$, donde T_x representa a los grupos funcionales en los extremos del material [4][5].

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lan	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

Figura 2.5: Elementos relacionados a la fase MAX [4].

En particular, el $Ti_3C_2T_x$ suele ser el MXene preferido en experiencias de laboratorio, pues al ser el primero en haber sido descubierto es del cual se posee más información. La estructura de este se conforma por 3 átomos de titanio enlazados a 2 de carbono y grupos funcionales, los cuales se encuentran unidos mediante enlaces principales formando redes como la de la figura 2.6.

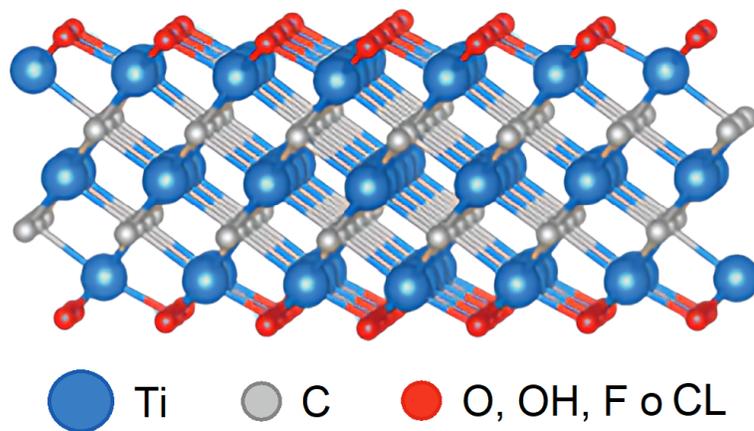


Figura 2.6: Estructura típica de una capa de $Ti_3C_2T_x$ [29][33].

2.7.1. Aplicaciones

Desde su descubrimiento, los MXenes han sido objeto de estudio en distintos campos de la ciencia, y en la figura 2.7, se muestran las áreas a las que han ido destinadas las más de 3000 investigaciones sobre MXenes desde el 2015 hasta el 2021.

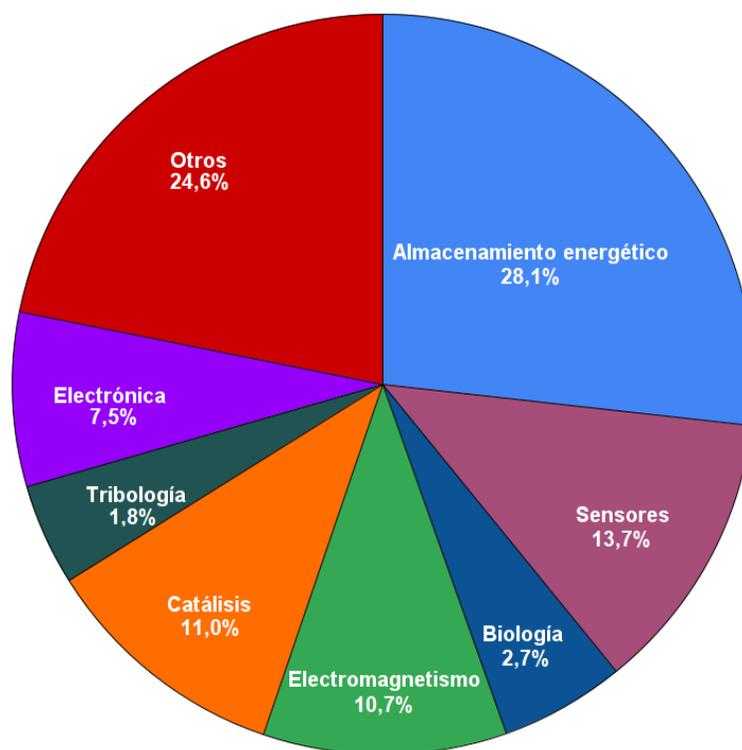


Figura 2.7: Investigaciones relacionadas a MXenes [30].

Lo anterior se debe a las buenas propiedades electrónicas, ópticas, químicas y mecánicas que los MXenes han demostrado recientemente. Por mencionar algunas, la actividad redox de sus átomos les permite almacenar energía electroquímica en baterías o condensadores, tienen

una fuerte interacción con ondas electromagnéticas de frecuencias del orden de los GHz y THs, lo que los vuelve útiles en la protección contra interferencias electromagnéticas, su alta conductividad electrónica les permite ser útiles en equipos eléctricos como colectores y sus propiedades químicas y electroquímicas son ajustables [31][32].

2.7.2. MXenes en Tribología

Dentro de las propiedades tribológicas de los MXenes destaca su gran resistencia al desgaste, la cual se debe a que pueden formar tribo-capas que favorecen la lubricación y a que los enlaces que los unen entre capas se dan a través de grupos funcionales, por lo que son en gran parte enlaces principales, así que no pueden ser rotos fácilmente por mecanismos como el desgaste [5][28].

Lo anterior significa que como lubricantes, los MXenes pueden tener vidas útiles superiores a la de otros materiales 2D como el MoS_2 . En la figura 2.8 se establece una comparación de algunos lubricantes en este apartado, donde se incluye el $Ti_3C_2T_x$.

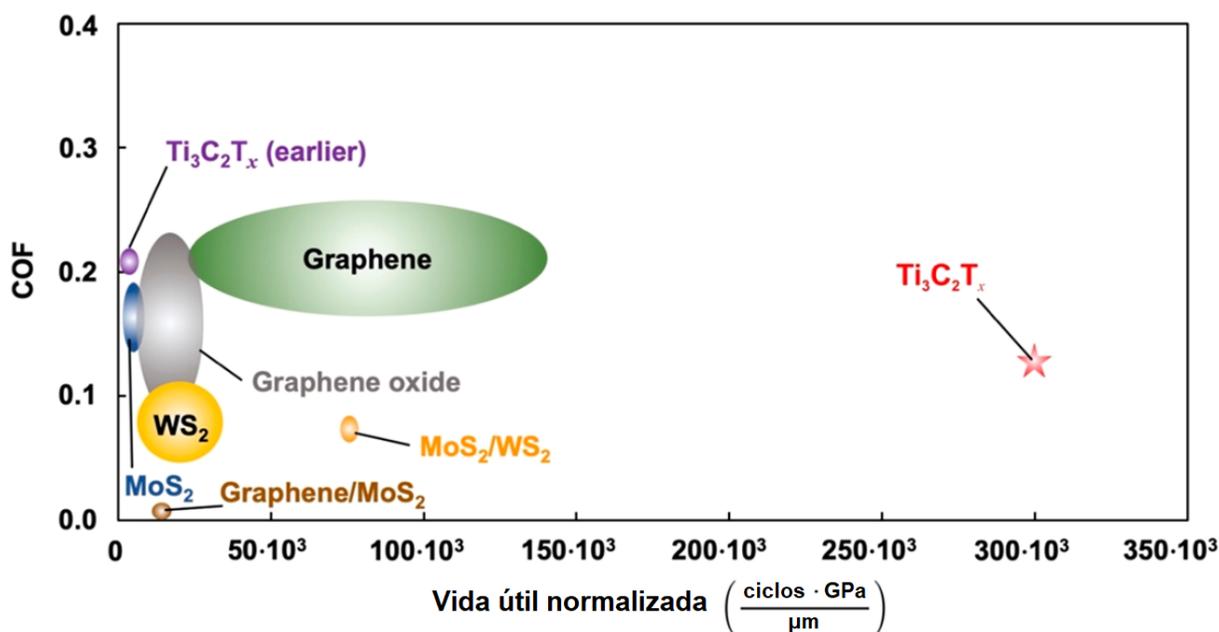


Figura 2.8: $Ti_3C_2T_x$ frente a otros lubricantes [28].

En general, estudios con $Ti_3C_2T_x$ han presentado un rango amplio de resultados, razón por la cual se incluyen dos zonas relacionadas a este material en el gráfico de la figura 2.8, pero lo cierto es que los más recientes respaldarían lo comentado sobre su buena resistencia al desgaste. Este gráfico también deja en evidencia el cómo los compuestos de dos lubricantes sólidos han entregado mejores resultados al de ambos por separado.

Esto ha supuesto un gran interés en el campo de la tribología, por lo que si bien la figura 2.7 indica que solo el 1,8 % de las investigaciones corresponden a esta área, lo cierto es que, en el 2020, la tendencia con la que crecerían estas investigaciones se habría visto drásticamente incrementada (ver figura 2.9).

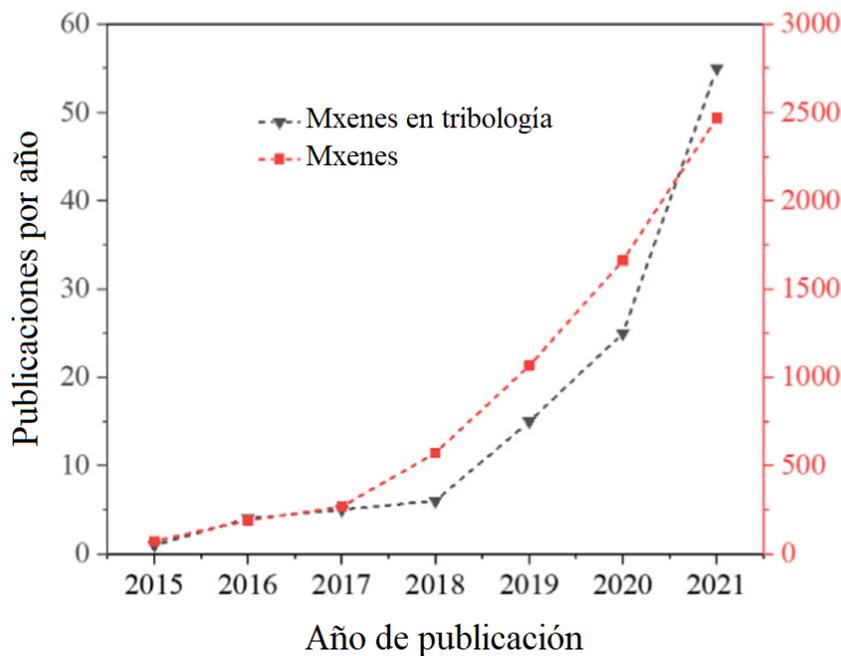


Figura 2.9: Publicaciones por año en torno a MXenes [30].

Entre estas, han sido 2 los principales acercamientos. En primer lugar, está el uso de MXene directamente como lubricante, el cual ya se ha aplicado sobre cobre, acero inoxidable y silicio, mediante técnicas como el spray-coating, drop-casting y electro-sprayer, y en general, se han obtenido COFs hasta 4 veces inferiores a las respectivas referencias bajo presiones entre los 300 [MPa] y los 1.5 [GPa]. Recientemente también se ha conseguido conseguir estados de “superlubricity” con MXenes en ambientes ricos en nitrógeno, lo que ha abierto aún más las posibilidades de estudio [33].

Luego, están las investigaciones centradas en el uso de MXenes en conjunto con otros nanomateriales, como el nanodiamante, donde se han conseguido resultados con desgaste prácticamente nulo, y también con MoS_2 , donde recientemente ha habido avances en el alcance del estado de “superlubricity” bajo condiciones industriales [33][34].

Estos avances siguen siendo algo acotados, pero debido a la temprana edad de los MXenes en este campo se espera poder obtener cada vez mejores resultados con el tiempo.

2.8. Estructuras sándwich

Una estructura sándwich es una estructura compuesta por un conjunto de distintas capas de material, lo que permite obtener arreglos de propiedades que de otra forma no serían posibles. Si bien es cierto que siempre se suele hablar de estructuras sándwich cuando se tiene una estructura formada por al menos 3 capas de material, de manera que hay 1 capa núcleo envuelta por 2 “pieles” o capas frontales (figura 2.10), la verdad es que en general cualquier estructura que cumpla con lo descrito al principio puede considerarse sándwich, y debido a la escasa cantidad de investigaciones que relacionan a los MXenes con este tipo de estructuras, se decidió realizar esta investigación con estructuras de solo 2 capas como un

primer acercamiento en la materia.

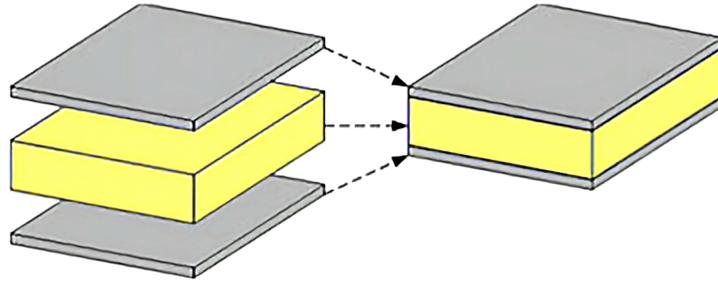


Figura 2.10: Típica estructura sándwich [35].

El MoS_2 es un buen candidato para incluir en el sándwich, pues ya ha demostrado en otras investigaciones entregar resultados positivos al estar en configuraciones multiláminas [36][37][38]. El $Ti_3C_2T_x$ es un buen acompañante, ya que además de poseer características que le permiten cubrir una de las debilidades del MoS_2 , recientemente se han obtenido resultados sobresalientes al trabajar con compuestos de MoS_2 y $Ti_3C_2T_x$, obteniendo COFs inferiores a los compuestos de MoS_2 con otros materiales como el oro, el sílice, el níquel, el grafeno y el óxido de grafeno [34], lo que deja en evidencia la buena compatibilidad que tienen estos dos materiales.

2.9. Spray-coating

Se conoce como spray-coating a cualquier método que permita fabricar un recubrimiento sobre un objeto mediante el rocío de una solución líquida sobre este [39], por lo que el concepto abarca una gran variedad de técnicas. En particular, la que se usó en esta investigación se caracteriza por la alta temperatura a la que se encuentra el sustrato al momento de rociar el material [40]. En la figura 2.11 se ilustra de manera esquemática el funcionamiento detrás del método.

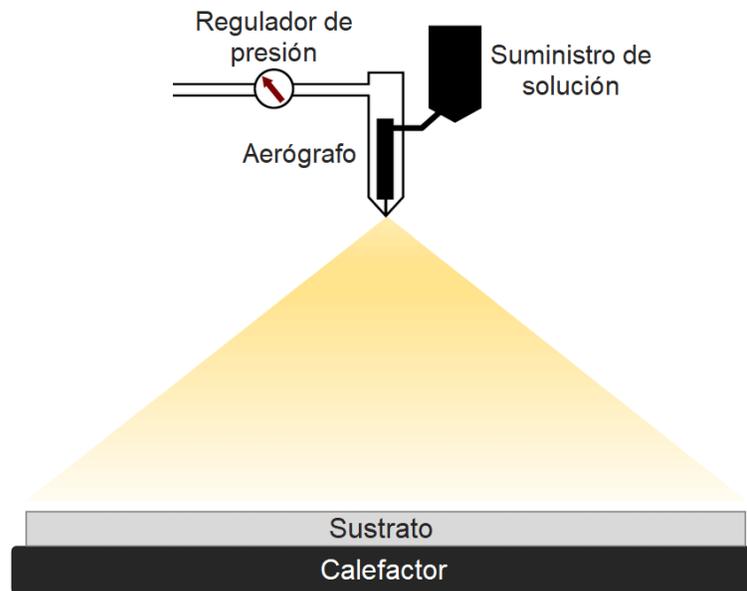


Figura 2.11: Spray-coating [41].

Algunas ventajas que ofrece este método por sobre otros son su relativa facilidad de funcionamiento, el no requerir de equipos muy costosos ni de sustratos o químicas de muy alta calidad, y permitir preparar distintos tipos de recubrimientos de manera rápida, incluyendo sándwich, por lo que resulta ser un método ideal para una experiencia como esta [42].

2.10. Tribómetro

Un tribómetro es un equipo que permite realizar ensayos tribológicos aplicando una carga normal con movimiento relativo sobre una superficie mediante una bola, permitiendo así medir propiedades tribológicas como el coeficiente de fricción. Para efectos de esta experiencia se utilizará el modelo MFT-5000 de la marca Rtec (ver figura 2.12), el cual será facilitado por el laboratorio de materiales funcionales a nanoescala de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.

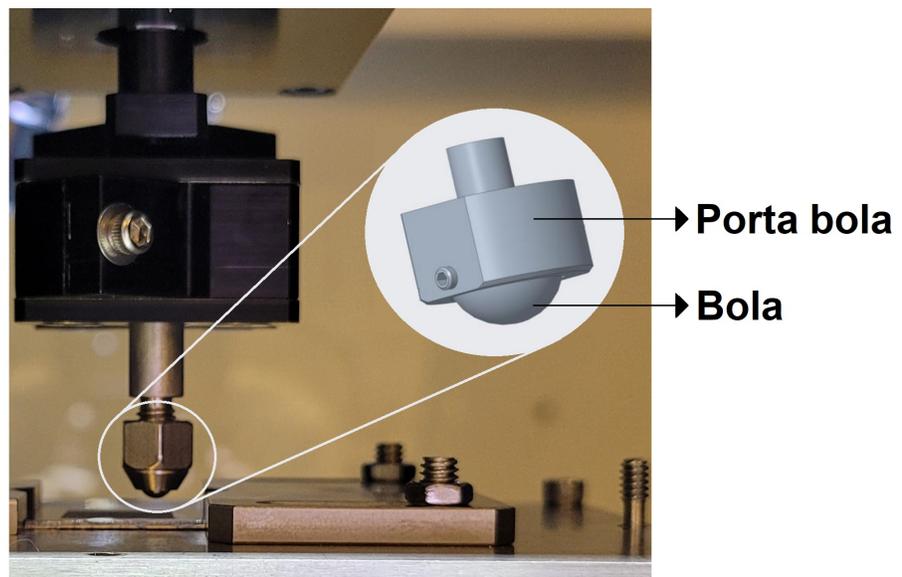


Figura 2.12: Tribómetro Rtec MFT-5000.

2.11. Interferómetro de luz blanca

Un interferómetro es un equipo en donde se difractan rayos de luz, generando un desfase entre ellos, para posteriormente reflejarlos y así obtener un patrón de interferencia cuando estos vuelvan a superponerse. Al reflejar una parte de los rayos difractados sobre la superficie de un material, se puede utilizar este patrón de interferencia para capturar la topografía superficial de este, y a partir de eso, extraer parámetros como el espesor y la rugosidad. Para esta experiencia se utilizará el interferómetro incorporado en el tribómetro Rtec MFT-5000, el cual se ilustra en la figura 2.13.

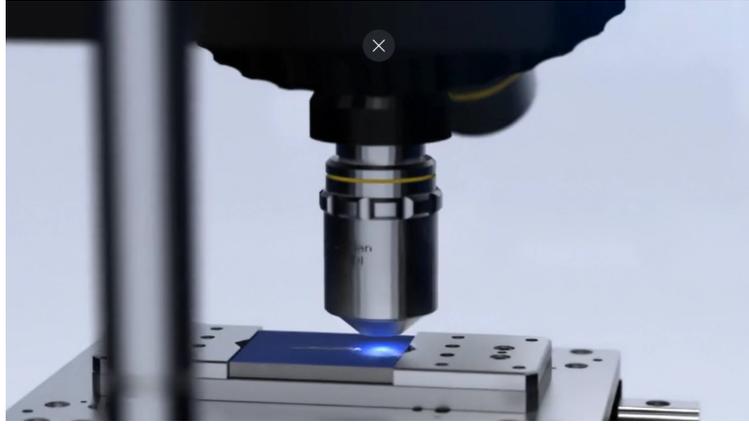


Figura 2.13: Interferómetro incorporado en el modelo Rtec MFT-5000 [43].

Capítulo 3

Metodología

Con el fin de cumplir con los objetivos propuestos en el capítulo 1, se decidió realizar los ensayos tribológicos sobre los recubrimientos que aparecen en la figura 3.1.

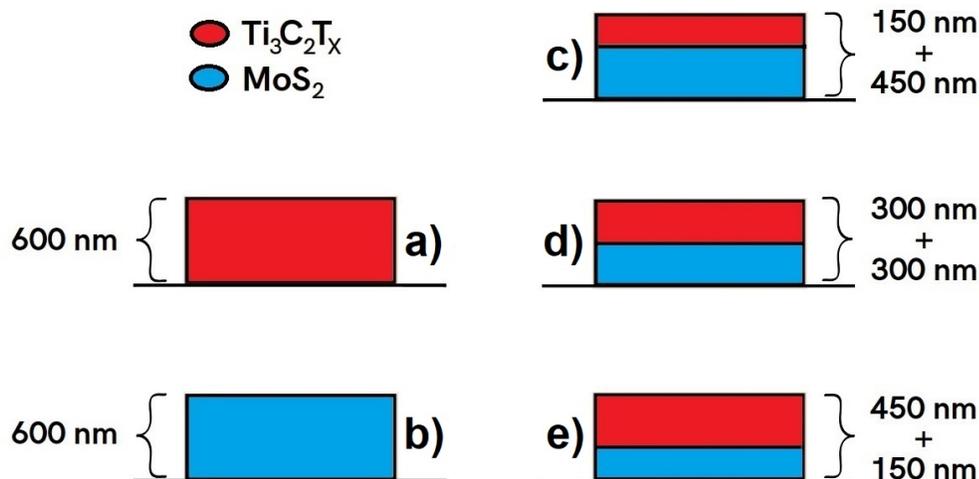


Figura 3.1: Recubrimientos utilizados en los ensayos tribológicos.

Esto permitiría estudiar las propiedades de recubrimientos sándwich con distintos porcentajes de material, y compararlas con las de los materiales por separado. También se debieron aplicar los ensayos sobre el sustrato sin ningún recubrimiento aplicado, para de esta forma, tener una referencia a la hora de visualizar los resultados, y así contar con un mejor entendimiento de estos.

Para esto, primero se prepararon y homogeneizaron las soluciones de $Ti_3C_2T_x$ y MoS_2 con las que serían fabricados los recubrimientos mediante spray-coating. Luego, con ayuda de un interferómetro de luz blanca, se buscó caracterizar las propiedades de estos recubrimientos. Una vez se tuvo noción de los parámetros bajo los cuales se podían obtener los recubrimientos con las propiedades deseadas, se fabricaron los recubrimientos indicados en la figura 3.1 y fueron llevados al tribómetro para realizar ensayos bajo presiones de 262, 330 y 415 [MPa]. Las mediciones del coeficiente de fricción junto a las pistas de desgaste que surgieron de estos ensayos darían pie a las discusiones que se presentarán en el capítulo 4.

A continuación, se indicarán los detalles de cada una de las etapas de este procedimiento.

3.1. Preparación de soluciones

Para preparar las soluciones se hizo uso de los siguientes insumos, los cuales fueron facilitados por el laboratorio de materiales funcionales a nanoescala de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile:

1. Balanza analítica
2. Espátula
3. Pipetas
4. Etanol de grado analítico
5. Viales
6. $Ti_3C_2T_x$ en polvo
7. MoS_2 en polvo
8. Trozos de papel

Estos pueden verse representados en la figura 3.2:

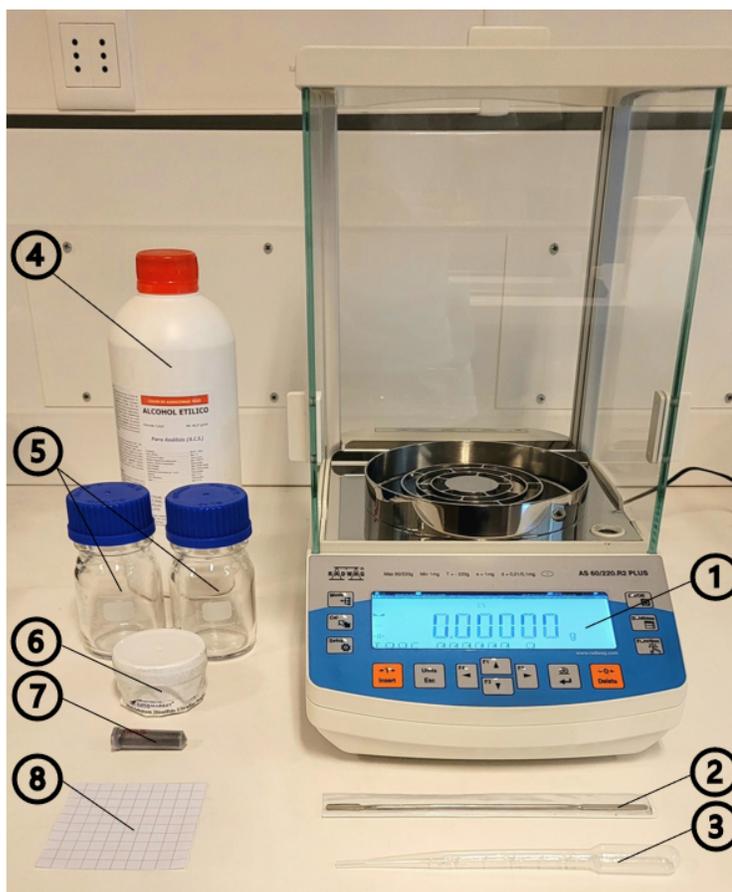


Figura 3.2: Insumos usados en la preparación de las soluciones.

Se decidió trabajar con concentraciones fijas de 5 [mg/ml] para las soluciones de $Ti_3C_2T_x$ y de 4 [mg/ml] para las de MoS_2 , esto debido a que resultados aún no publicados del laboratorio revelaban que estas permitían entregar recubrimientos uniformes, y para prepararlas, se emplearon los siguientes pasos:

1. Introducir con ayuda de una pipeta la cantidad deseada de etanol dentro del vial.
2. Situar sobre la balanza un trozo de papel, el cual servirá como base para sostener el material deseado.
3. Fijar la masa del trozo de papel como el cero de la balanza, para que así este no interfiera en la medición.
4. Colocar material sobre el papel de la balanza con ayuda de la espátula.
5. Añadir o remover material con la espátula hasta que la balanza indique la cantidad deseada.
6. Agregar el material masado dentro del vial con ayuda del papel.
7. Cerrar el vial con su tapa.
8. Marcar en el vial el material utilizado.

Lo anterior debía hacerse considerando siempre que para poder homogeneizar las soluciones, los viales debían contener al menos 20 [ml] de solución, ya que esta es la mínima cantidad necesaria para que el equipo homogeneizador funcione correctamente. De esta forma, cada vez que el vial tuviera menos de esta cantidad, se debía preparar más solución siguiendo los pasos indicados.

3.2. Homogeneización

Para garantizar que las soluciones con las que se trabajaran fueran homogéneas y así obtener recubrimientos uniformes, estas debían pasar por un proceso de homogeneización. Para esto, se utilizó un homogeneizador (figura 3.3.a) y un equipo de baño ultrasonido (figura 3.3.b) que fueron facilitados por el laboratorio de materiales funcionales a nanoescala de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile.



(a) Homogeneizador

(b) Baño ultrasonido

Figura 3.3: Equipos para la homogeneización.

Comenzando por el homogeneizador, en las soluciones de $Ti_3C_2T_x$ se configuró un procedimiento de 5 min a 10000 RPM, mientras que para las de MoS_2 fue de 4 min a 10000 RPM. Estos parámetros fueron fijados con ayuda del profesor guía en base a experiencias previas con el uso del equipo. El motivo por el cual las soluciones de $Ti_3C_2T_x$ debieron ser sometidas por más tiempo al homogeneizador se debe al tamaño de sus partículas, las cuales al ser más grandes que las del MoS_2 requerían de un mayor periodo de tiempo para que el equipo pudiera degradarlas adecuadamente.

Luego de pasar por el homogeneizador, ambos tipos de soluciones debían exponerse al baño ultrasonido durante 3 horas, de esta forma, las colisiones entre partículas inducidas por las ondas ultrasonido les permitirían alcanzar un mejor tamaño para diluirse en la solución. Las tapas de los viales se envolvieron en papel parafilm antes de ingresar al equipo para evitar posibles fugas en caso de que el vial llegara a hundirse. En cuanto al agua del baño, esta debía cambiarse cada una hora para asegurar una temperatura estable y así evitar cualquier cambio químico en los materiales.

3.3. Fabricación de recubrimientos para caracterización de propiedades

Para poder determinar la cantidad de material necesaria a rociar para obtener los espesores indicados en la figura 3.1, se debieron rociar distintas cantidades de solución sobre vidrio, para posteriormente con ayuda del interferómetro caracterizarlos. Se escogió vidrio por ser un material químicamente estable y por ofrecer una superficie relativamente lisa, de esta forma, se podría medir los espesores y las rugosidades de los recubrimientos sin mayores

interferencias.

Luego, en base a resultados del laboratorio que aún no han sido publicados, se eligieron como punto de partida las cantidades a rociar indicadas en la tabla 3.1 para cada uno de los espesores requeridos.

Tabla 3.1: Parámetros iniciales de fabricación.

	Recubrimiento	Solución	
	Espesor requerido	Concentración	Volumen rociado
$Ti_3C_2T_x$	150 nm	5 mg/ml	1,25 ml
	300 nm		2 ml
	450 nm		3 ml
	600 nm		4 ml
MoS_2	150 nm	4 mg/ml	0,75 ml
	300 nm		1,5 ml
	450 nm		2.25 ml
	600 nm		3 ml

Antes de comenzar con el spray-coating, fue necesario limpiar las bases sobre los cuales se aplicaría el recubrimiento. Para esto, bastaba con introducir las bases en un recipiente con alcohol isopropílico sumergido en baño ultrasonido durante 10 minutos, y luego, retirarlas cuidadosamente secándolas con un secador.

A continuación, se listan los insumos que fueron utilizados para realizar spray-coating sobre las bases de vidrio ya limpias:

1. Termocupla
2. Pinzas
3. Pipetas
4. Aerógrafo 1, destinado únicamente para las soluciones de $Ti_3C_2T_x$
5. Aerógrafo 2, destinado únicamente para las soluciones de MoS_2
6. Bases de vidrio
7. Calefactor
8. Transformador
9. Compresor

Y en la figura 3.4 se muestra cómo fueron montados los equipos:

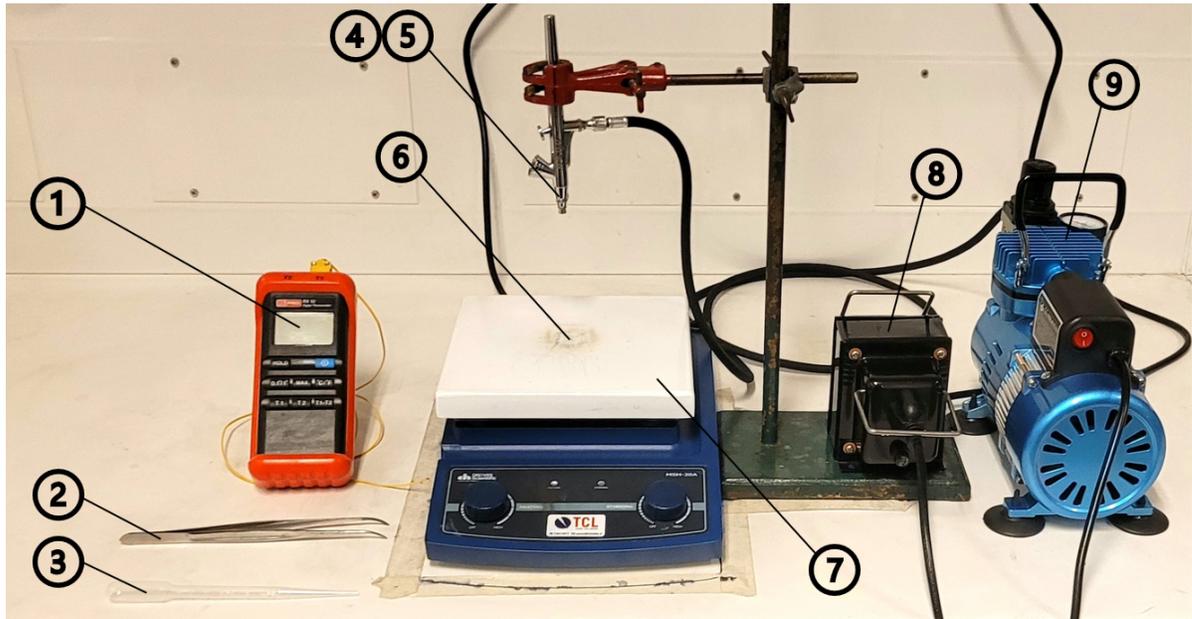


Figura 3.4: Montaje de equipos para realizar spray-coating.

El procedimiento empleado para realizar la experiencia fue el siguiente:

1. Ajustar la perilla del calefactor, y con ayuda de la termocupla verificar que llegue a una temperatura entre 80 y 90°C para garantizar que el etanol de la solución se evapore rápidamente.
2. Preparar la base de vidrio con cinta térmica, de manera que al retirarla después de haber rociado la solución se forme un peldaño, que es lo que permitirá caracterizar el espesor (ver figura 3.5).
3. Colocar la base vidrio sobre el calefactor.
4. Montar el aerógrafo sobre la estructura, de tal forma que la punta quede a 10 cm del calefactor.
5. Conectar el aerógrafo al compresor.
6. Encender el compresor y verificar que esté en 22 [psi].
7. Con ayuda de la pipeta, extraer del vial la cantidad deseada de solución a rociar.
8. Verter la pipeta en el embudo del aerógrafo y accionarlo hasta que se rocíe todo el contenido de la pipeta.

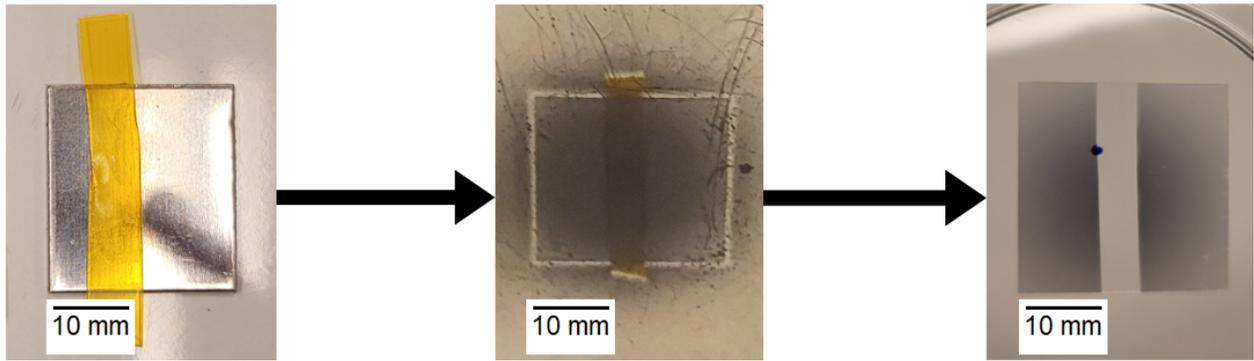


Figura 3.5: Uso de la cinta térmica para la caracterización de propiedades.

Sumado a esto, cada vez que se instalara un aerógrafo en el montaje, se debía realizar un rocío de prueba directamente sobre el calefactor para poder verificar que el aerógrafo estuviera centrado, y cada 2 aspersiones (sin contar la de prueba) se debía desmontar el aerógrafo para limpiarlo con etanol.

3.4. Medición del espesor y caracterización superficial

Para medir el espesor y la rugosidad de los recubrimientos se utilizó el interferómetro de luz blanca incorporado en el equipo MFT-5000 de la marca Rtec y el software MountainsMap. Para utilizar el interferómetro se siguieron los siguientes pasos:

1. Marcar con un plumón el punto de interés en el recubrimiento, que en este caso sería la zona central de la interfase entre las zonas con y sin recubrimiento generada con la cinta térmica.
2. Posicionar el recubrimiento bajo el interferómetro.
3. Colocar el objetivo de aumento 20X.
4. Usar el control de la base móvil del equipo para que la luz del interferómetro se encuentre sobre la interfase generada con la cinta térmica. La marca realizada en el paso 1 facilitará esto.
5. En el software del interferómetro, ajustar la intensidad lumínica y el enfoque hasta que la imagen se vea nítida, y fijar la profundidad del escaneo en el rango de -25 a 25 $[\mu\text{m}]$.
6. Accionar el equipo presionando “play” en el software.

Posteriormente, en el Software MountainsMap, se utilizaron las funciones “nivel” y “remover forma” para nivelar la superficie en las imágenes (ver figura 3.6), y se extrajo el espesor y la rugosidad promedio en 5 zonas del recubrimiento usando las funciones “medición de distancia” y “tabla de parámetros” respectivamente. De esta forma, se buscó conseguir un espesor y rugosidad globales al promediar las 5 mediciones en cada recubrimiento.

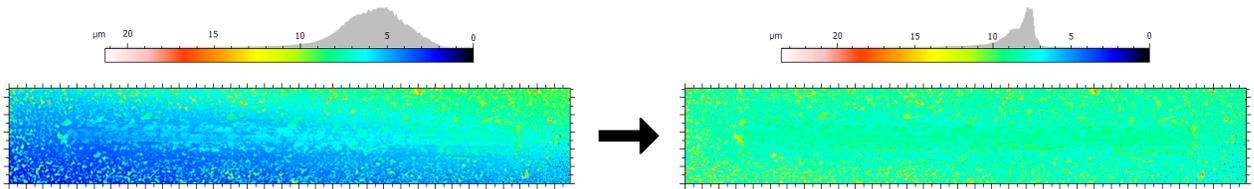


Figura 3.6: Superficie nivelada, se debe buscar un color uniforme.

3.5. Fabricación de recubrimientos para ensayos tribológicos

El procedimiento resultó bastante similar al indicado en la sección 3.3, sin embargo, en esta ocasión hubo 3 principales diferencias.

En primer lugar, en este caso los recubrimientos se hicieron sobre un sustrato de acero inoxidable (AISI 304) con el fin de poder estudiar el comportamiento de los recubrimientos sobre un material en el que es común el uso de lubricantes.

La segunda diferencia recae en el uso que se le dio a la cinta térmica, pues en esta ocasión no se requería generar un peldaño, esta vez lo que se buscó fue evitar que el ensayo se realizará en las zonas cercanas a los bordes (ver figura 3.7). Esto principalmente por dos motivos. Primero, está el hecho de que los trozos de acero con los que se trabajó fueron previamente cortados, por lo que es probable que las zonas cercanas a los bordes posean irregularidades en la topografía de su superficie o incluso pequeñas alteraciones en las propiedades del material, lo que podría ensuciar los resultados. El segundo motivo se debe a que el porta bola del tribómetro corre el riesgo de chocar con el sostenedor del sustrato si se trabaja muy cerca del borde de este.

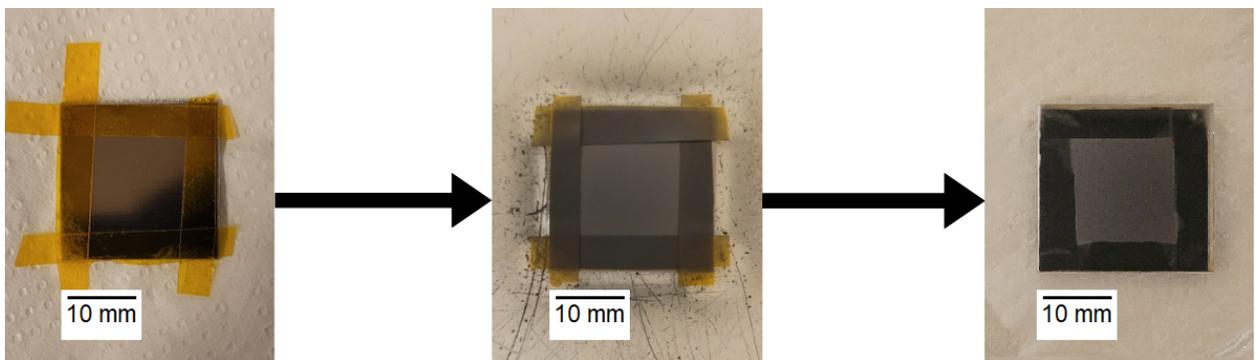


Figura 3.7: Uso de la cinta térmica para los ensayos tribológicos.

Por último, para el caso de los recubrimientos sándwich, se debió realizar un cambio de aerógrafo luego de aplicar la primera capa. Y con este cambio de aerógrafo, es necesario volver a realizar una aspersion de prueba sobre el calefactor para poder centrarlo.

3.6. Ensayos tribológicos

Se utilizó el tribómetro MFT-5000 de la marca Rtec para medir el coeficiente de fricción (COF) de los recubrimientos indicados en la figura 3.1 al ser sometidos a presiones de 262, 330 y 415 [MPa]. En cada recubrimiento se hicieron 3 ensayos por cada presión, por lo que al final de las pruebas, cada recubrimiento contaría con 9 pistas de desgaste a estudiar. Se hizo así para poder trabajar con valores promedio, y de esa forma, obtener resultados más confiables, pero de todas formas, las curvas de todos los ensayos se incluyeron en la sección de anexos. Cada uno de estos ensayos tuvo una duración de 15 minutos y se realizó con una bola de acero E52100 de 4 [mm] de diámetro a una velocidad de 1 [mm/s].

A continuación, se presenta el procedimiento empleado en cada uno de los ensayos:

1. Limpiar la bola en un recipiente de etanol sumergido en baño ultrasonido por un periodo de 10 minutos.
2. Montar el recubrimiento en el tribómetro.
3. Colocar la bola en el porta bola del tribómetro.
4. Ajustar la presión, la duración y la velocidad en el software del tribómetro.
5. Crear el archivo .csv en el que el equipo registrará las mediciones.
6. Con el control, posicionar el porta bola del tribómetro a 2 [mm] del recubrimiento (ver figura 3.8).
7. Accionar el tribómetro presionando “play” en el software.
8. Esperar a que el ensayo finalice.
9. Elevar el porta bola con el control.
10. Limpiar la bola con un poco de etanol.

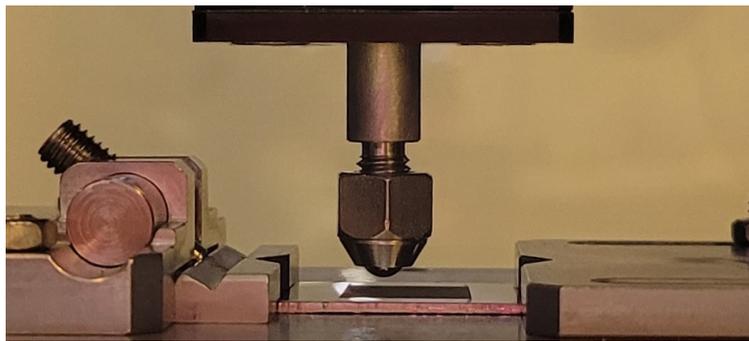


Figura 3.8: Ubicación adecuada del porta bola.

En caso de querer repetir el ensayo bajo los mismos parámetros, simplemente se repite el procedimiento desde el paso 5. En caso de querer cambiar algún parámetro, como la presión aplicada, se repite desde el paso 4. En caso de querer realizar un ensayo sobre un recubrimiento distinto es necesario repetir todos los pasos, incluyendo el primero, ya que para cada

recubrimiento se utilizó una bola distinta (mismas dimensiones y materialidad).

Una vez finalizados los ensayos, se utilizó el software Origin Lab para visualizar los resultados.

3.7. Caracterización de volúmenes de desgaste

La última etapa de este estudio consistió en estudiar las pistas de desgaste de los recubrimientos utilizando un microscopio óptico, el interferómetro y el software MountainsMap.

EL microscopio utilizado corresponde al modelo Axioscope 5 de la marca Zeiss, el cual fue facilitado por el laboratorio de materiales funcionales a nanoescala de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile y puede observarse en la figura 3.9. Se utilizará el objetivo de aumento 10X para observar las pistas.



Figura 3.9: Microscopio Zeiss Axioscope 5 [44].

Sobre el interferómetro, el procedimiento seguido fue muy similar al indicado en la sección 3.4. La única diferencia destacable es que esta vez se debió enfocar la luz en las pistas de desgaste en lugar de en la interfase generada con la cinta térmica.

En cuanto al uso del software MountainsMap, esta vez se debió ocupar la función “volumen de un agujero o de un pico” para poder obtener el volumen de material desgastado en los ensayos. Con esta función, bastaba con encerrar las pistas de desgaste tal como se indica en la figura 3.10 para obtener los volúmenes.

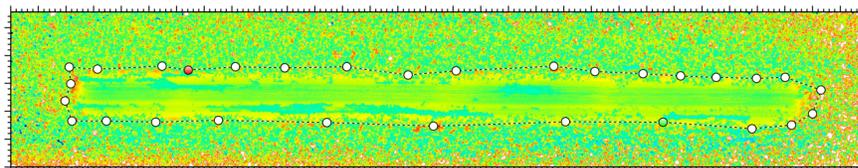


Figura 3.10: Función “volumen de un agujero o de un pico”.

Capítulo 4

Resultados y Discusiones

4.1. Medición del espesor y caracterización superficial

4.1.1. Espesor

Tras la primera iteración del método de spray-coating, se llevaron los recubrimientos al interferómetro, y comenzando por los de $Ti_3C_2T_x$, se obtuvieron los espesores indicados en la tabla 4.1:

Tabla 4.1: Primer grupo de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$.

	$Ti_3C_2T_x$				Unidad
Volumen rociado	1,25	2	3	4	ml
Espesor objetivo	150	300	450	600	nm
Espesor 1	27	124	113	311	nm
Espesor 2	136	419	66	474	nm
Espesor 3	113	121	44	528	nm
Espesor 4	100	75	68	342	nm
Espesor 5	149	292	1	578	nm
Promedio	105	206	58	447	nm
Error	29,9 %	31,3 %	87,0 %	25,6 %	-

En cuanto a los de MoS_2 , los resultados se presentan en la tabla 4.2:

Tabla 4.2: Primer grupo de recubrimientos de MoS_2 .

	MoS_2				Unidad
Volumen rociado	0,75	1,5	2,25	3	ml
Objetivo	150	300	450	600	nm
Espesor 1	36	74	366	520	nm
Espesor 2	30	71	306	507	nm
Espesor 3	36	87	370	611	nm
Espesor 4	42	77	379	601	nm
Espesor 5	59	192	360	641	nm
Promedio	41	100	356	576	nm
Error	72,9 %	66,5 %	20,9 %	4,0 %	-

Debido a que sería difícil conseguir exactamente los espesores deseados, se decidió trabajar con un margen de error del 10-20 %, el cual debería permitir obtener resultados coherentes. Pese a esto, solo 1 de los 8 recubrimientos fabricados entregaron resultados dentro de este margen.

El hecho de que el porcentaje de error hubiera sido tan alto pese a haber comenzado con un buen punto de partida sugería que se había estado cometiendo alguna clase de error a la hora de realizar el spray-coating. Se concluyó que la causa habría sido la de manejar mal el compresor durante el procedimiento, es decir, no se estaba siendo riguroso con los 22 [psi] a los que se debía trabajar. Para trabajar a esa presión, era necesario fijar en el compresor una presión un poco mayor a la de trabajo, pues cuando el aerógrafo se acciona, este además de estar en contacto con la presión del compresor, entraría en contacto con la presión del ambiente, provocando que la presión en el aerógrafo fuera un poco menor a la del compresor.

Por lo anterior se realizaron nuevos recubrimientos de ambos materiales, considerando el detalle de la presión, el único que no fue repetido fue el de 3 [ml] MoS_2 , ya que este había sido realizada al principio con ayuda del profesor guía, por lo que en este sí se tenía la certeza de que la presión había sido bien aplicada. Y al llevarlos al interferómetro, los espesores obtenidos se presentan en las tablas 4.3 y 4.4:

Tabla 4.3: Segundo grupo de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$.

	$Ti_3C_2T_x$				Unidad
Volumen rociado	1,25	2	3	4	ml
Espesor objetivo	150	300	450	600	nm
Espesor 1	148	276	169	495	nm
Espesor 2	112	408	253	501	nm
Espesor 3	115	282	409	411	nm
Espesor 4	82	393	283	558	nm
Espesor 5	96	152	295	551	nm
Promedio	110	302	282	503	nm
Error	26,5 %	0,7 %	37,4 %	16,1 %	-

Tabla 4.4: Segundo grupo de recubrimientos de MoS_2 .

	MoS_2				Unidad
Volumen rociado	0,75	1,5	2,25	3	ml
Espesor objetivo	150	300	450	600	nm
Espesor 1	159	372	429	520	nm
Espesor 2	168	343	407	507	nm
Espesor 3	123	350	447	611	nm
Espesor 4	153	307	424	601	nm
Espesor 5	165	363	447	641	nm
Promedio	154	347	431	576	nm
Error	2,4 %	15,7 %	4,3 %	4,0 %	-

En esta ocasión los resultados parecían más coherentes, y en el caso de los recubrimientos de MoS_2 , se alcanzaron todos los espesores deseados dentro del margen de error.

Sin embargo, pese a que esta vez se había sido riguroso con el procedimiento, el error seguía siendo demasiado alto en 3 de los 4 recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$, lo que sugería que quizás las cantidades rociadas no eran las indicadas. Por lo anterior, se decidió preparar nuevos recubrimientos rociando cantidades de solución distintas, de esta forma, se logró obtener resultados dentro del margen de error aceptado, los cuales se presentan en la tabla 4.5:

Tabla 4.5: Tercer grupo de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$.

	$Ti_3C_2T_x$				Unidad
Volumen rociado	1,5	2	3,25	4,25	ml
Espesor objetivo	150	300	450	600	nm
Espesor 1	140	276	515	589	nm
Espesor 2	139	408	249	527	nm
Espesor 3	147	282	222	947	nm
Espesor 4	168	393	906	381	nm
Espesor 5	138	152	156	501	nm
Promedio	146	302	410	589	nm
Error	2,4 %	0,7 %	9,0 %	1,9 %	-

En la figura 4.1, se pueden observar los recubrimientos con los espesores dentro del margen de error aceptado para cada material.

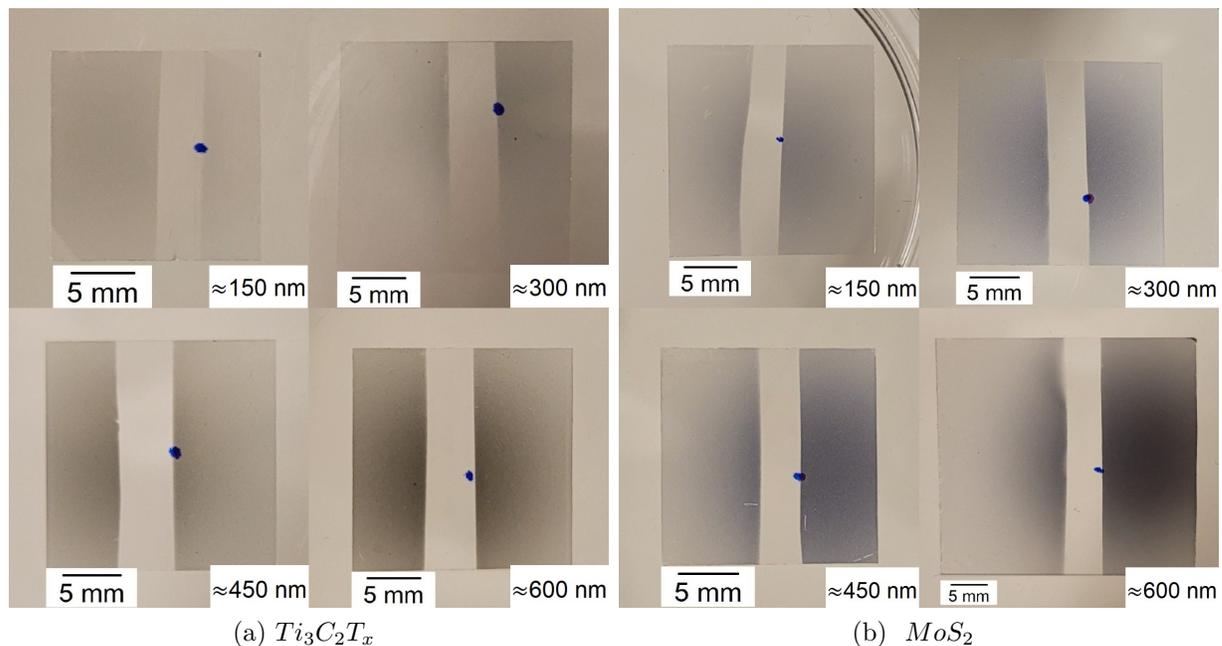


Figura 4.1: Recubrimientos con los espesores deseados.

4.1.2. Rugosidad

Al aplicar las funciones de MountainsMap previamente mencionadas sobre los recubrimiento de la figura 4.1, se obtuvieron las rugosidades promedio presentadas en la tabla 4.6:

Tabla 4.6: Rugosidades promedio.

		Espesores	150	300	450	600	nm
$Ti_3C_2T_x$	Promedio Ra		325	470	669	711	nm
	Desviación		108	251	393	443	nm
MoS_2	Promedio Ra		348	430	485	504	nm
	Desviación		42	64	49	94	nm

En general, se observa que los recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$ son más rugosos que los de MoS_2 , lo que se debe a lo comentado en la sección de metodología sobre el tamaño de sus partículas. Pese a esto, la diferencia en cada caso no es demasiado significativa, por lo que si es coherente establecer una comparación entre estos.

4.1.3. Principales dificultades

La etapa de caracterización resultó ser en la que se presentaron mayores problemas, por lo que terminó siendo la más larga de la experiencia. Lo anterior se debe a que involucraba una gran cantidad de trabajo manual, por lo que al no contar con experiencia previa, el spray-coating resultaba un poco complicado al principio. Es por esto que se decidió incluir una breve sección de dificultades, para que en el futuro, si algún lector sin experiencia desea replicar el método pueda tener esto en consideración:

a Vertido de la solución sobre el aerógrafo: Como puede observarse en la figura 4.2.a, el

aerógrafo posee un embudo en la que se vierte la solución a rociar con ayuda de la pipeta. Pero habían ocasiones en las que el aerógrafo se tapaba, y la solución comenzaba a acumularse en este embudo, y si no se reaccionaba rápido, podía rebalsarse sobre el recubrimiento. Frente a esto, ser riguroso con la limpieza del aerógrafo es lo único que puede ayudar. Además de la que se hace cada dos aspersiones, se recomienda una limpieza profunda cada 10, donde se debe sumergir el aerógrafo con alcohol isopropílico en baño ultrasonido por 10 minutos. También, es importante tener buen pulso, pero gracias a la experiencia esto resulta cada vez más fácil.

- b Centrado del aerógrafo: Resultó más difícil de lo esperado, por lo que en ocasiones se realizaba más de una aspersión de prueba, e incluso así, habían veces donde el recubrimiento no quedaba bien y se debía repetir el procedimiento. Esto también fue siendo menos frecuente con la experiencia, lo importante es tener la mentalidad de realizar las aspersiones de prueba que hagan falta hasta estar 100 % convencido de que el aerógrafo está centrado, y no estar pensando en el material que se está gastando de más.
- c Fragilidad del vidrio: este factor puede provocar que la base se rompa al quitar la cinta térmica, obligando a fabricar el recubrimiento de nuevo. Por lo anterior, se recomienda sostener al vidrio desde dos extremos opuestos al estar retirando la cinta, ya que de esta forma la fuerza se distribuye mejor, evitando que se concentre en un solo punto.

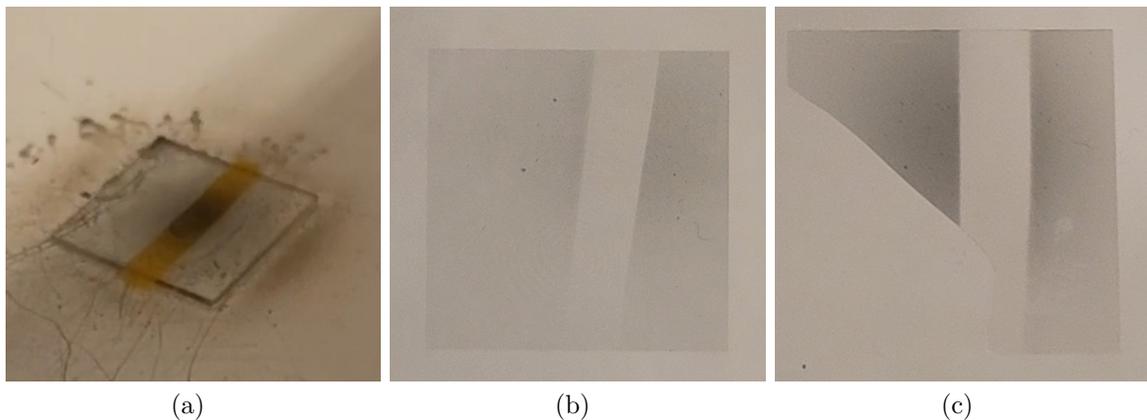


Figura 4.2: Principales dificultades.

4.2. Ensayos tribológicos

En la figura 4.3, se presentan los recubrimientos fabricados en acero inoxidable sobre los cuales fueron aplicados los ensayos tribológicos.

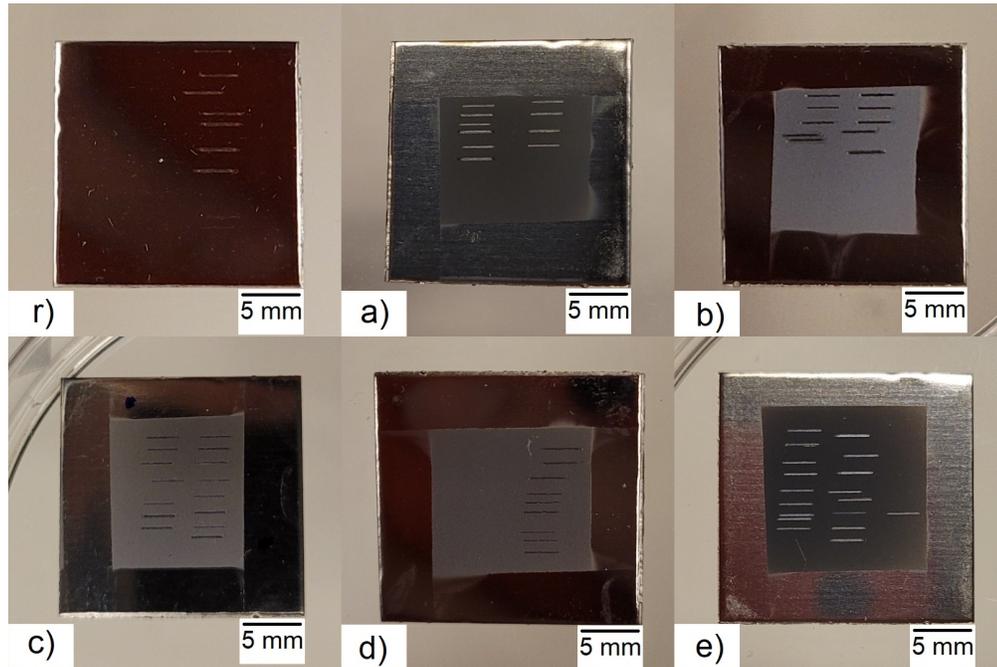


Figura 4.3: Recubrimientos sobre acero inoxidable, donde r) es la referencia, a) el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$, b) el de MoS_2 , c) el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 , d) el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 , y e) el de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 .

En general, respecto a la fabricación, no hubo mayor diferencia a los recubrimientos realizados en las bases de vidrio, salvo por los recubrimientos c), d) y e), donde al ser de tipo sándwich involucraron el proceso de cambio de aerógrafo descrito en la sección de metodología, pero al final, esto solo significó un mayor tiempo de fabricación, por lo que no hubo mayores complicaciones.

En cuanto a los ensayos, hubo algunos casos en los que debieron ser repetidos, ya sea por problemas en el tribómetro o por el mal posicionamiento de la bola en la superficie, lo que explica el por qué en algunos recubrimientos de la figura 4.3 hay más de 9 pistas.

En los recubrimientos c) y e) solo se pudieron realizar 2 ensayos por presión. No fue posible realizar 3 debido a problemas en el tribómetro que impidieron por mucho tiempo que el equipo midiera correctamente. Sin embargo, 2 ensayos deberían ser suficientes para entregar resultados medianamente coherentes, por lo que esto no debería significar un problema.

4.2.1. Ensayos sobre sustrato de acero

En la figura 4.4 se observan los resultados del COF promedio obtenidos para las 3 presiones sobre el sustrato de acero AISI 304.

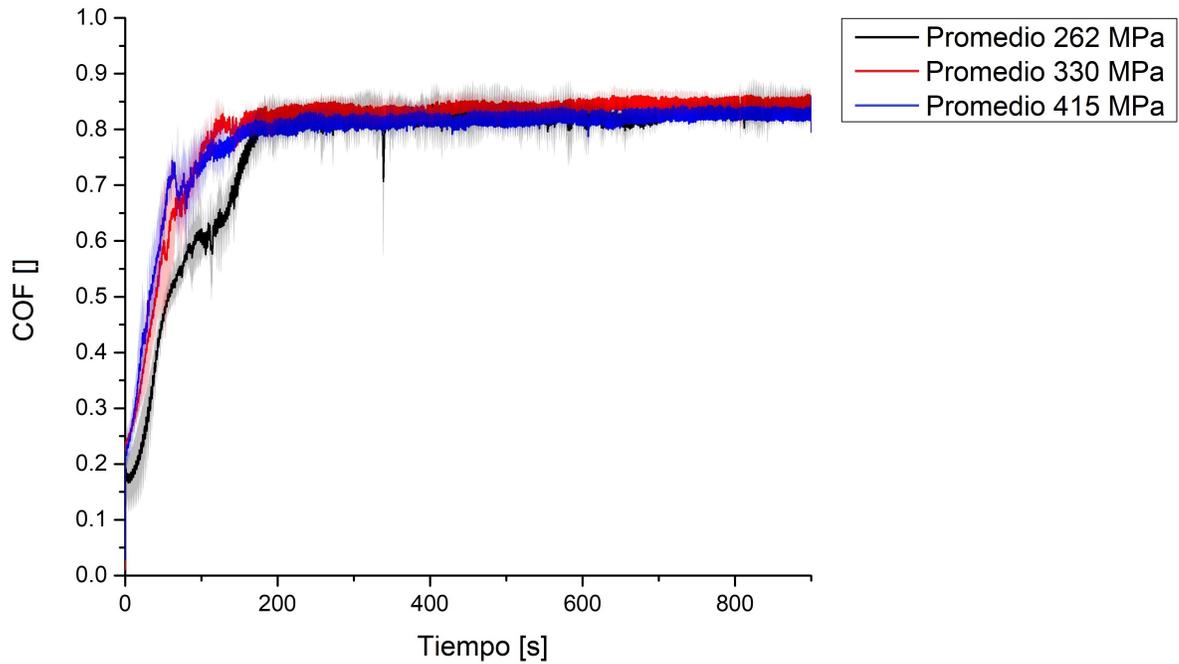


Figura 4.4: COF en función del tiempo en acero.

En primer lugar, se observa que las 3 curvas crecen de forma acelerada entre $t = 0$ [s] y $t = 200$ [s] hasta alcanzar un valor cercano a los 0.8. A ese crecimiento se le conoce como “running-in” o “puesta en marcha”, y suele ser así de pronunciado en las superficies sin ningún tipo de lubricación. Esto se debe a que como se mencionó antes, en una superficie rugosa, el contacto se realizará mediante las asperezas más altas de la superficie, las cuales comenzarán siendo pocas, pero a medida que la bola las vaya deformando y removiendo irán siendo cada vez más las que podrán entrar en contacto, aumentando así el área real hasta alcanzar un valor muy cercano a la aparente, lo que se traducirá en un aumento acelerado del COF hasta estabilizarse en torno a un valor [45].

La única diferencia perceptible en el tramo de 0 a 200 [s] es que en el ensayo de 262 [MPa], el COF creció un poco más lento que en los otros 2 ensayos, lo que posiblemente se deba a que la presión resultó ser tan baja que se requirió de más tiempo para poder deformar las asperezas y así aumentar el área de contacto real con el sustrato.

Luego, desde $t = 200$ [s] hasta $t = 900$ [s], las 3 curvas llegaron a un valor de equilibrio que es independiente de la presión aplicada, estando en torno a 0.8, por lo que no se logra apreciar mayores diferencias. Esto es normal, ya que una vez acabado con las asperezas el contacto con el material no debería volver a cambiar.

4.2.2. Ensayos sobre recubrimiento a)

A continuación, en la figura 4.5, se presentarán los COFs medidos para los ensayos sobre el recubrimiento de 600 [nm] de Ti_3C_2Tx .

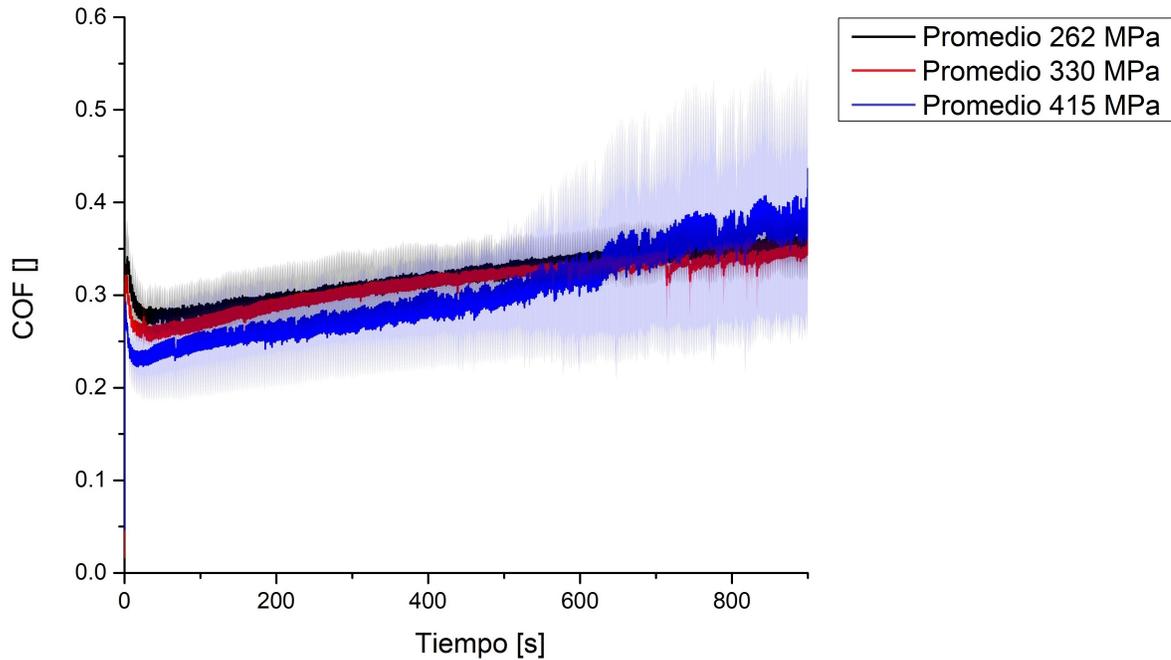


Figura 4.5: COF en función del tiempo en recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$.

En esta se puede observar que, a diferencia del caso anterior, el COF no alcanza valores tan altos, lo cual tiene sentido ya que esta vez la bola se encuentra directamente con el $Ti_3C_2T_x$ que actúa como lubricante, de esta forma, este se encarga de que el COF se mantenga en torno a los 0.25.

Otro punto a destacar es que el COF disminuye de forma considerable durante los primeros segundos en los 3 ensayos. Esto puede deberse a que como las multilaminas no siempre se forman en orientación paralela a la superficie a la hora de fabricar el recubrimiento, durante los primeros segundos la presión estaría forzándolas a reorientarse, de esta forma, estarían logrando efectuar de mejor forma el deslizamiento entre capas, lo que se traduce en un COF más pequeño.

Se observa también que el ensayo a 415 [MPa] presenta un gran porcentaje de error. Al observar la figura C.2 en la sección de anexos, se ve que esto se debe a que el primer ensayo presentó COFs bastante superiores a los otros ensayos. Esto puede deberse a que quizás, ese ensayo se aplicó en una zona en la que el recubrimiento era de menor espesor. Afortunadamente, gracias a que se hicieron 3 mediciones, esta diferencia no afecta significativamente a la curva promedio, pues solo se observa una pequeña aceleración en el crecimiento del COF en $t = 600$ [s] como consecuencia de esto, por lo que no será un problema a la hora de comparar las curvas entre superficies.

4.2.3. Ensayos sobre recubrimiento b)

En la figura 4.6 se observan los COFs obtenidos para las 3 presiones de contacto sobre el recubrimiento de 600 [nm] de MoS_2 .

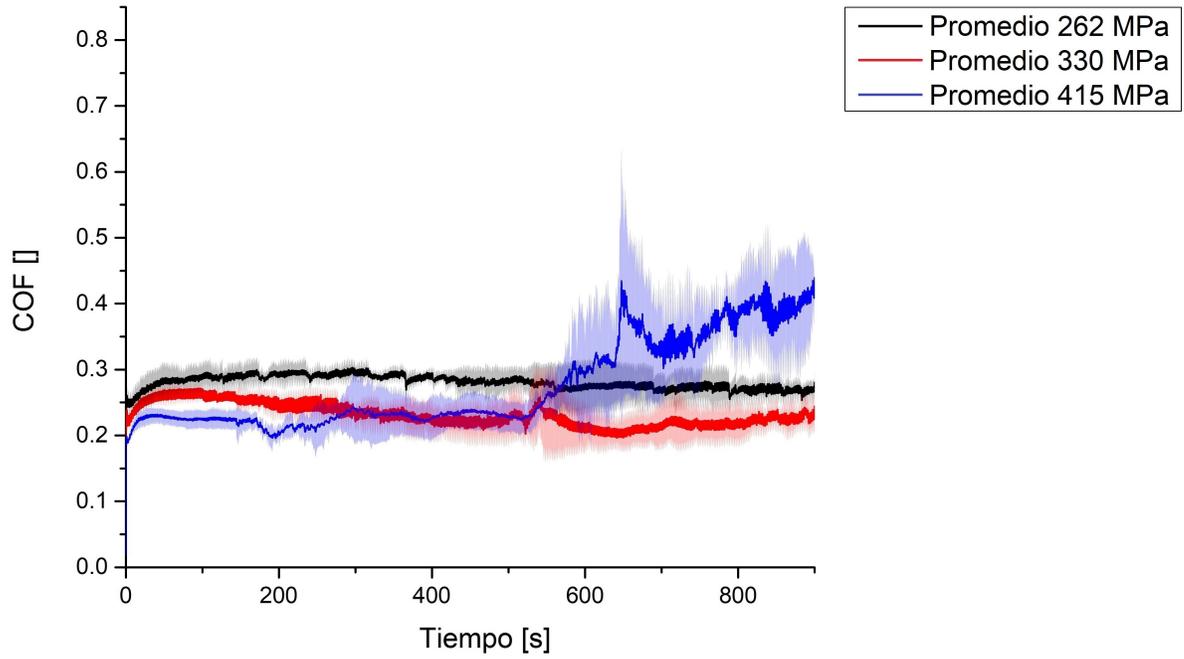


Figura 4.6: COF en función del tiempo en recubrimiento de MoS_2 .

Se observa un pequeño crecimiento en las curvas durante los primeros segundos hasta que se estabilizan en torno a un valor de equilibrio, este pequeño crecimiento corresponde al periodo de formación de la tribo-capa por lo que es un comportamiento normal.

Entre $t = 0$ [s] y $t = 230$ [s], se observa con claridad que mientras mayor es la presión, menor es el COF de la superficie. Esto es muy interesante, ya que no parece ser algo intuitivo. Es probable que se deba a que los residuos generados a mayores presiones permiten crear tribo-capas con mejores propiedades de lubricación, debido a la acumulación de una mayor cantidad de estos [46].

Luego, a partir de $t = 230$ [s], el COF obtenido en el ensayo a 415 [MPa] comienza a crecer lentamente, pero en $t = 500$ [s], este crecimiento se vuelve mucho más acelerado. Esto probablemente se deba al desgaste del MoS_2 , de manera que en el punto en el que el COF se disparó puede que el MoS_2 se haya desgastado casi en su totalidad debido a su baja resistencia al desgaste en condiciones ambientales, por lo que la interacción con el sustrato de acero a partir de ese punto sería mucho más directa.

4.2.4. Ensayos sobre recubrimiento c)

En la figura 4.7 se observan los COFs obtenidos para los ensayos sobre el recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ y 450 [nm] de MoS_2 .

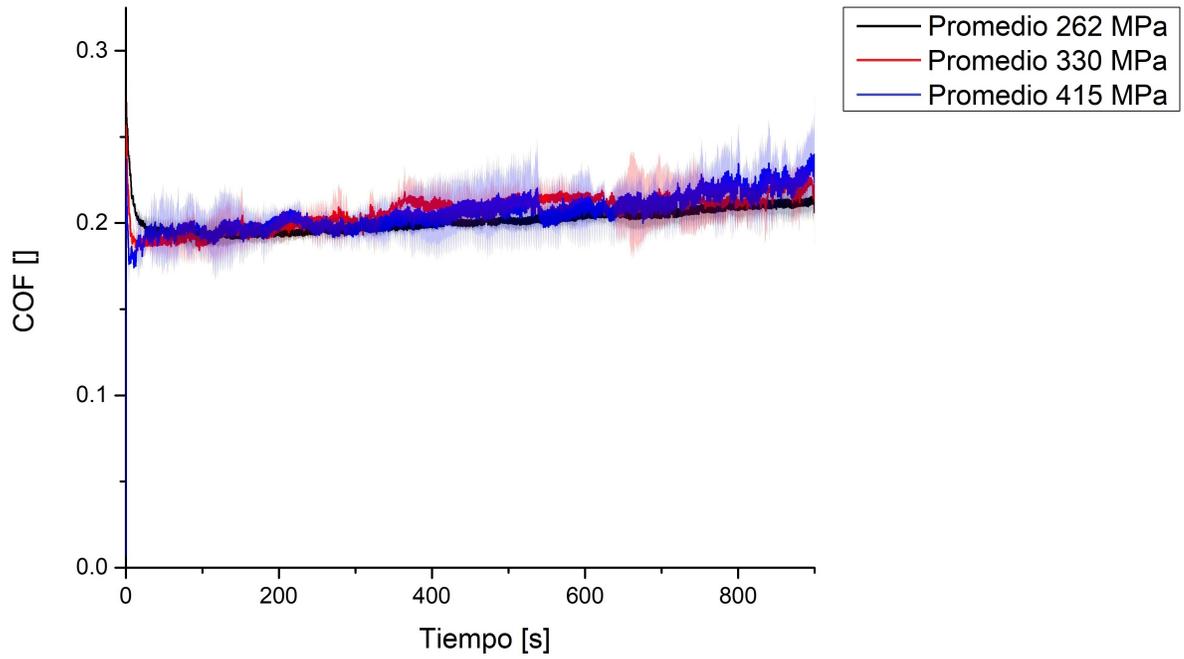


Figura 4.7: COF en función del tiempo en recubrimientos de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ y 450 [nm] de MoS_2 .

En general las 3 curvas se mantienen constantes en torno a un COF de 0,2. Esto es interesante, ya que con tan solo 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ bastó para que el recubrimiento resistiera el ensayo de 415 [MPa] que por sí solo, el MoS_2 no pudo resistir en el recubrimiento b).

Las diferencias en estas 3 curvas son mucho más pequeñas que en el caso del recubrimiento de MoS_2 , hasta un punto en el que se podría decir que para este recubrimiento sándwich, el COF es igual para las tres presiones.

Lo anterior podría indicar que el recubrimiento presenta una gran resistencia al desgaste, pues significaría que la cantidad de residuos de desgaste con la que se generaron las tribo-capas fueron similares, por lo que sus propiedades también serían similares, de ahí que sus curvas sean tan parecidas.

4.2.5. Ensayos sobre recubrimiento d)

Para el recubrimiento de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ y 300 [nm] de MoS_2 los COFs medidos se presentan en la figura 4.8.

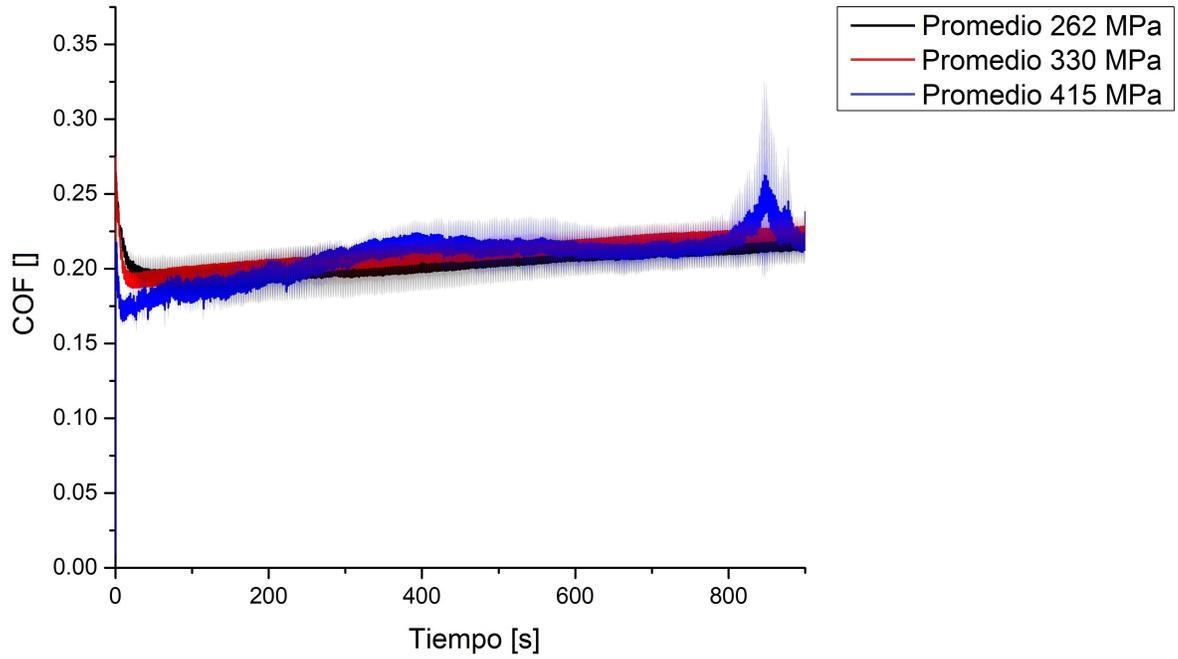


Figura 4.8: COF en función del tiempo en recubrimientos de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ y 300 [nm] de MoS_2

Nuevamente las curvas de COF de los 3 ensayos se comportan de forma similar, y son de hecho aún más parecidas entre sí que en el caso anterior, lo que indicaría que esta configuración es la que entrega mayor resistencia al desgaste.

Sin embargo, se observa algo particular en la curva del ensayo de 415 [MPa], y es que esta presenta una especie de pico muy marcado alrededor de $t = 850$ [s]. Este pico es algo que se suele ver en las investigaciones en torno a lubricantes sólidos, y se asocia al periodo de tiempo en que una tribo-capa deja de hacer efecto, y rápidamente se forma una nueva. En este caso, en $t = 800$ [s] la tribo-capa de $Ti_3C_2T_x$ sería removida por completo, y cerca de $t = 900$ [s] ya se habría formado una nueva con el resto de material que quedara en ese momento [28].

4.2.6. Ensayos sobre recubrimiento e)

En la figura 4.9 se observan los COFs obtenidos para los ensayos sobre el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ y 150 [nm] de MoS_2 .

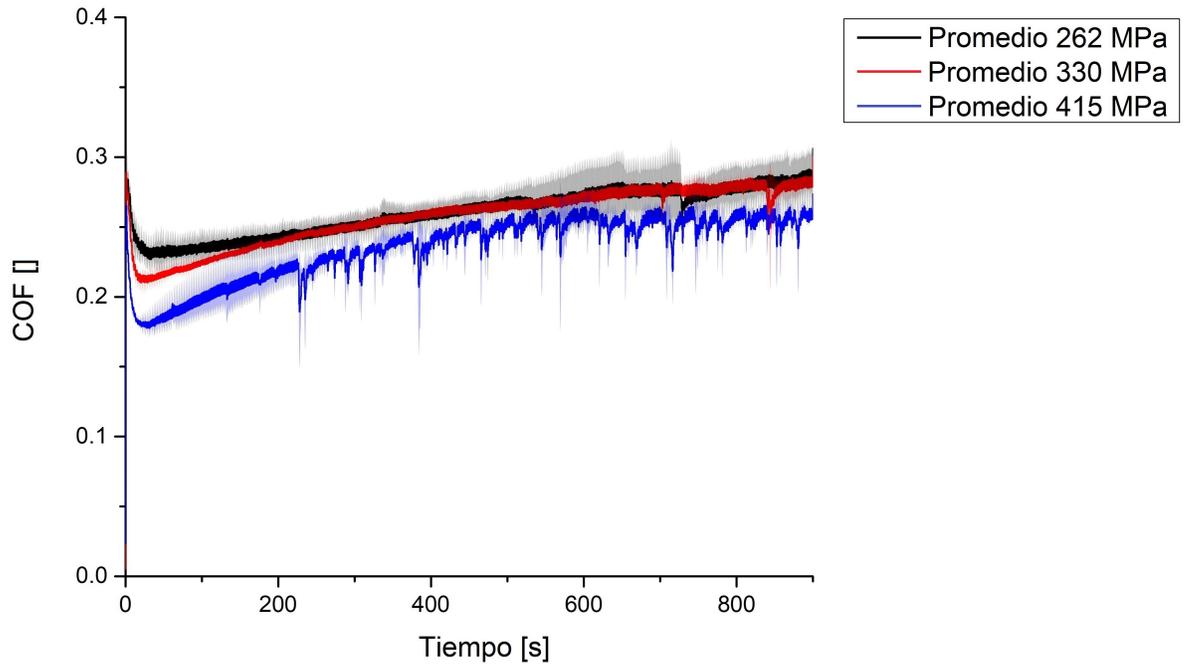


Figura 4.9: COF en función del tiempo en recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$ y 150 [nm] de MoS_2 .

En este recubrimiento lo que llama la atención una vez más es el ensayo realizado a 415 [MPa], pues esta curva presentó fluctuaciones más grandes de lo habitual. Al revisar la figura C.6 en la sección de anexos, donde se incluyen las dos curvas con las que se obtuvo esta a partir del promedio, se ve que este comportamiento es común en ambas. Lo anterior podría significar que quizás, la zona del recubrimiento en la que se realizaron estos ensayos a 415 [MPa] presentaba una rugosidad superior a la del resto del recubrimiento, lo que indicaría que quizás la solución con la que se fabricó este recubrimiento no se homogeneizó correctamente en la etapa de homogeneización. Sin embargo, las fluctuaciones siguen siendo pequeñas, por lo que no se considerará algo relevante que pueda afectar en la comparación entre superficies.

4.2.7. Comparación del COF entre superficies

4.2.7.1. Ensayos de 262 [MPa]

En la figura 4.10 se adjuntan las curvas de COF promedio de cada una de las superficies en los ensayos a 262 [MPa].

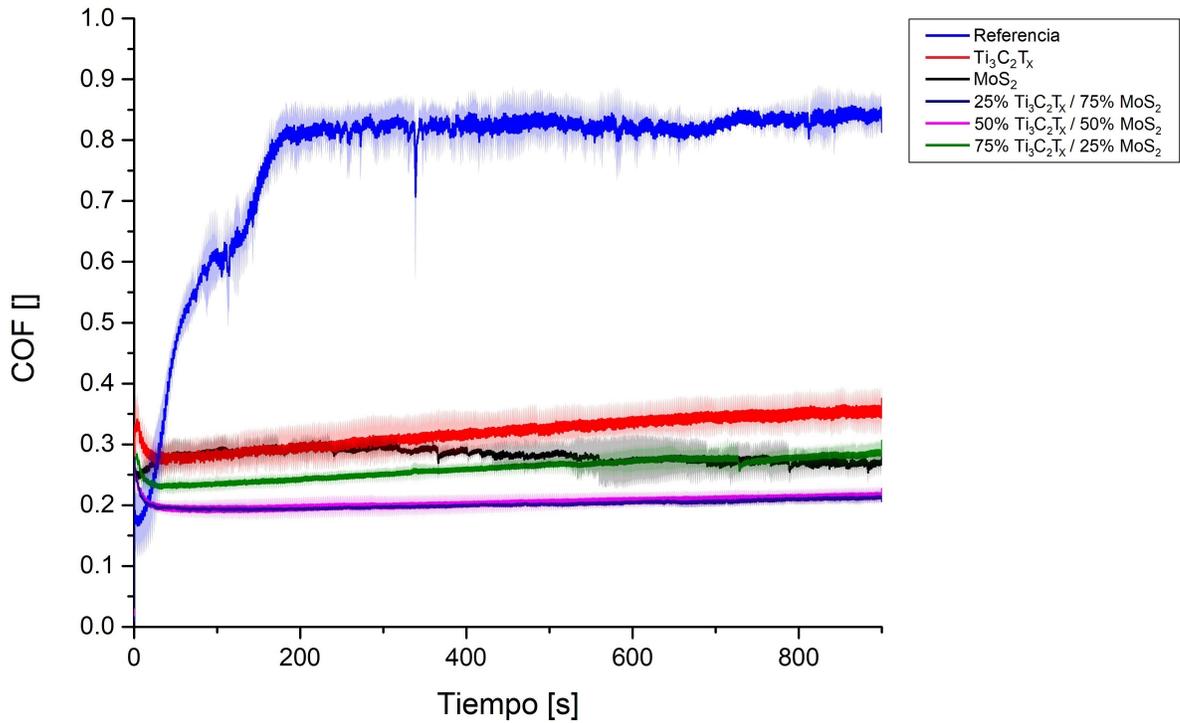


Figura 4.10: COF en función del tiempo en ensayos a 262 [MPa].

En primer lugar, se puede observar que la referencia posee COFs significativamente mayores a los de los recubrimientos, lo que era esperado debido a que era la única superficie sin lubricación. Sin embargo, algo que resulta interesante es que al comienzo del ensayo, es la que presenta el menor COF, y no es hasta aproximadamente $t = 50$ [s] en donde se convierte en la de mayor. Esto puede deberse a que al ser la superficie más rugosa habrá mayor variabilidad en la altura de sus asperezas, por lo que la bola comenzará tocando las más altas, las cuales serán muy pocas, lo que se traducirá en un área real de contacto muy baja, y por ende, en un COF muy bajo.

Ahora hablando únicamente de los recubrimientos de un solo material, se puede observar que en general, el de MoS_2 posee COFs menores que el de $Ti_3C_2T_x$, lo que es coherente con lo comentado en los antecedentes.

Si bien se podría esperar que los recubrimientos sándwich de estos materiales presentarían COFs intermedios entre los dos materiales por separado, lo cierto es que en general, presentaron COFs inferiores a los de ambos materiales, ya que aunque en el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 esto sea así solo hasta $t = 600$ [s], para el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 y el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 esto es constante en el tiempo, siendo el primero de estos el que presentaría el menor COF en el tiempo, aunque la diferencia ante el segundo es mínima, por lo que se considerará que ambos recubrimientos se comportaron igual.

De lo anterior, se podría extraer que para presiones cercanas a los 262 [MPa], una configuración sándwich entre MoS_2 y $Ti_3C_2T_x$ sí favorece al COF, y mientras mayor sea el porcentaje de MoS_2 , mayor será esta mejora, pero a partir del 50 % esta ya no será signifi-

cativa. El motivo de estos bajos COFs puede deberse a que quizás, como las partículas de $Ti_3C_2T_x$ son más grandes que las de MoS_2 , el hecho de que estén posicionadas sobre las de MoS_2 está ayudando a que cuando la presión es aplicada, las capas de MoS_2 se orienten de mejor forma, facilitando así el deslizamiento.

4.2.7.2. Ensayos de 330 [MPa]

Ahora, en la figura 4.11, se presentará la comparación de las curvas de COF en los ensayos de 330 [MPa].

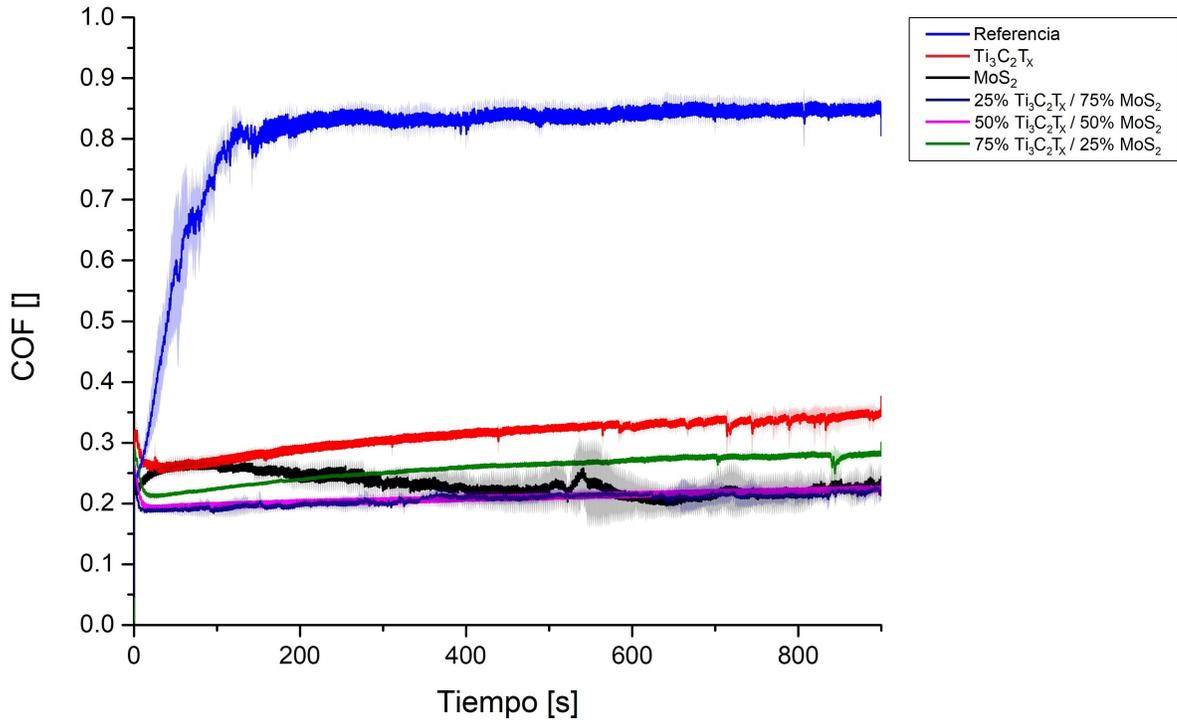


Figura 4.11: COF en función del tiempo en ensayos a 330 [MPa].

Al igual que en los ensayos a 262 [MPa], se observa que la referencia es la que presenta el mayor COF durante la mayor parte del tiempo, pero esta vez, no presenta un COF tan inferior al resto al comienzo, lo que puede deberse a que al estar sometida a una presión mayor, las asperezas de la superficie serán deformadas con mayor velocidad.

También se vuelve a observar que el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$ posee un mayor COF que el de MoS_2 , por lo que sigue existiendo coherencia con los antecedentes.

En general, los recubrimientos sándwich se comportan de la misma forma que en los ensayos de 262 [MPa].

Sin embargo, el recubrimiento de MoS_2 esta vez disminuye notablemente su COF en el tiempo, hasta el punto de que cerca de $t = 600$ [s] iguala al de los recubrimientos de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 300$ [nm] de MoS_2 y el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x + 450$ [nm] de MoS_2 . Este descenso no se notaba con tanta claridad en la figura 4.6, pero probablemente se deba a que la cantidad de residuos de desgaste generados a causa de esta presión están dando como

resultado una tribo-capa con mejores propiedades lubricantes.

4.2.7.3. Ensayos de 415 [MPa]

Finalmente, en la figura 4.12 se muestra la comparación de COFs entre superficies para los ensayos de 415 [MPa].

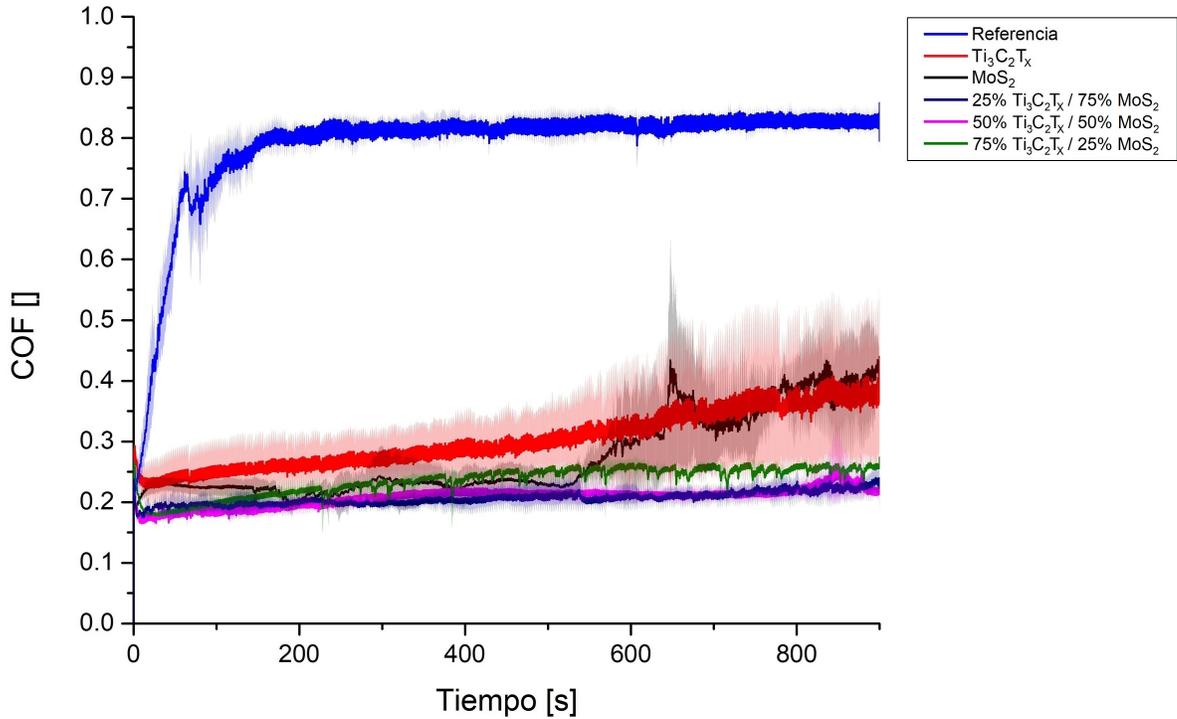


Figura 4.12: COF en función del tiempo en ensayos a 415 [MPa].

En esta, la referencia sigue siendo la que presenta el mayor COF, y esta vez prácticamente desde el principio, lo que era esperable debido a lo comentado en los ensayos de 262 y 330 [MPa].

Sobre los recubrimientos de un solo material, se ve como el de $Ti_3C_2T_x$ crece de forma mucho más lenta que el MoS_2 , donde esta vez, pese a haber estado presentando COFs relativamente bajos hasta $t = 500$ [s], su COF se dispara a tal punto que cerca de $t = 600$ [s] se convierte en el COF más alto después de la referencia, lo que una vez más dejaría en evidencia su baja resistencia al desgaste.

En cuanto a los recubrimientos sándwich, el de de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 y el de de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 se comportan prácticamente igual que en los otros dos ensayos, esto probablemente gracias a la resistencia que les entrega su capa de $Ti_3C_2T_x$, por lo que aún a 415 [MPa] siguen siendo las configuraciones que presentan menor COF. Sin embargo, en esta ocasión también es de destacar el rendimiento del recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 , que logró obtener COFs casi tan bajos como los de los otros recubrimientos sándwich. Este último punto es interesante, ya que podría indicar que bajo presiones lo suficientemente altas, la composición del sándwich es irrelevante, aunque para confirmarlo habría que realizar nuevos ensayos a más presiones.

4.3. Caracterización de volúmenes de desgaste

4.3.1. Pistas de desgaste

A continuación, en las figuras 4.13, 4.14 y 4.15, se adjuntan las imágenes extraídas en microscopio de las pistas de desgaste de los ensayos a 262, 330 y 415 [MPa] cuyas curvas de COF eran más cercanas a las curvas promedio.

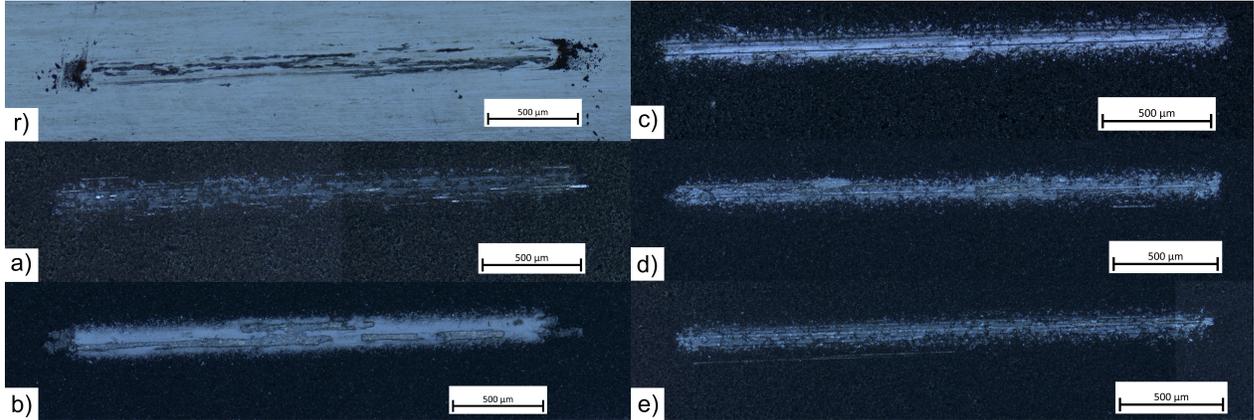


Figura 4.13: Pistas de desgaste de los ensayos a 262 [MPa], donde r) es la referencia, a) el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$, b) el de MoS_2 , c) el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 , d) el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 y e) el de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 .

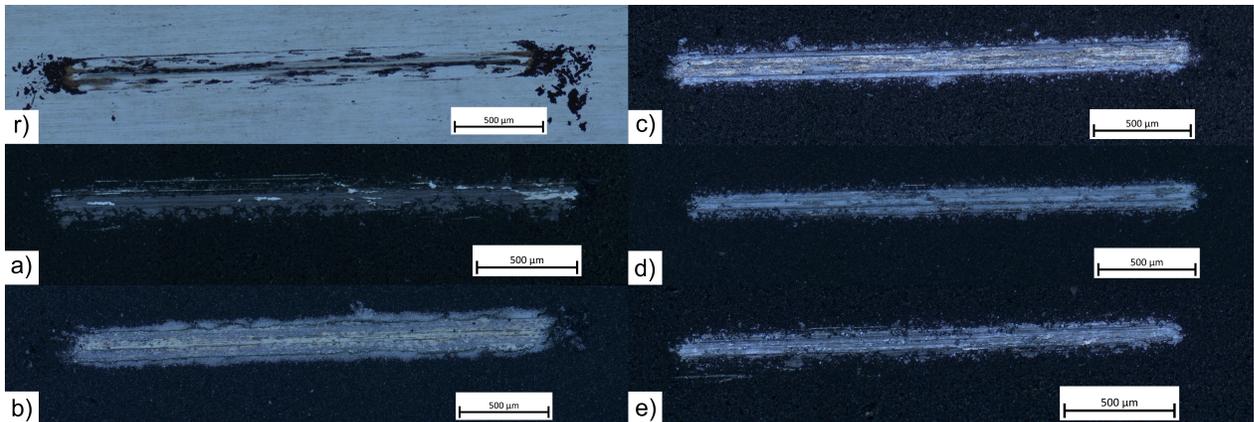


Figura 4.14: Pistas de desgaste de los ensayos a 330 [MPa], donde r) es la referencia, a) el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$, b) el de MoS_2 , c) el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 , d) el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 y e) el de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 .

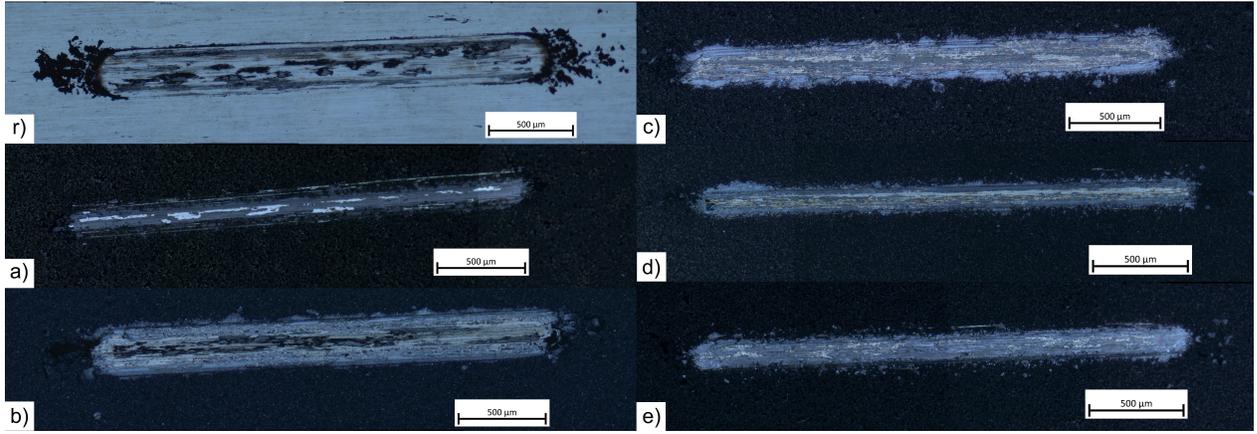


Figura 4.15: Pistas de desgaste de los ensayos a 415 [MPa], donde r) es la referencia, a) el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$, b) el de MoS_2 , c) el de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 , d) el de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 y e) el de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 .

Todas las pistas tienen una forma parecida de rectángulo con extremos redondeados, lo que tiene sentido ya que se utilizó una bola para generarlas. En los ensayos sobre la referencia es posible también observar en color negro los residuos de desgaste junto a los bordes de la pistas, los cuales suelen acumularse en mayor medida en los bordes redondeados, ya que es en esa dirección en la que se mueve la bola. Esto también ocurre en los recubrimientos, pero debido a que estos son de color negro, no puede observarse con tanta claridad.

En general, se observa una mayor remoción de material a medida que la presión es mayor, lo cual tiene sentido ya que una mayor presión implica un mayor daño en la superficie.

El sustrato de acero es el que presenta el mayor daño en la superficie en los 3 ensayos, lo que era esperable ya que era la única superficie sin lubricante sólido. Mientras que en los recubrimientos, la exposición del sustrato es más notoria en el recubrimiento de MoS_2 , lo que indicaría que es el que presenta menor resistencia al desgaste.

Se observa también que los recubrimientos a), d) y e) presentan pistas de desgaste muy similares a las de sus ensayos con diferentes presiones, esto indicaría que serían los recubrimientos con mejor resistencia al desgaste.

4.3.2. Volúmenes de desgaste

Para entrar en más detalles en las observaciones extraídas de las pistas de desgaste, a continuación, en la figura 4.16 se presentarán los volúmenes de desgaste promedio de cada recubrimiento en función de las presiones de contacto.

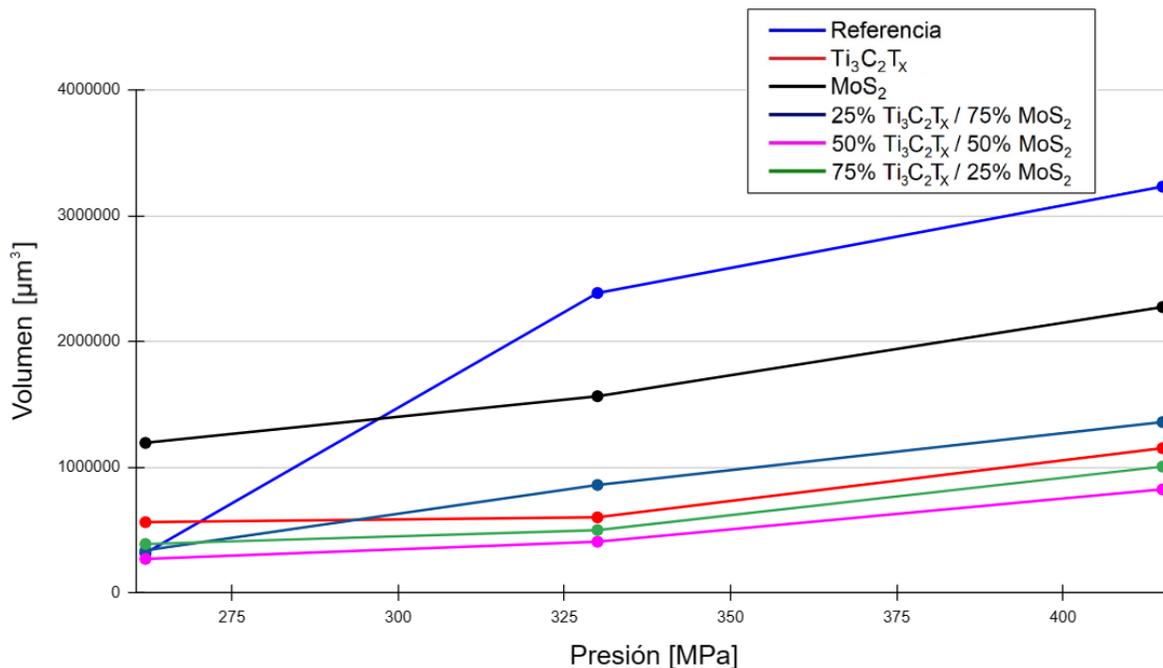


Figura 4.16: Volumen de desgaste promedio en cada recubrimiento.

Lo primero que se puede destacar es el comportamiento similar que presentan las curvas al aumentar la presión, pues se observa que mientras mayor sea esta, mayor será el volumen desgastado, lo que confirma lo indicado en los comentarios sobre las pistas de desgaste.

Se observa que salvo por el ensayo de 262 [MPa], la referencia fue la que obtuvo los mayores valores de volúmenes desgastados, lo que también coincide con lo visto en las pistas de desgaste. El motivo por el cual no se obtuvieron volúmenes tan grandes en el ensayo a 262 [MPa] puede deberse a que, quizás, por algún movimiento brusco, parte de los residuos de desgaste se hayan desprendido de la superficie. Esto se pensó ya que en las figuras 4.13, 4.14 y 4.15 se observa cierto grado de dispersión en sus residuos, además, los ensayos en acero fueron los primeros en ser realizados, así que sí es posible que haya ocurrido algún descuido a causa de la inexperiencia.

En cuanto a los recubrimientos de un solo material, se nota con claridad que el de $Ti_3C_2T_x$ presentó volúmenes muy inferiores a los del recubrimiento de MoS_2 , lo que concuerda con lo comentado en la sección de antecedentes sobre la resistencia al desgaste de estos materiales.

Sobre los recubrimientos sándwich, ocurre algo bastante interesante, ya que presentan volúmenes de desgaste muy bajos, incluso inferiores a los del recubrimiento únicamente de $Ti_3C_2T_x$, esto con excepción al recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 , donde en los ensayos de 330 y 415 [MPa] ve considerablemente elevado su volumen desgastado.

De estos resultados, se puede decir que en general, una configuración sándwich entre $Ti_3C_2T_x$ y MoS_2 sí incrementa la resistencia al desgaste del lubricante. El motivo podría deberse a que como las tribo-capas se forman en la parte exterior del recubrimiento, donde la bola hace contacto, sería el $Ti_3C_2T_x$ quien se estaría enfrentándose al desgaste, el cual de partida tiene buena resistencia ante este. Así, el resto del recubrimiento actuaría como

una base para estas tribo-capas, la cual al estar compuesta por MoS_2 ofrecería una gran movilidad en la dirección del movimiento, por lo que quizás, esta movilidad, que de por sí sola el $Ti_3C_2T_x$ no posee, podría estar atenuando el desplazamiento de residuos de $Ti_3C_2T_x$ fuera del recubrimiento, lo que se traduciría en un mejor aprovechamiento de los residuos de desgaste, dando origen a un mecanismo que dificulta más que el recubrimiento se dañe en comparación a los de sus componentes por separado.

El motivo por el cual el recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 no se desempeñaría tan bien en los ensayos de 330 y 415 [MPa] puede deberse a que quizás, la capa de $Ti_3C_2T_x$ era demasiado pequeña como para resistir el ensayo completo ante estas presiones, pues el hecho de que en el ensayo de 262 [MPa] haya funcionado demuestra que este mecanismo en conjunto también funcionaría incluso si la capa era pequeña, lo que significa que también lo hizo en los de 330 y 415 [MPa], solo que en algún punto del ensayo el material debió deteriorarse por completo, y serían los restos de MoS_2 quienes se habrían enfrentado al desgaste por el resto del ensayo, lo que explicaría el incremento en los volúmenes desgastados.

Por el contrario, una cantidad excesiva de $Ti_3C_2T_x$ en el recubrimiento podría inhibir la movilidad entregada por el MoS_2 , y el recubrimiento pasaría a comportarse más como $Ti_3C_2T_x$ puro, que sería lo que ocurrió con el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 . Entonces, lo ideal para mejorar la resistencia al desgaste sería usar cantidades iguales de MoS_2 y $Ti_3C_2T_x$ para aprovechar de igual forma ambas características, y de esa forma, obtener resultados como los del recubrimiento de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 , que fue el que presentó los menores volúmenes de desgaste.

Capítulo 5

Conclusiones

Tras la fabricación de recubrimientos de $Ti_3C_2T_x$ y MoS_2 vía spray-coating se pudo realizar con éxito la caracterización de propiedades, donde se determinó que los recubrimientos fabricados contaban con los espesores y rugosidades necesarias para establecer una comparación de sus propiedades tribológicas.

Con las rugosidades y los espesores caracterizados, se pudieron fabricar vía spray-coating recubrimientos sándwich de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 , 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 y 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 de manera exitosa.

Del estudio del coeficiente de fricción de los recubrimientos se extrajo que una configuración tipo sándwich de 2 capas permite reducir el coeficiente de fricción del $Ti_3C_2T_x$ y del MoS_2 para presiones cercanas a los 262, 330 y 415 [MPa], y esta mejora será óptima cuando el porcentaje de MoS_2 en el sándwich sea al menos de 50 %. Esto sugiere que se puede aprovechar el bajo COF del sándwich incluso con bajos porcentajes de $Ti_3C_2T_x$. Sin embargo, para recubrimientos sándwich con bajos porcentajes de MoS_2 ($\approx 25\%$) la mejora solo será efectiva para presiones cercanas a los 415 [MPa].

En las curvas de COF también se observó que al aumentar la presión a 415 [MPa], el sándwich de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 presentó un COF que se acercaba mucho al de los otros 2 sándwich. Por lo anterior, sería interesante realizar una investigación en donde recubrimientos sándwich como estos sean sometidos a presiones mucho más altas, para determinar si bajo la suficiente presión la composición del sándwich puede volverse irrelevante.

Del estudio de los volúmenes de desgaste se concluyó que una configuración tipo sándwich de 2 capas también permite mejorar la resistencia al desgaste del $Ti_3C_2T_x$ y del MoS_2 bajo presiones cercanas a los 262, 330 y 415 [MPa]. Y Esta mejora será óptima cuando las cantidades en el sándwich de estos materiales sean similares. Sin embargo, si el porcentaje de MoS_2 es muy alto ($\approx 75\%$) la mejora solo será efectiva bajo presiones cercanas a los 262 [MPa].

En términos generales, fue el sándwich de partes iguales el que presentó mejores resultados, sin embargo, es de destacar el rendimiento del sándwich de mayor porcentaje de MoS_2 en los resultados del COF y el de mayor porcentaje de $Ti_3C_2T_x$ en los volúmenes de desgaste. Esto

sugiere que cambiando la composición porcentual del sándwich se pueden obtener arreglos de propiedades que se ajusten a diferentes necesidades de manera controlada, lo que puede resultar atractivo en aplicaciones industriales.

Estos resultados pueden ser algo específicos, y ciertamente acotados, pero demuestran que es posible mejorar el estado actual de los lubricantes sólidos. Por esto, es importante que investigaciones como esta sigan realizándose, para que en el futuro se pueda contar con resultados sujetos a condiciones más generales. Otros acercamientos interesantes a las estructuras sándwich pueden ser el estudio de la variación del ordenamiento de las capas, o el estudio de la cantidad de capas.

Bibliografía

- [1] K. Holmberg, A. Erdemir, “Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions”, *Friction* 5, pp. 263–284, Julio 2017. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>
- [2] K. Holmberg, P. Kivikytö-Reponen, P. Härkisaari, K. Valtonen, A. Erdemir, “Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry”, *Tribology International*, vol. 115, pp. 116–139, Noviembre 2017. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.010>
- [3] S. Takalapally, S. Meda, K. Rapolu, S. Aitha, “A Critical Review on Solid Lubricants”, *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, vol. 7, no. 5, pp. 193–199, Septiembre 2016. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/313470850_A_critical_review_on_solid_lubricants
- [4] Z. Lin, H. Shao, K. Xu, P. Taberna, P. Simon, “MXenes as High-Rate Electrodes for Energy Storage”, *Trends in Chemistry*, vol. 2, no. 7, pp. 654–664, Mayo 2020. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.04.010>
- [5] B. Wyatt, A. Rosenkranz, B. Anasori, “2D MXenes: Tunable Mechanical and Tribological Properties”, *Advanced Materials*, vol. 33, no. 17, Abril 2021. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/adma.202007973>
- [6] H. P. Jost, “Tribology: How a word was coined 40 years ago”, *Tribology & Lubrication Technology*, vol. 62, no. 3, pp. 24–28, Marzo 2006. Disponible en: <https://www.proquest.com/scholarly-journals/tribology-how-word-was-coined-40-years-ago/docview/226963965/se-2?accountid=14621>
- [7] E. Zadorozhnaya, I. Levanov, M. Kandeve, “Tribological Research of Biodegradable Lubricants for Friction Units of Machines and Mechanisms: Current State of Research”, *ICIE 2018: Proceedings of the 4th International Conference on Industrial Engineering*, Springer, 2018, pp. 939–947. Disponible en: https://doi.org/10.1007/978-3-319-95630-5_98
- [8] S. P. Darminesh, N. A. Che Sidik, G. Najafi, R. Mamat, T. L. Ken, Y. Asako, “Recent development on biodegradable nanolubricant: A review”, vol. 86, pp. 939–947, Agosto 2017. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.05.022>
- [9] W. Zhai, K. Zhou, “Nanomaterials in Superlubricity”, *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 28, Abril 2019. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/adfm.201806395>
- [10] V. L. Popov, “Is tribology approaching its golden age? Grand challenges in engineering education and tribological research”, *Frontiers in Mechanical Engineering* 4, Noviembre 2018. Disponible en: <https://doi.org/10.3389/fmech.2018.00016>
- [11] D. Tabor, “Mechanical Design Handbook”, 2006, ch. 7

- [12] P. J. Blau, “The significance and use of the friction coefficient”, *Tribology International*, vol. 34, no. 9, pp. 585-591, Septiembre 2001. Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S0301-679X\(01\)00050-0](https://doi.org/10.1016/S0301-679X(01)00050-0)
- [13] D. Arnell, “Tribology and Dynamics of Engine and Powertrain: Fundamentals, Applications and Future Trends”, Woodhead Publishing, Septiembre 2010, pp. 41-72. Disponible en: <https://doi.org/10.1533/9781845699932.1.41>
- [14] D. Collins (Enero 2019), “TWhy is static friction greater than kinetic friction?” [En línea]. Disponible en: <https://www.motioncontroltips.com/why-is-static-friction-greater-than-kinetic-friction/>
- [15] X. M. Liang, Y. Z. Xing, L. T. Li, W. K. Yuan, G. F. Wang, “An experimental study on the relation between friction force and real contact area”, *Sci Rep* 11, Octubre 2021. Disponible en: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-99909-2>
- [16] H. Czichos, “Friction and Wear of Polymer Composites”, Elsevier, 1986, pp. 1-23. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-42524-9.50005-3>
- [17] A. R. Lansdown, “Lubrication A Practical Guide to Lubricant Selection”, Elsevier, 2013, pp. 1-15. Disponible en: <https://www.perlego.com/book/1883464/lubrication-a-practical-guide-to-lubricant-selection-pdf>
- [18] B. Bhushan, “Introduction to Tribology”, 2nd ed., John Wiley Sons Ltd, 2013, pp. 501-522. Disponible en: https://books.google.cl/books?id=DJDv5jVwC2UC&lpg=PT5&ots=0qIi_OAJEl&dq=introduction%20to%20tribology&lr&hl=es&pg=PT6#v=onepage&q=introduction%20to%20tribology&f=false
- [19] R. J. Prince, “Chemistry and Technology of Lubricants”, 3rd ed., Springer Dordrecht, 2010, pp. 3-33. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8662-5>
- [20] R. W. Bruce, “Handbook of Lubrication and Tribology Volume II: Theory and Design”, 2nd ed., Taylor Francis Group, 2012, pp. 22.1-22.4. Disponible en: <https://books.google.cl/books?id=7eRMBgAAQBAJ&lpg=PP1&ots=YkoZNfAUQw&dq=handbook%20of%20lubrication&lr&hl=es&pg=SA22-PA5#v=onepage&q=handbook%20of%20lubrication&f=false>
- [21] S. Jacobson, S. Hogmark, “Recent Developments in Wear Prevention, Friction and Lubrication”, 1st ed., Research Signpost, Enero 2010, ch. 5. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/330713977_Recent_Developments_in_Wear_Prevention_Friction_and_Lubrication
- [22] R. Mas, C. Gómez, J. Gómez, F. Zamora, “2D materials: to graphene and beyond”, *Nanoscale*, vol. 1, pp. 20–30, Marzo 2021. Disponible en: <https://doi.org/10.1039/C0NR00323A>
- [23] S. Wagner, “2D materials for piezoresistive strain gauges and membrane based nanoelectromechanical systems”, *Julio 2019*, pp. 11-15. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/329563503_2D_materials_for_piezoresistive_strain_gauges_and_membrane_based_nanoelectromechanical_systems
- [24] Z. He, W. Que, “Molybdenum disulfide nanomaterials: Structures, properties, synthesis and recent progress on hydrogen evolution reaction”, *Applied Materials Today*, vol. 3, pp.23-56, Junio 2016. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.02.001>
- [25] X. Li, H. Zhu, “Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications”,

- Journal of Materiomics*, vol. 1, no. 1, pp. 33–38, Marzo 2015. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.03.003>
- [26] O. Samy, S. Zeng, M. D. Birowosuto, A. El Moutaouakil, “A Review on MoS₂ Properties, Synthesis, Sensing Applications and Challenges”, *Crystals*, vol. 11, no. 355, Marzo 2021. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/cryst11040355>
- [27] M. R. Vazirisereshk, A. Martini, D. A. Strubbe, M. Z. Baykara, “Solid Lubrication with MoS₂: A Review”, *Lubricants*, vol. 7, no. 57, Julio 2019. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/lubricants7070057>
- [28] P. Grützmacher, S. Suarez, A. Tolosa, C. Gachot, G. Song, B. Wang, V. Presser, F. Mücklich, B. Anasori, A. Rosenkranz, “Superior Wear-Resistance of Ti₃C₂T_x Multilayer Coatings”, *Acs Nano*, vol. 15, no. 5, pp. 8216–8224, Abril 2021. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01555>
- [29] R. M. Ronchi, C. F. N. Marchiori, C. M. Araujo, J. T. Arantes, S. F. Santos, “Thermoplastic polyurethane – Ti₃C₂(Tx) MXene nanocomposite: The influence of functional groups upon the matrix–reinforcement interaction”, *Applied Surface Science*, vol. 528, Octubre 2020. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146526>
- [30] X. Miao, Z. Li, S. Liu, J. Wang, S. Yang, “MXenes in tribology: Current status and perspectives”, *Advanced Powder Materials*, vol. 2, no. 2, Abril 2023. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2022.100092>
- [31] A. V. Mohammadi, J. Rosen, Y. Gogotsi, “The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes)”, *Science*, vol. 372, no. 6547, Junio 2021. Disponible en: <https://doi.org/10.1126/science.abf1581>
- [32] M. Naguib, V. Mochalin, M. Barsoum, Y. Gogotsi, “25th Anniversary Article: MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials”, *Advanced Materials*, vol. 26, no. 7, pp. 992–1005, Febrero 2014. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/adma.201304138>
- [33] A. Rosenkranz, M. Clelia Righi, A. V. Sumant, B. Anasori, V. N. Mochalin, “Perspectives of 2D MXene Tribology”, *Advanced Materials*, vol. 35, no. 5, Febrero 2023. Disponible en: <https://doi.org/10.1002/adma.202207757>
- [34] A. Macknojiya, A. Ayyagari, D. Zambrano, A. Rosenkranz, E. V. Shevchenko, D. Berman, “Macroscale Superlubricity Induced by MXene/MoS₂ Nanocomposites on Rough Steel Surfaces under High Contact Stresses”, *ACS Nano*, vol. 17, no. 3, pp. 2421–2430, Enero 2023. Disponible en: <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09640>
- [35] C. Besse, “Development and optimization of a formable sandwich sheet”, *PhD thesis, Materials and structures in mechanics, Ecole Polytechnique X*, 2012. Disponible en: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00691246>
- [36] Z. Li-na, W. Cheng-biao, W. Hai-dou, X. Bin-shi, Z. Da-ming, L. Jia-jun, L. Guo-lu, “Microstructure and tribological properties of WS₂/MoS₂ multilayer films”, *Applied Surface Science*, vol. 258, no. 6, pp. 1944–1948, Enero 2012. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.148>
- [37] H. Li, M. Xie, G. Zhang, X. Fan, X. Li, M. Zhu, L. Wang, “Structure and tribological behavior of Pb-Ti/MoS₂ nanoscaled multilayer films deposited by magnetron sputtering method”, *Applied Surface Science*, vol. 435, pp. 48–54, Marzo 2018. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.10.170>

- [38] Y. Fu, T. He, W. Yang, J. Xu, B. Mu, X. Pang, P. Wang, “Structure, Mechanical and Tribological Properties of MoSN/MoS₂ Multilayer Films”, *Coatings*, vol. 9, no. 2, Febrero 2019. Disponible en: <https://doi.org/10.3390/coatings9020108>
- [39] T. A. Sherazi, “Spray Coating”, *Encyclopedia of Membranes*, Springer, Diciembre 2015, pp. 1-2. Disponible en: https://doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_552-1
- [40] J. B. Mooney, S. B. Radding, “Spray Pyrolysis Processing”, *Annual Review of Materials Science*, vol. 12, pp. 81-101, Agosto 1982. Disponible en: <https://doi.org/10.1146/annurev.ms.12.080182.000501>
- [41] S. Obregón, V. R. Glez, “Photocatalytic TiO₂ thin films and coatings prepared by sol-gel processing: a brief review”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 102, pp. 125–141, Abril 2022. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05628-5>
- [42] D. Perednis, L. J. Gauckler, “Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis”, *Journal of Electroceramics*, vol. 14, pp. 103–111, Marzo 2005. Disponible en: <https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>
- [43] Rtec instruments, *MFT-5000 Multi Function Tribometer [En línea]*. Disponible en: <https://rtec-instruments.com/tribometer/universal-tribometer/>
- [44] Fisher Scientific, *Zeiss Axioscope 5 Upright Microscope [En línea]*. Disponible en: <https://www.fishersci.be/shop/products/axioscope-5-upright-microscope/17362810/>
- [45] P. J. Blau, “Encyclopedia of Tribology”, Springer, 2013, pp. 2967–2969. Disponible en: https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_213
- [46] M. S. Charoo, M. F. Wani, M. Hanief, A. Chetani, M. A. Rather, “Tribological characteristics of EN8 and EN24 steel against aluminium alloy 6061 under lubricated condition”, *Advanced Materials Proceedings*, vol. 2, no. 7, Julio 2017. Disponible en: <https://doi.org/10.5185/amp.2017/709>

Anexos

Anexo A. COF en todos los ensayos a 262 [MPa]

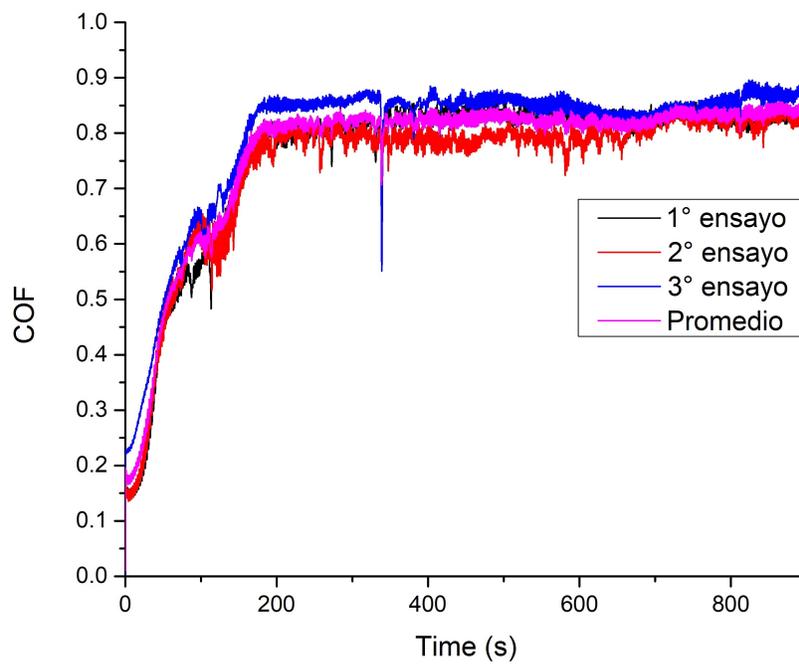


Figura A.1: Ensayos a 262 [MPa] en la referencia.

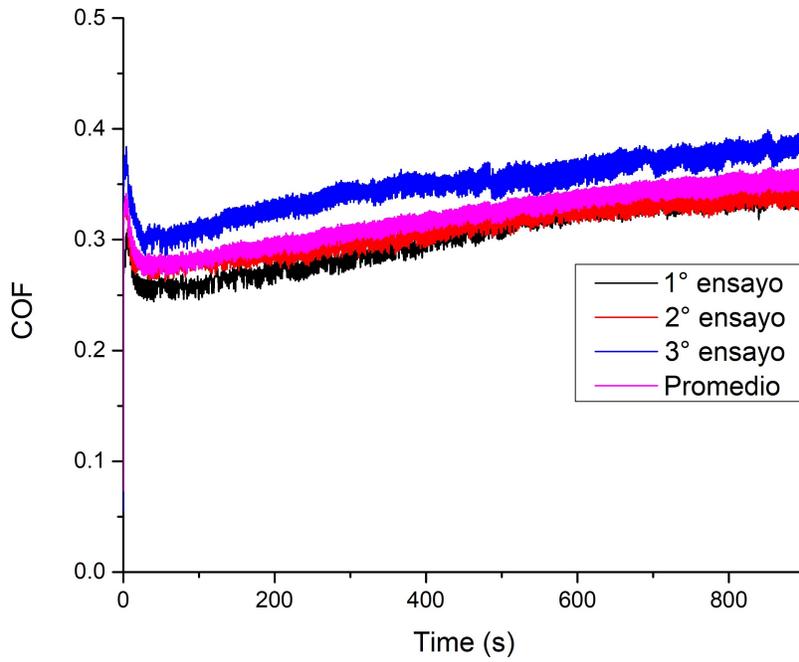


Figura A.2: Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$.

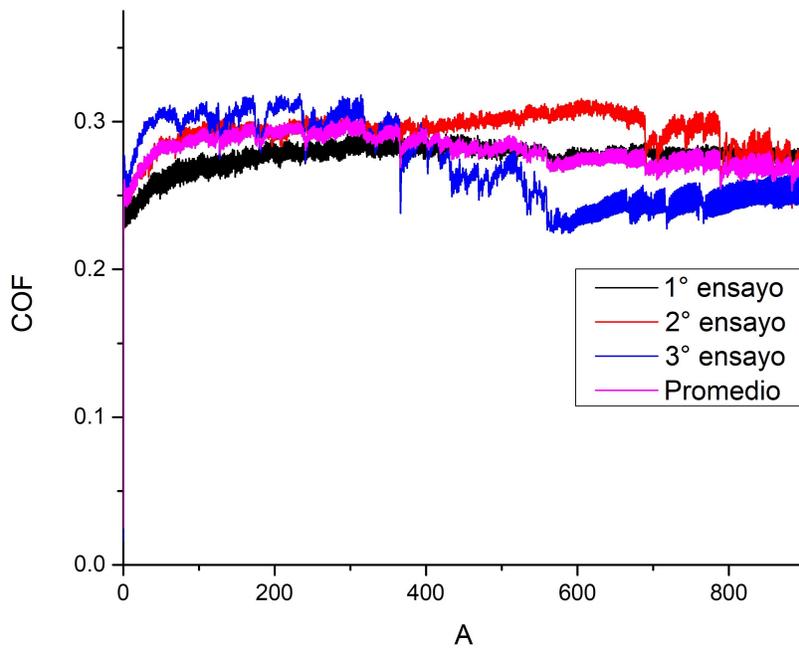


Figura A.3: Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de MoS_2 .

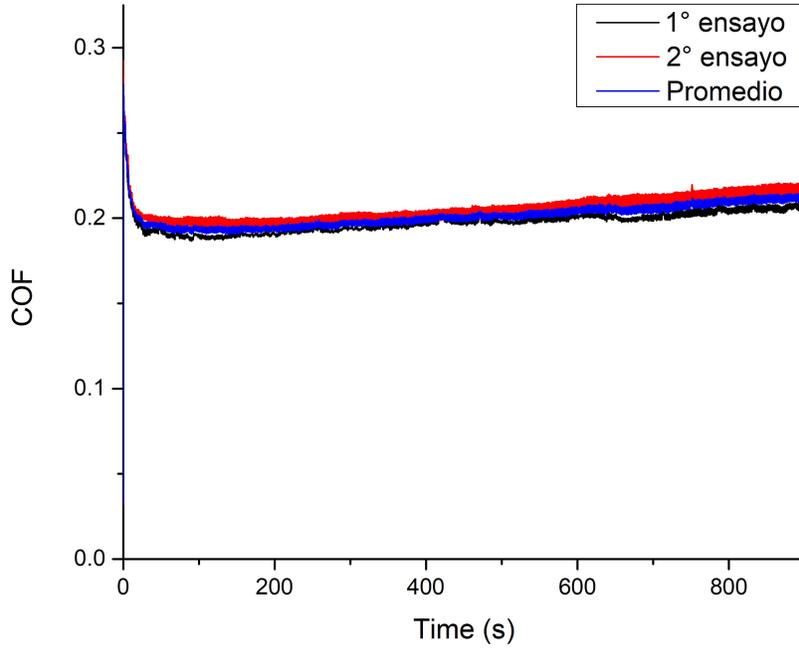


Figura A.4: Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 .

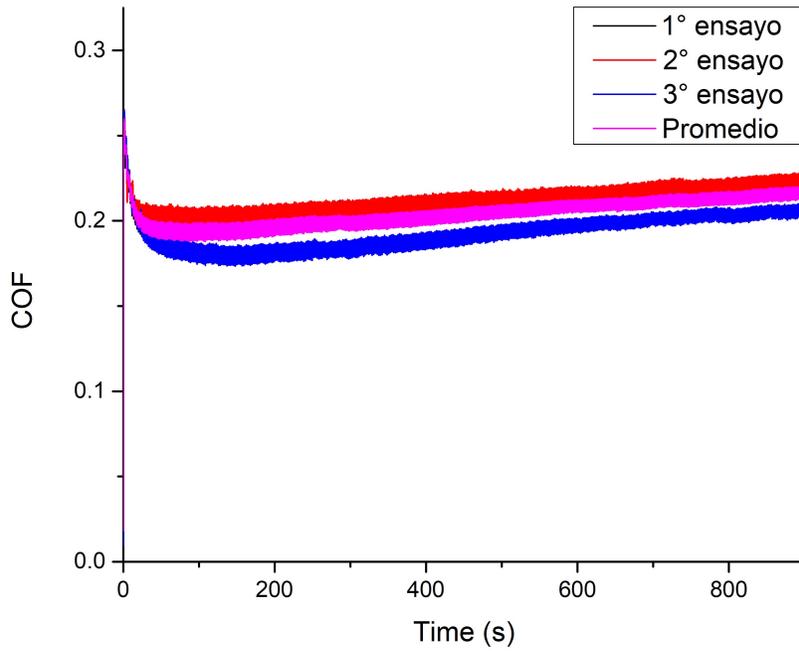


Figura A.5: Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 .

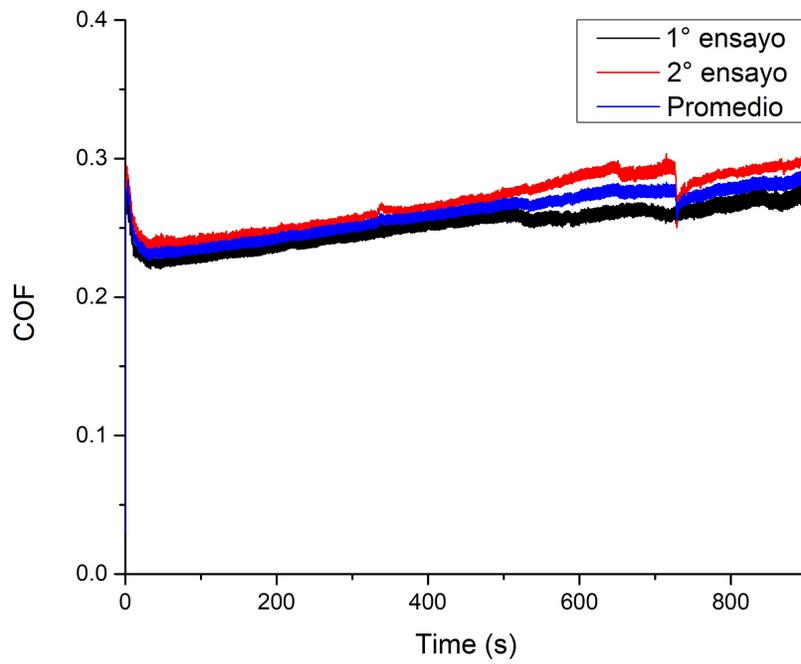


Figura A.6: Ensayos a 262 [MPa] en el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 .

Anexo B. COF en todos los ensayos a 330 [MPa]

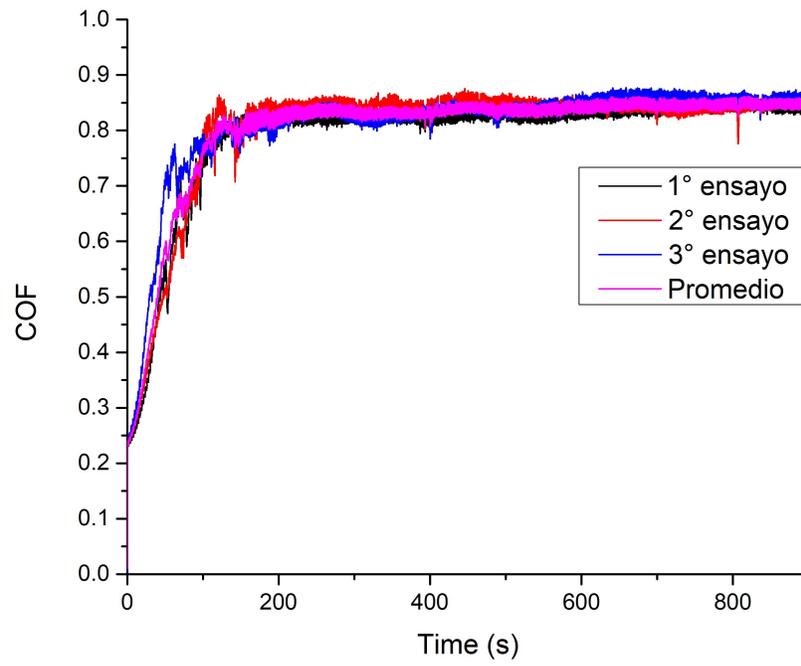


Figura B.1: Ensayos a 330 [MPa] en la referencia.

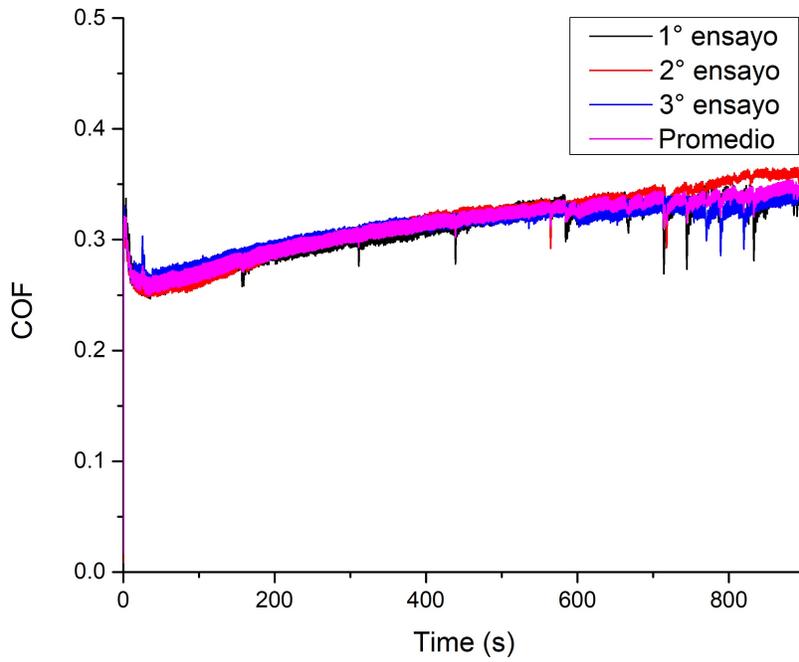


Figura B.2: Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$.

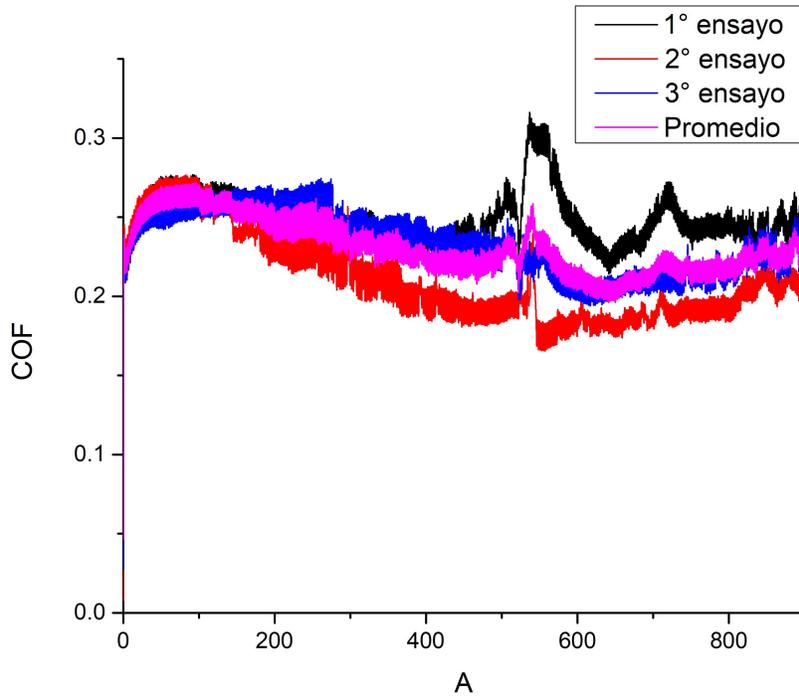


Figura B.3: Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de MoS_2 .

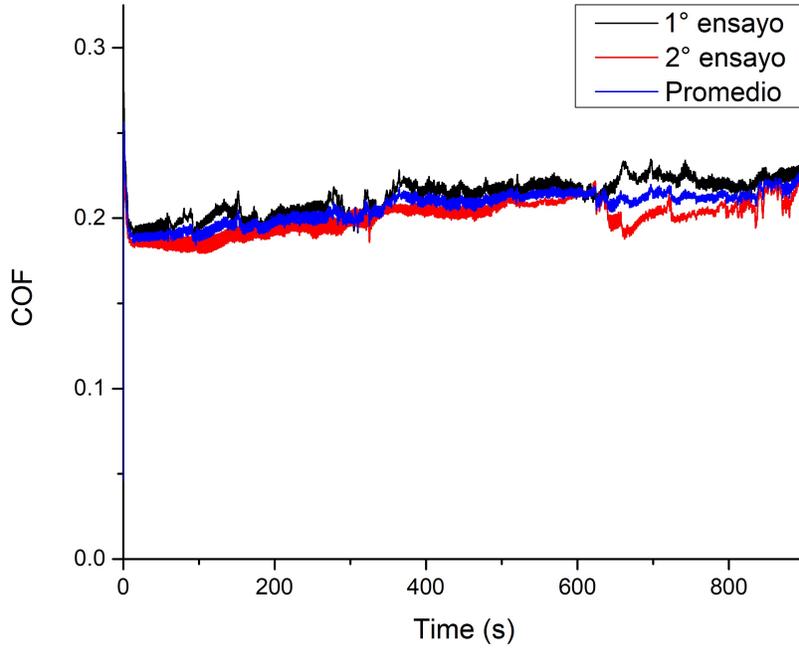


Figura B.4: Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 .

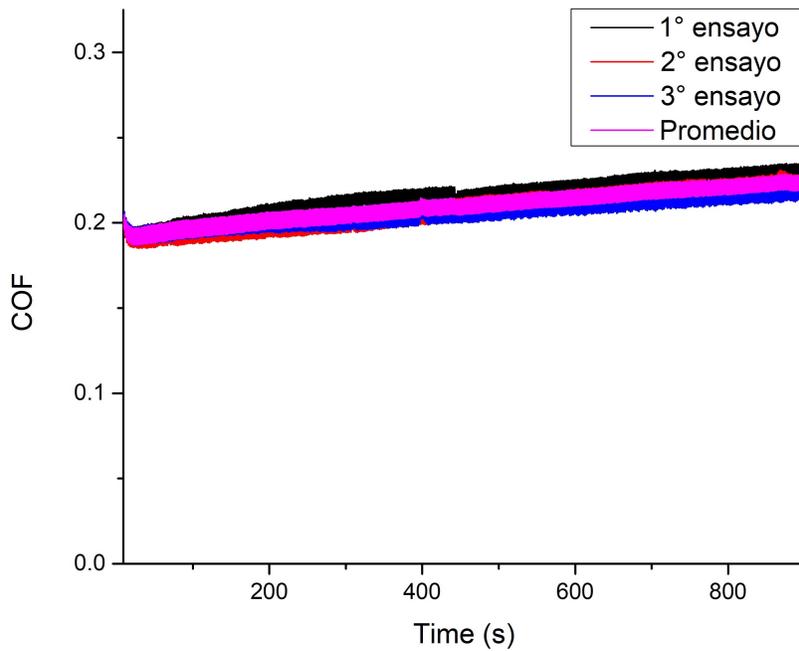


Figura B.5: Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 .

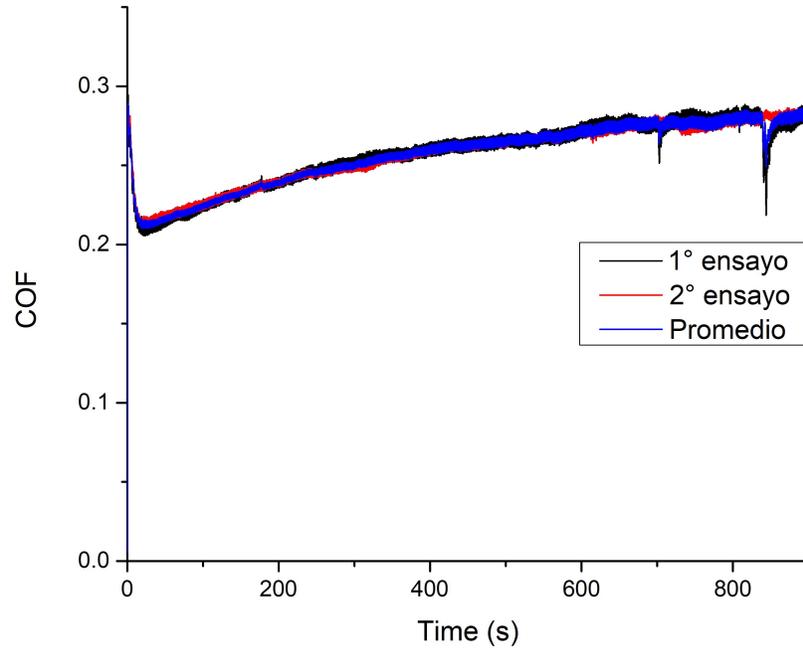


Figura B.6: Ensayos a 330 [MPa] en el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 .

Anexo C. COF en todos los ensayos a 415 [MPa]

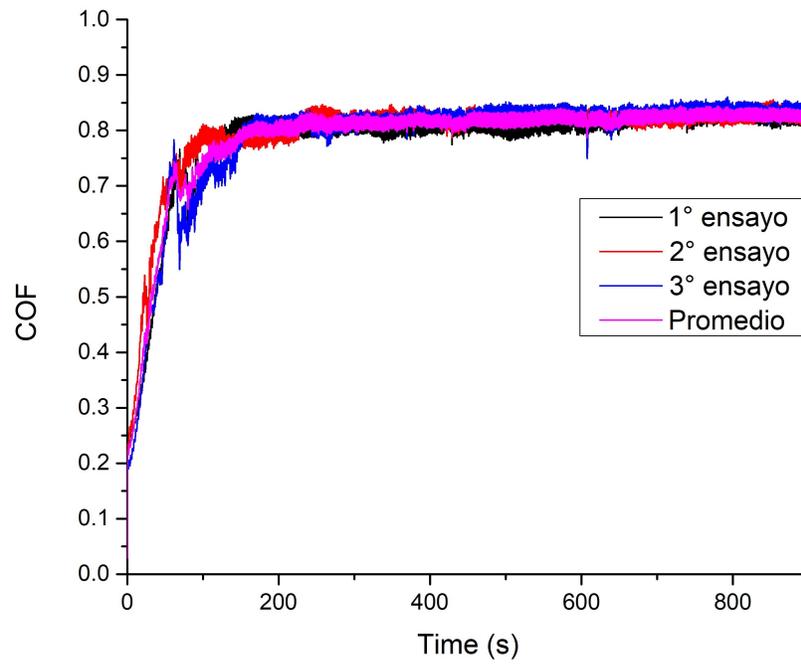


Figura C.1: Ensayos a 415 [MPa] en la referencia.

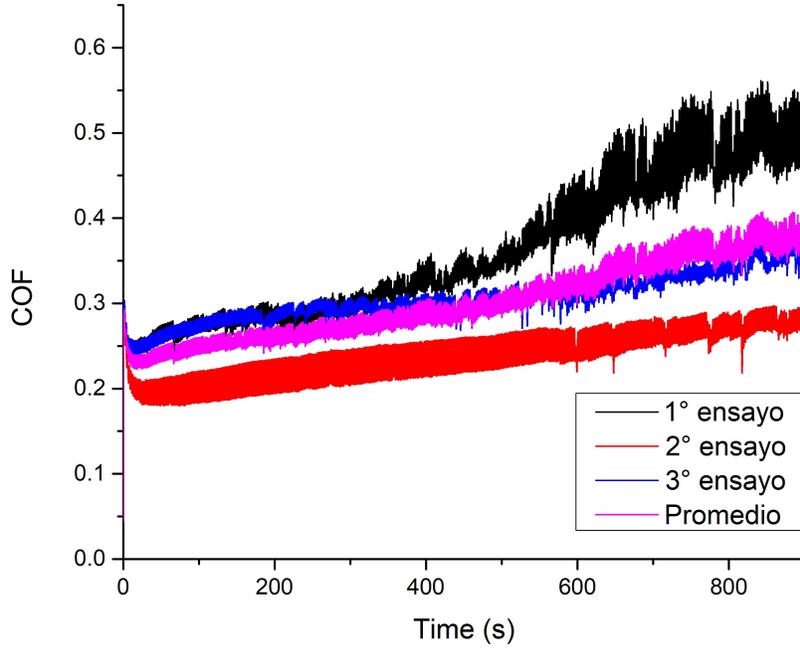


Figura C.2: Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de $Ti_3C_2T_x$.

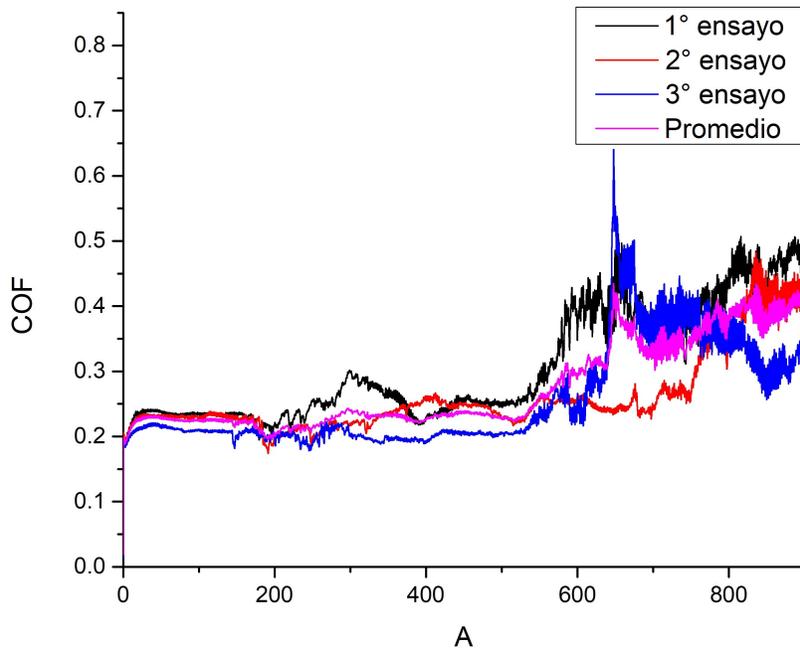


Figura C.3: Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de MoS_2 .

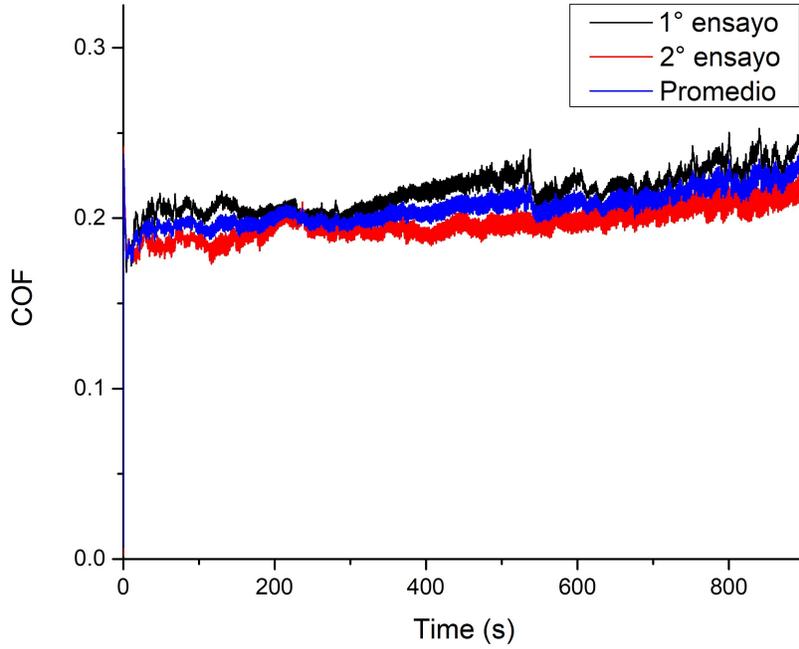


Figura C.4: Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de 150 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 450 [nm] de MoS_2 .

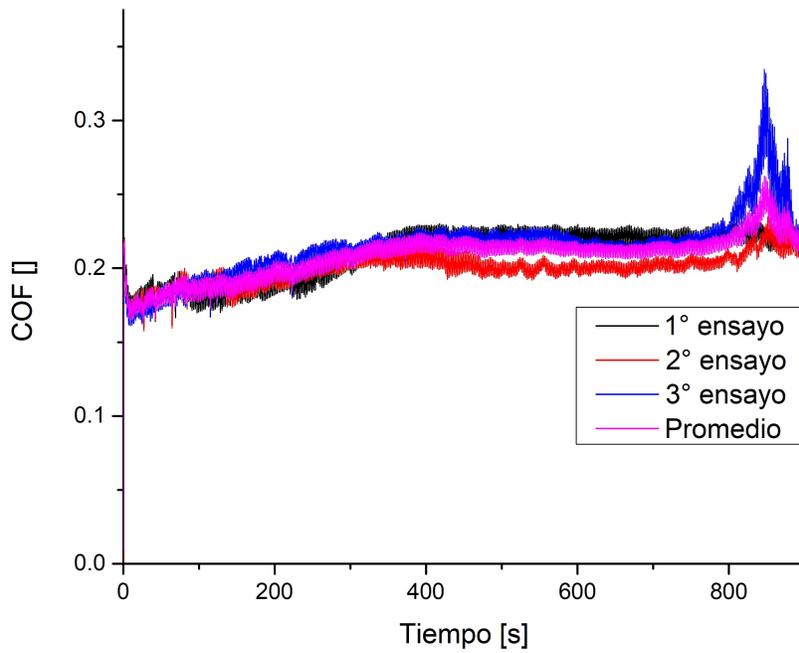


Figura C.5: Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de 300 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 300 [nm] de MoS_2 .

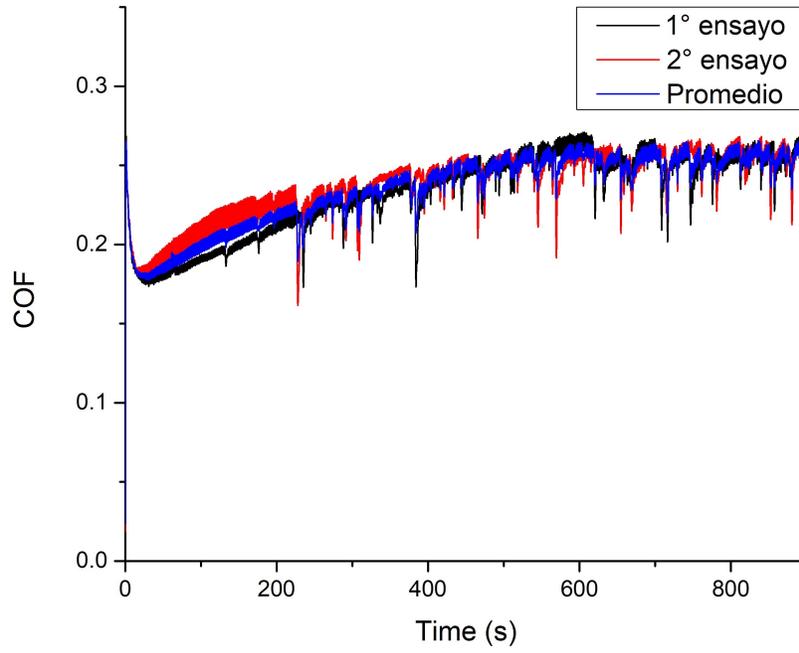


Figura C.6: Ensayos a 415 [MPa] en el recubrimiento de 450 [nm] de $Ti_3C_2T_x$ + 150 [nm] de MoS_2 .