



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN
TRIBOLÓGICA DE NANOPARTICULAS DE METALES (CeO_2 , TiO_2 ,
 ZrO_2 y Ag) SOPORTADAS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO
DISPERSOS EN AGUA**

Tesis para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:
M. en C. Baltazar Castro Cedeño

Director de tesis:
Dr. Javier Lara Romero

Co-asesor:
Dr. Reynier Suárez Martínez

Morelia, Michoacán de Ocampo

Septiembre de 2023

RESUMEN

SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE NANOPARTICULAS DE METALES (CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 y Ag) SOPORTADAS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO DISPERSOS EN AGUA

Por: Baltazar Castro Cedeño

Mayo del 2023

Dirigida por: Dr. Javier Lara Romero

Recientemente, los nanofluidos han ganado popularidad gracias a su rendimiento, comparándolos con fluidos convencionales. Debido a sus excepcionales características mecánicas y térmicas, los nanotubos de carbono son de gran interés en tribología para reducir fricción y desgaste. El uso de nanotubos de carbono como soporte de materiales, por ejemplo, nanopartículas metálicas es una novedosa aplicación. Aunque la lubricación con agua se utiliza en numerosas aplicaciones industriales, se requiere más investigación para desarrollar mejores nanofluidos base agua.

Este trabajo de investigación consiste en la síntesis de nanopartículas de ceria (CeO_2), titania (TiO_2), zirconia (ZrO_2) y plata (Ag), soportadas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple. Los nanotubos de carbono fueron sintetizados por el método CVD spray-pirólisis (rocío pirolítico), utilizando alfa pineno como fuente de carbono biológica y renovable. Los nanotubos se funcionalizaron mediante tratamiento con ácidos y las nanopartículas se sintetizaron en las paredes de estos mediante un método de microondas. Los materiales compósitos sintetizados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman. Posteriormente se usaron como aditivos para preparar nanofluidos base agua. El desempeño tribológico de estos nanofluidos se investigó utilizando un tribómetro espiga-disco en contactos acero-acero a carga constante (10 N) y concentración principal de aditivo de 0.10% peso. Se observaron resultados mixtos en fricción y desgaste. En las pruebas tribológicas, los compósitos de ceria, plata y zirconia redujeron el coeficiente de fricción en 60% con respecto al blanco sin aditivos. El compósito de plata incrementó el desgaste, mientras que el de titania lo disminuyó. En la caracterización posterior a las pruebas de desgaste se utilizó espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido y perfilometría óptica.

Palabras clave: nanotubos de carbono, tribología, nanopartículas, lubricación en agua, ceria

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND TRIBOLOGICAL ASSESSMENT OF METAL NANOPARTICLES (CeO₂, TiO₂, ZrO₂ and Ag) SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES DISPERSED IN WATER

By: Baltazar Castro Cedeño

May 2023

Advisor: Ph.D. Javier Lara Romero

Recently, nanofluids have gained popularity due to their performance compared to conventional fluids. Due to their exceptional mechanical and thermal characteristics, carbon nanotubes are of great interest in tribology to reduce friction and wear. The use of carbon nanotubes as support materials, for example, metal nanoparticles, is a novel application. Although water lubrication is used in numerous industrial applications, more research is required to develop better water-based nanofluids.

In this research, is reported the synthesis of ceria (CeO₂), titania (TiO₂), zirconia (ZrO₂) and silver (Ag) nanoparticles, supported on multi-walled carbon nanotubes. Carbon nanotubes were synthesized by the CVD spray-pyrolysis method, using alpha pinene as a biological and renewable carbon source. The nanotubes were functionalized by treatment with acids and the nanoparticles were deposited on them by a microwave method. The synthesized composite materials were characterized by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. Subsequently, they were used as additives to prepare water-based nanofluids. The tribological performance of the nanofluids was investigated using a pin on disk tribometer on steel-steel contacts at a constant load (10 N) and main additive concentration of 0.10 wt%. Mixed results are observed in friction and wear. In tribological tests, the ceria, silver, and zirconia composites reduced the coefficient of friction by 60% compared to a blank with no additives. The silver composite increased wear, while the titania composite decreased it. In the characterization after the wear tests, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and optical profilometry were used.

Keywords: carbon nanotubes, tribology, nanoparticles, water lubrication, ceria.

Dedicatoria

A la memoria de Osvaldo Cedeño Esquivias y Celina Esquivias González.

Agradecimientos

No bastan palabras para expresar la gratitud que siento por todo el apoyo que recibí, tanto profesional como personal, para terminar este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para poder terminar esta etapa de formación.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por abrirme sus puertas durante todos estos años.

A la Facultad de Ingeniería Química por la formación invaluable a lo largo de mi carrera profesional.

A mi asesor el Dr. Javier Lara por haberme incluido en este proyecto.

Al CINVESTAV Querétaro, por el apoyo invaluable para las caracterizaciones Raman.

Al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, por la ayuda con la microscopía de superficies.

Al Dr. Arnoldo Bedolla, por su asesoría y apoyo con el uso del equipo de perfilometría óptica.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Julián López Tinoco, sin su constante ayuda y sus consejos, la culminación de este proyecto no hubiera sido posible.

A mis amigos y compañeros de posgrado, que hicieron más llevaderos los días difíciles: Edgar, Daniel, Gabriel, Arturo, Kathia, Ángeles, Jorge, Brenda, Maricruz, Karen, Adilenne, Sandra, Alexis, Gerardo, Saúl, Perla, Erik, Hassan.

A mi hermano Daniel, por siempre empujarme a superar mis límites.

A mis hermanas Itzel, Karen, Mayra, Marisol y Aylin, por su cariño y apoyo.

A mis padres Gloria Edith Cedeño y Baltazar Castro, por tanto y por todo, nunca terminaré de agradecerles lo que me han dado y lo que han hecho por mí.

A la secretaria Mari por sus consejos y asesoría invaluable en cuanto a trámites y asuntos del posgrado.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS	XI
1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Justificación	5
1.2.1. Planteamiento y delimitación del problema.....	5
1.3. Hipótesis	6
1.4. Objetivos	6
1.4.1. Objetivo general.....	6
1.4.2. Objetivos Particulares	6
2. Estado del arte.....	7
2.1. Tribología y algunos antecedentes históricos.	7
2.2. Aspectos económicos relacionados con la tribología.	8
2.3. Tipos de lubricación y desgaste	9
2.4. Aspectos generales de los lubricantes industriales	11
2.4.1. Lubricantes industriales base agua y sus aditivos.....	12
2.5. Aditivos lubricantes	13
2.6. Nanotubos de carbono como aditivos lubricantes	13
2.7. Métodos de síntesis de nanotubos de Carbono	14
2.7.1. Tipos de nanotubos de carbono.....	14
2.7.2. Descarga de arco eléctrico	16
2.7.3. Ablación láser	17
2.7.4. Depositación química de vapor (Chemical vapour deposition [CVD]).....	17

2.8. Aplicaciones de nanomateriales de carbono en tribología.....	18
2.9. Estudios tribológicos sobre nanotubos de carbono	20
2.10. Síntesis de nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono	22
2.11. Posibles mecanismos de lubricación de los compósitos de nanopartículas y nanotubos de carbono	24
2.12. Interés tribológico de nanopartículas de ceria, titania, zirconia y plata	25
2.13. Importancia de la dispersión adecuada de los nanomateriales.....	27
3. Metodología experimental	29
3.1. Síntesis, purificación y funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple.....	29
3.2. Síntesis de las nanopartículas metálicas sobre los nanotubos de carbono	29
3.3. Caracterización de los compósitos nanopartículas-nanotubos de carbono	30
3.4. Dispersión de los materiales compósitos en agua.....	30
3.5. Evaluación tribológica de los compósitos sintetizados.....	31
3.6. Procesamiento de los datos obtenidos por el tribómetro	32
3.7. Caracterización de las superficies de los materiales sometidos a las pruebas tribológicas	33
4. Resultados y discusión.....	34
4.1. Síntesis de los nanotubos de carbono.....	34
4.2. Síntesis de los compósitos de nanopartículas y nanotubos de carbono	37
4.3. Caracterización tribológica del compósito de ceria (CeO ₂) y nanotubos de carbono	41
4.3.1. Calidad de las dispersiones	41
4.3.2. Pruebas tribológicas	42
4.3.3. Mecanismos de reducción de fricción.....	45

4.3.4. Caracterizaciones con microscopía electrónica de barrido de los sustratos utilizados en los ensayos tribológicos.	46
4.3.5. Blanco	47
4.3.6. Nanotubos de carbono funcionalizados 0.10%p.....	48
4.3.7. Compósito de ceria (CeO ₂) y nanotubos de carbono 0.10%p.....	50
4.3.8. Compósito de ceria (CeO ₂) y nanotubos de carbono 0.01% p.....	53
4.3.9. Comparación de resultados de microscopía electrónica de barrido.....	53
4.3.10. Perfilometría óptica.....	54
4.3.11. Caracterización Raman de los sustratos.....	58
4.3.12. Blanco	58
4.3.13. Nanotubos de carbono funcionalizados 0.10% p.....	60
4.3.14. Compósito de ceria (CeO ₂) y nanotubos de carbono 0.10% p.....	62
4.3.15. Compósito de ceria (CeO ₂) y nanotubos de carbono 0.01% p.....	64
4.3.16. Compósito de ceria (CeO ₂) y nanotubos de carbono 0.05% p.....	66
4.3.17. Comparación de resultados de espectroscopía Raman	67
4.4. Caracterización tribológica del compósito de plata (Ag) y nanotubos de carbono	69
4.4.1. Pruebas tribológicas	69
4.4.2. Caracterización del sustrato mediante microscopía electrónica de barrido	70
4.4.3. Caracterización mediante espectroscopía Raman.....	72
4.5. Caracterización tribológica del compósito de zirconia (ZrO ₂) y nanotubos de carbono	74
4.5.1. Pruebas tribológicas	74

4.5.2. Caracterización del sustrato mediante microscopía electrónica de barrido	76
4.5.3. Caracterización del sustrato mediante espectroscopía Raman.....	80
4.6. Caracterización tribológica del compuesto de titania (TiO ₂) y nanotubos de carbono	82
4.6.1. Pruebas tribológicas	82
4.6.2. Caracterización del sustrato mediante microscopía electrónica de barrido	83
4.6.3. Caracterización mediante espectroscopía Raman	87
4.7. Comparación general del comportamiento tribológico de los compósitos	89
4.7.1. Ensayos tribológicos	89
4.7.2. Perfilometría óptica.....	92
5. Conclusiones y recomendaciones	95
6. Referencias.....	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Dr. H. Peter Jost (1921 – 2016). Considerado el padre de la tribología. Tomada de Society of Operations Engineers.....	2
Figura 2.1. a) Nanotubos de pared simple y b) nanotubos de pared múltiple. Tomada de Researchgate.....	15
Figura 2.2. Principales métodos actualmente utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono.	16
Figura 2.3. Esquema representativo del método de spray-pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono. Tomada de ((López Tinoco & Lara Romero, 2014).....	18
Figura 2.4. Datos estadísticos de los artículos sobre temas relacionados con nanomateriales de carbono en tribología publicados durante 2006 a 2016. Los datos fueron compilados de la base de datos ISI el 22 de febrero de 2017 (Zhai et al., 2017).	19
Figura 2.5. Esquema de los modelos de lubricación para los pares de fricción lubricados por (a) aceite mineral puro y (b) aceite mineral con Ni/NTC (Y. Meng et al., 2018c).	25
Figura 3.1. Fotografía del tribómetro Nanovea T1 utilizado para realizar las evaluaciones tribológicas.	31
Figura 4.1. Imágenes de HR-TEM y análisis EDS (miniatura de la imagen de la izquierda) de los nanotubos de carbono sintetizados mediante spray-pirólisis usando alfa-pineno como fuente de carbono.....	35
Figura 4.2. Espectro Raman de los nanotubos de carbono sintetizados y funcionalizados..	36
Figura 4.3. Microscopías electrónicas de transmisión de campo oscuro (a-d) y análisis EDS (I-IV) de los compósitos de nanopartículas y NTC sintetizados por el método asistido por microondas. (a)(I) CeO ₂ /NTC, (b)(II) TiO ₂ /NTC, (c)(III) ZrO ₂ /NTC y (d)(IV) Ag/NTC...	37
Figura 4.4. Caracterizaciones mediante espectroscopia Raman (no normalizadas) de (a) NTC sintetizados (b) compósito CeO ₂ /NTC, (c) compósito TiO ₂ /NTC, (d) compósito ZrO ₂ /NTC y (e) compósito Ag/NTC.....	39

Figura 4.5. Fotografía de agua pura y 4 dispersiones usadas en los ensayos tribológicos. a) Blanco de agua pura, sin aditivos. b) Nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua a concentración de 0.10%p. c) Compósito de ceria y nanotubos de carbono (CeO_2/NTC) dispersos en agua a concentración de 0.10%p. d) Compósito de ceria y nanotubos a 0.05%p. e) Compósito de ceria y nanotubos a 0.01%p.	41
Figura 4.6. Coeficiente de fricción contra tiempo para agua pura y nanoaditivos (nanotubos de carbono funcionalizados y compósito de ceria y nanotubos de carbono dispersos en agua).	42
Figura 4.7. Esquema de modelos de lubricación para los pares de fricción lubricados por (a) aceite mineral puro y por (b) aceite mineral con un compósito de Sc-Ni/NTC (Y. Meng et al., 2018c).	46
Figura 4.8. Imágenes SEM a 200x y 1000x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con agua sin aditivos (Blanco).	47
Figura 4.9. Gráfica de análisis elemental del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con agua sin aditivos (Blanco).	48
Figura 4.10. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero utilizando como lubricante agua con nanotubos de carbono dispersos a concentración de 0.1%p (NTC 0.1).	49
Figura 4.11. Imagen SEM a 1000x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero lubricado con agua con nanotubos de carbono dispersos a concentración de 0.1%p (NTC 0.1). Enfoque en el lado izquierdo de la huella.	49
Figura 4.12. Gráfica de análisis elemental del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con agua con nanotubos de carbono dispersos a concentración de 0.1%p. Enfoque dentro de la huella.	50
Figura 4.13. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo lubricado con (CeO_2/NTC 0.10%) dispersos en agua. Enfoques en el lado izquierdo y derecho de la huella, respectivamente.	50

Figura 4.14. Imagen SEM a 1500x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (CeO ₂ /NTC 0.1) dispersos en agua. Detalle de una zona diferenciada a los surcos de la huella de contacto.	51
Figura 4.15. Gráfica del EDS 1 de la zona “μ3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto con (CeO ₂ /NTC 0.10% p) dispersos en agua.	52
Figura 4.16. Imágenes SEM a 100x (izquierda) y 200x (derecha) de la huella de desgaste para el ensayo con el compósito de ceria y nanotubos de carbono a 0.01%p.	53
Figura 4.17. Análisis de perfilometría óptica del sustrato usado en el ensayo del blanco por (izquierda) intensidad de reflexión de la luz, (derecha) diferencia de altura en la huella de desgaste.	55
Figura 4.18. Análisis de perfilometría óptica por altura de las huellas de desgaste para el blanco. Medición de material removido fuera de la huella (izquierda). Medición de material removido dentro de la huella (derecha).	56
Figura 4.19. Gráfica de volumen de desgaste x 10 ³ /longitud de recorrido (μm ³ /mm).	58
Figura 4.20. Detalle de la huella de contacto del blanco acero-acero con agua como medio de contacto tribológico. (a) Dentro de la huella de desgaste. (b) Zona interior de la huella. (c) Zona exterior de la huella.	59
Figura 4.21. Espectros Raman tomados en diferentes zonas de la huella. (a) Dentro de la huella de desgaste. (b) Zona interna, fuera de la huella de desgaste. (c) Zona externa, fuera de la huella de desgaste.	59
Figura 4.22. Resultados de espectroscopia Raman para el sustrato del ensayo tribológico del aditivo de nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua. (a) Dentro de la huella de desgaste. (b) (c) Zona interior, fuera de la huella de desgaste. (d) Zona exterior, fuera de la huella de desgaste.	61
Figura 4.23. (Imagen derecha). Espectros Raman del sustrato usado en las pruebas tribológicas del compósito de ceria y nanotubos de carbono. (a) antes de las pruebas tribológicas. (b) después de la prueba, en una zona oscura dentro de la huella de desgaste. (c) zona gris dentro de la huella de desgaste. (d) zona clara dentro de la huella de desgaste. Las	

imágenes de la izquierda corresponden a la zona donde se tomaron los espectros Raman correspondientes.	62
Figura 4.24. Izquierda. Zona fuera de la huella de desgaste donde se tomó el análisis Raman. Derecha. Gráfica de espectroscopía Raman correspondiente.....	64
Figura 4.25. Espectros Raman para diferentes zonas del sustrato de acero usado en la prueba del nanofluido del compósito de ceria y nanotubos de carbono a una concentración de 0.01%p. 0A y 0B: zonas dentro de la huella. 1A zona interna y clara de la huella. 2A zona interna, alejada de la huella. 3A zona exterior y oscura alejada de la huella.	65
Figura 4.26. Espectros Raman para diferentes zonas del sustrato de acero usado en la prueba del nanofluido del compósito de ceria y nanotubos de carbono a una concentración de 0.05% peso. 0A y 0B: zonas dentro de la huella. 1A zona interna y clara de la huella. 2A zona interna, alejada de la huella. 3A zona exterior y oscura alejada de la huella.	66
Figura 4.27. Espectro Raman de a) referencia (compósito de ceria y nanotubos de carbono, polvo). Zonas de desgaste producidas cuando se utilizan los nanofluidos de: b) nanotubos de carbono 0.10%p, c) compósito de ceria y nanotubos 0.01%p, d) compósito de ceria y nanotubos de carbono 0.05%p y e) compósito de ceria y nanotubos 0.10%p.....	68
Figura 4.28. Comparación del comportamiento tribológico entre el blanco, nanotubos de carbono y dos concentraciones del compósito de nanopartículas de plata y nanotubos de carbono.	69
Figura 4.29. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (Ag/NTC 0.10%) dispersos en agua. Enfoques en el lado izquierdo y derecho de la huella, respectivamente.....	71
Figura 4.30. Imágenes SEM a 1000x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con el compósito de plata y nanotubos de carbono dispersos en agua a concentración de 0.1%p (Ag/NTC 0.10% p). Detalles de zonas dentro de la huella.	71
Figura 4.31. Imagen SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo con (Ag/NTC 0.10%) dispersos en agua. Enfoque en el lado izquierdo de la huella. Se muestran en las imágenes las zonas exactas (con números rojos 1-4) donde se tomaron los análisis elementales (EDS).	72

Figura 4.32. Resultados de análisis de espectroscopia Raman para: (a) compósito de plata y nanotubos de carbono antes de las pruebas tribológicas. (b, c) Dentro de la huella de desgaste, en una zona oscura. (d) Dentro de la huella, zona clara. (e) Dentro de la huella, zona gris. Las imágenes de la izquierda corresponden a las zonas donde se realizaron los análisis para cada caso respectivamente. 73

Figura 4.33. Izquierda. Zona fuera de la huella de desgaste donde se realizó el análisis Raman. Derecha. Gráfica del espectro Raman obtenido. 73

Figura 4.34. Comparación del comportamiento tribológico entre el blanco, nanotubos de carbono y dos concentraciones del compósito de nanopartículas de zirconia y nanotubos de carbono. 74

Figura 4.35. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo tribológico con el compósito de zirconia y nanotubos de carbono dispersos en agua (ZrO_2/NTC 0.10%). Enfoque en el lado izquierdo y derecho de la huella, respectivamente. 77

Figura 4.36. Imágenes SEM a 1000x del sustrato para el ensayo tribológico usando como aditivo el compósito de zirconia y nanotubos de carbono dispersos en agua (ZrO_2/NTC 0.10%). 77

Figura 4.37. Imagen SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (ZrO_2/NTC 0.1) dispersos en agua. Enfoque en el lado izquierdo de la huella. Se muestran las zonas (con números rojos 1-5) donde se realizaron los análisis elementales (EDS). 78

Figura 4.38. Gráfica del EDS ejecutado en la zona “3” de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (ZrO_2/NTC 0.1) dispersos en agua. 78

Figura 4.39. Gráfica del EDS ejecutado en la zona “6” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (ZrO_2/NTC 0.1) dispersos en agua. 80

Figura 4.40. Resultados de análisis de espectroscopia Raman por zonas para el sustrato en la prueba del compósito de zirconia y nanotubos de carbono: (a, b) Zonas oscuras, dentro de la huella. (c, d) Dentro de la huella de desgaste, en zonas claras. (e) Fuera de la huella de desgaste. 81

Figura 4.41. Coeficiente de fricción contra tiempo para el blanco, nanotubos de carbono funcionalizados y compósito de titania y nanotubos de carbono.	82
Figura 4.42. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con nanopartículas de titania soportadas sobre nanotubos de carbono dispersos en agua a concentración de 0.10%p (TiO ₂ /NTC 0.1). Zonas izquierda y derecha de la huella, respectivamente.	84
Figura 4.43. Imágenes SEM a 1000x del sustrato de acero 1018 para el ensayo (TiO ₂ /NTC 0.10%). Detalles de una zona con desgaste de tipo abrasivo y otra con mecanismo de desgaste aparentemente adhesivo, respectivamente.....	84
Figura 4.44. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (TiO ₂ /NTC 0.10%) dispersos en agua. Se muestran las zonas (con números rojos 1-5) donde se realizaron los análisis elementales (EDS).....	85
Figura 4.45. Gráfica del análisis EDS de la zona “3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto con (TiO ₂ /NTC 0.10%) dispersos en agua.	85
Figura 4.46. Gráfica del análisis EDS ejecutado en la zona “4” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con el compósito de (TiO ₂ /NTC 0.10%) dispersos en agua.....	87
Figura 4.47. Resultados de análisis de espectroscopia Raman por zonas para el sustrato en la prueba del compósito de titania y nanotubos de carbono: (a, b) Zonas oscuras, dentro de la huella. (c, d) Dentro de la huella de desgaste, en zonas claras. (e) Fuera de la huella de desgaste.....	88
Figura 4.48. Comparación del comportamiento tribológico entre el blanco, nanotubos de carbono y los compósitos de nanopartículas y nanotubos de carbono.	90
Figura 4.49. Comparación del comportamiento tribológico entre el blanco (agua sin aditivos) y NTC 0.10%p. Aproximación del comportamiento experimental con líneas rectas.	91
Figura 4.50. Izquierda. Gráfica de volumen de desgaste x 10 ³ /longitud de recorrido (µm ³ /mm). Derecha. Gráfica de la superficie de la huella (mm ²).	93
Figura 4.51. Izquierda: Gráfica de máxima profundidad (µm). Derecha: Gráfica de media de la profundidad (µm).....	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1. Comparación de los cambios de las relaciones I_D/I_G e I_G/I_G de las intensidades Raman para los diferentes materiales.	40
Tabla 4.2. Coeficiente de fricción promedio para el blanco y diferentes concentraciones del compuesto de ceria y nanotubos de carbono.	44
Tabla 4.3. Tabla cuantitativa del análisis elemental en la zona “ $\mu 3$ ” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (CeO_2 /NTC 0.10% peso) dispersos en agua....	52
Tabla 4.4. Ancho promedio de las huellas de desgaste producidas con diferentes nanofluidos.	54
Tabla 4.5. Porcentajes atómicos de los elementos en la zona de contacto para diferentes nanofluidos.	54
Tabla 4.6. Comparación de los cambios en las relaciones I_D/I_G e I_G/I_G de las intensidades Raman antes (a) y después de las pruebas tribológicas (b, c, d).....	63
Tabla 4.7. Relaciones de intensidad de los índices I_D/I_G and I_G/I_G de las señales Raman para la referencia (compósito de ceria y nanotubos) y dentro de las huellas de desgaste producidas cuando se utilizaron diferentes concentraciones y nanoaditivos.	68
Tabla 4.8. Coeficiente de fricción promedio para el blanco y diferentes concentraciones del compuesto de plata y nanotubos de carbono.	70
Tabla 4.9. Coeficiente de fricción promedio para el blanco y diferentes concentraciones del compuesto de zirconia y nanotubos de carbono.	75
Tabla 4.10. Tabla cuantitativa del análisis elemental en la zona “3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (Zr /NTC 0.1) dispersos en agua.....	79
Tabla 4.11. Comparación del contenido de carbono en las diferentes zonas donde se tomaron los análisis EDS.	79
Tabla 4.12. Tabla cuantitativa del análisis elemental en la zona “6” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (ZrO_2 /NTC 0.1) dispersos en agua.....	80

Tabla 4.13. Comparación de los cambios de las relaciones I_D/I_G e I_G/I_G de las intensidades Raman para el compuesto de zirconia y nanotubos de carbono.....	81
Tabla 4.14. Tabla cuantitativa del análisis elemental en la zona “3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con el compuesto de (TiO_2/NTC 0.10%) dispersos en agua.....	86
Tabla 4.15. Tabla cuantitativa del análisis elemental efectuado en la zona “4” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (TiO_2/NTC 0.10%) dispersos en agua.	86
Tabla 4.16. Comparación de los cambios de las relaciones I_D/I_G e I_G/I_G de las intensidades Raman para el compuesto de titania y nanotubos de carbono.....	88
Tabla 4.17. Resultados del análisis de perfilometría óptica para los sustratos usados en las pruebas tribológicas.....	93

Capítulo 1

1. Introducción

1.1. Antecedentes

La energía es el componente clave en todos los sectores de las economías modernas a nivel mundial y es además fundamental para mantener la calidad de vida de las personas. Se espera que para el año 2050 la demanda mundial de energía sea de al menos el doble del nivel actual debido al uso continuo de combustibles fósiles. Esta problemática ha llevado a la humanidad a adoptar el uso de energías sostenibles y renovables como la energía solar, eólica, biomasa, geotérmica, entre otras, porque el uso excesivo de combustibles fósiles conduce a la contaminación ambiental, además de que son recursos no renovables y cuyas reservas se agotarán en las próximas décadas. Adicionalmente, el ahorro de energía y la reducción de la contaminación ambiental serán importantes factores en el desarrollo social y económico en las próximas décadas (Kalyani & Anitha, 2013).

Se estima que casi un tercio de la energía que los humanos utilizamos todos los días es consumida y desperdiciada por la fricción en partes móviles de todo tipo de máquinas (B. Zhang et al., 2017) y debido a que el ahorro de energía es uno de los temas más preocupantes para el progreso científico (Zhai et al., 2017) la tribología ha surgido como una respuesta para intentar mitigar este problema mediante el desarrollo de nuevos materiales lubricantes que reduzcan la disipación de la energía mediante fricción.

El término tribología fue acuñado por un grupo de investigación multidisciplinario dirigido por el Dr. H. Peter Jost (ver Figura 1.1), y provienen del griego *tribos* “frotar o rozar” y *logos*, “estudio”. El 9 de marzo de 1966 fue en Londres la primera vez que la palabra y concepto de tribología fueron enunciados al mundo en un reporte del Comité del Departamento Británico de Educación y Ciencia, en el cual, tribología fue definida como “la ciencia y tecnología de las superficies en movimiento que interactúan entre sí, y de los fenómenos y prácticas asociadas” (Jost, 1990).



Figura 1.1. Dr. H. Peter Jost (1921 – 2016). Considerado el padre de la tribología. Tomada de Society of Operations Engineers.

Peter Jost estimó en 1990 que un país puede tener un ahorro potencial del 1.3 al 1.6% del producto interno bruto solo por aplicar correctamente los principios básicos de tribología en las diversas actividades productivas desarrolladas. Las pérdidas económicas causadas por fricción y desgaste en todo tipo de maquinarias, equipos, herramientas, etc., han motivado que investigadores e ingenieros estén en la búsqueda continua de nuevos materiales y lubricantes que permitan superar las limitaciones impuestas por las prácticas tradicionales de lubricación. Cuando los fenómenos de desgaste y fricción limiten el funcionamiento y durabilidad de un equipo o herramienta, existe una ventana de oportunidad donde la tribología puede plantear esquemas de mayor productividad y mejora continua (Mang et al., 2011), un ejemplo de pasos que se han dado en esta dirección son las mejoras en los aditivos lubricantes.

Los aditivos son componentes vitales para los lubricantes porque pequeñas cantidades de aditivos pueden mejorar en gran medida las propiedades tribológicas e incluso añadir varias características nuevas. En la actualidad, los aditivos comerciales generalmente contienen elementos hostiles al ambiente como cloro, azufre y fósforo, por lo que es necesario desarrollar nuevos aditivos lubricantes que sean más amigables con el ambiente. Afortunadamente después de años de estudio, los investigadores han descubierto que algunos materiales estructurados nanométricamente (nanomateriales) podrían ser sustitutos prometedores para los aditivos orgánicos tradicionales. Los nanotubos de carbono y muchas nanopartículas de metales como el cobre, níquel, estaño, hierro, titanio, plata, entre otros, han

probado ser efectivas como aditivos para lubricantes basados en agua o aceite. Las nanopartículas inorgánicas son más deseables para futuras aplicaciones de lubricación debido a sus propiedades tribológicas superiores y sus características ambientalmente amigables, particularmente si se les compara con los aditivos lubricantes orgánicos tradicionales (Zhao et al., 2013).

En estas aplicaciones, las nanopartículas metálicas pueden gradualmente depositarse en las superficies de contacto, retrasar el desgaste superficial y formar capas protectoras compactas, lo que conlleva a un buen desempeño tribológico. Además de las nanopartículas metálicas, materiales carbonosos nanoestructurados, incluido el grafeno, los nanotubos de carbono (NTC) y sus derivados son también excelentes aditivos lubricantes gracias a sus distintivas estructuras y fuertes propiedades mecánicas (Y. Meng et al., 2018c).

Desde el punto de vista sustentable, la producción de nanotubos de carbono es problemática debido a que los materiales fuente de carbono necesarios para su síntesis son usualmente hidrocarburos no renovables provenientes del petróleo, tales como acetileno, etileno, tolueno, benceno y xileno. Sin embargo, en nuestro grupo de trabajo se han logrado hacer crecer NTC de pared múltiple usando alfa pineno como fuente de carbono (Lara-Romero et al., 2008). El alfa pineno puede considerarse un hidrocarburo de origen botánico porque se encuentra presente en los aceites de muchas especies de pino, por lo que también es una materia prima renovable, y usarlo como fuente de carbono en la producción de NTC eliminaría la dependencia del petróleo de este proceso.

El alfa pineno es el principal compuesto presente en el aguarrás de varias especies de pino que crecen en el estado de Michoacán: *Pinus douglasiana*, *P. lawsonii*, *P. leiophylla*, *P. montezumae*, *P. teocote*, *P. pringleii* y *P. oocarpa* con intervalo de concentración del 60 al 90 %; y *P. michoacana* y *P. tenuifolia* presentan como principales monoterpenos al alfa-pineno y beta-pineno, en concentración de 42 a 45 % (Segura Gómez, 1991).

La extracción e industrialización de la resina-miera de pino es una actividad de importancia socioeconómica en México, principalmente en Michoacán, México y Jalisco. Se podría producir un producto de alto valor agregado como son los nanotubos de carbono o compósitos de estos que tengan aplicaciones en diferentes áreas, por ejemplo, remoción de colorantes (López-Tinoco et al., 2021), utilizando una materia prima altamente disponible como es el aguarrás de pino.

Los nanotubos de carbono, tanto de pared sencilla como de pared múltiple, poseen excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, etc. y son en la actualidad objeto de múltiples estudios para evaluar su comportamiento tribológico. Se han evaluado como refuerzo en materiales compuestos de matrices metálicas y poliméricas, como aditivos lubricantes funcionalizados dispersos en agua o aceite. Recientemente se ha comenzado a realizar evaluaciones tribológicas de los nanotubos de carbono directamente crecidos sobre sustratos metálicos, solos o funcionalizados con nanopartículas de metales, lo cual abre opciones al respecto.

Por ejemplo, Peng y col. (Peng et al., 2007) funcionalizaron los NTC de pared múltiple con el surfactante aniónico conocido como SDS (docecilsulfato sódico) y los evaluaron tribológicamente como aditivos lubricantes en agua. Los NTC fueron sintetizados por el método de CVD (Chemical vapour deposition). De acuerdo con el análisis de los resultados, el aditivo NTC-SDS en agua reduce la fricción y el desgaste, por adsorción química en el acero. La funcionalización beneficia la solubilidad de los NTC en agua y se puede decir que esto contribuye de manera determinante a la reducción de la fricción y el desgaste.

Una de las variantes que se ha investigado en tribología en los últimos años, es formar materiales compósitos de diferentes metales depositados sobre los nanotubos de carbono. La incorporación de nanopartículas metálicas sobre soportes sólidos de diferente naturaleza ha despertado gran interés en los últimos años, debido a las propiedades y aplicaciones prometedoras que estos materiales ofrecen. Debidos a sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, los nanotubos de carbono (NTC) están siendo usados extensamente como soportes de nanopartículas de prácticamente todos los metales existentes en la naturaleza con aplicaciones diversas.

Existen diversos estudios realizados con este propósito, por ejemplo, un reporte donde se sintetizaron nanocompósitos de nanotubos de carbono de pared múltiple decorados por nanopartículas de níquel (Y. Meng et al., 2018c); reportando el desempeño tribológico del nanocompósito como aditivo del aceite, utilizando un tribómetro de bola en disco (ball-on-disk). Cuando el nanocompósito se dispersó en aceite mineral puro con concentración óptima de aproximadamente 0.20% en peso se redujeron el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste por 44.2% y 56.4%, respectivamente. Resultados prometedores como los anteriores invitan a profundizar en este tema.

1.2. Justificación

El enorme costo de las malas prácticas en materia de lubricación en la economía de un país es causado principalmente por la gran cantidad de energía consumida por equipos mal lubricados y/o la pérdida de material por el desgaste que sufre virtualmente cada equipo mecánico en operación. El “Reporte Jost” (1966) explicó que la aplicación de los principios básicos de tribología podría generar ahorro de hasta 515 millones de libras esterlinas por año en el Reino Unido. En otro reporte similar, publicado en 1976 (Jost, 1990) en Alemania, reveló que las pérdidas económicas causadas por fricción y desgaste equivalían al 1% del producto interno bruto nacional. Por lo anterior, todos los esfuerzos realizados en materia de lubricación son importantes, puesto que afectan directamente en la economía.

Recientemente los materiales compósitos de nanotubos de carbono dispersos en agua o aceite, que también se pueden llamar nanofluidos, se han empleado como aditivos lubricantes para mejorar diversas características de los lubricantes. Sin embargo, la investigación se ha centrado en los aditivos para aceites lubricantes, dejando de lado la lubricación con agua, que, aunque no es tan utilizada como la lubricación con aceite, sí tiene amplio uso industrial, en especial en áreas como maquinado de metales, vidrio, madera, cerámica, metalurgia, donde se debe evitar la contaminación con aceite (Zhao et al., 2013). Dicho lo anterior, es evidente que es necesaria más investigación para desarrollar nuevos y más eficientes nanofluidos base agua.

1.2.1. Planteamiento y delimitación del problema

El presente trabajo define el comportamiento tribológico como aditivos lubricantes dispersos en agua de los materiales compósitos formados por nanopartículas de ceria (CeO_2), titania (TiO_2), zirconia (ZrO_2) y plata (Ag) soportadas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple en contactos acero-acero. Los nanotubos de carbono fueron obtenidos utilizando alfa pineno como fuente de carbono de origen biológica y renovable. Se discuten aspectos importantes como son la síntesis y caracterización de los materiales compósitos, pero la parte medular es la caracterización tribológica, así como la descripción de los fenómenos que ocurren en las superficies de contacto a partir de los análisis posteriores a las pruebas tribológicas.

1.3. Hipótesis

Los materiales compósitos formados con nanopartículas de ceria (CeO_2), titania (TiO_2), zirconia (ZrO_2) y plata (Ag) soportadas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple, lograrán reducir fricción y/o desgaste cuando se evalúen como aditivos lubricantes dispersos en agua en contactos acero-acero respecto al efecto que tendrá el fluido lubricante base agua y nanotubos de carbono sin nanopartículas.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general

Evaluar el comportamiento tribológico de los compósitos de nanopartículas de ceria (CeO_2), titania (TiO_2), zirconia (ZrO_2) y plata (Ag) soportadas sobre nanotubos de carbono de pared múltiple como aditivos lubricantes dispersos en agua en contactos acero-acero para determinar su influencia en los fenómenos de reducción de fricción y desgaste.

1.4.2. Objetivos Particulares

- I. Sintetizar y purificar nanotubos de carbono de pared múltiple mediante el método de rocío pirolítico (previamente desarrollado por el equipo de trabajo) utilizando alfa-pineno como fuente de carbono de origen renovable y ferroceno como catalizador.
 - II. Depositar nanopartículas de ceria (CeO_2), titania (TiO_2), zirconia (ZrO_2) y plata (Ag) sobre los nanotubos de carbono mediante método por microondas a partir de diferentes sales precursoras.
 - III. Caracterizar la morfología y cristalinidad de los materiales compuestos sintetizados por técnicas espectroscópicas (Raman), microscópicas (barrido y transmisión).
 - IV. Evaluar las propiedades tribológicas de los materiales compuestos dispersos en agua mediante la medición del coeficiente de fricción en tribómetro espiga-disco (pin-on-disk) para contactos acero-acero.
 - V. Caracterizar las zonas de contacto de los especímenes utilizados en las evaluaciones tribológicas por microscopía electrónica de barrido y espectroscopia Raman para observar los mecanismos de desgaste desarrollados durante las pruebas y los cambios morfológicos y estructurales de los materiales compuestos encontrados en las zonas de contacto tribológico.
-

Capítulo 2

2. Estado del arte

2.1. Tribología y algunos antecedentes históricos.

El 9 de marzo de 1966 en Londres fue la primera vez que la palabra y concepto de tribología fueron enunciados al mundo en un reporte del Comité del Departamento Británico de Educación y Ciencia en el cual, tribología fue definida como “la ciencia y tecnología de las superficies en movimiento que interactúan entre sí, y de los fenómenos y prácticas asociadas”. Acuñado por un grupo de investigación multidisciplinario dirigido por el Dr. H. Peter Jost el término proviene de las palabras griegas *τριβος* “frotar o rozar” y *λογος*, “estudio” (Jost, 1990).

A pesar de que la tribología podría parecer algo relativamente nuevo en términos de la historia humana, el interés en los temas relacionados con la disciplina existe desde antes de la invención de la escritura puesto que se sabe que durante el periodo Paleolítico se utilizaban “brocas” primitivas para perforar agujeros o producir fuego las cuales eran “fijadas” con rodamientos hechos de huesos o cornamentas de animales.

El uso de la rueda está registrado en documentos históricos desde el año 3500 a. C., lo que ilustra el interés por reducir la fricción en movimientos de traslado por parte de nuestros antepasados. Para el transporte de grandes bloques de piedra, utilizados en la construcción de pirámides y monumentos, los antiguos egipcios empleaban agua o grasa animal como lubricante, lo cual demuestra que poseían conocimiento sobre la fricción y la lubricación (Stachowiak & Batchelor, 2013).

El estudio científico de la tribología también tiene una larga historia, puesto que se cree que Leonardo da Vinci desarrolló algunas de las leyes básicas de la fricción a finales del siglo XV. Sin embargo, la comprensión de los mecanismos fundamentales de la fricción y el desgaste permanecieron en el estancamiento durante varios siglos, en parte debido a la relativa baja prioridad de estos fenómenos. Fue hasta 1886 con la publicación del trabajo sobre lubricación hidrodinámica de Osborne Reynolds (Suárez-Bustamante et al., 2012) que se obtuvo cierta comprensión acerca de la tribología. Reynolds demostró que la presión

hidrodinámica del líquido arrastrado entre las superficies deslizantes era suficiente para evitar el contacto directo entre las superficies, incluso a velocidades de deslizamiento muy bajas. Su trabajo inició incontables esfuerzos de investigación enfocados en mejorar la interacción entre dos superficies en contacto y los esfuerzos continúan hoy día

2.2. Aspectos económicos relacionados con la tribología.

El enorme costo de las malas prácticas en materia de lubricación en la economía de un país es causado principalmente por la gran cantidad de energía consumida por equipos mal lubricados y/o la pérdida de material por el desgaste que sufre virtualmente cada equipo mecánico en operación. Por ejemplo, en 1734, Jacob Rowe sugirió que el uso de una mejor selección de los materiales utilizados como cojinetes en las ruedas de los carruajes jalados por caballos reduciría a la mitad el número de caballos necesarios para jalar esos vehículos, generando así ahorros millonarios.

El “Reporte Jost” (1966) explicó que la aplicación de los principios básicos de tribología podría generar un ahorro de hasta 515 millones de libras esterlinas por año en el Reino Unido. Un reporte similar publicado en 1976 en Alemania reveló que las pérdidas económicas causadas por fricción y desgaste equivalían al 1% del producto interno bruto nacional. En Estados Unidos, se ha estimado que se puede generar cerca del 11% de ahorro en el consumo de energía total anual solamente por realizar prácticas correctas en tribología en las cuatro principales áreas económicas (transportación, turbomaquinaria, generación de energía y procesos industriales).

Peter Jost estimó en 1990 que un país puede tener ahorro potencial de 1.3-1.6% del producto interno bruto solo por aplicar correctamente los principios básicos de tribología en las diversas actividades productivas desarrolladas. Así, México pudo haber ahorrado, en el 2010, aproximadamente 28.33 miles de millones de dólares con la implementación de programas de prácticas correctas en tribología establecidos por la industria y el gobierno. Estas pérdidas económicas por fricción y desgaste han motivado que investigadores e ingenieros estén en la búsqueda, de nuevos materiales y lubricantes que permitan superar las limitaciones impuestas por las prácticas tradicionales de lubricación. Cuando los fenómenos de desgaste y fricción limitan el funcionamiento y durabilidad de un equipo o herramienta,

existe una ventana de oportunidad donde la tribología puede plantear esquemas de mayor productividad y mejora continua (Mang et al., 2011).

2.3. Tipos de lubricación y desgaste

El tipo de lubricación depende de las condiciones experimentales en el contacto, fundamentalmente en la carga o presión ejercida entre las dos superficies, las velocidades relativas entre ellas y la viscosidad del fluido lubricante.

La combinación de estas condiciones da origen a tres regímenes fundamentales de lubricación: a) hidrodinámico, “hydrodynamic lubrication”, donde las propiedades físicas del fluido determinan la naturaleza de las interacciones que se tendrán en el contacto; b) combinado o elasto-hidrodinámico, “mixed lubrication”, donde las condiciones de contacto son más severas y existen fenómenos de adsorción-reacción de ciertas moléculas (aditivos) incorporadas al fluido lubricante y c) de capa límite, “boundary lubrication”, donde las cargas son elevadas, las velocidades relativas bajas y el proceso está controlado por las reacciones químicas entre los aditivos del fluido y las superficies expuestas. La curva que esquematiza esta relación (Figura 2.1) se denomina curva de Stribeck; en ella se observan las 3 regiones con comportamientos diferenciados del coeficiente de fricción, de la estabilidad de la película lubricante y de su espesor, definiendo en cada una de estas un régimen de lubricación característico.

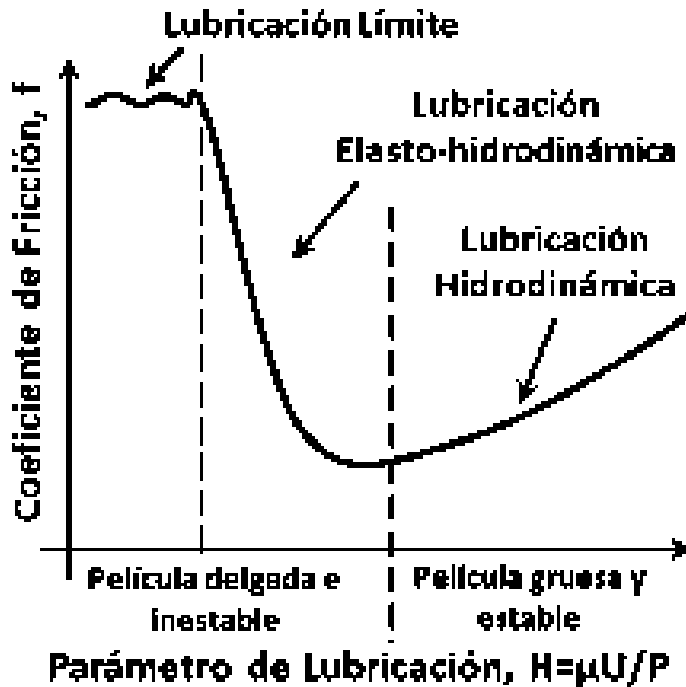


Figura 2.1. Curva de Stribeck (Williams, 2005).

Aquí:

μ = viscosidad dinámica del lubricante.

U = velocidad relativa entre las superficies.

P = carga normal.

En el régimen de lubricación de capa límite, en ciertas condiciones de operación, el uso de fluidos lubricantes (aceites y grasas) no logra ser efectivo, por lo que es necesario recurrir a lubricantes de película seca (Meyyappan, 2004; Sethuramiah, 2003). Esto se debe a que, para presiones de contacto altas o las velocidades de deslizamiento bajas, las fuerzas hidrodinámicas no alcanzan a mantener un espesor de película lubricante capaz de separar completamente las asperezas de las superficies y evitar las interacciones o colisiones entre éstas.

Como resultado, se generan mayores fuerzas de fricción y elevadas tasas de desgaste. La consecuencia de que una película lubricante formada o pre-depositada en una interfase entre dos cuerpos en movimiento falle, es un desgaste severo. El desgaste que resulta de la adhesión de los dos cuerpos es llamado “desgaste adhesivo”.

Cuando la película lubricante es parcialmente efectiva, el desgaste observado es menos severo y muy comúnmente es iniciado por procesos de fatiga debido al estrés continuo, por lo que se le conoce como “desgaste por fatiga”. Si en el desgaste intervienen partículas duras atrapadas en la interfase, se tiene un “desgaste abrasivo”. Si las superficies son impactadas por partículas sólidas, se observa un “desgaste erosivo”. En algunas situaciones prácticas, la película protectora lubricante se forma como consecuencia de factores químicos y aunque se logra obtener algún beneficio en la lubricación, existe cierto nivel de desgaste denominado “desgaste corrosivo”. Finalmente, cuando el oxígeno atmosférico es el agente promotor de la corrosión, el desgaste se denomina “desgaste oxidativo” (Sethuramiah, 2003).

2.4. Aspectos generales de los lubricantes industriales

Los lubricantes industriales son un grupo muy diverso de productos con amplios intervalos de características físicas y químicas, que dependen del uso para el cual están destinados. Sin embargo, con respecto a las propiedades, se puede decir que los lubricantes industriales involucran toda clase de lubricantes aplicados en la práctica. De acuerdo con el texto “Industrial lubricants” (Kajdas, 1997), éstos se pueden clasificar como se describe a continuación:

- Gases. En su inmensa mayoría: aire.
 - Varios tipos de productos líquidos: Incluye aceites minerales, aceites vegetales y animales, aceites sintéticos, fluidos a base de agua, etc. Los aceites lubricantes líquidos son el tipo más importante de lubricante industrial.
 - Grasas. Grasas jabonosas simples, grasas jabonosas complejas, grasas con pigmentos, minerales, polímeros y otros materiales.
 - Lubricantes sólidos, subclasificados como:
 - i. Compuestos inorgánicos, tales como disulfuro de molibdeno, nitruro de boro, disulfuro de tungsteno, entre muchos otros.
 - ii. Compuestos y materiales orgánicos sólidos, por ejemplo, ftalocianina y tetrafluoroetileno.
 - iii. Recubrimientos de conversión química.
 - iv. Algunos metales blandos.
-

Los lubricantes industriales utilizan muchos aditivos que comprenden prácticamente todas las clases de aditivos conocidos utilizados en otros tipos de lubricantes; adicionalmente, numerosos aditivos han sido desarrollados específicamente para lubricantes industriales, particularmente para fluidos base agua. Por lo anterior, es difícil sobreestimar la importancia de los aditivos en la formulación de lubricantes industriales.

2.4.1. Lubricantes industriales base agua y sus aditivos.

Como lubricante, el agua posee alta capacidad de enfriamiento, debido a que su calor específico es muy alto entre las sustancias más comunes (4.186 kJ/g ° C), siendo además de costo muy bajo. Sin embargo, su uso es inapropiado para la mayoría de las aplicaciones tribológicas, debido a sus características corrosivas y su baja viscosidad, que implican propiedades pobres de lubricación. Es por las razones anteriores que, en la lubricación con agua, generalmente es necesario el uso de aditivos de alta calidad como moléculas activas de superficie/interfase, las cuales son usadas para mejorar las propiedades y el desempeño tribológicos. La elección del aditivo depende de la aplicación; por ejemplo, prevenir corrosión, adhesión, reducir fricción, controlar fricción, prevenir crecimiento de hongos y bacterias, entre otros (Tomala et al., 2010).

A pesar de su potencial aplicación en usos industriales como enfriamiento de motores, maquinado de madera, polímeros, metales, vidrio, cerámicos y otros procesos donde se debe evitar la contaminación por aceite, la investigación del uso de partículas inorgánicas como aditivos en lubricantes basados en agua es limitada, debido a que la mayoría de los reportes científicos publicados se enfocan en nanofluidos o nanolubricantes basados en aceite (e.g. Zhao et al., 2013).

Un ejemplo notable de lubricación industrial con agua es en el proceso de maquinado de metales (Guan et al., 2022), donde el efecto de maquinado se ve fuertemente influenciado por las características tribológicas de los fluidos metalúrgicos y, debido a las restricciones de fórmula y composición de los fluidos metalúrgicos estándar, es un desafío mejorar el enfriamiento y la lubricación sin que se vea comprometido el rendimiento. Con el fin de cumplir con los requisitos de una tecnología de mecanizado más eficiente y ecológica, en los últimos años se ha investigado el uso de diferentes nanopartículas para preparar nanofluidos para su uso en procesos prácticos de mecanizado. Se están aplicando diferentes tipos de

nanopartículas de carbono como grafito, partículas de diamante y nanotubos para preparar nanofluidos utilizados para el corte de metales. Por las razones presentadas anteriormente, es evidente la necesidad de más investigación enfocada en el desarrollo de nuevos y más eficientes nanofluidos basados en agua.

2.5. Aditivos lubricantes

En las industrias modernas, los lubricantes son críticos para asegurar la operación eficiente de todo tipo de máquinas y equipos, ya que pueden extender de manera efectiva la vida útil de los componentes mecánicos al reducir significativamente la fricción y el desgaste, además de reducir el consumo innecesario de energía. Como se mencionó anteriormente, una parte primordial de los lubricantes son los aditivos, debido a que pequeñas cantidades de aditivos pueden mejorar las propiedades tribológicas de los lubricantes o, inclusive, añadir características nuevas. En la actualidad la mayoría de los aditivos comerciales contienen elementos hostiles al ambiente como son cloro, fósforo y azufre, por lo que se requiere el desarrollo de nuevos aditivos lubricantes que sean menos agresivos con el entorno (Y. Meng et al., 2018c).

Otra razón por la que el desarrollo de nuevas formulaciones de aditivos y lubricantes es una tarea científica importante es que, actualmente, la mayoría de los lubricantes existentes han alcanzado sus límites de rendimiento. Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevas formulaciones que pudieran lograr una mayor eficiencia energética en varios campos, a pesar de que las condiciones de uso sean cada vez más severas.

Desde hace algunos años, diferentes tipos de nanomateriales se están investigando como posibles aditivos lubricantes (Gulzar et al., 2016); entre ellos, las nanopartículas inorgánicas son más deseables para futuras aplicaciones de lubricación (Zhao et al., 2013), debido a sus propiedades tribológicas y sus características ambientalmente amigables, particularmente si se les compara con los aditivos lubricantes orgánicos tradicionales.

2.6. Nanotubos de carbono como aditivos lubricantes

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC) por Sumio Iijima (1991), se ha progresado hacia muchas aplicaciones, en especial en las áreas de materiales y dispositivos para separaciones químicas y biológicas, tribología, purificación y catálisis, celdas de

combustible, baterías de litio, compuestos para recubrimientos, relleno y materiales estructurales; sondas, sensores, transistores, dispositivos lógicos y otros dispositivos nanoelectrónicos, pantallas planas, etc.

Los NTC son moléculas cilíndricas y huecas de carbono que pueden describirse como planos de grafito enrollados en una sola capa, con diámetro interno de 1-2 nm, denominados NTC de pared sencilla, o bien varios planos enrollados en capas múltiples, con diámetro interno de 5-10 nm y el externo de hasta 80 nm, denominados NTC de pared múltiple. En los NTC, los enlaces son esencialmente sp^2 . La curvatura circular de los nanotubos genera distorsiones de los orbitales híbridos sp^2 , la cual es compensada con la presencia de un mayor número de electrones deslocalizados en la superficie del nanotubo. Esto produce una estructura mecánicamente más fuerte, eléctrica y térmicamente más conductora; siendo, además, más activa química y biológicamente que el grafito (Meyyappan, 2004).

En conexión con sus propiedades mecánicas, los NTC han sido objeto de estudio en diversas formas de uso y aplicaciones tribológicas. Algunos estudios sobre el comportamiento tribológico de NTC han sido reportados en la síntesis y evaluación de materiales compuestos, donde los NTC son utilizados como refuerzos de materiales de matrices metálicas tales como Cu (Lin et al., 2011), Ni (Arai et al., 2008), y Al_2O_3 (Ahmad et al., 2010); también como refuerzos en materiales poliméricos tales como polimetil metacrilato (PMMA) (Carrión et al., 2010), polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) (Samad & Sinha, 2011) y poliamida 6 (PA6) (H. Meng et al., 2009), entre otros.

Los NTC han sido evaluados directamente como películas y recubrimientos (Abad et al., 2008), así como aditivos lubricantes dispersos, tanto en aceite (Chen et al., 2005) como en agua (Peng et al., 2007).

2.7. Métodos de síntesis de nanotubos de Carbono

2.7.1. Tipos de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) se pueden obtener de dos formas básicas, nanotubos de pared simple (NTPS) y nanotubos de pared múltiple (NTPM). (Figura 2.2).

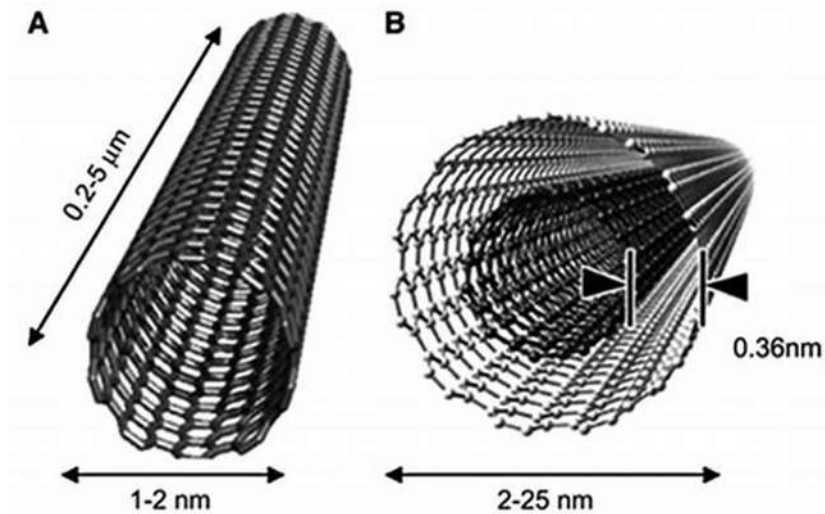


Figura 2.1. a) Nanotubos de pared simple y b) nanotubos de pared múltiple. Tomada de Researchgate.

Los nanotubos de pared simple consisten, básicamente, de un solo tubo de grafeno; en contraste, los nanotubos de pared múltiple se componen de varios tubos concéntricos de grafeno encajados uno dentro del otro.

El diámetro de los nanotubos de carbono varía de unos pocos nanómetros, en el caso de los nanotubos de pared simple, a varias decenas de nanómetros en el caso de los nanotubos de pared múltiple. Las longitudes de los nanotubos suelen estar en el intervalo de los micrómetros.

Los nanotubos de carbono en cantidades medibles se pueden producir utilizando varios métodos. Cada uno de ellos tiene algunas ventajas y desventajas que resultan en diferentes resultados de crecimiento, lo que predestina la elección del método específico para la preparación de nanotubos con las propiedades requeridas. Los métodos más utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono (Figura 2.3) son: descarga de arco, ablación láser y deposición química de vapor (Prasek et al., 2011).

Las técnicas de preparación a alta temperatura, tales como la descarga de arco o la ablación láser, fueron las primeras utilizadas para producir nanotubos de carbono y luego fueron reemplazadas por técnicas de deposición química de vapor a baja temperatura (<800 ° C), ya que la orientación, alineación y densidad de las estructuras se puede controlar con precisión en esta última (He et al., 2013).



Figura 2.2. Principales métodos actualmente utilizados para la síntesis de nanotubos de carbono.

2.7.2. Descarga de arco eléctrico

Este método consta de dos electrodos de grafito conectados a una fuente de alimentación y separados unos milímetros. Los electrodos están sumergidos en una atmósfera de helio o argón a baja presión, de manera que cuando se hace circular una corriente de 100 Amperios, salta una chispa que crea un plasma. El carbono del ánodo se evapora en el plasma, debido a su alta temperatura alcanzada, pero se deposita a su vez en el ánodo. El material depositado está compuesto por nanotubos y otras nanopartículas de carbono.

Los nanotubos obtenidos son de pared simple, aunque introduciendo ciertos elementos de transición como el Fe, Co, Ni se llega a catalizar nanotubos de pared múltiple. Sin embargo, aunque la producción de nanotubos mediante este método resulta sencilla y barata, tiene limitaciones para obtener cantidades de nanotubos de carbono de alta calidad. Los nanotubos tienden a ser cortos y a depositarse en formas y tamaños aleatorios (Fernández, 2009).

2.7.3. Ablación láser

Consiste en el bombardeo de una barra de grafito con pulsos intensos de haz láser, en un reactor a alta temperatura y en presencia de un gas inerte. Así se genera el gas caliente de carbono a partir del cual se forman los nanotubos al condensarse en las paredes frías del reactor.

Estas dos técnicas de síntesis de nanotubos se podrían englobar dentro de las técnicas denominadas de deposición física de la fase vapor (PVD). Estas, requieren de la condensación de un gas atómico caliente carbonoso. Sin embargo, los requerimientos necesarios en instrumentación y las grandes cantidades de energía consumida en estos procesos, hacen a estas técnicas poco asequibles para cualquier laboratorio que se quiera dedicar a la producción de NTC (Fernández, 2009).

2.7.4. Deposición química de vapor (Chemical vapour deposition [CVD])

Es el método estándar más utilizado en la actualidad para la producción de nanotubos de carbono y es considerado como un proceso económicamente viable y bastante puro comparado con la ablación láser. Sus principales ventajas son el fácil control del curso de la reacción y la alta pureza del material obtenido.

En este método de síntesis se utiliza un catalizador cuya función en el proceso de deposición química es la descomposición de la fuente de carbono mediante irradiación de plasma o calor y su nueva nucleación para formar los nanotubos de carbono (Prasek et al., 2011). Los catalizadores más utilizados son metales de transición, principalmente hierro, cobalto o níquel (Lee et al., 2010). En algunas ocasiones, los catalizadores utilizados tradicionalmente se dopan con otros metales, por ejemplo, oro (Sharma et al., 2011). En cuanto a la fuente de carbono, las más preferidas en deposición química de vapor son hidrocarburos como el metano, etano, etileno, acetileno, xileno, o eventualmente su mezcla con isobutano o etanol (Prasek et al., 2011).

La técnica CVD consiste en colocar, en una cámara, el sustrato junto con una capa de partículas del metal catalítico, calentando a altas temperaturas. Posteriormente se introduce en la cámara gas de algún hidrocarburo, como por ejemplo metano. El proceso se desarrolla a temperaturas entre 550° C y 1200° C, en presencia de algún gas inerte (Ar, H₂). Al descomponerse el gas, libera átomos de carbono que se irán depositando sobre las partículas

catalíticas del sustrato para dar lugar a la formación de los nanotubos. Los diámetros de los nanotubos que se forman están relacionados con el tamaño de las partículas del metal; este tamaño se puede controlar por depositación de patrones (o máscaras) de metal (Fernández, 2009).

Una variante de esta forma de sintetizar nanotubos de carbono es el método de spray-pirólisis (Figura 2.4), que consiste en inyectar una mezcla catalizador/ precursor de carbono a través de un vaporizador, en un horno de reacción, y permite la síntesis de nanotubos de carbono alineados en dirección normal a la superficie de un sustrato. Para la formación de los nanotubos ocurren dos reacciones: la primera homogénea, la cual es la pirólisis de la mezcla catalizador/precursor de carbono a través de un vaporizador en el horno de reacción, y la segunda es la reacción heterogénea entre los productos de la pirólisis que se lleva a cabo dentro del horno.

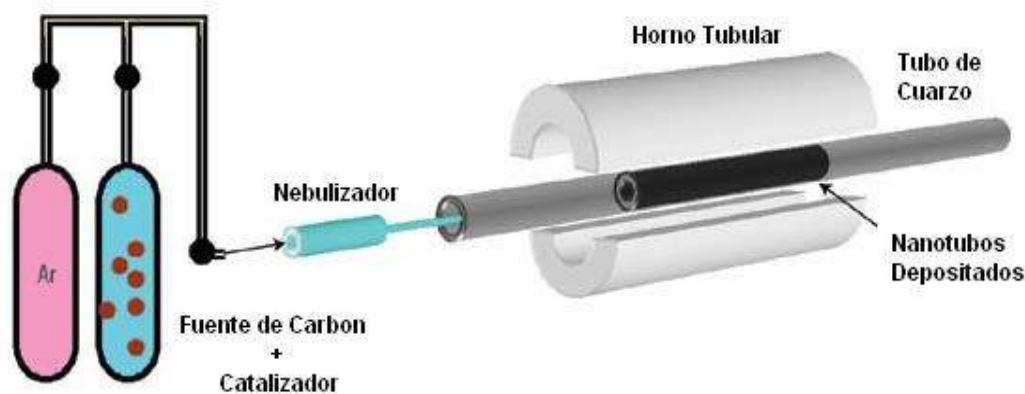


Figura 2.3. Esquema representativo del método de spray-pirólisis para la síntesis de nanotubos de carbono.

Tomada de ((López Tinoco & Lara Romero, 2014)

La principal ventaja de la técnica CVD frente a las técnicas por depositación física de vapor (PVD), radica en la energía térmica empleada. Para el CVD las temperaturas de síntesis son bajas o medias (desde 500° C hasta 1200° C), mientras que en las técnicas de PVD, se alcanzan temperaturas por encima de 1500° C (Fernández, 2009).

2.8. Aplicaciones de nanomateriales de carbono en tribología

Durante las últimas décadas, los nanomateriales de carbono han atraído gran interés por su confirmado desempeño disminuyendo fricción y/o desgaste, así como importantes

aplicaciones tribológicas. Estos materiales han sido estudiados en áreas como óptica, electroquímica, mecánica y tribología debido a su amplia variedad de morfologías, buena resistencia a la corrosión, excelente comportamiento mecánico y alta conductividad térmica.

El término nanomateriales de carbono incluye a los fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno y nanodiamantes. Estos materiales han sido considerados cada vez más frecuentemente como lubricantes sólidos, extremadamente atractivos para explorar formas eficientes para reducir el consumo de energía. En particular, estudios recientes han demostrado que los lubricantes sólidos podrían ser aplicados como componentes para recubrimientos y como aditivos a granel o lubricantes para lograr buena lubricación, o incluso súper lubricación. De hecho, la utilización de lubricantes sólidos ha atraído mucha atención en el campo de la tribología últimamente (Figura 2.5) (Zhai et al., 2017).

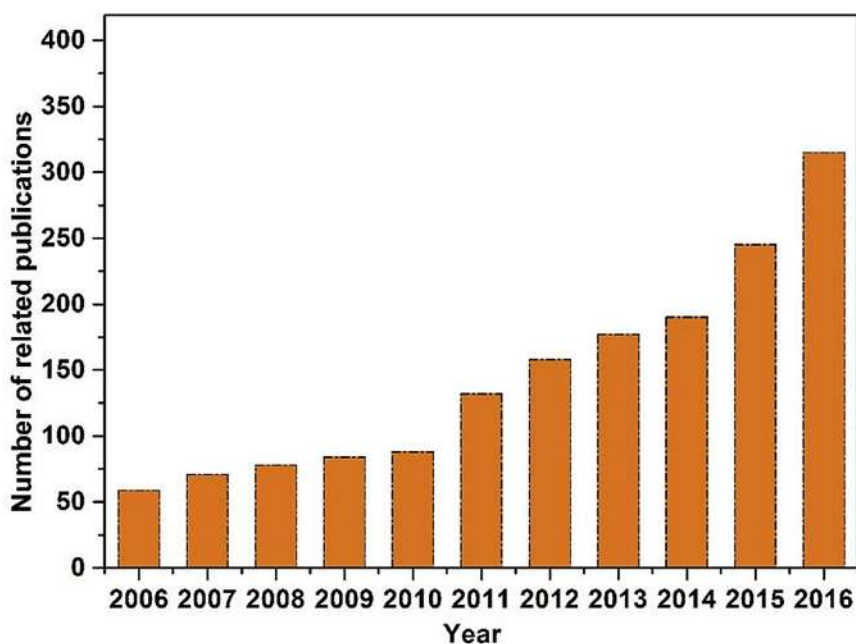


Figura 2.4. Datos estadísticos de los artículos sobre temas relacionados con nanomateriales de carbono en tribología publicados durante 2006 a 2016. Los datos fueron compilados de la base de datos ISI el 22 de febrero de 2017 (Zhai et al., 2017).

El tema es muy extenso y se ha realizado mucha investigación al respecto; sin embargo, el presente trabajo se enfoca en los nanotubos de carbono y sus aplicaciones en tribología.

2.9. Estudios tribológicos sobre nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono, tanto de pared sencilla como de pared múltiple, poseen excelentes propiedades mecánicas y son, actualmente, objeto de múltiples estudios para evaluar su comportamiento tribológico. Se han evaluado como refuerzo en materiales compuestos de matrices metálicas y poliméricas, como aditivos lubricantes funcionalizados dispersos en agua o aceite. Recientemente se han comenzado a realizar evaluaciones tribológicas de los NTC directamente crecidos sobre sustratos metálicos, solos o funcionalizados con nanopartículas de metales, lo cual abre un abanico de opciones de investigación al respecto.

Por ejemplo, las propiedades tribológicas bajo lubricación en régimen límite de los NTC como aditivos en un lubricante base aceite, la polialfaolefina (PAO), fueron revisadas (Joly-Pottuz et al., 2004). Los NTC fueron dispersados en el aceite en concentraciones de 0.5% p, de 1% p y de 2% p. Los ensayos se realizaron en un tribómetro tipo pin-on-flat, donde el material utilizado tanto para el pin como para el flat fue el acero AISI-52100, la velocidad de deslizamiento fue de 2.5 mm/s y las presiones de contacto fueron de 0.66; 0.83; 1.12 y 1.42 GPa, correspondientes a cargas de 1; 2; 5 y 10 N.

Los NTC de pared simple fueron sintetizados por el método de descarga de arco eléctrico. Para la concentración de 1% p de NTC en la PAO y presión de contacto de 0.66 GPa el coeficiente de fricción comenzó en 0.09 y se incrementó hasta 0.11. Para mayores presiones de contacto los coeficientes de fricción fueron bastante estables alrededor de 0.08. Se observó que mientras mayor fue la presión de contacto, menores fueron los coeficientes de fricción, lo que sugiere que la eficiencia de los NTC puede deberse a algunos cambios estructurales ocurridos durante el contacto. Las caracterizaciones antes y después de los ensayos fueron realizadas por la técnica de microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Peng et al. (2007) funcionalizaron los NTC de pared múltiple con el surfactante aniónico conocido como SDS (docecilsulfato sódico) y los evaluaron tribológicamente como aditivos lubricantes en agua. Los NTC fueron sintetizados por el método CVD. Los ensayos se realizaron en un tribómetro del tipo 4 bolas, usando acero inoxidable GCr15 con dureza 59-61 HRC como material de las bolas, a temperatura ambiente, con velocidad de rotación de 1450 rpm y 30 min de duración del ensayo. De acuerdo con el análisis de los resultados, el aditivo NTC-SDS en agua reduce la fricción y el desgaste, por adsorción química en el acero. La funcionalización beneficia la solubilidad de los NTC en agua y contribuye de manera

determinante a la reducción de la fricción y el desgaste. Para el análisis de la morfología de los NTC y de las superficies ensayadas se utilizaron las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Auger electron (AES) y espectroscopía Raman. Cabe destacar que en este estudio no se mide directamente el efecto de los nanotubos de carbono como único aditivo lubricante en agua, debido a que se agrega el SDS, el cual también puede actuar por sí mismo como lubricante en medio acuoso.

En 2007, Lu y col. (2007) sintetizaron una novedosa miniemulsión de NTC y poliestireno (PS), en un proceso *in-situ*, y la evaluaron como aditivo lubricante en agua mediante un tribómetro de 4 bolas. El diámetro de las huellas de desgaste fue medido para una carga de 392 N y con duración de la prueba de 30 min, mientras que el coeficiente de fricción fue medido para carga de 200 N, con duración de la prueba de 10 s. El material de las bolas utilizadas fue acero inoxidable gCr15 (AISIE 52100), con dureza 64-66 HRC. Los resultados de la huella de desgaste y el coeficiente de fricción en función de la concentración de aditivos PS y NTC-PS en agua fueron reportados, notándose mejores resultados en el caso de la miniemulsión NTC-PS, lo que se le atribuye a la presencia de los nanotubos de carbono y sus excelentes propiedades mecánicas. Para la caracterización de la miniemulsión y de las superficies desgastadas se utilizaron las técnicas SEM y TEM.

Pei y col. (2008) evaluaron las características tribológicas, como aditivos lubricantes, de NTC funcionalizados con poliacrilamida (PAM) en agua, que según estudios realizados por técnicas FT-1R, TGA, TEM y FE-SEM, se deposita sobre los NTC como capa de recubrimiento. Se utilizó un tribómetro de 4 bolas, con velocidad de rotación de 1450 rpm a temperatura ambiente, las huellas de desgaste fueron medidas aplicando carga de 392 N durante 30 min, mientras que el coeficiente de fricción fue medido a la misma carga durante 10 s. El material de las bolas fue acero GCr15. Los resultados de los experimentos confirmaron que la utilización del compuesto como aditivo lubricante en agua exhibe buen comportamiento antidesgaste y coeficientes de fricción bajos, obteniéndose valores de 0.04 a 0.05, según la concentración del aditivo en el agua. El estudio atribuye el comportamiento de reducción de fricción y desgaste a la posibilidad del compuesto de actuar como pequeños cojinetes de talla nanométrica durante la lubricación en el contacto tribológico entre las esferas de acero. Sin embargo, la explicación anterior del comportamiento de reducción de fricción y desgaste no es conclusiva.

2.10. Síntesis de nanopartículas metálicas sobre nanotubos de carbono

Una de las variantes que se ha investigado en tribología en las últimas décadas es la de formar materiales compósitos de diferentes metales depositados sobre los nanotubos de carbono. La incorporación de nanopartículas metálicas sobre soportes sólidos de diferente naturaleza ha despertado gran interés en los últimos años debido a las propiedades y aplicaciones prometedoras que estos materiales ofrecen. Debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas, los nanotubos de carbono (NTC) están siendo usados extensamente como soportes de nanopartículas de prácticamente todos los metales existentes en la naturaleza, con aplicaciones muy diversas. Dada la gran diversidad y magnitud de aplicaciones posibles de estos materiales, la búsqueda de métodos simples, económicos y de fácil implementación es de suma importancia.

La incorporación de nanopartículas metálicas sobre la superficie de los nanotubos de carbono se realiza comúnmente por métodos hidrotérmicos (impregnación directa, microemulsiones, deposición física de vapor) que tiene la desventaja de no calentar homogéneamente las muestras procesadas y en las que no se logra un control efectivo del tamaño y dispersión de las nanopartículas, observándose muy comúnmente la formación de aglomerados de partículas. Un método recientemente utilizado es el de radiación por microondas, el cual es simple, de fácil implementación, económico y que ofrece excelente control del tamaño y dispersión de las nanopartículas metálicas sobre los nanotubos de carbono. Este método de síntesis provoca calentamiento homogéneo en la muestra tratada, lo que conduce a la nucleación homogénea y la cristalización rápida de las nanopartículas, evitando aglomeración y controlando el tamaño en función del tiempo de irradiación.

Las nanopartículas sintetizadas por este método son Au, Pt, Pd, Ni y Rh principalmente (Sakthivel et al., 2010). En algunos de estos casos, ciertos surfactantes solubles en agua fueron utilizados para lograr buena dispersión de los NTC y estabilizar las nanopartículas metálicas, logrando controlar su tamaño y dispersión sobre los NTC. La cantidad de surfactante, la temperatura de síntesis, el tiempo de irradiación y la potencia de la radiación son los parámetros por controlar en este método.

Arai y col. (2008) fabricaron un compósito de Ni-NTC de pared múltiple por electrodeposición y estudiaron sus propiedades tribológicas en un tribómetro de bola y

plato (ball-on-plate) usando bolas de alúmina (Al_2O_3), en ensayo en seco. El compuesto mostró mejores propiedades tribológicas, en comparación con películas de Ni sin NTC. El coeficiente de fricción de las películas de compuesto decreció a medida que aumentó el contenido de NTC en este material. Para el compuesto formado por Ni y 0.5% p de NTC se observó el coeficiente mínimo de fricción, con valor de 0.13.

Zhang y col. (2009) reportaron resultados preliminares que demuestran que el compuesto formado por NTC y MoS_2 , producido por electrodeposición del MoS_2 sobre los NTC, exhibe bajo coeficiente de fricción (~ 0.03), y razón de desgaste en el orden de 10^{-3} $\text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{mm}$, incluso a temperaturas tan extremas como 300°C , presentando mejores resultados que otros materiales utilizados como lubricantes sólidos. Los NTC fueron crecidos sobre sustratos de Inconel por el método de CVD, usando la mezcla de ferroceno/xileno (catalizador/precursor de carbono), de composición 1g de ferroceno por cada 100 ml de xileno, a temperatura de 790°C . Se utilizó como gas de arrastre la mezcla de Ar/H_2 con 85% v de Ar a flujo de $500\text{ cm}^3/\text{min}$. Las mediciones tribológicas se realizaron en un tribómetro de bola y disco (ball-on-disk), en seco, usando carga de 1 N y velocidad de rotación de 200 rpm. Los materiales estudiados formaron parte de los discos y se utilizaron bolas de alúmina con diámetros de 6 mm como contracara. Para las observaciones por microscopía de los materiales antes y después de los ensayos se usaron las técnicas de SEM y TEM.

Recientemente, Meng y col. (2018) sintetizaron nanocompuestos de nanotubos de carbono de pared múltiple decorados con nanopartículas de níquel. En su artículo reportan el desempeño tribológico del nanocompuesto como aditivo del aceite, utilizando un tribómetro de bola en disco (ball-on-disk). Encontraron que cuando el nanocompuesto se dispersó en aceite mineral puro con concentración óptima de aproximadamente 0.20% p; se redujeron el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste en 44.2% y 56.4% respectivamente. El aceite mineral con el nanocompuesto mostró mejores rendimientos tribológicos que el aceite mineral con los nanotubos de carbono de pared múltiple o con las nanopartículas de níquel solamente, lo que confirma el efecto sinérgico de reducción de fricción y antidesgaste del nanocompuesto. Las morfologías y composiciones químicas de las superficies de desgaste se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), perfilómetro Taylor y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). El buen desempeño de fricción y desgaste del nanocompuesto se puede explicar por las películas de depositación física formadas en la

superficie de desgaste y el efecto sinérgico entre las nanopartículas de níquel ancladas en los nanotubos de carbono de pared múltiple del nanocompuesto.

Otros nanomateriales de interés tribológico que han probado su efectividad como aditivos en lubricantes basados en agua o aceite son ceria, (CeO_2 , dióxido de cerio) (Zhao et al., 2013), titania (dióxido de titanio, TiO_2) (Ingole et al., 2013; H. Wu et al., 2017), plata (Ag) (Y. Meng et al., 2018a), níquel (Ni) (Y. Meng et al., 2018c), cobre (Cu) (Kumar et al., 2017; Padgurskas et al., 2013), estaño (Sn) (S. Zhang et al., 2013), hierro (Fe) y cobalto (Co) (Padgurskas et al., 2013).

2.11. Posibles mecanismos de lubricación de los compósitos de nanopartículas y nanotubos de carbono

Meng y col. (2018b) detallaron los modelos de lubricación para los pares de fricción lubricados por aceite mineral y aceite mineral con NTC y nanopartículas de níquel (Figura 2.11.1). Cuando los pares de fricción son lubricados con aceite mineral puro, no se puede formar alguna película de aceite lubricante con suficiente espesor bajo la condición de presión continua y rozamiento.

La bola superior tiende a contactar e interactuar directamente con el disco de acero inoxidable (Figura 2.6). Posteriormente, ocurren desgaste abrasivo severo y desgaste adhesivo y materiales masivos del disco se adhieren a la superficie de la bola debido a que la dureza de la superficie del disco es mucho más baja que la de la superficie de la bola.

Cuando los pares de fricción son lubricados por aceite mineral con Ni/NTC, los aditivos de Ni/NTC pueden entrar en la interfase de fricción junto con el aceite mineral y luego quedan atrapados en los hoyos y surcos generados en las superficies de contacto. Los nanocompuestos de Ni/NTC gradualmente se acumulan y forman películas de depositación física que pueden reducir el desgaste de los pares de fricción. Las películas protectoras pueden separar los pares de fricción y así conducir a la reducción del comportamiento de desgaste adhesivo.

Las nanopartículas de níquel y los NTC en el nanocompuesto Ni/NTC muestran reducción sinérgica de la fricción y un efecto anti-desgaste. Los NTC del nanocompuesto pueden soportar la alta carga mecánica con alta resistencia mecánica. Sin embargo, debido a la continua alta presión y al rozamiento frecuente, los NTC pueden romperse y las

nanopartículas de níquel ancladas se liberan de la superficie externa del NTC. Las pequeñas nanopartículas de níquel se adhieren fácilmente a la superficie del acero y forman, entonces, una capa protectora que alisa las superficies en contacto, o lo que se llama comúnmente en tribología, una “película de sacrificio”.

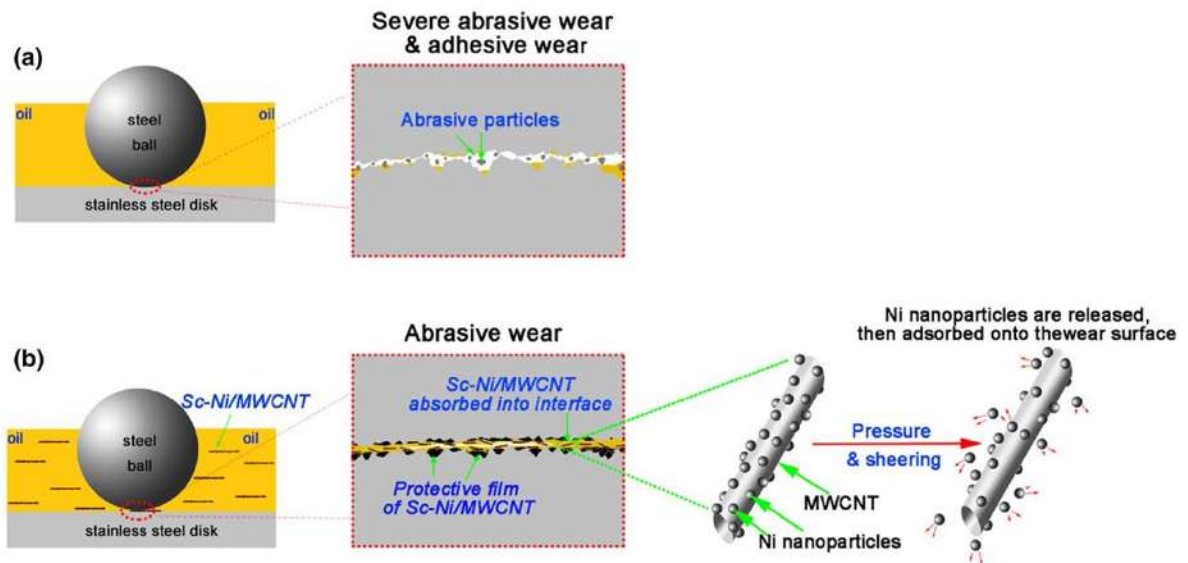


Figura 2.5. Esquema de los modelos de lubricación para los pares de fricción lubricados por (a) aceite mineral puro y (b) aceite mineral con Ni/NTC. Imagen tomada de: (Y. Meng et al., 2018c).

2.12. Interés tribológico de nanopartículas de ceria, titania, zirconia y plata

Recientemente, ha habido interés creciente de la comunidad científica en explorar diferentes nanopartículas de distintos materiales para comprobar su actividad tribológica. Por ejemplo, Zhao y col. (2013) presentan una investigación sobre las propiedades tribológicas potenciales de los nanofluidos de dióxido de cerio base agua. Prepararon nanofluidos con diferentes concentraciones de nanopartículas, logrando dispersiones estables utilizando porcentajes apropiados del surfactante monoestearato de sorbitano. Estudiaron la estabilidad de la dispersión de partículas utilizando medidas de potencial zeta. Además, evaluaron las propiedades tribológicas de los nanofluidos base agua en un tribómetro pin-on-disk utilizando diferentes cargas. Finalmente, observaron mejora significativa en las propiedades tribológicas de los nanofluidos de dióxido de cerio base agua.

Kumar y col. (2021) sintetizaron nanopartículas de ceria dopadas con 10% p de calcio por el método sol-gel y modificaron su superficie mediante surfactantes. Después de lograr la correcta caracterización de las nanopartículas, midieron actividad tribológica a la concentración óptima de 0.2% peso/volumen en aceite parafínico utilizando un tribómetro de cuatro bolas bajo las condiciones de pruebas ASTM D4172 y ASTM D5183. Encontraron que el orden de actividad puede ser relacionado con el tamaño de las nanopartículas.

Algunos estudios optan por medir las propiedades antidesgaste de recubrimientos de diferentes materiales, como Piwoński y col. (2013) quienes prepararon y midieron las propiedades tribológicas de recubrimientos de titania modificados con aglomeración de nanopartículas de zirconia en forma de estructuras tipo isla sobre la superficie de titania. Encontraron que los recubrimientos con el nanocompuesto exhiben menor coeficiente de fricción y considerablemente menor desgaste comparado con el recubrimiento de titania sin nanopartículas. La disminución del coeficiente de fricción es de cerca del 40% para los recubrimientos calentados a 500° C y de 33% para los recubrimientos calentados a 1000° C. Estos autores afirman que las propiedades tribológicas mejoradas están íntimamente relacionadas con la reducción del área real de contacto, la bajada de las fuerzas adhesivas en los contactos de fricción y el incremento de la dureza del compuesto.

Por otro lado, se han realizado investigaciones sobre nanopartículas de zirconia para mejorar las propiedades tribológicas, como Jiménez y col. (2000) quienes prepararon compósitos de matriz de aluminio reforzados mediante nanopartículas de zirconia, mediante la técnica de infiltración, reportando que se mejoró significativamente la resistencia al desgaste del aluminio modificado con zirconia.

Más recientemente, Rylski y Siczek (2020) discutieron el efecto de la adición de nanopartículas, especialmente las basadas en ZrO_2 , en el comportamiento tribológico de lubricantes, donde concluyen que la adición de 1% p de nanopartículas de ZrO_2 a grasa de litio pura, puede disminuir el coeficiente de fricción en 50%. Pero, por otro lado, la aglomeración de nanopartículas de ZrO_2 en la grasa de litio puede incrementar dos veces el coeficiente de fricción relativo al de la grasa pura.

Se ha reportado el interés por evaluar las características tribológicas de nanopartículas híbridas de ceria-zirconia dispersadas en aceite de coco (Philip et al., 2019). Lo anterior para intentar proponer una alternativa sustentable y renovable a los aceites derivados del petróleo.

Ghaednia y col. (Ghaednia et al., 2016) sintetizaron y estudiaron un nanolubricante que consiste en nanopartículas metálicas de plata suspendidas en polietilenglicol. Llevaron a cabo el análisis tribológico del nanolubricante, incluyendo reología, fricción, desgaste y análisis de la curva Stribeck. Sus resultados concluyen que los aditivos de nanopartículas son capaces de reducir tanto fricción como desgaste en bajas concentraciones. El análisis de la curva de Stribeck también revela que las partículas son efectivas en reducir fricción en los regímenes de lubricación de frontera y mixta.

Chiñas-Castillo y col. (2014) presentaron un estudio del comportamiento tribológico de nanopartículas de plata estabilizadas y dispersadas en n-hexadecano. En su estudio demuestran que las nanopartículas de plata que sintetizaron contribuyen a reducir fricción y desgaste solo en el régimen de película delgada. Concluyen que las nanopartículas ayudan a reducir fricción y desgaste hasta cierto valor de concentración y que concentraciones más altas no aportan contribución alguna adicional para reducir fricción o desgaste, lo que sugiere la existencia de una concentración óptima de nanopartículas usadas como aditivos.

2.13. Importancia de la dispersión adecuada de los nanomateriales

Para conocer la eficiencia de un material aditivo en la disminución de fricción y desgaste en aplicaciones tribológicas, el uso de surfactantes para lograr la dispersión de los materiales muchas veces no es la mejor opción, debido a que los surfactantes por sí mismos pueden reducir fricción y desgaste, por lo que los resultados ya no se pueden atribuir al aditivo solamente.

Una dispersión de partículas uniforme y estable juega un papel clave para muchas aplicaciones industriales. Cuando se trata de partículas de tamaño nanométrico, este requerimiento es especialmente crítico porque en tales intervalos la química de superficies controla el estado de dispersión de las partículas en el producto final. Por lo que, para crear un producto con las propiedades deseadas, es crucial aprender a manipular las propiedades de superficie (Vaisman et al., 2006).

Las dos técnicas más populares para la dispersión de nanotubos de carbono son la funcionalización química de las paredes laterales y la adsorción de surfactantes en las superficies de los nanotubos de carbono. Desafortunadamente, ambas técnicas tienen

importantes inconvenientes. Mientras los surfactantes adsorbidos en los nanotubos crean una barrera física entre los nanotubos y el medio de dispersión, la funcionalización química cambia las características fundamentales de los nanotubos al unir covalentemente grupos químicos en la superficie. El escenario ideal para diversas aplicaciones sería tener una suspensión estable de nanotubos de carbono que sea inherentemente soluble, estabilizada por las propiedades químicas del propio nanotubo en lugar de la adición de componentes secundarios (Marsh et al., 2007).

En los primeros intentos de funcionalizar nanotubos de carbono, se usaron ampliamente ácidos minerales, y se continúan usando, generalmente como el primer paso simple de unión de grupos polares a la superficie de los nanotubos antes de intercambiarse con otros grupos funcionales. El uso de ácido nítrico es el más común y conduce a la unión de grupos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) a las superficies de los nanotubos. El incremento de la unión de grupos hidroxilo y carboxilo a la superficie de los nanotubos de carbono afecta directamente la dispersabilidad y se demostró que esos nanotubos de carbono funcionalizados son altamente dispersables en acetona y agua destilada. Además, este tratamiento químico es generalmente efectivo en la remoción de especies carbonáceas, que no son nanotubos, por ejemplo, carbono amorfo, presentes en la muestra y ofrece una efectiva eliminación de las especies de hierro libres (Kharissova et al., 2013) que, en el caso del presente trabajo, seguramente estarán presentes por el uso de ferroceno como catalizador para la formación de nanotubos de carbono. Es por lo anterior, que el método elegido en este trabajo para realizar la dispersión de nanotubos de carbono fue la funcionalización con ácidos.

Capítulo 3

3. Metodología experimental

3.1. Síntesis, purificación y funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple

La síntesis de los NTC se realizó en un reactor de cuarzo tubular de 2.54 cm de diámetro. Se utilizó como fuente de carbono alfa-pineno y como catalizador ferroceno incorporando 0.90 gramos de ferroceno en 25 mL de alfa-pineno. Se empleó el método de rocío pirolítico (spray pirolisis) de la mezcla nebulizada de alfa-pineno y ferroceno a 800° C, con flujo de argón como gas de arrastre de 5 L/min y tiempo de reacción de aproximadamente 30 min. Las condiciones de reacción previamente descritas son las mejores condiciones experimentales para la producción de nanotubos de carbono altamente cristalinos a partir de alfa-pineno (Lara-Romero et al., 2008, 2017). Los nanotubos de carbono obtenidos fueron tratados con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico para su purificación y funcionalización superficial con grupos carboxilo y lograr su dispersión en agua sin necesidad de utilizar algún agente dispersante adicional.

3.2. Síntesis de las nanopartículas metálicas sobre los nanotubos de carbono

Se utilizó un reactor de síntesis por microondas Synthos 3000 de Anton Paar, para la síntesis de nanopartículas metálicas sobre los NTC. Se usó dioctil sulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante y NaBH_4 como agente reductor. Para cada nanopartícula fue empleada una sal precursora diferente que depende del elemento que se quiere depositar, por ejemplo, para el platino es PtCl_4 mientras que para el CeO_2 se utiliza $\text{CeN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. En el reactor se colocaron las soluciones reactivas que consistieron en 50 mg de NTC funcionalizados, con 600 mg de surfactante AOT y las cantidades correspondientes de las sales precursoras calculadas con la ecuación (3.1).

$$m_{sal} = \left(\% \text{ de } \frac{\text{carga}}{100\%} \right) * \left(\frac{P.M. \text{ sal}}{M.A. \text{ metal}} \right) * 0.05g \text{ NTC} \quad (3.1)$$

Esta mezcla primaria se aforó a 40 mL, se agitó magnéticamente, y después se aplicaron 30 min de ultrasonificación. Pasado este tiempo se agregaron, gota a gota, 10 ml de solución de NaBH₄ 0.26 M con agitación magnética constante y después se agita con ultrasonido por 10 minutos y se vertió en viales de teflón del reactor.

La síntesis se llevó a cabo a 120° C con rampa de 10 min, y se mantuvo esta temperatura durante 10 min. Los materiales obtenidos se recuperaron mediante microfiltración, se lavaron con abundante agua tridestilada y se dejaron secar por 24 horas a 80° C.

3.3. Caracterización de los compósitos nanopartículas-nanotubos de carbono

Las características físicas, químicas y morfológicas se determinaron mediante diversas técnicas microscópicas y espectroscópicas.

- El espesor de los NTC fue medido por SEM.
- El diámetro interno, externo, número de capas y presencia/distribución de nanopartículas en los NTC se evaluaron por TEM a partir de una muestra tomada de los compósitos.
- La cristalinidad de los NTC fue caracterizada mediante espectroscopía Raman.

3.4. Dispersión de los materiales compósitos en agua

Para poder llevar a cabo la dispersión de los NTC con o sin nanopartículas el procedimiento experimental utilizado fue el siguiente:

Dependiendo la concentración deseada se determinó la masa de material compósito necesaria para preparar 50 mL de solución con agua tridestilada. Una vez lista la mezcla, en un matraz bola se agregó un agitador magnético y se selló el matraz con una capa plástica.

A continuación, la mezcla se sometió a agitación magnética severa por 1 h. Posteriormente se pasó a agitación ultrasónica suspendiendo el matraz bola con un soporte universal al lado del agitador ultrasónico. El equipo utilizado fue Fisher Scientific Ultrasonic Cleaner FS30D, que previamente fue llenado con agua hasta poco más de ¾ de su capacidad.

Una vez ajustado el matraz bola de modo que el nivel del agua del equipo cubriera el nivel del matraz, el equipo se cambió a la modalidad “SET SONICS min”, se ajustó el tiempo a 60 min y se encendió con el botón “I/O”. Pasada 1 h, se pudo observar que la dispersión de los materiales compósitos en agua ha sido efectiva si no se observan cúmulos y el color de la suspensión es uniforme, de lo contrario se puede volver a la agitación magnética por 1/2 h y luego a la agitación ultrasónica por 1/2 h más.

3.5. Evaluación tribológica de los compósitos sintetizados.

Las pruebas tribológicas se realizaron en un tribómetro espiga-disco (pin-on-disk) marca NANOVEA modelo T1 (Figura 3.1), el cuál fue debidamente calibrado antes de su uso y se verificó su correcta operación. La carga utilizada fue de 10 N. Los materiales que se utilizaron fueron placas de acero de bajo contenido de carbono AISI 1018 y esferas de acero AISI 52100 como material de la espiga.

Se evaluó el efecto de la concentración de los NTC con y sin nanopartículas metálicas propuestos en la reducción del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste. El intervalo de concentración de cada aditivo lubricante a evaluar fue de 0.05% p a 0.10% p en agua.

En el tribómetro, la esfera de acero se sujeta a un soporte estacionario (la llamada espiga) y la placa de metal se sujeta a un recipiente acoplado a un motor eléctrico de velocidad variable. El coeficiente de fricción se mide utilizando un transductor de desplazamiento de voltaje lineal, conectado al soporte de la bola. Las lecturas fueron registradas constantemente a lo largo de la prueba.

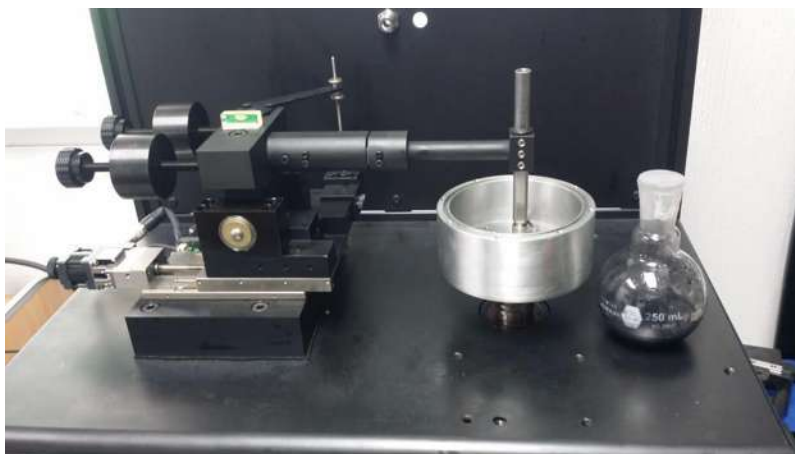


Figura 3.1. Fotografía del tribómetro Nanovea T1 utilizado para realizar las evaluaciones tribológicas.

El contacto consiste en una bola AISI 52100 de 6 mm de diámetro sujeta contra una placa de acero AISI 1018 estándar (50 mm x 25 mm x 3 mm) con rugosidad superficial reportada de $0.32\ \mu\text{m}$ y dureza Rockwell C de 24.6 HRC. El contacto está completamente sumergido en el fluido de prueba.

Las pruebas se realizaron a humedad relativa del 46% y temperatura constante de 25°C . En cada prueba se usó un peso muerto de 10 N. El contenedor inferior gira durante 1 h a velocidad de deslizamiento de 600 mm/min. Para cada prueba, la distancia total de deslizamiento es de 3.6 m. Con esas condiciones dadas, las pruebas se llevaron a cabo en el régimen de lubricación límite.

3.6. Procesamiento de los datos obtenidos por el tribómetro

Una vez que se tienen los resultados de cada prueba realizada en el tribómetro, los datos se exportaron a una hoja de Excel mediante el programa que opera el tribómetro, y estos pueden graficarse en el software Origin. Para obtener una línea más representativa del comportamiento del coeficiente de fricción, se recurrió al método de Savitzky-Golay para el suavizado de los datos y la eliminación del ruido.

Esto último probablemente esté más justificado cuando se utiliza simplemente como una técnica gráfica para guiar el ojo a través de un bosque de puntos de datos todos con grandes barras de error, o como un medio para hacer estimaciones aproximadas iniciales de parámetros simples a partir de un gráfico (Press & Teukolsky, 1990).

El método Savitzky-Golay se basa en el cálculo de una regresión polinomial local (de grado k), con al menos $k+1$ puntos equiespaciados, para determinar el nuevo valor de cada punto. El resultado será una función similar a los datos de entrada, pero suavizada (smooth). La principal ventaja de esta aproximación es que tiende a preservar características de la distribución inicial, tales como máximos y mínimos relativos, así como el ancho de los picos, que normalmente desaparecen con otras técnicas de promediado (Savitzky & Golay, 1964). El filtro se puede aplicar directamente en el software Origin a los datos de salida del tribómetro, por lo que se utilizó constantemente en el presente trabajo para obtener gráficas más representativas y con menos ruido.

3.7. Caracterización de las superficies de los materiales sometidos a las pruebas tribológicas

Las superficies de los discos de acero fueron evaluadas por microscopía electrónica de barrido, análisis EDS y espectroscopia Raman para analizar los fenómenos que ocurren en las superficies de contacto y los mecanismos de desgaste, determinar si los compósitos se depositaron en las superficies de fricción, así como los cambios estructurales que sufrió el material depositado después de los contactos tribológicos. Mediante imágenes de barrido se analizó si los NTC con y sin nanopartículas metálicas lograron formar películas tribológicas que reduzcan fricción y desgaste. Se realizaron mapeos y análisis elementales en el interior de las huellas de contacto para establecer la distribución de los elementos que intervienen en la disminución de fricción y desgaste. La espectroscopía Raman permitió realizar la determinación química de las especies presentes en las zonas de contacto tribológicos. Para cuantificar de forma efectiva los fenómenos de desgaste se utilizó perfilometría óptica para determinar el volumen de material removido.

Capítulo 4

4. Resultados y discusión

En este capítulo se incluyen los resultados del trabajo, abordando brevemente la síntesis de los nanotubos de carbono, la funcionalización, la síntesis de las nanopartículas metálicas sobre los nanotubos de carbono, la caracterización de los compósitos, hasta la evaluación tribológica de los compósitos y la posterior caracterización de las superficies.

4.1. Síntesis de los nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (NTC) fueron sintetizados mediante el método de spray-pirólisis, utilizando alfa-pineno como fuente de carbono y ferroceno como catalizador, en condiciones que se determinaron experimentalmente como las mejores para obtener nanotubos de carbono altamente cristalinos (Lara-Romero et al., 2017).

La Figura 4.1. muestra dos micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de los nanotubos de carbono sintetizados. El nanotubo mostrado consta de 92 capas, tiene diámetro externo aproximado de 67 nm y diámetro interno del orden de 7 nm. La conclusión de distintas mediciones es que los NTC obtenidos constan en promedio de 90 capas. Las paredes de carbono se observan altamente alineadas en el nanotubo, algo que solo sucede cuando el material analizado es muy cristalino. La miniatura de esta imagen corresponde al análisis elemental con espectroscopías de rayos X de energía dispersiva (EDS) de esta muestra, donde se detectaron señales de hierro y carbono. Las señales de hierro corresponden a nanopartículas de hierro remanentes del catalizador.

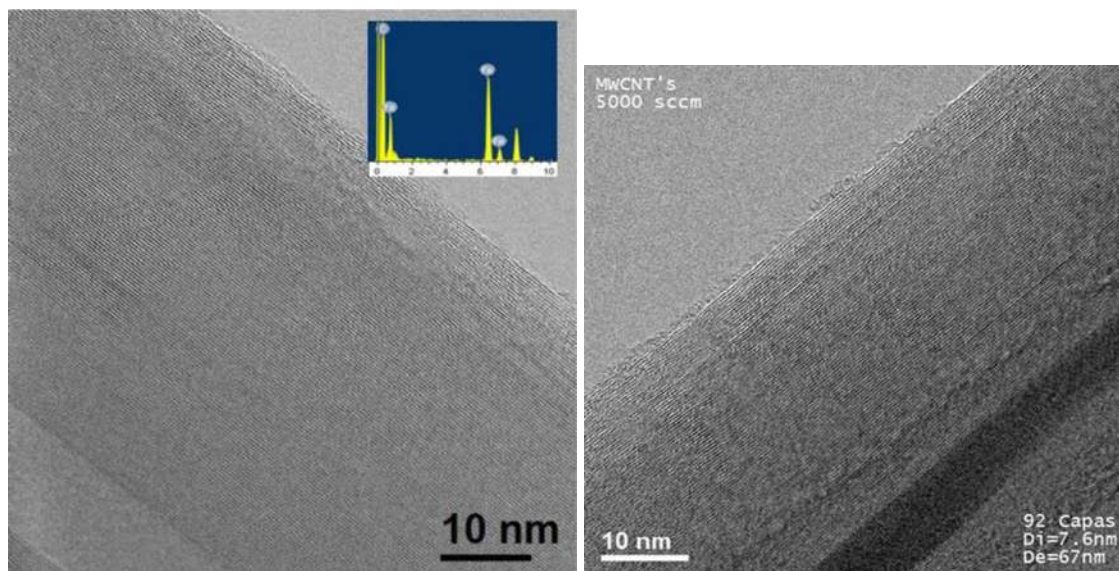


Figura 4.1. Imágenes de HR-TEM y análisis EDS (miniatura de la imagen de la izquierda) de los nanotubos de carbono sintetizados mediante spray-pirólisis usando alfa-pineno como fuente de carbono.

La Figura 4.2 presenta el análisis de espectroscopia Raman de los NTC sintetizados y funcionalizados. Se observan claramente las bandas D, G y G' en $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$, 1590 cm^{-1} y 2660 cm^{-1} , respectivamente, las cuales son señales características de los nanotubos de carbono de pared múltiple. Los cambios en la intensidad de las bandas descritas anteriormente indican cambios estructurales de los nanotubos, por ejemplo, de la cristalinidad (Ferrari & Robertson, 2000).

La banda D, ubicada en aproximadamente 1350 cm^{-1} , corresponde al modo de vibración A_{1G} que es característico de los defectos en la estructura grafitica. La banda G, en $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$ es asignada al modo de vibración E_{2G} , que corresponde al modo de estiramiento tangencial del grafito altamente orientado. La señal de la banda G' es el primer sobretono del modo D y se ubica en $\sim 2660 \text{ cm}^{-1}$. Las relaciones de intensidad de estas bandas a menudo se usan como parámetro para determinar la cristalinidad de un material basado en carbono.

Por un lado, el aumento del valor de la relación de intensidad de las bandas D y G (I_D/I_G) indica que la muestra analizada se vuelve más defectuosa (Lehman et al., 2011); es decir, la relación I_D/I_G aumenta con el desorden estructural. Por otro lado, un aumento del valor I_G/I_G es una indicación de que se incrementa la alineación de las capas de carbono en los nanotubos. Los nanotubos de carbono sintetizados y funcionalizados exhiben valores I_D/I_G de 0.49 e I_G/I_G de 0.96. Estos valores confirman el alto grado de cristalinidad de los

NTC sintetizados, que había sido previamente observado en la imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). El tratamiento de funcionalización con ácidos, que permite la dispersión de los nanotubos de carbono en agua sin la necesidad de utilizar surfactantes, cambia la cristalinidad de los nanotubos de carbono, pero no de manera significativa, como previamente fue demostrado en el grupo de trabajo (López Tinoco & Lara Romero, 2014).

El proceso de funcionalización de los nanotubos de carbono es necesario, ya que modifica las paredes externas de éstos, incorporando grupos funcionales hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH) en la superficie de los nanotubos. Estos grupos funcionales permiten interacciones químicas, las cuales no son posibles en los nanotubos de carbono sin funcionalizar, debido a la alta estabilidad química que la hibridación sp^2 y la estructura cristalina poseen y que permiten alta movilidad de los electrones y distribución de las cargas electrostáticas. La incorporación de esos grupos funcionales no solo mejora la dispersión de los nanotubos de carbono, además, la coordinación de estos grupos con iones metálicos también da lugar a sitios preferidos de nucleación de nanopartículas (Wang et al., 2006).

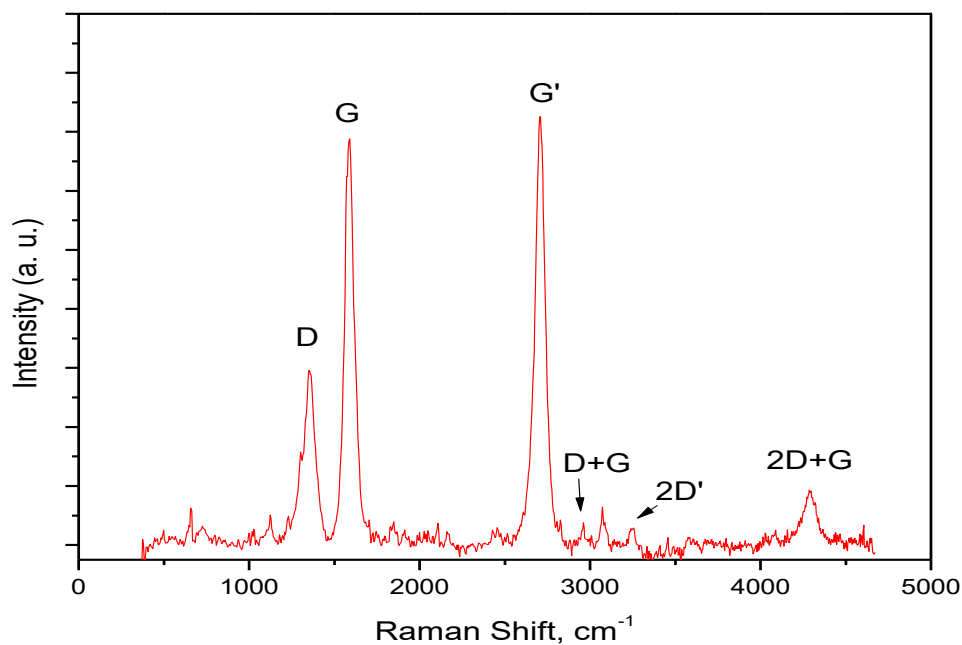


Figura 4.2. Espectro Raman de los nanotubos de carbono sintetizados y funcionalizados.

4.2. Síntesis de los compósitos de nanopartículas y nanotubos de carbono

Las imágenes (a), (b), (c) y (d) de la figura 4.3 son micrografías de microscopía de transmisión (TEM) de campo oscuro de los compósitos de nanopartículas soportadas sobre NTC, obtenidos mediante el método asistido por microondas y corresponden a los compósitos de nanotubos de carbono y nanopartículas de ceria (CeO_2), titania (TiO_2), zirconia (ZrO_2) y plata (Ag), respectivamente.

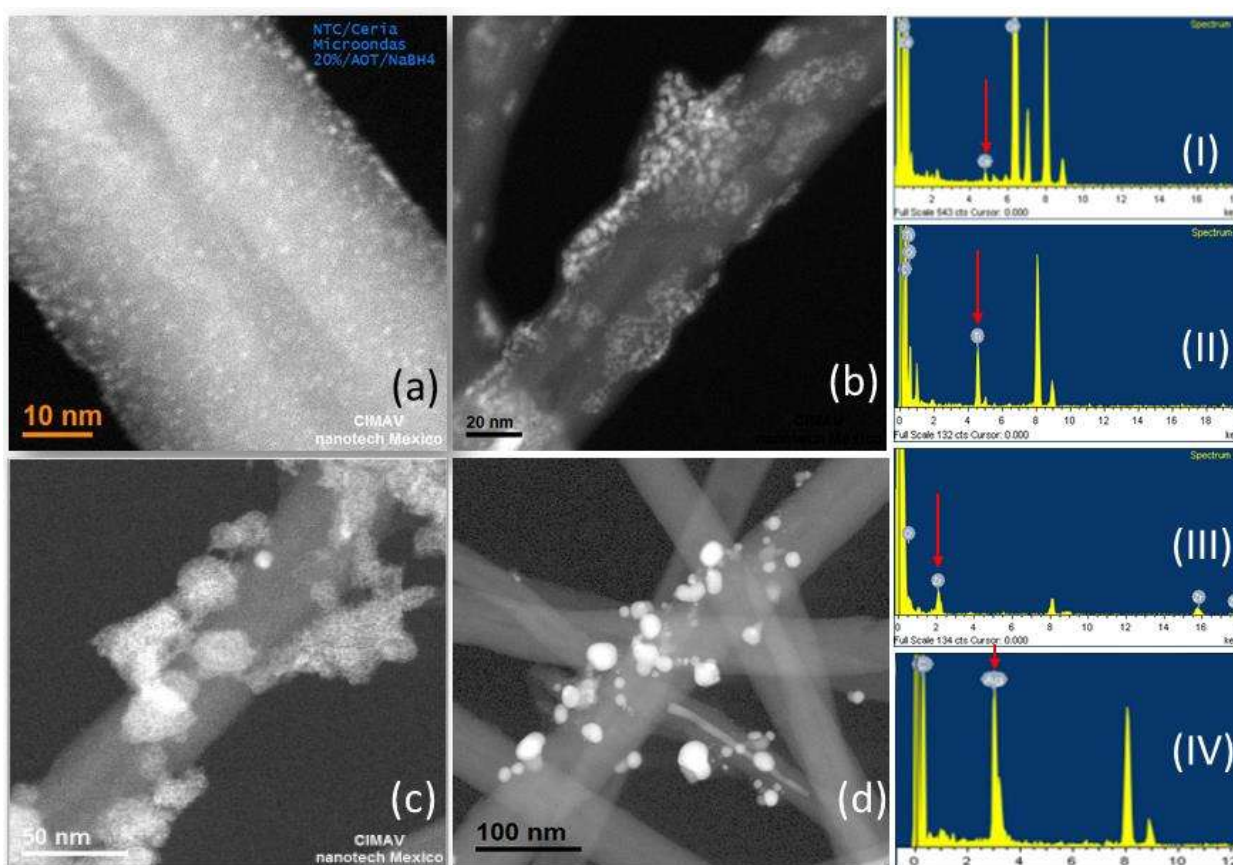


Figura 4.3. Microscopías electrónicas de transmisión de campo oscuro (a-d) y análisis EDS (I-IV) de los compósitos de nanopartículas y NTC sintetizados por el método asistido por microondas. (a)(I) CeO_2/NTC , (b)(II) TiO_2/NTC , (c)(III) ZrO_2/NTC y (d)(IV) Ag/NTC .

Se puede observar la distribución de las nanopartículas depositadas sobre las paredes de los NTC. Las imágenes (I), (II), (III) y (IV) son las espectroscopías de rayos X de energía dispersiva (EDS) de los compósitos de ceria, titania, zirconia y plata, respectivamente, en las

que se indican con una flecha roja las señales correspondientes a los elementos cerio (Ce), titanio (Ti), zirconio (Zr) y plata (Ag) de las partículas brillantes observadas en los HR-TEM, depositadas sobre los nanotubos de carbono.

El tamaño promedio de las nanopartículas de ceria (CeO_2) es menor a 2 nm. Es de notarse también, que su dispersión sobre la superficie de los NTC es altamente homogénea. Para la titania (TiO_2) el tamaño promedio de partícula es de aproximadamente 5 nm y puede notarse una distribución no tan homogénea como en el caso de la ceria, incluso la formación de aglomerados de nanopartículas. En el caso de la zirconia (ZrO_2), se pueden distinguir aglomerados de nanopartículas distribuidos de manera dispersa sobre las paredes del NTC. El tamaño aproximado de los aglomerados va de los 20 a los 50 nm. Finalmente, para la plata (Ag), el tamaño promedio de las nanopartículas es de ~ 20 nm, con una distribución irregular de aglomerados depositados sobre la superficie de varios nanotubos.

Las diferencias en la distribución y el tamaño de las nanopartículas depositadas sobre los nanotubos de carbono pueden atribuirse a la interacción química que cada sal precursora tiene con el agente surfactante (AOT), el agente reductor (NaBH_4) y los nanotubos durante la síntesis mediante el método asistido por microondas. En la literatura, diversos reportes (Modrzejewska-Sikorska et al., 2017; Sayed & Polshettiwar, 2015; Siddiqui et al., 2016) indican que la sal precursora utilizada para la obtención de nanopartículas influye directamente en la forma y distribución que estas presentan. Además, el proceso y el agente reductor utilizados también influyen significativamente, pero, al haberse utilizado las mismas condiciones, las diferencias morfológicas solo se pueden atribuir a las sales precursoras utilizadas para la obtención de las nanopartículas en cada caso, debido a que el mecanismo de nucleación y crecimiento de las nanopartículas es diferente para cada metal (Thanh et al., 2014).

La figura 4.4 muestra las caracterizaciones mediante espectroscopía Raman de los NTC y de los compósitos sintetizados. En las gráficas se observan las características bandas D, G y G' de los nanotubos de carbono localizadas en ~ 1340 , 1590 y 2660 cm^{-1} , respectivamente, y se observan variaciones menores de intensidad de estas bandas entre los compósitos. Estas variaciones se explican debido a que, al soportar las nanopartículas en la superficie de los nanotubos de carbono, también se incrementan los defectos superficiales. Los resultados son muy similares entre sí, no hay señales muy notorias de las nanopartículas de ceria, zirconia

o plata, excepto la figura 4.2.2 (c) que corresponde a la caracterización Raman del compuesto de titania y nanotubos de carbono (TiO_2/NTC), donde las bandas D, G y G' son opacadas por la intensidad de la señal localizada aproximadamente en 160 cm^{-1} y se observan también las bandas 410 , 520 y 618 cm^{-1} . Estas corresponden a los modos E_g , B_{1g} , A_{1g} and E_g y son características de la titania fase anatasa (W. F. Zhang et al., 2000).

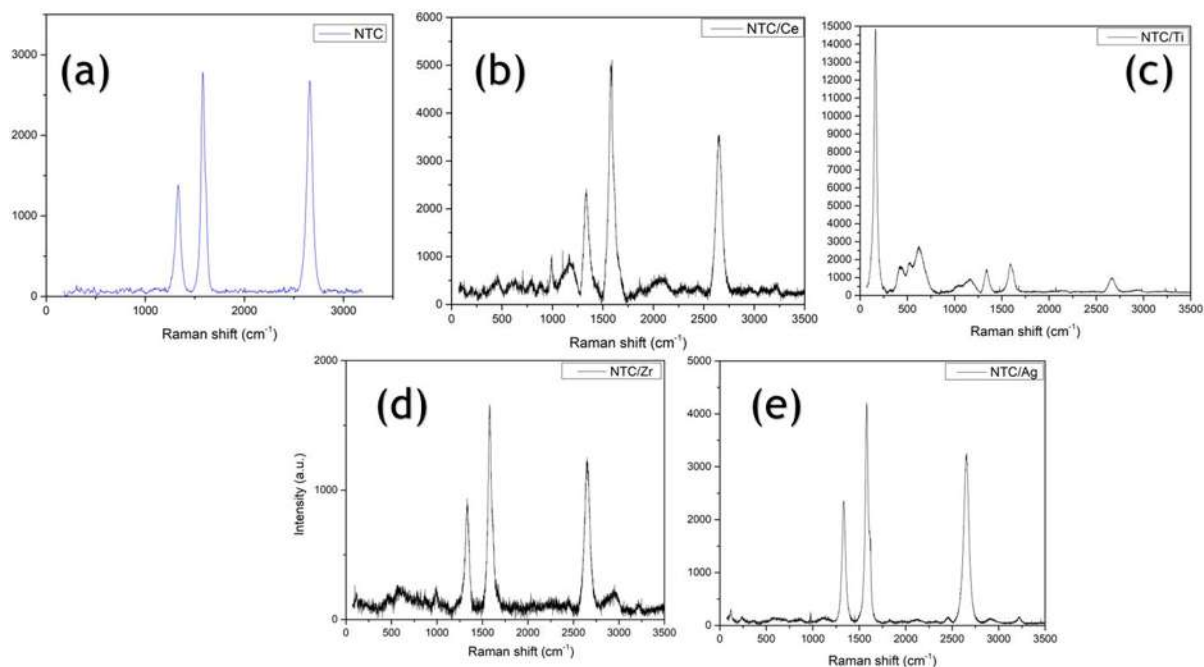


Figura 4.4. Caracterizaciones mediante espectroscopia Raman (no normalizadas) de (a) NTC sintetizados (b) compuesto CeO_2/NTC , (c) compuesto TiO_2/NTC , (d) compuesto ZrO_2/NTC y (e) compuesto Ag/NTC .

Los cambios de los valores de los índices I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ se detallan en la tabla 4.1. El compuesto de ceria y nanotubos de carbono (CeO_2/NTC) presenta un valor de I_D/I_G de 0.47 y un valor $I_{G'}/I_G$ de 0.70. En el caso del compuesto de titania y nanotubos (TiO_2/NTC) el valor de I_D/I_G cambia a 0.81 y la relación $I_{G'}/I_G$ es de 0.55. Para el compuesto de zirconia (ZrO_2/NTC) estos valores son de 0.56 para la relación I_D/I_G y 0.75 para $I_{G'}/I_G$. Finalmente, en el caso del compuesto de plata y nanotubos (Ag/NTC) I_D/I_G es de 0.56 y la relación $I_{G'}/I_G$ tiene el valor de 0.75, similares a los valores del compuesto de zirconia.

Tabla 4.1. Comparación de los cambios de las relaciones I_D/I_G e I_G/I_G de las intensidades Raman para los diferentes materiales.

Muestra	I_D/I_G	I_G/I_G
NTC	0.496	0.960
CeO ₂ /NTC	0.479	0.702
TiO ₂ /NTC	0.818	0.555
ZrO ₂ /NTC	0.562	0.753
Ag/NTC	0.561	0.755

Los cambios descritos anteriormente indican que a medida que las nanopartículas se incorporan a la estructura superficial de los nanotubos de carbono, esta presenta más defectos y, en consecuencia, el valor de la relación I_D/I_G se incrementa. Estos valores son aproximaciones y para el caso de los valores del índice I_D/I_G para el compuesto de ceria (CeO₂/NTC) y los nanotubos de carbono sin nanopartículas (NTC) ambos valores son relativamente cercanos. Una posible explicación de porqué al incorporar las nanopartículas de ceria a la estructura de los nanotubos de carbono no hubo un cambio tan significativo en el índice I_D/I_G y por tanto, en la cristalinidad del material, es que, como se observa en las imágenes de HR-TEM, las nanopartículas de ceria se distribuyeron de una manera muy uniforme y con tamaños de partícula mucho más homogéneos, al compararlos con los otros compósitos, en los que las nanopartículas tendieron a formar aglomeraciones irregulares.

4.3. Caracterización tribológica del compuesto de ceria (CeO_2) y nanotubos de carbono

4.3.1. Calidad de las dispersiones

Como se mencionó en la revisión del estado del arte, una adecuada dispersión de un material nanoestructurado en un fluido es muy importante, en especial para las aplicaciones tribológicas. La figura 4.5 muestra una fotografía de las dispersiones de nanotubos de carbono y compósitos logrados en el laboratorio, antes de hacer la caracterización tribológica. Se observa que las dispersiones son estables, homogéneas y que los nanotubos de carbono no forman aglomerados, no se acumulan en la superficie y tampoco sedimentan. Este resultado confirma lo que se esperaba, que la dispersión de los nanotubos de carbono y de los materiales compósitos en agua se incrementa notablemente gracias a la funcionalización con ácidos.

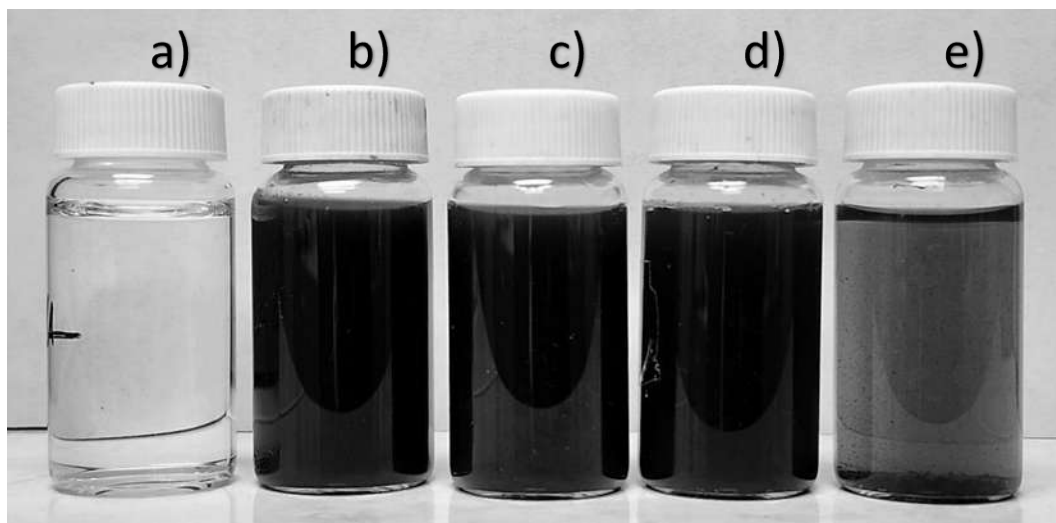


Figura 4.5. Fotografía de agua pura y 4 dispersiones usadas en los ensayos tribológicos. a) Blanco de agua pura, sin aditivos. b) Nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua a concentración de 0.10%p. c) Compósito de ceria y nanotubos de carbono (CeO_2/NTC) dispersos en agua a concentración de 0.10%p. d) Compósito de ceria y nanotubos a 0.05%p. e) Compósito de ceria y nanotubos a 0.01%p.

4.3.2. Pruebas tribológicas

En la figura 4.6 se muestra una gráfica de coeficiente de fricción (COF) como una función del tiempo, donde se observa el comportamiento tribológico para contactos acero-acero de un blanco que consiste en agua pura sin aditivos, nanotubos de carbono funcionalizados a concentración de 0.10%p, y diferentes concentraciones (0.10% p, 0.05% p y 0.01% p) del compuesto de ceria y nanotubos de carbono dispersos en agua. Los datos han sido procesados y se han suavizado (se ha removido ruido) usando el método de Savitzky-Golay. Para el blanco, que es un contacto acero-acero sumergido en agua pura, y corresponde a la línea de color negro en la figura 4.6, el coeficiente de fricción presenta valor inicial de ~ 0.14 , el cual se incrementa hasta ~ 0.31 solo 3 minutos después del inicio de la prueba. A continuación, se incrementa de manera constante, pero con menor pendiente, hasta alcanzar el valor final de ~ 0.38 .

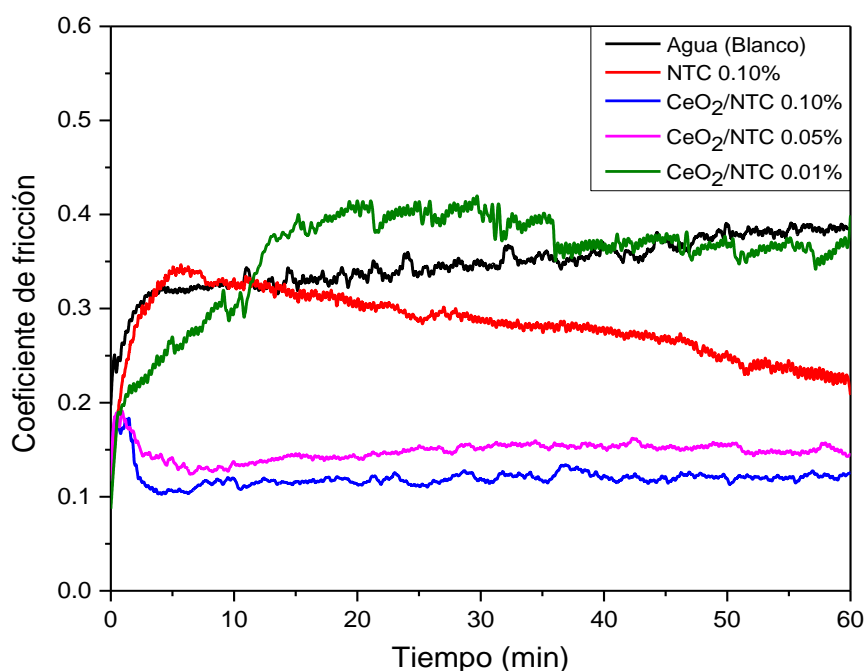


Figura 4.6. Coeficiente de fricción contra tiempo para agua pura y nanoaditivos (nanotubos de carbono funcionalizados y compuesto de ceria y nanotubos de carbono dispersos en agua).

Es claro que existen dos zonas de comportamiento del coeficiente de fricción. La primera zona es conocida comúnmente como zona de acomodación del contacto, en la que el COF se incrementa rápidamente debido a las primeras interacciones entre las rugosidades de las superficies de los pares de fricción, las cuales son severas. Una vez que ha habido cierto

acomodo, que ha ocurrido ese primer desgaste y que las crestas y valles microscópicas de los pares de fricción se han suavizado, se presenta la segunda zona, en la que el COF puede seguir creciendo o no, pero en el caso de sufrir un incremento, no es tan severo como en la primera zona de desgaste.

El comportamiento tribológico de los nanotubos de carbono funcionalizados y dispersos en agua a concentración de 0.10% p corresponde a la línea en color rojo (NTC 0.10% p) de la Figura 4.6. También se distinguen dos zonas diferentes de comportamiento tribológico. La primera zona, comprende desde el inicio del experimento con un valor inicial del COF de 0.12 que se incrementa rápidamente hasta su valor máximo de 0.34 en un lapso de ~ 5.7 min. La segunda zona de comportamiento tribológico se caracteriza por un decremento constante del COF desde el valor máximo de ~ 0.36 a los 5.7 min, hasta su valor final de ~ 0.21.

La línea en color azul (CeO_2/NTC 0.10%) y que representa los valores del COF más bajos que se obtuvieron, corresponde a la concentración de 0.10%p del compuesto de ceria y nanotubos de carbono. En este caso, el valor inicial del COF es de ~ 0.10, el cual se incrementa a ~ 0.18 durante los primeros tres minutos. Después de este tiempo, el COF decrece a ~ 0.10 y permanece constante hasta el final de la prueba.

La línea en color rosa (CeO_2/NTC 0.05% p) corresponde a la concentración de 0.05%p del mismo material disperso en agua. El COF inicial para este material es de ~ 0.10 y se incrementa hasta 0.18 durante los primeros 3 min del ensayo tribológico. Después, el COF decrece hasta ~ 0.14 y mantiene este valor por el tiempo restante de la prueba. Ambas concentraciones logran reducir el COF en comparación con el resultado para los nanotubos de carbono funcionalizados, y también en comparación con el blanco. A diferencia de estos, exhiben comportamiento relativamente estable a lo largo de la prueba tribológica.

Finalmente, la línea en color verde (CeO_2/NTC 0.01% p) representa los resultados para la concentración del compuesto de ceria y nanotubos de 0.01% p. Inicialmente el COF es de ~ 0.10, este valor se incrementa hasta cerca de 0.41 durante los primeros 15 min de la prueba y decrece un poco hasta alcanzar su valor final de ~ 0.38. Se observa que el comportamiento es diferente al blanco, y por momentos el COF es mayor a lo obtenido para este último, sin embargo, cerca del final de la prueba, ambos se comportan de manera similar. La Tabla 4.2 muestra los valores promedio del COF obtenidos en las diferentes pruebas.

Tabla 4.2. Coeficiente de fricción promedio para el blanco y diferentes concentraciones del compuesto de ceria y nanotubos de carbono.

Muestra	COF promedio
Blanco	0.3473
CeO ₂ /NTC 0.10%p	0.1202
CeO ₂ /NTC 0.05%p	0.1483
CeO ₂ /NTC 0.01%p	0.3564

Al observar los resultados de la Tabla 4.2, es claro que a medida que disminuye la concentración del material compuesto disperso en agua, se pierde el efecto de reducción de fricción. Con una concentración del compuesto de CeO₂/NTC de 0.05% p el COF exhibe valor promedio de 0.1483, muy cercano a 0.1202 observado con la concentración de 0.10% p. Sin embargo, al disminuir la concentración a 0.01% p, el COF se incrementa, incluso por encima del valor promedio del blanco.

Es evidente que el aditivo de NTC funcionalizados disminuye el COF con respecto al blanco. Los nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua a concentración de 0.10% p reducen el coeficiente de fricción, en relación con el blanco de agua sin aditivos. Además, el compuesto de ceria y nanotubos de carbono a concentraciones de 0.05% p y 0.10% p provoca la reducción todavía más significativa al coeficiente de fricción. No sucede así con la concentración más baja (0.01% p) del compuesto disperso en agua. La reducción del COF de los materiales compósitos podría relacionarse con lo que reportan Meng y col. (2018b) quienes hablan de un efecto sinérgico entre las nanopartículas y los nanotubos de carbono, que se traduce en reducción del COF. Un efecto sinérgico se refiere a cuando la combinación de dos variables produce un resultado mejor que el obtenido al emplear ambas variables por separado. En este caso, el material compuesto presenta mejores propiedades de reducción de fricción, que ambos materiales por separado.

Los resultados mixtos entre los desempeños tribológicos se pueden atribuir a la presencia de nanopartículas de CeO₂ en los aditivos, y a la concentración. Es claro que la adición de nanopartículas de CeO₂ mejora el rendimiento tribológico de los nanotubos de carbono (Figura 4.6). Con respecto a la concentración, bajas cantidades de aditivos significan que no hay suficientes nanocompuestos disponibles en los pares de contacto para formar las

películas protectoras de reducción de fricción. Cuando la concentración es apropiadamente alta, la cantidad de nanocompuestos que actúan en el área de fricción aumenta, formando películas protectoras y el efecto de reducción de fricción se hace evidente. Sin embargo, cuando la concentración de nanocompuestos es demasiado alta, las nanopartículas se aglomerarán y depositarán (H. Liu et al., 2018; Yu et al., 2007) reduciendo el número de nanopartículas disponibles en el área de fricción, aumentando el coeficiente de fricción y agravando el desgaste (Guan et al., 2022).

4.3.3. Mecanismos de reducción de fricción

A pesar de que lo reportado por Meng y col. (2018b) es para aceite mineral como fluido de contacto, el mecanismo de lubricación que proponen es interesante de abordar y se resume en que el compósito de nanotubos y nanopartículas entra en la interfase de fricción junto con el fluido lubricante, se atrapa en las rugosidades de la superficie de contacto y gradualmente se acumula, formando películas de depositación física que pueden reducir el desgaste de los pares de fricción.

Las películas protectoras pueden separar estos pares y conducir a la reducción de los comportamientos de desgaste adhesivo. Los nanotubos del compósito pueden soportar grandes cargas gracias a su alta resistencia mecánica, pero inevitablemente se rompen, liberando las nanopartículas ancladas en la superficie de los nanotubos, las cuales se adhieren fácilmente a la superficie del acero y luego forman parches protectores (Figura 4.7).

El mecanismo de lubricación anterior es una explicación probable de algunos de los fenómenos que se presentan en los materiales compósitos analizados en este trabajo, sin embargo, los resultados demuestran que depende del material compósito analizado. Los autores Meng y col. (2018b), también reportan que nanopartículas más pequeñas con dispersión más uniforme en la superficie de los nanotubos de carbono, pueden ser más efectivas para mejorar el efecto sinérgico de reducción de fricción, por lo que el tamaño de nanopartículas y su dispersión superficial deberán ser factores que tomar en cuenta al momento de analizar los compósitos y sus efectos tribológicos.

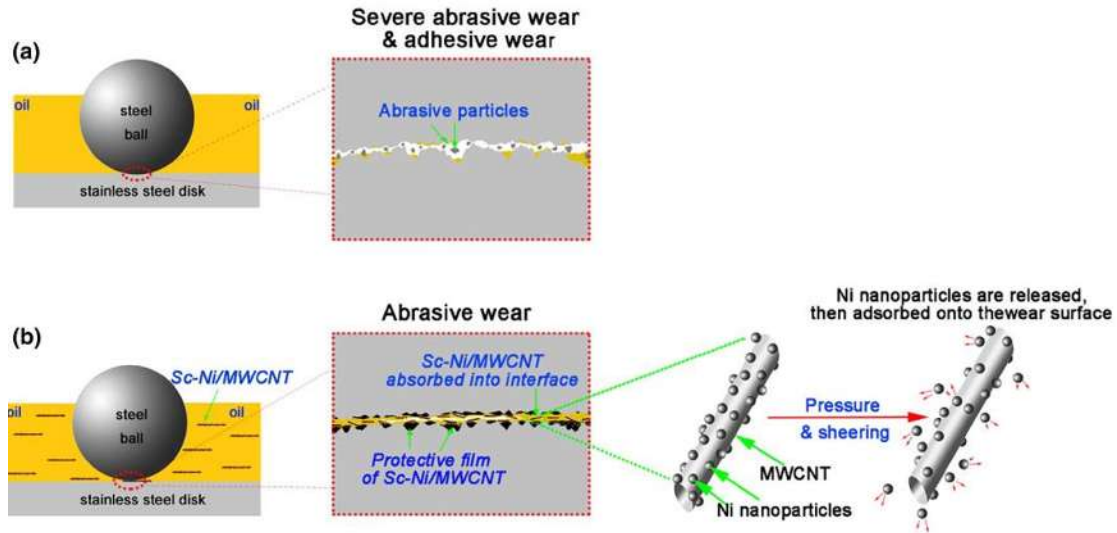


Figura 4.7. Esquema de modelos de lubricación para los pares de fricción lubricados por (a) aceite mineral puro y por (b) aceite mineral con un compuesto de Sc-Ni/MWCNT. Tomada de: (Y. Meng et al., 2018c).

De acuerdo con algunos reportes en la literatura (Chen et al., 2005; Cornelio et al., 2016; L. Liu et al., 2011; Y. Meng et al., 2018b, 2018c), los nanocompuestos probablemente cumplen la misma función que numerosos nanoaditivos: durante el proceso de deslizamiento, ya que pueden depositarse en las superficies deslizantes y luego formar películas protectoras, lo que reduce la fricción y el desgaste. Sin embargo, cuando la concentración es demasiado alta, lo cual depende del material, los nanocompuestos en exceso pueden “enredarse” en el borde de los pares de contacto, lo que provoca el incremento de fricción y desgaste.

4.3.4. Caracterizaciones con microscopía electrónica de barrido de los sustratos utilizados en los ensayos tribológicos.

En este apartado se presentan las caracterizaciones mediante microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscope - SEM) de los sustratos utilizados en las pruebas tribológicas descritas anteriormente. Se examinaron bajo el microscopio diferentes zonas de las huellas de contacto con el fin de determinar el tipo de desgaste y los cambios morfológicos que sufren las superficies de los sustratos, y mediante esas observaciones, tratar de dilucidar los mecanismos que permiten la reducción de fricción y desgaste en el caso de los NTC y los materiales compósitos.

4.3.5. Blanco

La Figura 4.8 presenta dos imágenes SEM del sustrato utilizado para la prueba del blanco de agua sin aditivos a dos magnificaciones (200x y 1000x). La huella no está muy bien definida, como se puede notar en la imagen 4.8a, en la cual también se observan elementos de desgaste y partículas transferidas desde la espiga al sustrato en la parte izquierda de la huella. Tampoco se observa una superficie pulida o con surcos definidos, aunque se observa un leve surco en brillante, este no se extiende por toda la huella, como se puede corroborar al observar la imagen 4.8b. La conclusión de estas observaciones es que el mecanismo de desgaste dominante es del tipo adhesivo (Mishina & Hase, 2019).

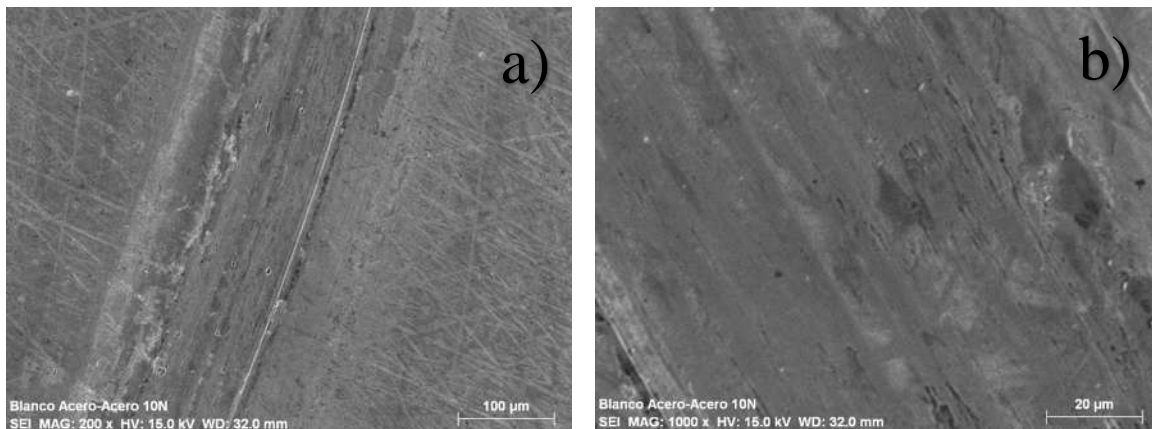


Figura 4.8. Imágenes SEM a 200x y 1000x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con agua sin aditivos (Blanco).

El correspondiente análisis EDS del sustrato de acero 1018 para el blanco se muestra en la Figura 4.9. No se observan señales significativas de elementos ajenos a la composición del acero 1018: hierro (Fe), carbono (C), manganeso (Mn), silicio (Si); fósforo (P) y azufre (S) en algunos aceros. La señal de oxígeno (O) puede deberse a la formación de óxidos de hierro debido las condiciones del rozamiento tribológico y el uso de agua como medio de contacto.

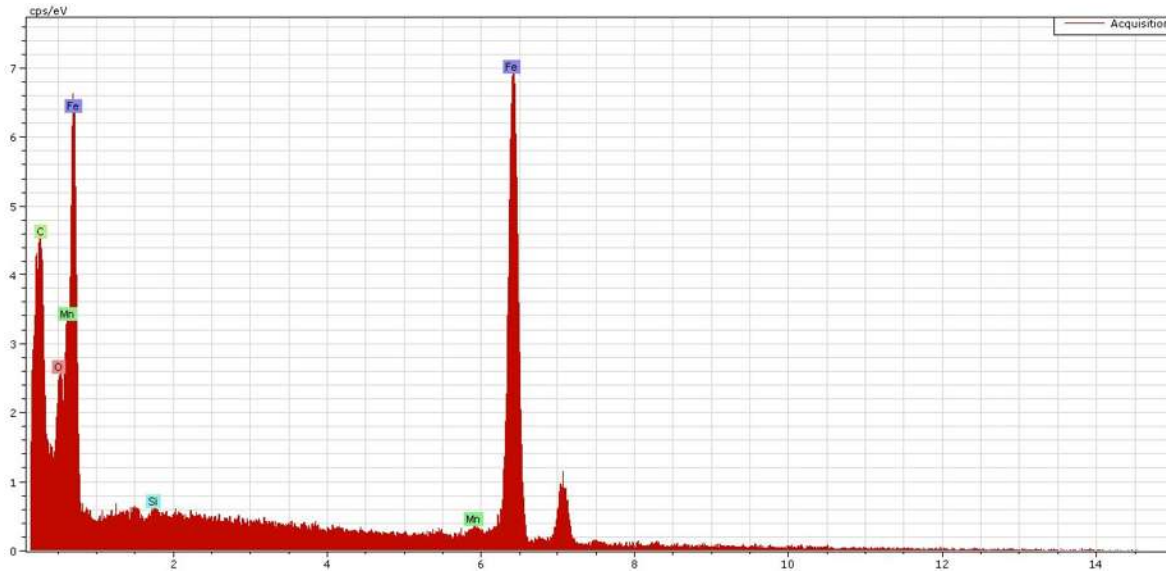


Figura 4.9. Gráfica de análisis elemental del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con agua sin aditivos (Blanco).

4.3.6. Nanotubos de carbono funcionalizados 0.10%p

En las Figuras 4.10 y 4.11 se muestran imágenes SEM a diferentes ampliaciones para el ensayo donde se utilizaron nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua a concentración de 0.10% p. A diferencia de las imágenes SEM del sustrato usado en el ensayo del blanco, en estas imágenes SEM se observa una huella bien definida, con cierto pulido de la superficie, así como numerosos surcos paralelos, los cuales se aprecian con más detalle en la Figura 4.11. El desgaste abrasivo tiene una topografía superficial muy característica que consiste en largos surcos paralelos que corren en la dirección de deslizamiento (Williams, 2005) por lo que se puede concluir que, en este caso, es el mecanismo de desgaste dominante. En la Figura 4.10b se pueden notar, además, algunos “baches” superficiales, probablemente causados por fatiga y desprendimiento de material.

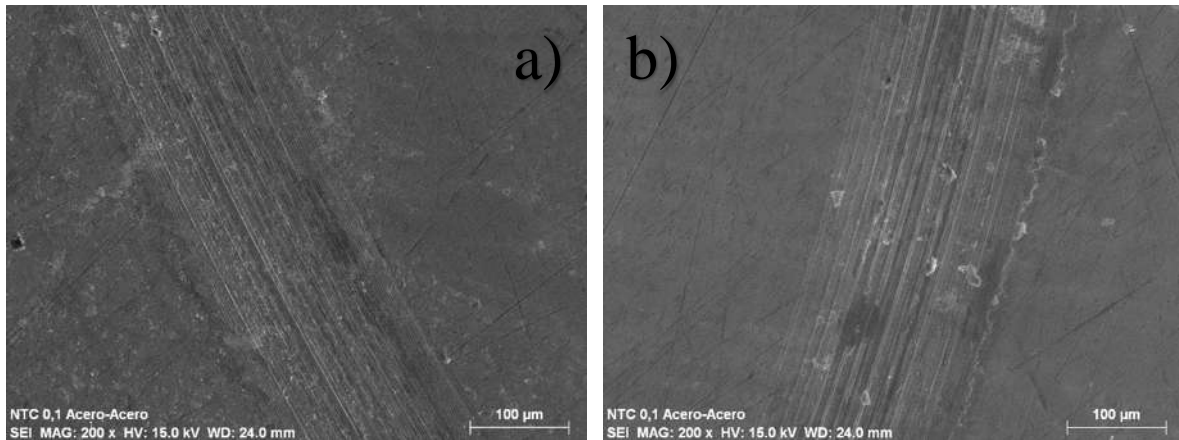


Figura 4.10. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero utilizando como lubricante agua con nanotubos de carbono dispersos a concentración de 0.1%p (NTC 0.1).

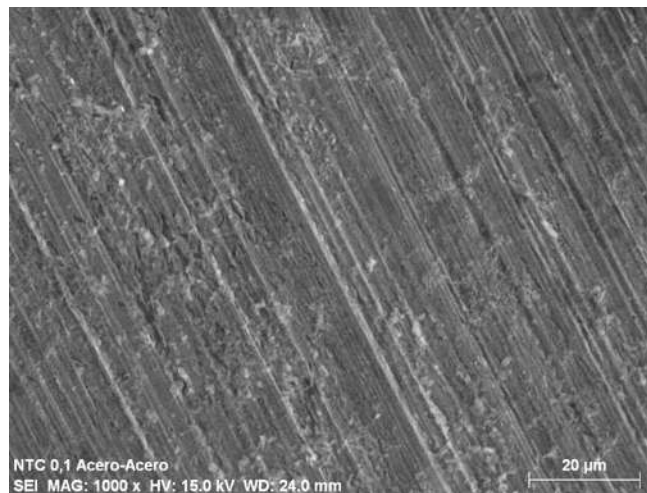


Figura 4.11. Imagen SEM a 1000x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero lubricado con agua con nanotubos de carbono dispersos a concentración de 0.1%p (NTC 0.1). Enfoque en el lado izquierdo de la huella.

En la Figura 4.12 se presenta el análisis EDS dentro de la huella de desgaste para el ensayo tribológico usando nanotubos de carbono funcionalizados a 0.10%p de concentración. Igual que en el anterior análisis EDS presentado, no se observan elementos ajenos a la composición del acero 1018.

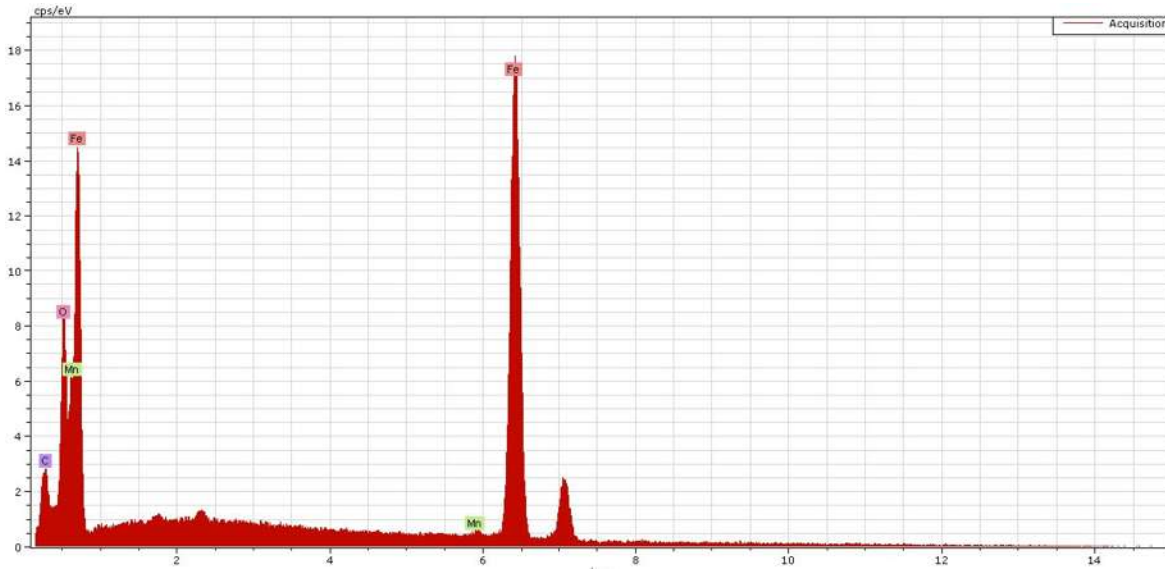


Figura 4.12. Gráfica de análisis elemental del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con agua con nanotubos de carbono dispersos a concentración de 0.1%p. Enfoque dentro de la huella.

4.3.7. Compósito de ceria (CeO_2) y nanotubos de carbono 0.10%p

La Figura 4.13 muestra dos imágenes SEM correspondientes al sustrato de acero del ensayo tribológico donde se utilizó el compuesto de ceria y nanotubos con concentración de 0.10%p como aditivo disperso en agua. La huella de desgaste está bien definida, severa y perceptible con ancho de huella aproximado de 185 μm . Los surcos paralelos, un poco más profundos y pronunciados en la dirección de deslizamiento son inmediatamente evidentes y están presentes en toda la huella de desgaste, por lo que se puede concluir que el tipo de desgaste predominante también es abrasivo.

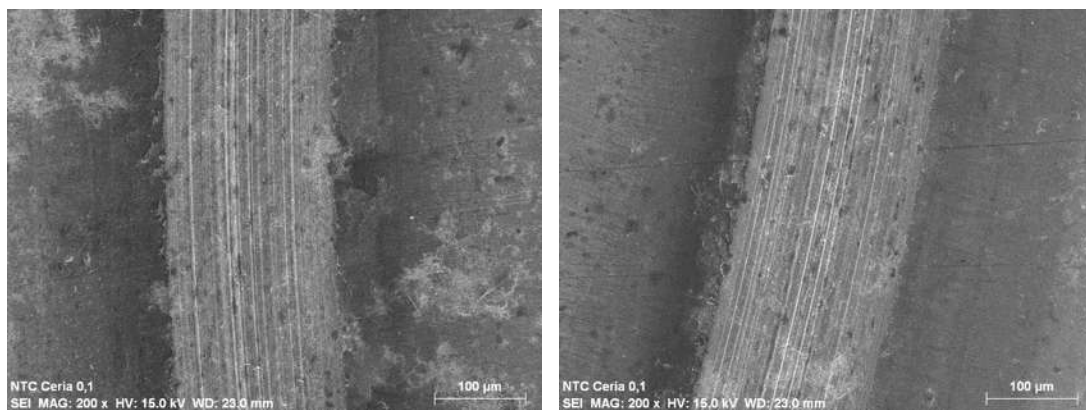


Figura 4.13. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo lubricado con (CeO_2 /NTC 0.10%) dispersos en agua. Enfoques en el lado izquierdo y derecho de la huella, respectivamente.

Amplificaciones a 1500x del sustrato de acero se muestran en la Figura 4.14. Se seleccionaron zonas de la huella de desgaste que se diferencian morfológicamente del resto. En la Figura 4.14a se muestra el detalle de un bache superficial en el que se tomaron análisis EDS dentro y fuera de esta zona diferenciada; sin embargo, no se encontró nada relevante. En cambio, cuando se realizó el mismo procedimiento de toma de análisis EDS en las zonas marcadas con rojo en la Figura 4.14b, se encontró una débil señal de cerio (Ce) al hacer dicho análisis en la zona marcada con el símbolo “ $\mu 3$ ”. Esta observación confirma que el compuesto se está depositando en la superficie de contacto. Los detalles se muestran en la Figura 4.15 y en la Tabla 4.3.

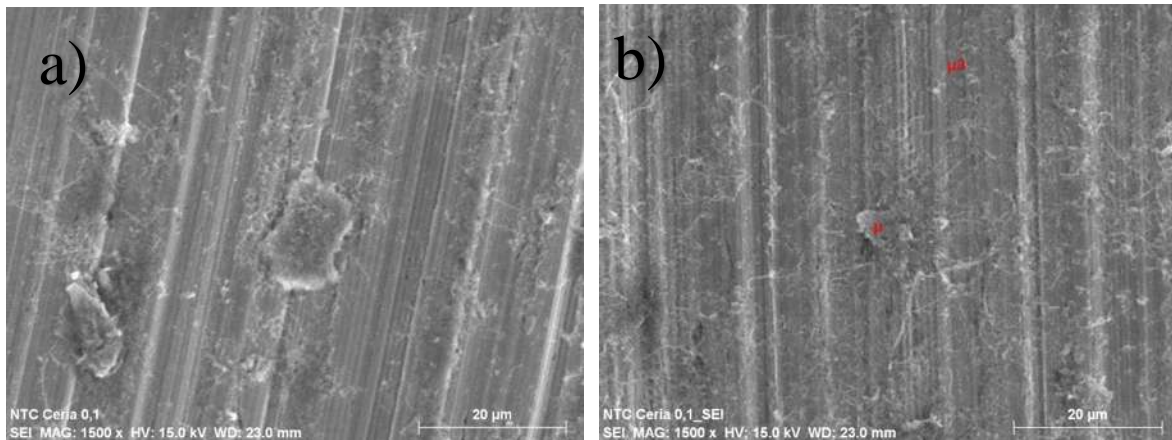


Figura 4.14. Imagen SEM a 1500x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con $(\text{CeO}_2/\text{NTC } 0.1)$ dispersos en agua. Detalle de una zona diferenciada a los surcos de la huella de contacto.

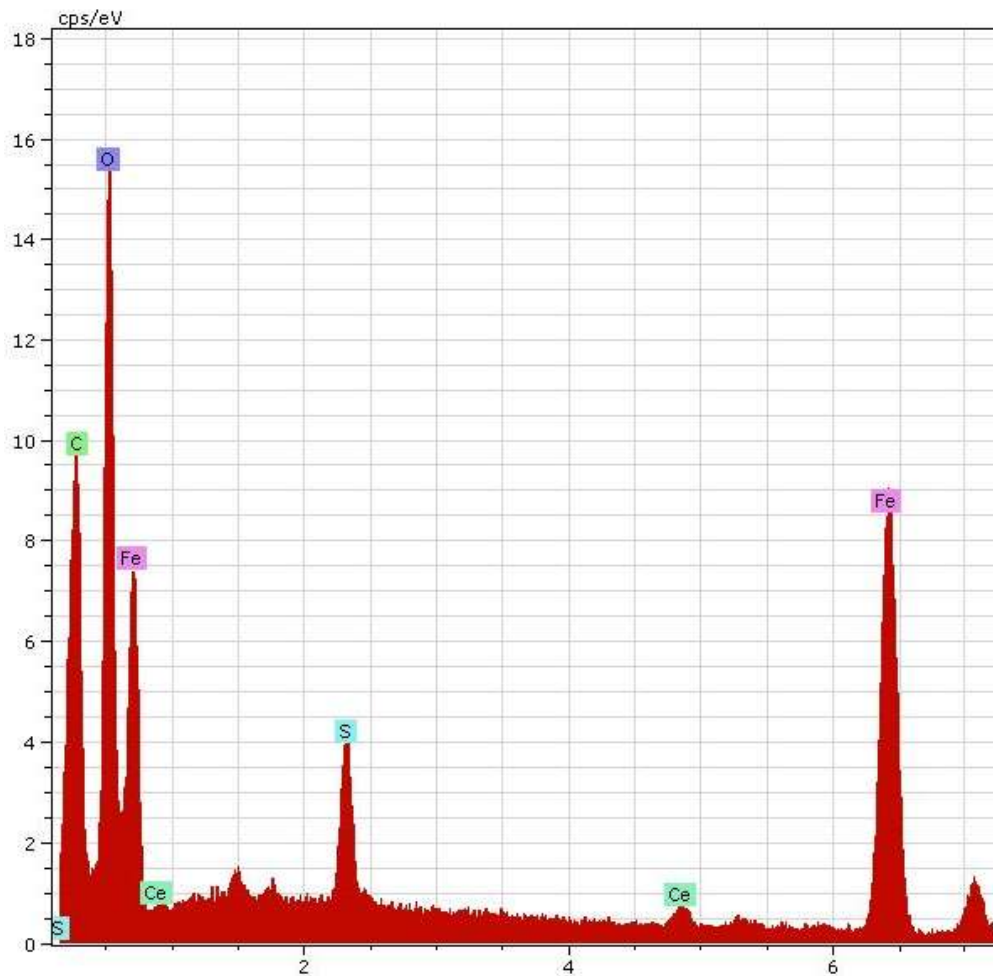


Figura 4.15. Gráfica del EDS 1 de la zona “μ3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto con (CeO₂/NTC 0.10% p) dispersos en agua.

Tabla 4.3. Tabla cuantitativa del análisis elemental en la zona “μ3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero acero con (CeO₂/NTC 0.10% peso) dispersos en agua.

Elemento	Serie	[% p]	[% p norm.]	[norm. a %]	Error en %
Carbono	K	13.7142	17.2934	32.9725	1.7153
Oxígeno	K	25.5091	32.1666	46.0416	3.1184
Hierro	K	35.2910	44.5014	18.2483	1.0835
Cerio	L	2.2679	2.8598	0.4674	0.1122
Suma:		79.3032	100.0000	100.0000	

4.3.8. Compósito de ceria (CeO_2) y nanotubos de carbono 0.01% p

En la Figura 4.16 se muestran dos imágenes SEM a diferentes ampliaciones para el sustrato usado en el ensayo con concentración de 0.01% p. Se sigue apreciando la formación de surcos paralelos en la dirección de deslizamiento, aunque menos pronunciados, con respecto a cuando se utilizó el aditivo a mayor concentración (Figura 4.13) lo que significa que el mecanismo de desgaste predominante es del tipo abrasivo.

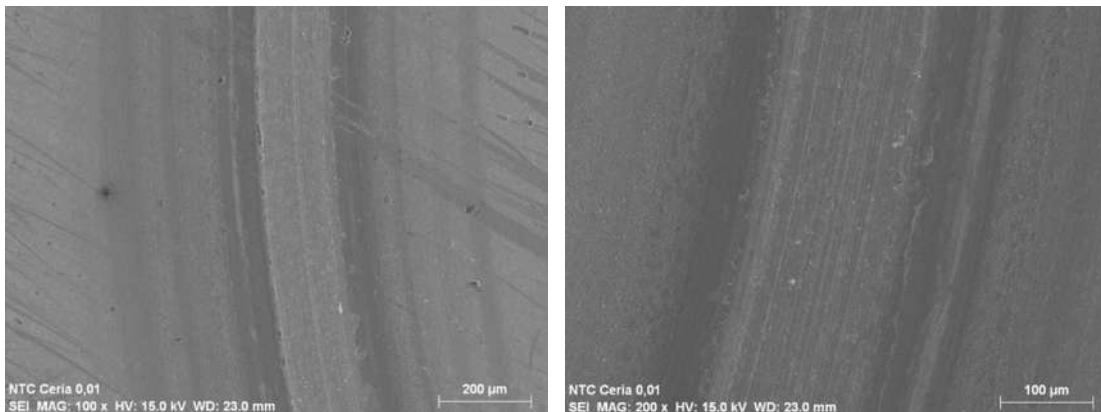


Figura 4.16. Imágenes SEM a 100x (izquierda) y 200x (derecha) de la huella de desgaste para el ensayo con el compósito de ceria y nanotubos de carbono a 0.01%p.

La huella no es tan clara y definida como en otros casos y se puede observar algunas fracturas dentro de la huella de desgaste. A pesar de que en esta prueba se utilizó una concentración tan pequeña, aparentemente es suficiente para cambiar el mecanismo de desgaste predominante con respecto al blanco (desgaste adhesivo) pero no para lograr efecto de disminución de fricción.

4.3.9. Comparación de resultados de microscopía electrónica de barrido

El ancho promedio de las huellas de desgaste, mediciones que se obtuvieron mediante análisis de las micrografías, se muestran en la Tabla 4.4. Una forma comúnmente aceptada de medir el desgaste es relacionarlo directamente con el ancho de huella; sin embargo, una manera más precisa es mediante el uso de técnicas de caracterización superficial como lo es la perfilometría óptica.

Tabla 4.4. Ancho promedio de las huellas de desgaste producidas con diferentes nanofluidos.

Muestra	Ancho de la huella de desgaste (μm)
Blanco, agua sin aditivos	248.6
Agua + NTC funcionalizados 0.10% peso	200.4
Agua + CeO_2 /NTC 0.10% peso	186.2
Agua + CeO_2 /NTC 0.01% peso	257.1

El porcentaje atómico de los elementos carbono, oxígeno, hierro y cerio presentes en la huella de desgaste de los diferentes ensayos tribológicos se determinó mediante los análisis EDS tomados en el interior de las huellas de desgaste. Un resumen de estos resultados se muestra en la Tabla 4.5. La cantidad de carbono y oxígeno detectada después de la prueba con el aditivo de CeO_2 /NTC a 0.10% peso es notoriamente más alta que la cantidad detectada con los otros nanoaditivos probados. Además, la cantidad de hierro en la zona de desgaste para esta concentración es la más baja de todos los nanoaditivos utilizados. El elemento cerio, que solo puede provenir del aditivo de ceria y nanotubos de carbono, se detecta solo a esta concentración del compósito.

Tabla 4.5. Porcentajes atómicos de los elementos en la zona de contacto para diferentes nanofluidos.

Elemento	Agua sin aditivos	NTC 0.10% p	CeO_2 /NTC 0.01% p	CeO_2 /NTC 0.10% p
Fe	78.12	66.97	76.88	18.24
O	18.68	19.12	11.61	46
C	3.2	12.7	10.12	32.97
Ce	0	0	0	0.47

4.3.10. Perfilometría óptica

Este apartado muestra los resultados de la caracterización de las superficies posterior a los ensayos de contacto, mediante perfilometría óptica. En muchas de las caracterizaciones tribológicas, posterior a los ensayos de fricción, se calcula la tasa de desgaste mediante diferencia de masas, pero no es un método muy confiable, razón por la cual se optó por

perfilometría óptica. El equipo utilizado, un perfilómetro óptico NANOVEA modelo P550, que mide simultáneamente la diferencia de alturas e intensidad de reflexión de la luz en la huella (Figura 4.17), sin embargo, nos enfocaremos en la diferencia de alturas ya que los datos de intensidad son más del tipo cualitativos y no son el enfoque de este proyecto.

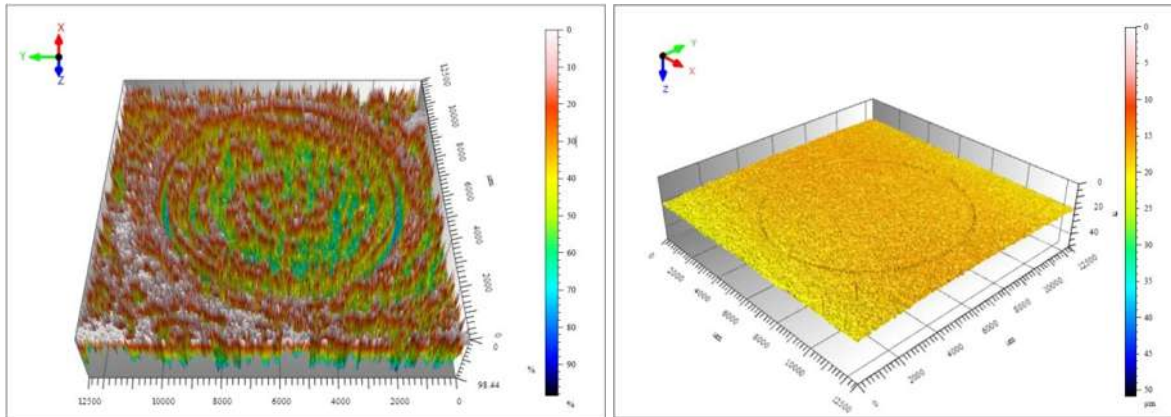


Figura 4.17. Análisis de perfilometría óptica del sustrato usado en el ensayo del blanco por (izquierda) intensidad de reflexión de la luz, (derecha) diferencia de altura en la huella de desgaste.

Para obtener el volumen removido, se utilizó una función del software de procesamiento de información que incluye el equipo NANOVEA, y que calcula el volumen removido. Se hicieron dos mediciones, una abarcando la huella completa y una en la zona interior de la huella. Al primer volumen se le resta el segundo, para que el cálculo del volumen removido solo tome en cuenta la zona efectiva de la huella. Este procedimiento se hace para excluir del cálculo de volumen removido, el volumen de las rugosidades dentro de la huella y evitar introducir errores en la medición.

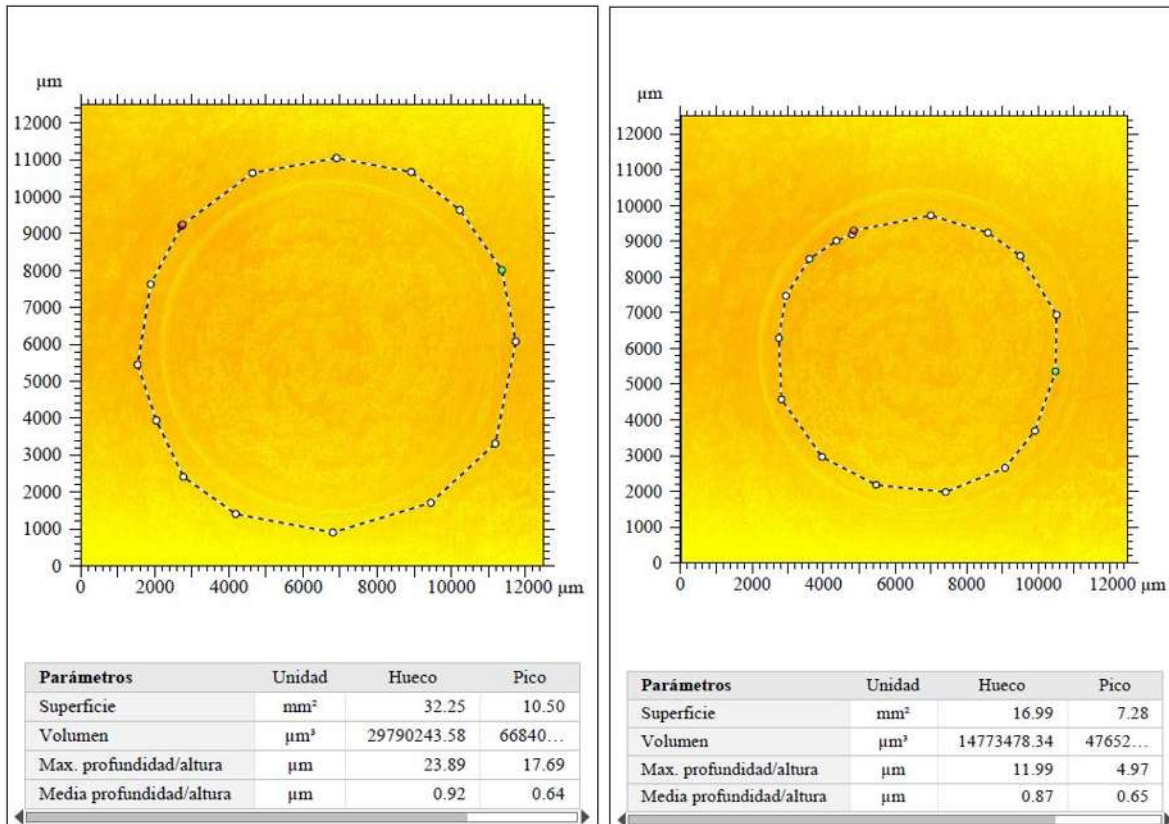


Figura 4.18. Análisis de perfilometría óptica por altura de las huellas de desgaste para el blanco. Medición de material removido fuera de la huella (izquierda). Medición de material removido dentro de la huella (derecha).

El procedimiento descrito anteriormente se llevó a cabo para los sustratos de las pruebas tribológicas y así, obtener el volumen efectivo removido en la huella de desgaste. La gráfica de la Figura 4.19 muestra visualmente los resultados para los diferentes ensayos del volumen de desgaste entre la longitud del recorrido, una forma comúnmente usada en la literatura para reportar desgaste. Como se observa en la gráfica, el uso de nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua a la concentración de 0.10% p disminuye ligeramente el desgaste, comparado con el blanco sin aditivos, además de reducir el coeficiente de fricción (sección 4.3.2, Figura 4.6). Mediante simulación dinámica molecular se ha demostrado previamente (Mylvaganam et al., 2009) que el rodamiento, la rotación o el vacío interno de los nanotubos de carbono no influye en la reducción del coeficiente de fricción, más bien es la formación de capas superficiales atómicamente lisas con una baja resistencia al corte interfacial.

La formación de estas capas superficiales también explica satisfactoriamente la reducción del desgaste, ya que habrá menos material removido del sustrato.

Comparando con el blanco, el compuesto de ceria y nanotubos de carbono usado como aditivo con concentración de 0.05% p puede reducir la cantidad de desgaste. Es evidente que ese aditivo tiene efectos de lubricación, ya que ambos, el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste son más pequeños que en el caso del blanco que solo contiene agua como medio de contacto. Cuando la concentración es adecuada, como en este caso, la cantidad de nanocompuestos que actúan en el área de fricción aumenta, formando películas protectoras y el efecto de reducción de fricción se hace evidente.

El caso del compuesto de ceria y nanotubos con 0.10% p de concentración es diferente, porque usado como aditivo, reduce efectivamente el COF, pero no la tasa de desgaste, la cual se incrementa ligeramente comparado con el blanco. Cuando la concentración de nanocompuestos es demasiado alta, las nanopartículas se agregan y depositan (H. Liu et al., 2018; Yu et al., 2007) reduciendo el número de nanopartículas disponibles en el área de fricción, agravando el desgaste (Guan et al., 2022). Las partículas agregadas y depositadas podrían actuar como un tercer cuerpo y causar abrasión, agravando ligeramente el desgaste.

Un caso que resalta del resto es lo que sucede con el compuesto de ceria y nanotubos con concentración de 0.01% p, ya que los resultados muestran un decremento en la tasa de desgaste, pero no en el COF. Como se comentó previamente, bajas cantidades de aditivos significan que no hay suficientes nanocompuestos disponibles en los pares de contacto para formar las películas protectoras de reducción de fricción (H. Liu et al., 2018; Yu et al., 2007).

Por otro lado, aunque la concentración no es lo suficientemente alta para formar las películas que permiten la disminución de fricción, quizá esa concentración es suficiente para lograr un efecto anti-desgaste, puesto que se ha probado previamente (L. Wu et al., 2020) que las nanopartículas de ceria (CeO_2) logran catalizar la oxidación de hierro metálico para formar una película tribológica que contiene óxido de hierro y ferrita, la cual no solo tiene una alta capacidad de carga, sino que también tiene una gran fuerza de unión con el sustrato, lo que da como resultado mayor capacidad anti-desgaste del sistema.

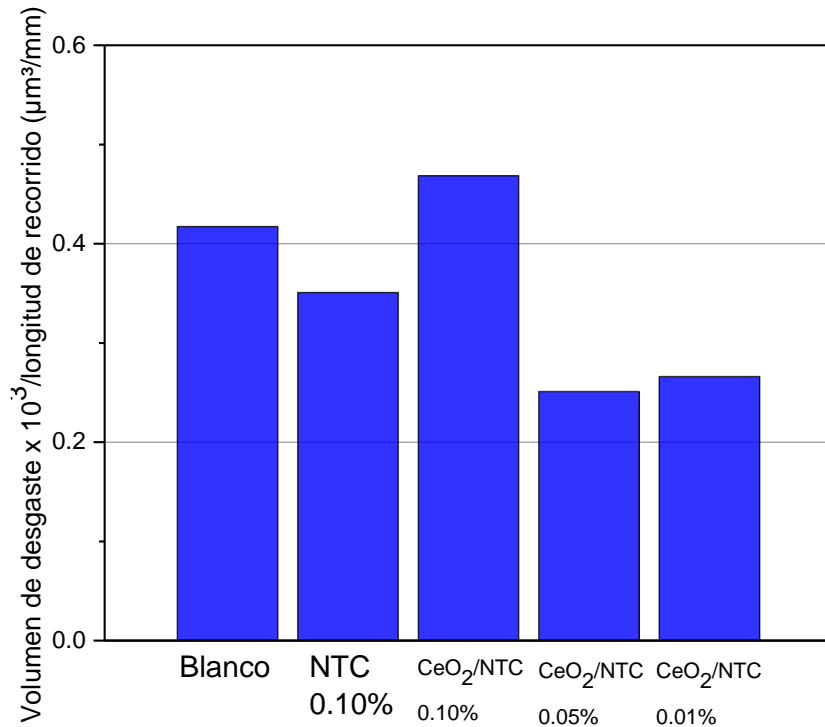


Figura 4.19. Gráfica de volumen de desgaste $\times 10^3$ /longitud de recorrido ($\mu\text{m}^3/\text{mm}$).

4.3.11. Caracterización Raman de los sustratos

Este apartado contiene los resultados de la caracterización Raman de los sustratos de acero 1018 utilizados en las pruebas tribológicas. Se contrastarán los resultados de antes y después de la evaluación tribológica, para analizar los cambios que ocurren en los materiales, producto de las condiciones de contacto planteadas anteriormente.

4.3.12. Blanco

La Figura 4.20 muestra el detalle de la huella de desgaste del blanco de acero 1018 en el que solo se utilizó agua como medio de contacto. La imagen fue obtenida por el equipo Raman, que cuenta con un microscopio acoplado. Este primer análisis se hizo para comprobar que la placa de acero no generaba interferencias significativas en el análisis de espectroscopia Raman. El resultado de los análisis dentro de la huella de desgaste (a) y fuera de esta (b, c), se muestra a detalle en la Figura 4.21.



Figura 4.20. Detalle de la huella de contacto del blanco acero-acero con agua como medio de contacto tribológico. (a) Dentro de la huella de desgaste. (b) Zona interior de la huella. (c) Zona exterior de la huella.

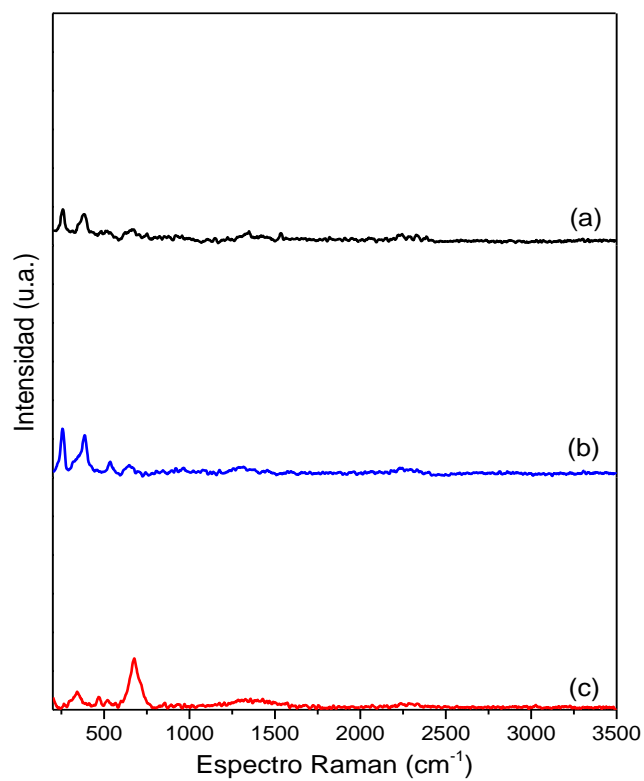


Figura 4.21. Espectros Raman tomados en diferentes zonas de la huella. (a) Dentro de la huella de desgaste. (b) Zona interna, fuera de la huella de desgaste. (c) Zona externa, fuera de la huella de desgaste.

En la figura anterior no se observan señales significativas que pudieran corresponder a algún espécimen químico ajeno al acero, de hecho, en los picos más grandes, las señales Raman mostradas están en el orden de intensidad de 200 u.a. Para los espectros Raman en color negro (a) y azul (b) solo se observan dos pequeños picos de intensidad ubicados aproximadamente en 258 cm^{-1} y 385 cm^{-1} , y que corresponden a óxidos de hierro en diferentes proporciones (Das & Hendry, 2011).

En el espectro Raman en color rojo (c), la banda con más intensidad se ubica en 671 cm^{-1} y se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los átomos de oxígeno a lo largo de los enlaces Fe-O, asignados al modo A_{1g} (Ibarra et al., 2015), y corresponde a Fe_3O_4 , también llamada magnetita. De estos resultados, se puede concluir que, dado que las señales Raman mostradas anteriormente no son de mucha intensidad, no causarán interferencias significativas al momento de tratar de identificar otros especímenes químicos depositados en la superficie de contacto del sustrato, para los ensayos donde se utilizaron aditivos dispersos en agua.

4.3.13. Nanotubos de carbono funcionalizados 0.10% p

Para el sustrato de acero que se empleó en la prueba tribológica donde se utilizaron nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua con una concentración de 0.10%p se siguió el mismo procedimiento de caracterización reportado anteriormente. Las zonas donde se tomaron los análisis Raman se muestran en las imágenes de la parte izquierda de la Figura 4.22. Los resultados de los análisis están en la gráfica de la derecha.

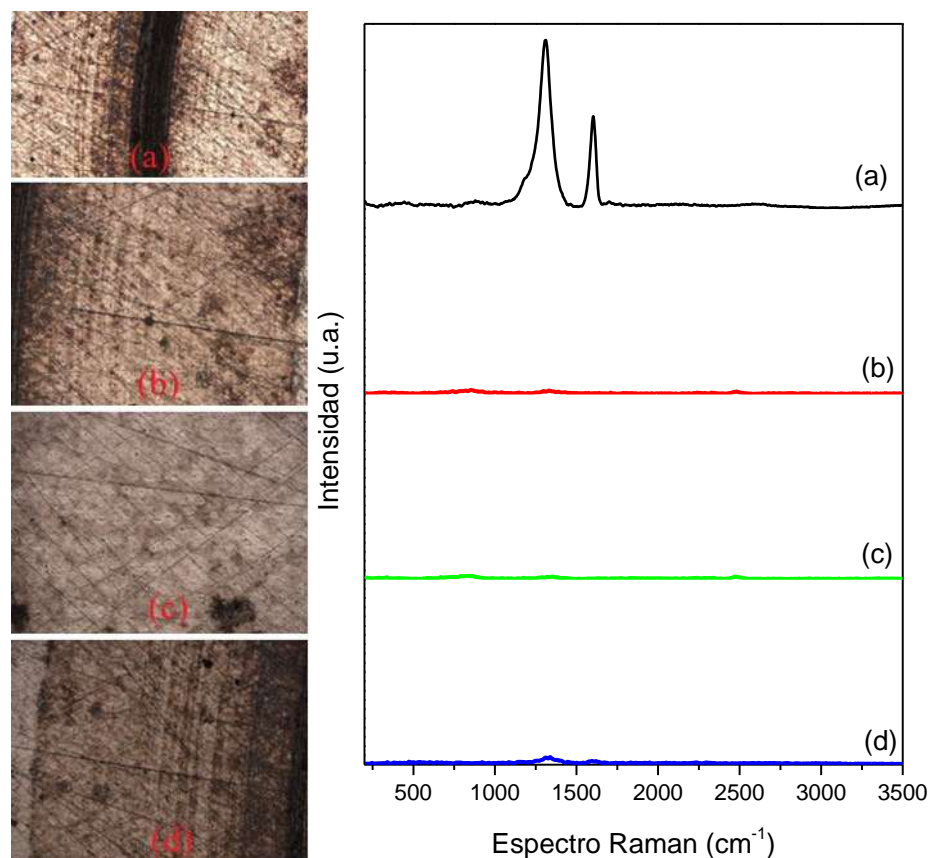


Figura 4.22. Resultados de espectroscopia Raman para el sustrato del ensayo tribológico del aditivo de nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua. (a) Dentro de la huella de desgaste. (b) (c) Zona interior, fuera de la huella de desgaste. (d) Zona exterior, fuera de la huella de desgaste.

Como se observa en la Figura 4.22, dentro de la huella de desgaste se detectaron dos señales Raman. Éstas se encuentran aproximadamente en 1315 cm^{-1} y 1605 cm^{-1} y corresponderían a las bandas D y G, respectivamente, lo que indica la presencia de un material cristalino de carbono depositado dentro de la huella de desgaste. El valor de la relación I_D/I_G es de 1.82, lo que indica que el material depositado en la huella exhibe cristalinidad muy baja. Sin embargo, el espectro Raman tampoco coincide con lo reportado en la literatura para carbono amorfo. El espectro Raman es más parecido al reportado para grafeno dañado (Jorio & Saito, 2021) que para nanotubos de carbono de pared múltiple. Fuera de la huella de desgaste no se detectaron señales significativas.

4.3.14. Compósito de ceria (CeO_2) y nanotubos de carbono 0.10% p

A continuación, se presentan los resultados de los análisis de espectroscopia Raman después del ensayo tribológico para el compósito de nanotubos de carbono y nanopartículas de ceria 0.10% peso en la figura 4.33.

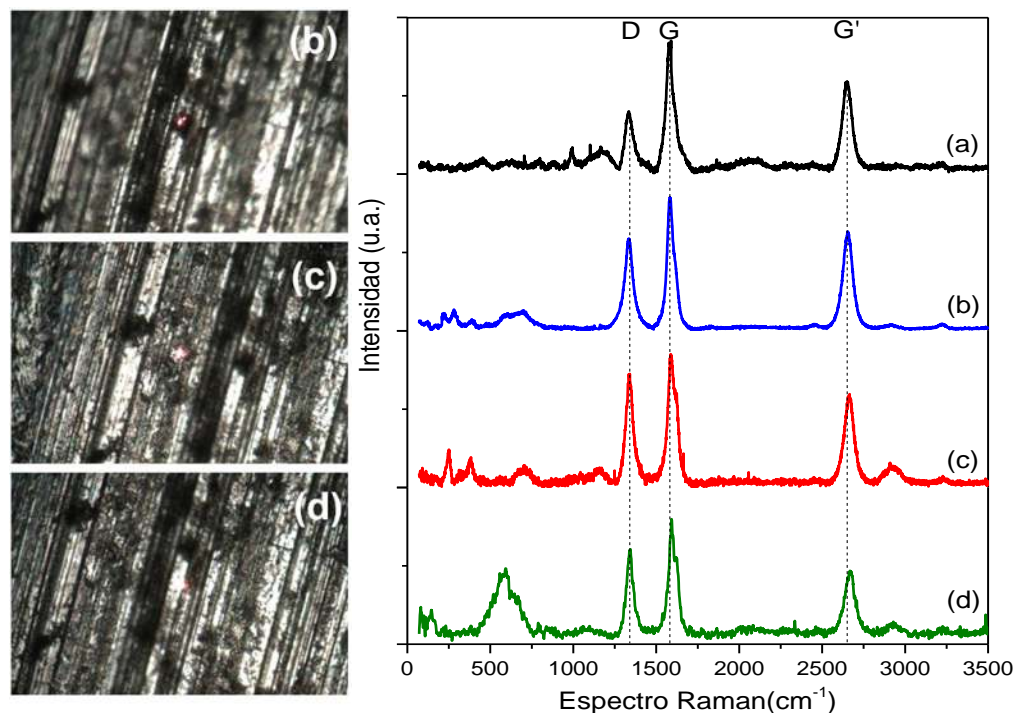


Figura 4.23. (Imagen derecha). Espectros Raman del sustrato usado en las pruebas tribológicas del compósito de ceria y nanotubos de carbono. (a) antes de las pruebas tribológicas. (b) después de la prueba, en una zona oscura dentro de la huella de desgaste. (c) zona gris dentro de la huella de desgaste. (d) zona clara dentro de la huella de desgaste. Las imágenes de la izquierda corresponden a la zona donde se tomaron los espectros Raman correspondientes.

Para comparar, el espectro Raman correspondiente al compósito de ceria y nanotubos antes de los ensayos tribológicos, corresponde a la figura 4.23a. Las figuras 4.23b, 4.23c y 4.23d corresponden a los análisis Raman tomados en diferentes zonas dentro de la huella de desgaste después de los ensayos.

Las imágenes de la izquierda de la figura 4.23 son las zonas descritas anteriormente. En la gráfica de la derecha se observan las bandas características D, G y G' de los nanotubos de carbono ubicadas a ~ 1340 , 1590 y 2660 cm^{-1} , respectivamente, y se aprecian variaciones de intensidad de estas bandas entre los diferentes análisis. Nuevamente, estos resultados demuestran que el material compuesto se deposita dentro de la zona de desgaste.

Los cambios en los valores I_D/I_G y $I_{G'}/I_G$ se detallan en la tabla 4.6. Como se comentó anteriormente, los cambios en los valores de estos índices se emplean frecuentemente como una medida para evaluar la cristalinidad de un material a base de carbono. Un incremento del valor de la relación de intensidad I_D/I_G implica que el material carbonoso presenta más defectos en su estructura (Lehman et al., 2011). Por otro lado, un aumento en la relación $I_{G'}/I_G$ es una indicación de que aumenta la alineación de largo alcance de las capas de carbono.

Tabla 4.6. Comparación de los cambios en las relaciones I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ de las intensidades Raman antes (a) y después de las pruebas tribológicas (b, c, d).

Muestra	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
CeO ₂ /NTC antes de los ensayos (a)	0.4714	0.6951
CeO ₂ /NTC zona oscura (b)	0.6915	0.7452
CeO ₂ /NTC zona gris (c)	0.8512	0.7004
CeO ₂ /NTC zona clara (d)	0.7706	0.6116

El compósito de ceria y nanotubos de carbono presenta un valor del índice I_D/I_G de 0.47. Comparado con los valores de los análisis Raman tomados dentro de la huella de desgaste, la muestra antes de los ensayos tiene la cristalinidad más alta, ya que en los ensayos posteriores se incrementa este valor. Una posible explicación de estos cambios en la cristalinidad es que los nanotubos de carbono dentro de la huella de desgaste podrían romperse debido a las condiciones de alta presión y rozamiento repetido durante el ensayo tribológico (Cornelio et al., 2016; L. Liu et al., 2011), lo que provoca la degradación del material y la consecuente caída de la cristalinidad. Los cambios de las relaciones $I_{G'}/I_G$ no son tan notables como lo son para las relaciones I_D/I_G , sin embargo, se observa un ligero incremento posterior al análisis tribológico, lo que puede ser causado por un apilamiento de láminas de carbono en las zonas en las que se llevó a cabo el análisis Raman. En la zona clara, donde aparentemente no hay acumulación de material, el valor de esta relación cae.

En la Figura 4.24 se muestra una zona fuera de la huella de desgaste donde se tomó un análisis Raman adicional. El resultado se muestra en la misma figura, en la gráfica de la derecha. En ella se puede observar que no aparecen los picos característicos de las bandas D, G y G' que sí aparecieron al hacer el mismo análisis dentro de la huella de desgaste. Solo se puede notar que aparece un pequeño pico en 585 cm^{-1} , que corresponde a algún espécimen

de hierro (Das & Hendry, 2011). Se puede concluir que, en el caso del compuesto de ceria y nanotubos de carbono, el material se deposita dentro de la huella de contacto y sufre degradación, lo que causa una caída en la cristalinidad y que los análisis de espectroscopía Raman no detectaron este material depositado fuera de la huella de desgaste.

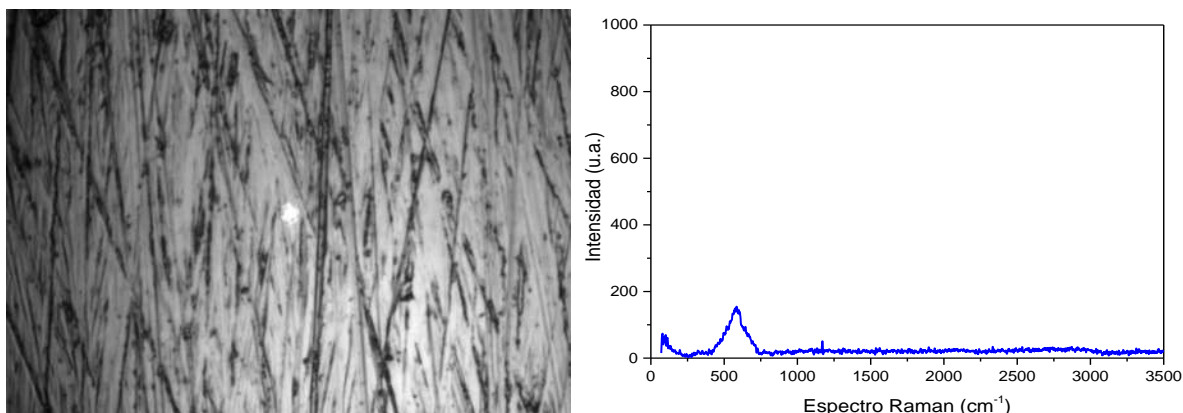


Figura 4.24. Izquierda. Zona fuera de la huella de desgaste donde se tomó el análisis Raman. Derecha. Gráfica de espectroscopía Raman correspondiente.

4.3.15. Compósito de ceria (CeO_2) y nanotubos de carbono 0.01% p

La Figura 4.25 muestra los resultados de los análisis de espectroscopia Raman para diferentes zonas de la huella, correspondientes al sustrato usado en la prueba donde se usó el compuesto de ceria y nanotubos de carbono a una concentración de 0.01% p.

Las señales Raman detectadas cerca de 700 cm^{-1} y antes de esta medida, corresponden a óxidos de hierro en diversas proporciones (Das & Hendry, 2011), como se comentó previamente. Para los espectros 0A y 0B, que fueron tomados dentro de la huella de desgaste, se pueden apreciar señales cerca de aproximadamente 1315 cm^{-1} , 1600 cm^{-1} y 2620 cm^{-1} que corresponderían a las bandas D, G y G' respectivamente. En el caso de la banda G', se observa muy tenue en comparación con las bandas D y G, que están bien definidas.

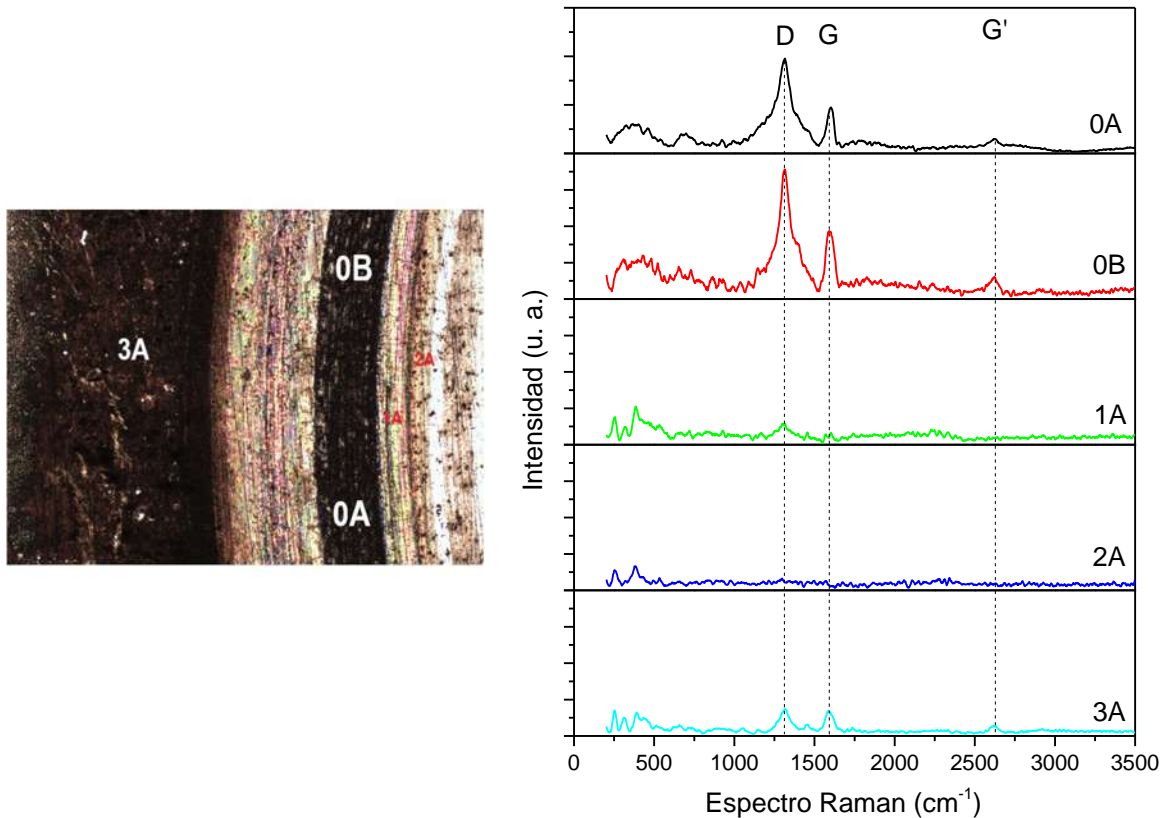


Figura 4.25. Espectros Raman para diferentes zonas del sustrato de acero usado en la prueba del nanofluido del compósito de ceria y nanotubos de carbono a una concentración de 0.01%p. 0A y 0B: zonas dentro de la huella. 1A zona interna y clara de la huella. 2A zona interna, alejada de la huella. 3A zona exterior y oscura alejada de la huella.

En los espectros 1A y 2A, tomados fuera de la huella de desgaste, no se observan señales significativas de las bandas mencionadas anteriormente. Sin embargo, estas vuelven a aparecer, aunque muy tenues y débiles en el espectro 3A, que fue tomado en una zona exterior y alejada de la huella de desgaste. Este análisis demuestra que en la huella de desgaste se está depositando el compósito de ceria y nanotubos de carbono, y que este sufre una degradación, debido a que la banda D, que mide la cantidad de defectos en la estructura carbonosa, se ha incrementado de manera significativa, en comparación con la banda G. Un análisis cuantitativo de la variación de los índices I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ se muestra al final de este apartado.

4.3.16. Compósito de ceria (CeO_2) y nanotubos de carbono 0.05% p

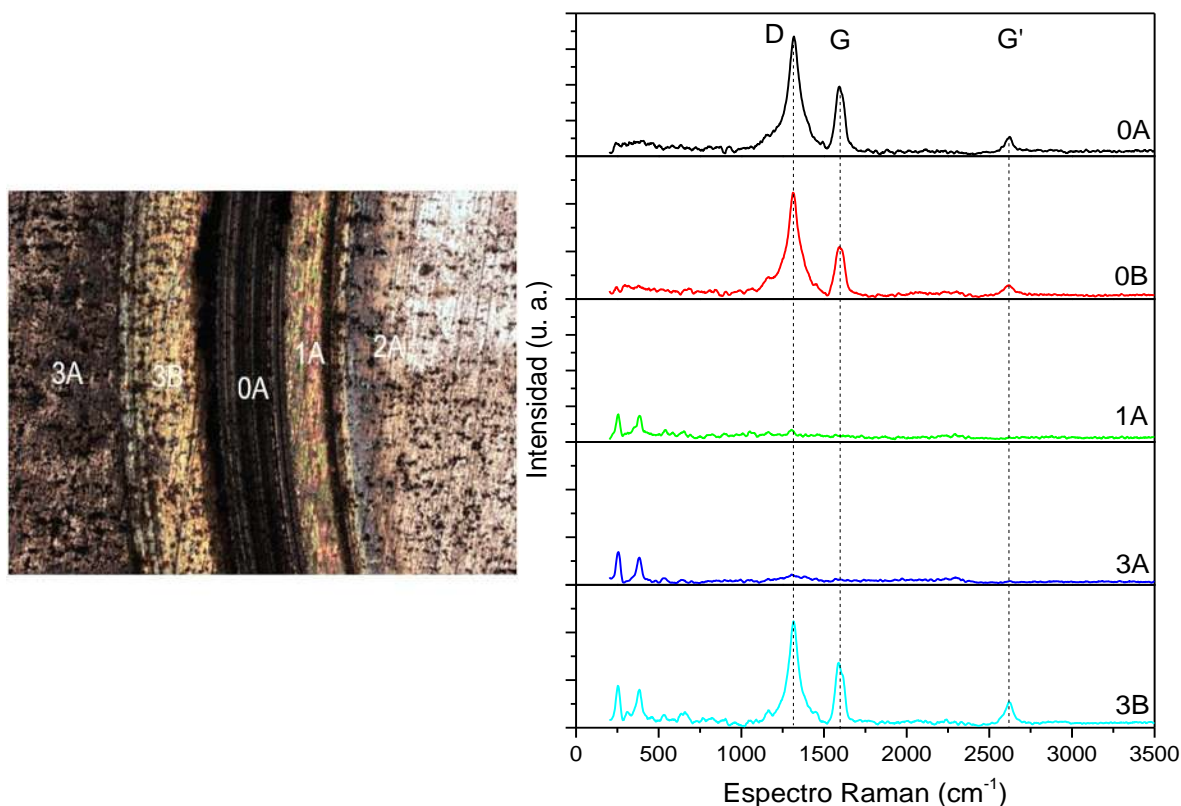


Figura 4.26. Espectros Raman para diferentes zonas del sustrato de acero usado en la prueba del nanofluido del compósito de ceria y nanotubos de carbono a una concentración de 0.05% peso. 0A y 0B: zonas dentro de la huella. 1A zona interna y clara de la huella. 2A zona interna, alejada de la huella. 3A zona exterior y oscura alejada de la huella.

La Figura 4.26 muestra los resultados de los análisis Raman correspondientes para el sustrato usado en la prueba del compósito de ceria y nanotubos de carbono a una concentración de 0.05% p. Sucede algo parecido como con el sustrato anterior. Dentro de la huella, en las zonas 0A y 0B, aparecen señales correspondientes a las bandas D, G y G', siendo esta última la más tenue. En las zonas 1A y 3A, que son zonas fuera de la huella de desgaste, no se detectan señales Raman significativas. En el espectro Raman tomado en la zona 3B se notan claramente las señales D, G y G'. Este es un dato atípico, dado que en las anteriores mediciones no se detectaron señales de tanta intensidad de materiales de carbono fuera de la huella de desgaste.

La explicación más probable es que aleatoriamente se tomó el análisis Raman en un punto en el cual se depositaron algunos nanotubos de carbono, dando lugar a la señal

detectada. Esta depositación de material carbonoso no sucede de manera muy probable fuera de la huella de desgaste, dado que hay otros análisis Raman y en ninguno se detectaron señales significativas. Nuevamente, el material depositado ha sufrido una degradación, lo cual es evidente al observar la intensidad de la banda D en comparación con la banda G.

4.3.17. Comparación de resultados de espectroscopía Raman

Un cotejo de los resultados de los análisis Raman de las zonas de desgaste para algunos de los nanoaditivos probados se muestran en la Figura 4.27. A modo de comparación, se incluye el espectro Raman del compuesto de CeO₂/NTC sintetizado (espectro a). Se distinguen claramente las bandas D, G y G' características de los nanotubos de carbono. Los valores correspondientes de las relaciones I_D/I_G e I_{G'}/I_G se detallan en la Tabla 4.7.

Se observa un aumento significativo de la relación de intensidad del índice I_D/I_G con respecto al valor de referencia, especialmente para las áreas desgastadas producidas con NTC 0.10%p y 0.01%p y 0.05%p del compuesto de CeO₂/NTC. Al mismo tiempo, la relación correspondiente I_{G'}/I_G obtenida para estas concentraciones experimentó una importante disminución. Estas observaciones indican que la calidad estructural de las películas carbonosas que se depositan en la zona de contacto al usar estos nanofluidos se vuelve más defectuosa y las capas de grafeno se vuelven menos alineadas. Para el caso del compuesto de CeO₂/NTC con concentración de 0.10% p, el índice I_D/I_G es ligeramente mayor y el I_{G'}/I_G es mayor que el valor de referencia. Esto indica un incremento de la alineación entre las capas de las hojas de grafeno depositadas en la interfaz, inducidas por el rozamiento.

La hipótesis planteada a partir de estos resultados es que las nanopartículas de CeO₂ ancladas en los nanotubos de carbono interactúan con la superficie del acero de manera más favorable que los nanotubos sin nanopartículas, oxidan catalíticamente el hierro a óxidos de hierro, cambiando la microdureza de la interfase, obteniendo protección contra el desgaste (L. Wu et al., 2020). Al mismo tiempo, la presencia de nanotubos de carbono promueve la formación de capas de grafeno grandes y alineadas con baja resistencia al corte interfacial (Suárez-Martínez et al., 2016), lo que da como resultado el COF más bajo detectado.

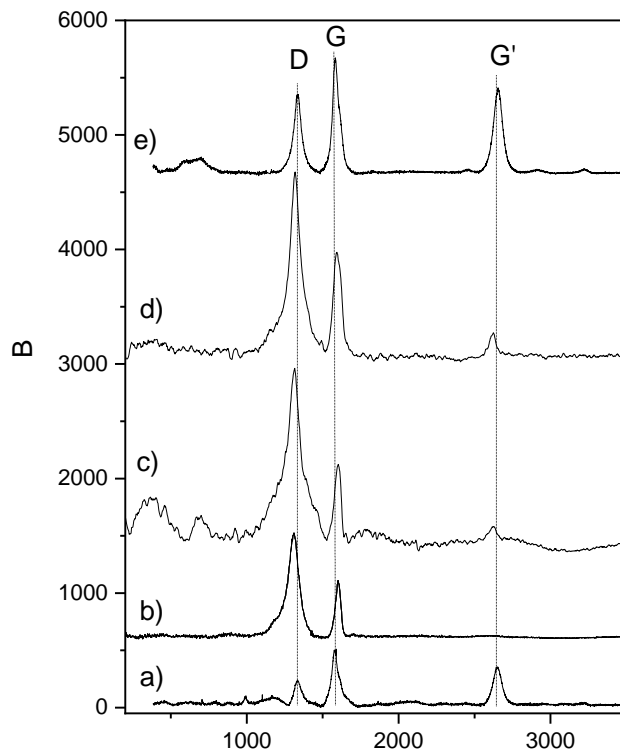


Figura 4.27. Espectro Raman de a) referencia (compósito de ceria y nanotubos de carbono, polvo). Zonas de desgaste producidas cuando se utilizan los nanofluidos de: b) nanotubos de carbono 0.10%p, c) compósito de ceria y nanotubos 0.01%p, d) compósito de ceria y nanotubos de carbono 0.05%p y e) compósito de ceria y nanotubos 0.10%p.

Tabla 4.7. Relaciones de intensidad de los índices I_D/I_G and $I_{G'}/I_G$ de las señales Raman para la referencia (compósito de ceria y nanotubos) y dentro de las huellas de desgaste producidas cuando se utilizaron diferentes concentraciones y nanoaditivos.

Muestra	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
Referencia	0.47	0.69
NTC 0.10 %p	1.88	No detectada
CeO ₂ /NTC 0.01%p	2.04	0.29
CeO ₂ /NTC 0.05%p	1.64	0.23
CeO ₂ /NTC 0.10%p	0.69	0.74

4.4. Caracterización tribológica del compuesto de plata (Ag) y nanotubos de carbono

4.4.1. Pruebas tribológicas

El comportamiento durante el ensayo tribológico del blanco, nanotubos de carbono funcionalizados y el compuesto de plata con nanotubos de carbono a concentraciones de 0.10%p y 0.05%p se presenta en la Figura 4.28. No se hicieron pruebas para la concentración de 0.01%p debido a que, como se demostró previamente, esa concentración es tan pequeña, que no hay material suficiente para observar reducción del coeficiente de fricción. Ambas concentraciones del compuesto de plata y nanotubos reducen el coeficiente de fricción con respecto al blanco, pero el mejor resultado se obtiene a la concentración de 0.10%p, ya que el comportamiento del COF es siempre cercano 0.12 aproximadamente. En el caso de la concentración de 0.05% p, el COF se incrementa inicialmente hasta valores de 0.25 y luego decrece constantemente a lo largo de la prueba, hasta alcanzar valores cercanos a los de la concentración de 0.10% p.

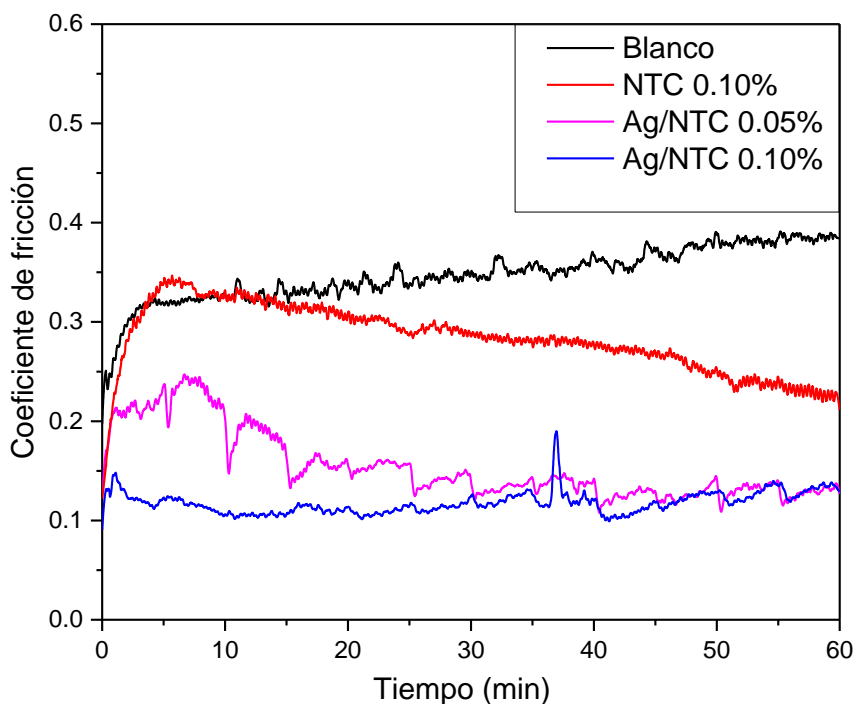


Figura 4.28. Comparación del comportamiento tribológico entre el blanco, nanotubos de carbono y dos concentraciones del compuesto de nanopartículas de plata y nanotubos de carbono.

La Tabla 4.8 muestra los COF promedio para las 3 pruebas, notándose que, aunque el comportamiento a lo largo del ensayo es muy distinto, los valores promedio no son tan diferentes entre sí, a pesar de la disminución de la concentración del compósito de plata y nanotubos.

Muestra	COF promedio
Blanco	0.3473
NTC 0.10% p	0.2831
Ag/NTC 0.10% p	0.1178
Ag/NTC 0.05% p	0.1543

Tabla 4.8. Coeficiente de fricción promedio para el blanco y diferentes concentraciones del compósito de plata y nanotubos de carbono.

Sobre el mecanismo que permite la reducción de fricción, los autores Meng y col. (Y. Meng et al., 2018b), quienes trabajaron con el compósito de nanopartículas de plata y nanotubos de carbono disperso en aceite lubricante, infieren a partir de resultados experimentales que el compósito de plata y nanotubos de carbono mejora el estado de lubricación debido a que se deposita en la superficie desgastada y rellena los defectos superficiales (valles y surcos) durante el proceso de deslizamiento por lo que alisa la superficie de la huella. Proponen, además, que debido a las condiciones tribológicas una porción de los nanotubos de carbono se rompe, hasta cierto punto, de modo que una cantidad considerable de las partículas de plata se libera sobre la huella de desgaste y continúa desempeñando un papel protector.

4.4.2. Caracterización del sustrato mediante microscopía electrónica de barrido

Las imágenes obtenidas por SEM del sustrato de acero utilizado en el ensayo tribológico con el compósito de plata y nanotubos a concentración de 0.10% p (Figura 4.29), confirman que el mecanismo de desgaste predominante es, una vez más, del tipo abrasivo; sin embargo, esta vez la huella se observa más marcada, de apariencia más severa, con surcos visualmente más profundos, que siguen siendo paralelos, con baches superficiales y descamaciones en el borde

de esta, confirmando desgaste abrasivo mucho más severo en comparación con las imágenes obtenidas para el sustrato del ensayo donde se usó el compuesto de ceria y nanotubos.

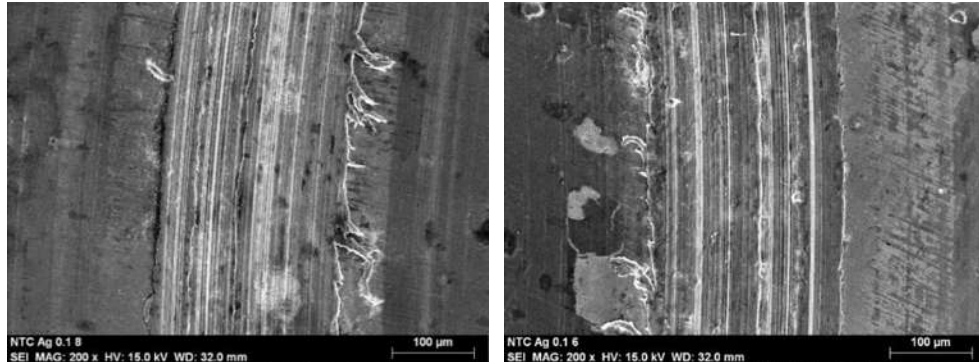


Figura 4.29. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (Ag/NTC 0.10%) dispersos en agua. Enfoques en el lado izquierdo y derecho de la huella, respectivamente.

Detalles dentro de la huella, que destacan por ser morfológicamente diferentes al usar la amplificación de 1000x (Figura 4.30a), muestran un bache junto a los surcos, que se encuentra cerca de una zona de aparente transferencia de material. Se repitió el procedimiento de la toma de análisis EDS dentro y fuera del bache, pero no se encontró nada relevante por reportar. Al centro de la huella (Figura 4.30b), se aprecia el detalle de las láminas de material deformado, aparentemente por la formación de “debris”, término que se refiere a los restos de material que se generan durante el proceso de desgaste de dos superficies en contacto.

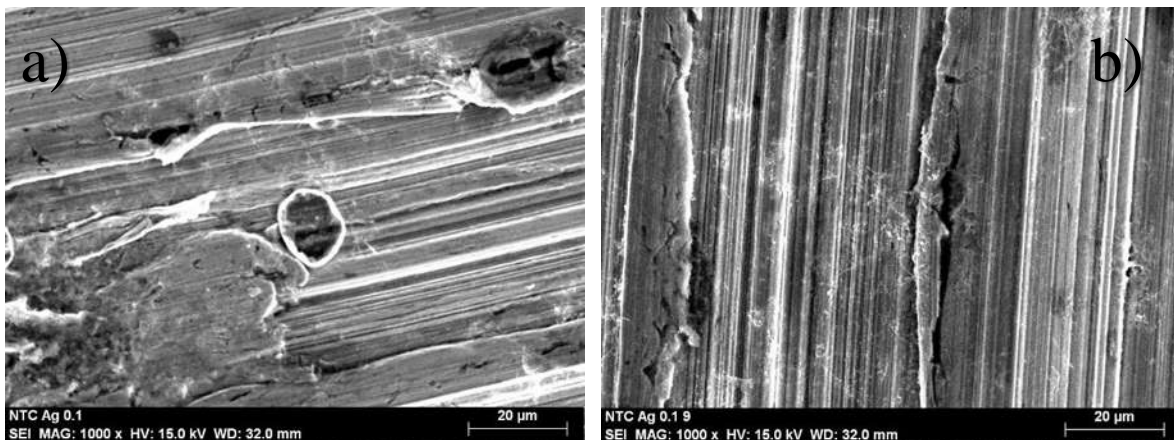


Figura 4.30. Imágenes SEM a 1000x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con el compuesto de plata y nanotubos de carbono dispersos en agua a concentración de 0.1%p (Ag/NTC 0.10% p).

Detalles de zonas dentro de la huella.

Para la caracterización mediante análisis EDS, se seleccionaron diferentes regiones representativas dentro y fuera de la huella de desgaste, las cuáles se pueden apreciar a detalle en la Figura 4.31. Los resultados de los análisis constataron que no existen elementos que sean ajenos a la composición química del acero 1018, por lo que se ha decidido omitirlos.

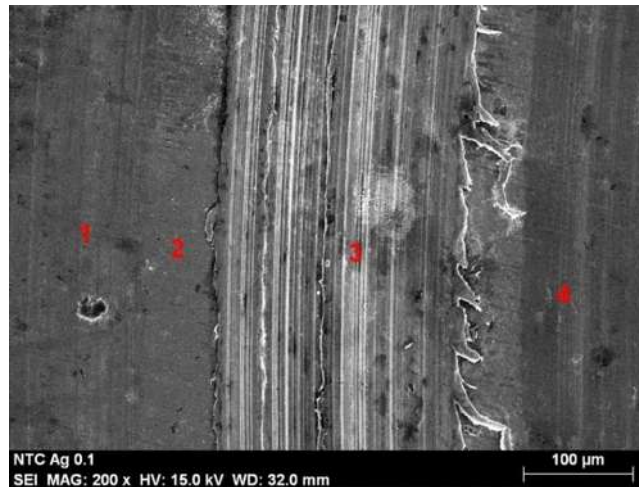


Figura 4.31. Imagen SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo con (Ag/NTC 0.10%) dispersos en agua. Enfoque en el lado izquierdo de la huella. Se muestran en las imágenes las zonas exactas (con números rojos 1-4) donde se tomaron los análisis elementales (EDS).

4.4.3. Caracterización mediante espectroscopía Raman

En la Figura 4.32 se muestran los resultados del procedimiento de analizar por espectroscopía Raman diferentes zonas dentro y fuera de la huella de desgaste para el sustrato de la prueba, donde se utilizó el compuesto de plata y nanotubos de carbono como aditivo, así como la comparación con los resultados del análisis Raman tomados antes de los ensayos tribológicos (a). Se puede notar de inmediato que los resultados no son parecidos a lo que se obtuvo al hacer los mismos análisis al sustrato del ensayo con el compuesto de ceria y nanotubos de carbono. En este caso, para los análisis dentro de la huella, no se observan las características bandas D, G y G', excepto quizá para el análisis (b), donde se observa lo que parece ser una banda D traslapada con la banda G y posteriormente una pequeña señal de baja intensidad que correspondería a G'. Las posibles causas de este comportamiento son que el material compuesto se está degradando o que al hacer los análisis Raman, estos no se llevaron a cabo sobre zonas en las que se depositó el compuesto. La Figura 4.33 muestra la zona fuera de la

huella en la que se llevó a cabo un análisis Raman adicional, en el cual se observan algunos picos de baja intensidad. Las señales Raman en 116 y 590 cm^{-1} corresponden a óxido de hierro en alguna de sus formas. (Das & Hendry, 2011). Los picos localizados en 1335 y 1598 cm^{-1} corresponden a nanotubos de carbono. Estos últimos son de muy baja intensidad, lo que implica una baja concentración de estos materiales fuera de la huella de desgaste.

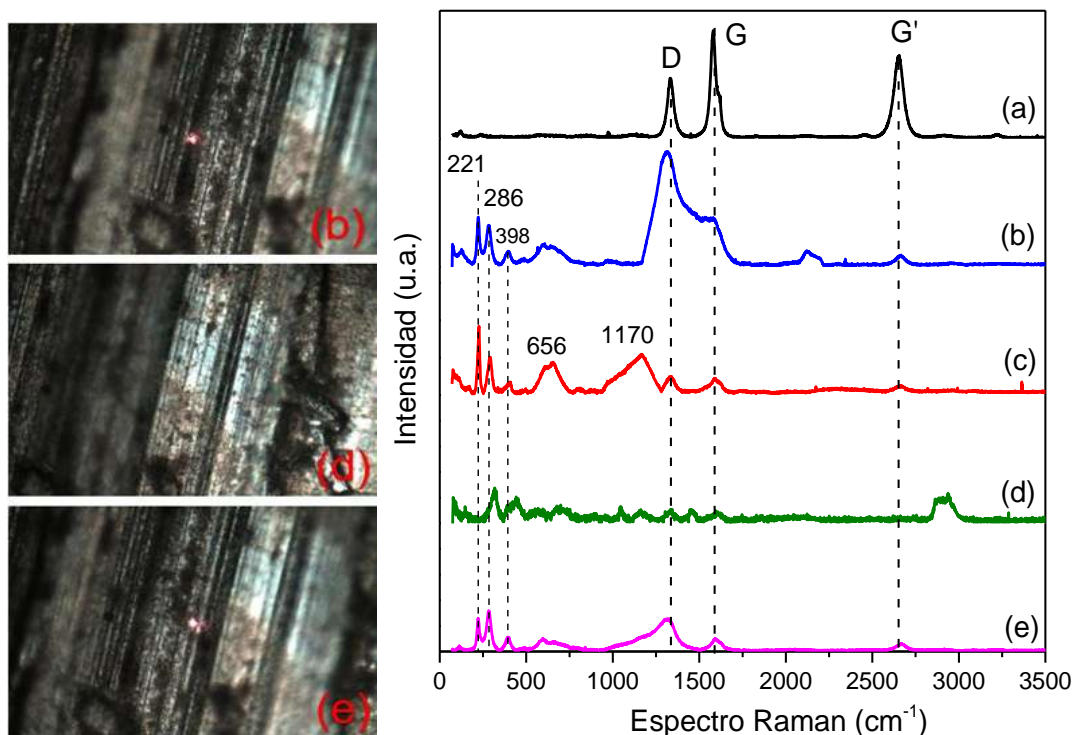


Figura 4.32. Resultados de análisis de espectroscopia Raman para: (a) compuesto de plata y nanotubos de carbono antes de las pruebas tribológicas. (b, c) Dentro de la huella de desgaste, en una zona oscura. (d) Dentro de la huella, zona clara. (e) Dentro de la huella, zona gris. Las imágenes de la izquierda corresponden a las zonas donde se realizaron los análisis para cada caso respectivamente.

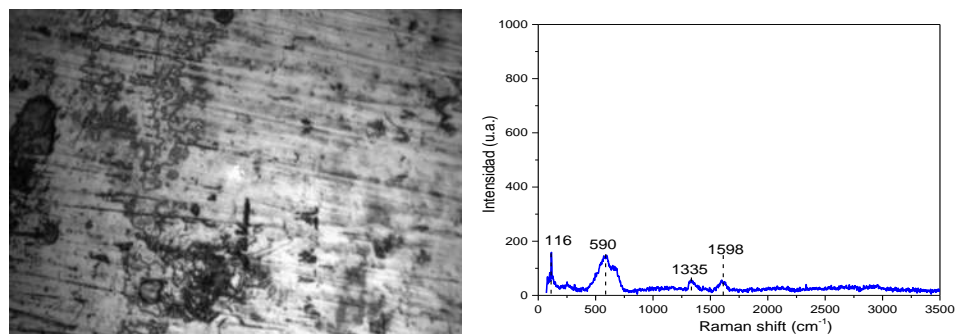


Figura 4.33. Izquierda. Zona fuera de la huella de desgaste donde se realizó el análisis Raman. Derecha. Gráfica del espectro Raman obtenido.

4.5. Caracterización tribológica del compuesto de zirconia (ZrO_2) y nanotubos de carbono

4.5.1. Pruebas tribológicas

La Figura 4.34 muestra los COFs del blanco de acero-acero sin aditivos, nanotubos de carbono funcionalizados, y dos concentraciones (0.10% p y 0.05% p) del compuesto de zirconia. Para este material compuesto, la disminución de la concentración parece no afectar de manera significativa el comportamiento tribológico, ya que los valores del COF a lo largo de la prueba son muy similares en ambos casos.

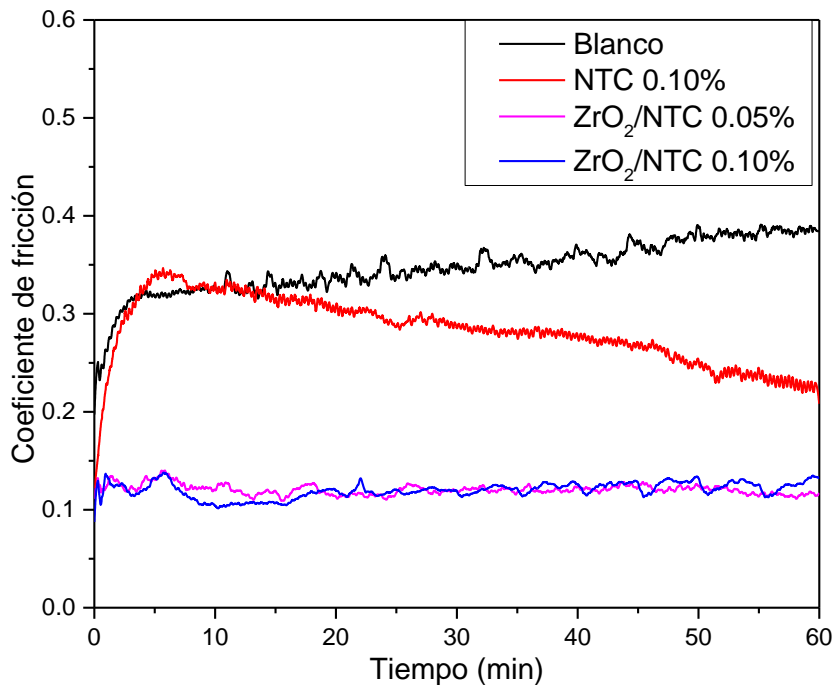


Figura 4.34. Comparación del comportamiento tribológico entre el blanco, nanotubos de carbono y dos concentraciones del compuesto de nanopartículas de zirconia y nanotubos de carbono.

No solo el comportamiento tribológico es similar entre ambas concentraciones del compuesto de zirconia y nanotubos de carbono, los valores de COF promedio, que se muestran en la Tabla 4.9, no exhiben diferencia significativa. Los resultados de usar diferentes concentraciones demuestran que la disminución de esta variable impacta de

diferente forma, dependiendo del material compósito, siendo más evidente para el compósito de plata y nanotubos de carbono.

Tabla 4.9. Coeficiente de fricción promedio para el blanco y diferentes concentraciones del compósito de zirconia y nanotubos de carbono.

Muestra	COF promedio
Blanco	0.3473
NTC 0.10% p	0.2831
ZrO ₂ /NTC 0.10% p	0.1200
ZrO ₂ /NTC 0.05% p	0.1205

El número de publicaciones disponibles sobre el uso de nanopartículas de ZrO₂ como aditivo lubricante es limitado (Rylski & Siczek, 2020). Sobre el comportamiento tribológico del compósito de zirconia y nanotubos de carbono no hay reportes publicados. Los resultados de algunos estudios preliminares (Wozniak et al., 2018) señalaron las nanopartículas de zirconia (y titania) como candidatas para mejorar las propiedades tribológicas de algunos lubricantes. Dicho estudio no propone ningún mecanismo tribológico especial para las nanopartículas de zirconia o titania, solo menciona que estos aditivos de nanopartículas pueden reducir fricción y desgaste mediante diversos mecanismos, como son la formación de películas protectoras entre las superficies de fricción, formación de depósitos de nanopartículas en las superficies de contacto y reducción de la rugosidad de las superficies de contacto debido a su acción abrasiva.

Otro reporte (Elinski et al., 2020) sugiere que las nanopartículas de zirconia forman películas tribológicas protectoras entre los pares de fricción, pero también menciona que el mecanismo tribológico no se ha examinado a profundidad.

Los óxidos de metales como CeO₂, TiO₂, SiO₂, ZrO₂ pueden servir como catalizadores y soportes. La zirconia casi no muestra propiedades de óxido-reducción, pero el mecanismo redox más habitual para los óxidos es el Mars-van Krevelen, que implica la extracción de oxígenos superficiales del catalizador por parte del reductor. La capacidad de las superficies de zirconia para liberar átomos de oxígeno reticulares, es decir, para formar vacantes, es bastante limitada, lo que lleva a una actividad redox relativamente baja. Las propiedades superficiales de los catalizadores a base de zirconia podrían adaptarse mediante procesos de

dopaje (de Souza & Appel, 2021). El compósito de zirconia y nanotubos de carbono probablemente presenta un mecanismo parecido al propuesto para la ceria: por un lado, las nanopartículas de ZrO_2 ancladas a los nanotubos se depositan en el sustrato y logran catalizar la oxidación de hierro metálico para formar una película tribológica que contiene óxidos de hierro, la cual no solo tiene una alta capacidad de carga mecánica, sino que también tiene una gran fuerza de unión con el sustrato, lo que da como resultado mayor capacidad anti-desgaste del sistema (L. Wu et al., 2020). Al mismo tiempo, la presencia de nanotubos de carbono promueve la formación de capas de grafeno grandes y alineadas con baja resistencia al corte interfacial (Suárez-Martínez et al., 2016), lo que da como resultado coeficientes de fricción más bajos.

4.5.2. Caracterización del sustrato mediante microscopía electrónica de barrido

La Figura 4.35 muestra dos imágenes SEM a 200x correspondientes al sustrato de acero del ensayo tribológico, donde se utilizó el compósito de zirconia y nanotubos con concentración de 0.10% p como aditivo disperso en agua. La huella de contacto está bien definida y, aunque también presenta descamaciones en el borde, se observa un desgaste menos severo al compararla con los resultados del compósito de plata. Los surcos paralelos, pronunciados y muy marcados en la dirección de deslizamiento son evidentes y están presentes en toda la huella de desgaste, siendo también un tipo de desgaste abrasivo.

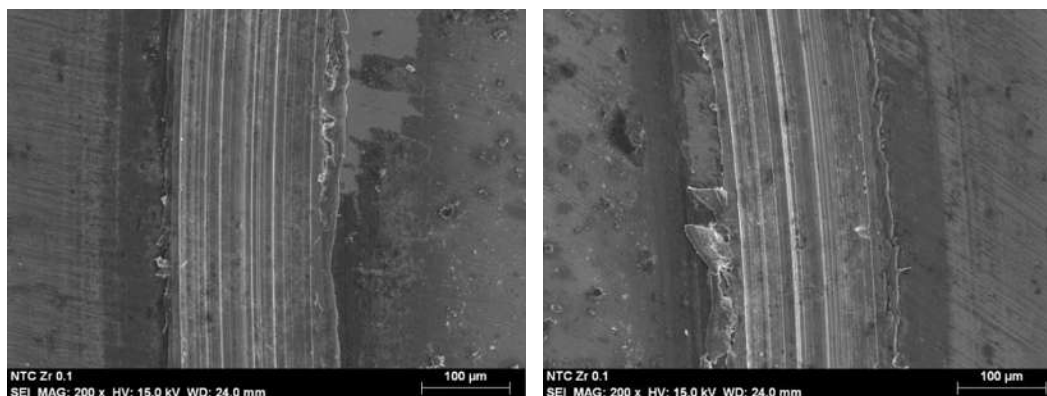


Figura 4.35. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo tribológico con el compuesto de zirconia y nanotubos de carbono dispersos en agua (ZrO_2/NTC 0.10%). Enfoque en el lado izquierdo y derecho de la huella, respectivamente.

Detalles a 1000x de zonas diferenciadas morfológicamente dentro de la huella se presentan en la Figura 4.36. En la imagen de la Figura 4.36a, se muestra una zona donde hay un bache causado por fatiga entre los surcos de la huella de desgaste, en esa zona la superficie es poco uniforme. La Figura 4.36b muestra una zona lisa y uniforme dentro de la huella donde se notan surcos paralelos y de diferentes profundidades.

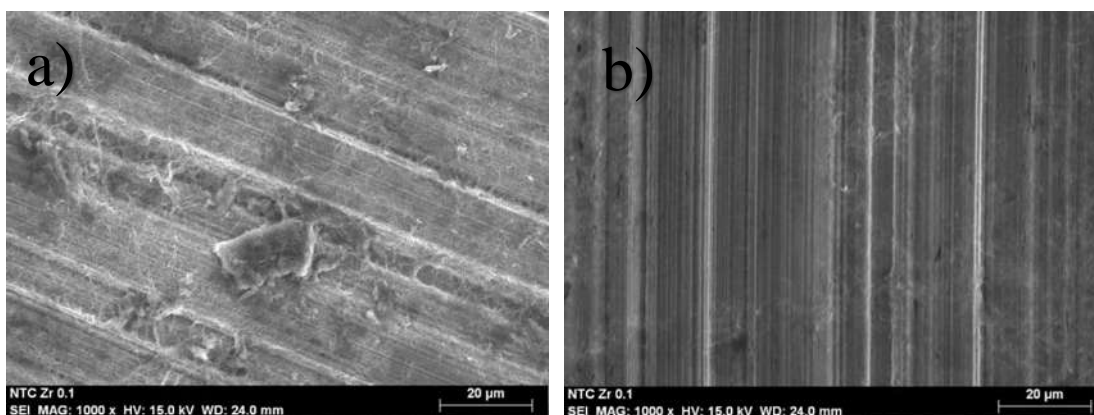


Figura 4.36. Imágenes SEM a 1000x del sustrato para el ensayo tribológico usando como aditivo el compuesto de zirconia y nanotubos de carbono dispersos en agua (ZrO_2/NTC 0.10%).

En las imágenes de los análisis EDS dentro y fuera de la huella del sustrato de acero 1018 (Figura 4.37), se identificaron las zonas marcadas con números en color rojo. Los hallazgos más relevantes de la caracterización de este sustrato se encontraron en los análisis realizados en las zonas 3, dentro de la huella, y 6 dentro de un bache.

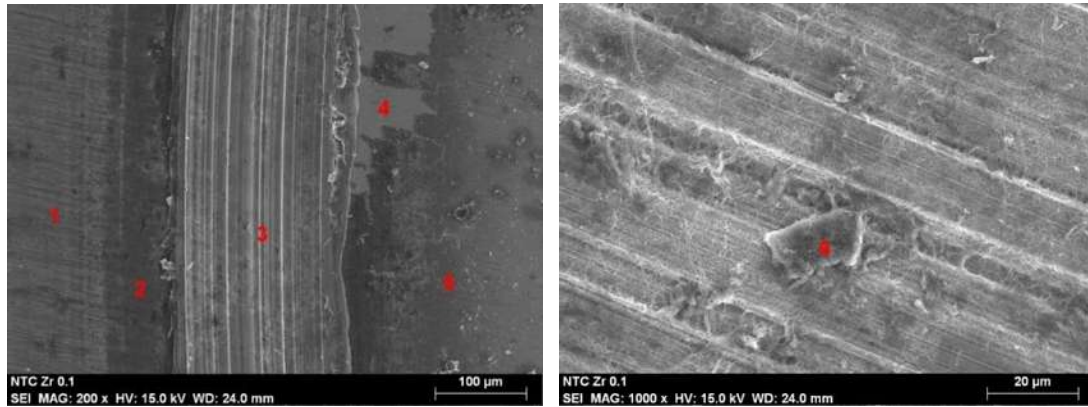


Figura 4.37. Imagen SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (ZrO_2/NTC 0.1) dispersos en agua. Enfoque en el lado izquierdo de la huella. Se muestran las zonas (con números rojos 1-5) donde se realizaron los análisis elementales (EDS).

En el análisis realizado en la zona 3, se encontró una señal débil de zirconio, elemento presente solo en el compósito de zirconia/nanotubos y no en la composición del acero 1018. Los detalles de este análisis se muestran en la Figura 4.38 y el análisis cuantitativo de EDS se muestra en la Tabla 4.10.

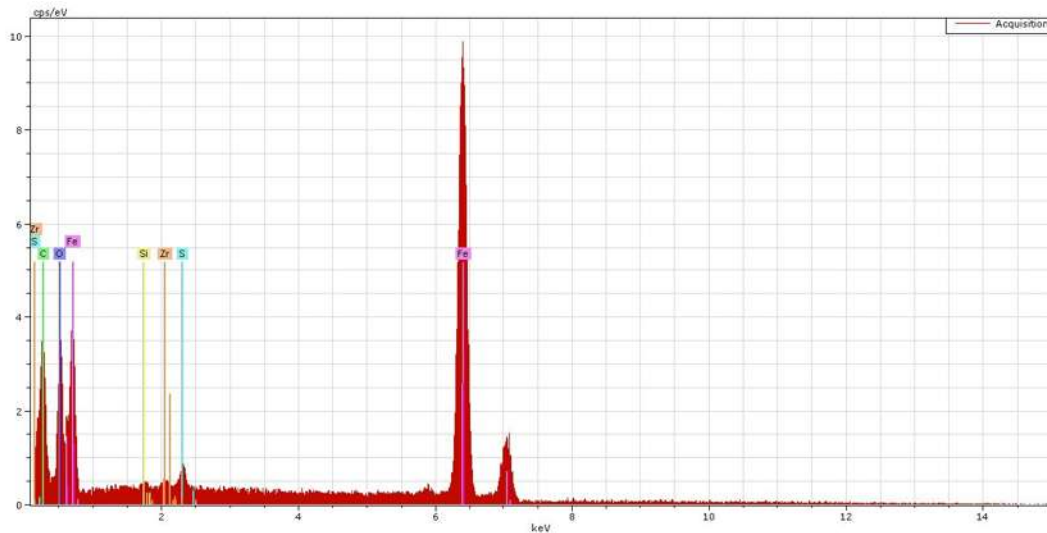


Figura 4.38. Gráfica del EDS ejecutado en la zona “3” de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (ZrO_2/NTC 0.1) dispersos en agua.

Tabla 4.10. Tabla cuantitativa del análisis elemental en la zona “3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (Zr/NTC 0.1) dispersos en agua.

Elemento	Serie	[% p]	[% p norm.]	[norm. a %]	Error en %
Carbono	K	6.018315	4.881968	17.64194	0.914829
Oxígeno	K	4.964243	4.026921	10.92446	0.797411
Hierro	K	108.6996	88.17555	68.52971	3.277604
Zirconio	L	1.550003	1.25734	0.598238	0.12142

Para el análisis EDS de la zona 6, dentro de un bache superficial y que se muestra a detalle en la Figura 4.37, se detectó un alto contenido de carbono: un 36.6%, medición que sobresale de los valores normales en comparación con los otros análisis. Los detalles se muestran en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11. Comparación del contenido de carbono en las diferentes zonas donde se tomaron los análisis EDS.

Región	Elemento	[% p]	[% p norm.]	[norm. a %]	Error en %
1	Carbono	7.697803	7.851477	24.35863	1.086106
2	Carbono	8.411454	8.897984	26.3949	1.176487
3	Carbono	6.018315	4.881968	17.64194	0.914829
4	Carbono	2.887307	2.951504	12.38894	0.497082
5	Carbono	1.997826	1.932361	6.772617	0.367275
6	Carbono	36.63479	39.84591	56.51375	4.336065

Este resultado podría explicarse debido a que el compuesto de zirconia y nanotubos de carbono se deposita en la superficie de contacto, y el alto porcentaje de carbono correspondería a los nanotubos de carbono del material compuesto. Sin embargo, de ser así, también debería encontrarse una señal de zirconio, lo cual no sucede, como se puede verificar en la Figura 4.39 y la Tabla 4.12. La explicación de la ausencia de dicho elemento puede deberse a que la cantidad de zirconio es tan pequeña que no es cuantificable, después de todo, son nanopartículas de zirconio con una distribución no tan uniforme sobre la superficie de los nanotubos de carbono. Una explicación alternativa puede extraerse de la hipótesis que proponen Meng y col. (2018b), quienes mencionan que es probable que ocurra el desprendimiento de las nanopartículas ancladas en la superficie de los nanotubos, causado por las altas presiones y el continuo rozamiento entre las superficies de contacto (Figura 4.7).

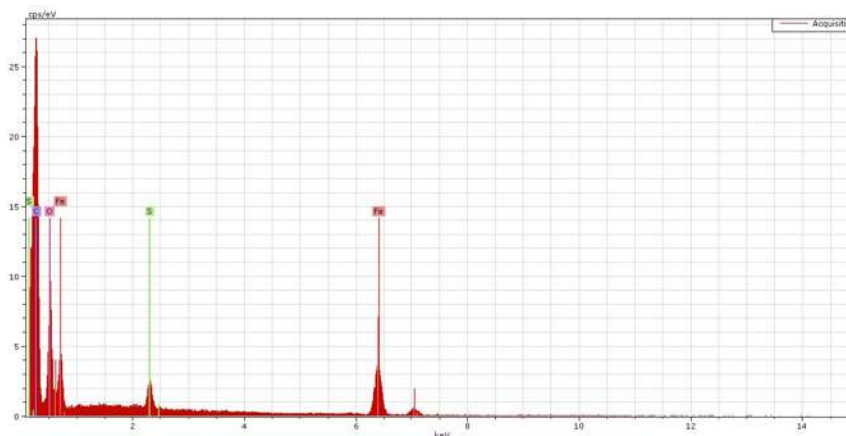


Figura 4.39. Gráfica del EDS ejecutado en la zona “6” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con $(\text{ZrO}_2/\text{NTC } 0.1)$ dispersos en agua.

Tabla 4.12. Tabla cuantitativa del análisis elemental en la zona “6” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con $(\text{ZrO}_2/\text{NTC } 0.1)$ dispersos en agua.

Elemento	Serie	[% p]	[% p norm.]	[norm. a %]	Error en %
Carbono	K	36.63479	39.84591	56.51375	4.336065
Oxígeno	K	29.9582	32.58411	34.69378	4.03306
Hierro	K	23.79293	25.87844	7.89383	0.767806

4.5.3. Caracterización del sustrato mediante espectroscopía Raman

En la Figura 4.40 se muestran los resultados de los análisis Raman para diferentes zonas del sustrato del compuesto de zirconia y nanotubos de carbono, con 0.10% p de concentración. Los espectros Raman (a) y (b) que fueron tomados en zonas oscuras, de aparente acumulación de material dentro de la huella de desgaste, exhiben los característicos picos D, G y G' de los nanotubos de carbono, mientras que en zonas claras dentro de la huella (c, d) no se detectaron señales del compuesto. El análisis fuera de la huella de desgaste tampoco muestra señales significativas de algún material depositado.

La Tabla 4.13 muestra la comparación de los cambios de los índices I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ para el compuesto antes de las pruebas tribológicas, y las señales Raman encontradas dentro de la huella. En el caso de este compuesto de zirconia y nanotubos de carbono, aparentemente no hubo cambios significativos en la cristalinidad del material, debido a que no hay incremento significativo del valor del índice I_D/I_G . El índice $I_{G'}/I_G$ experimenta un incremento más

notorio, que puede deberse, como ya se había comentado antes, al apilamiento de material carbonoso en las zonas de acumulación de la huella de desgaste.

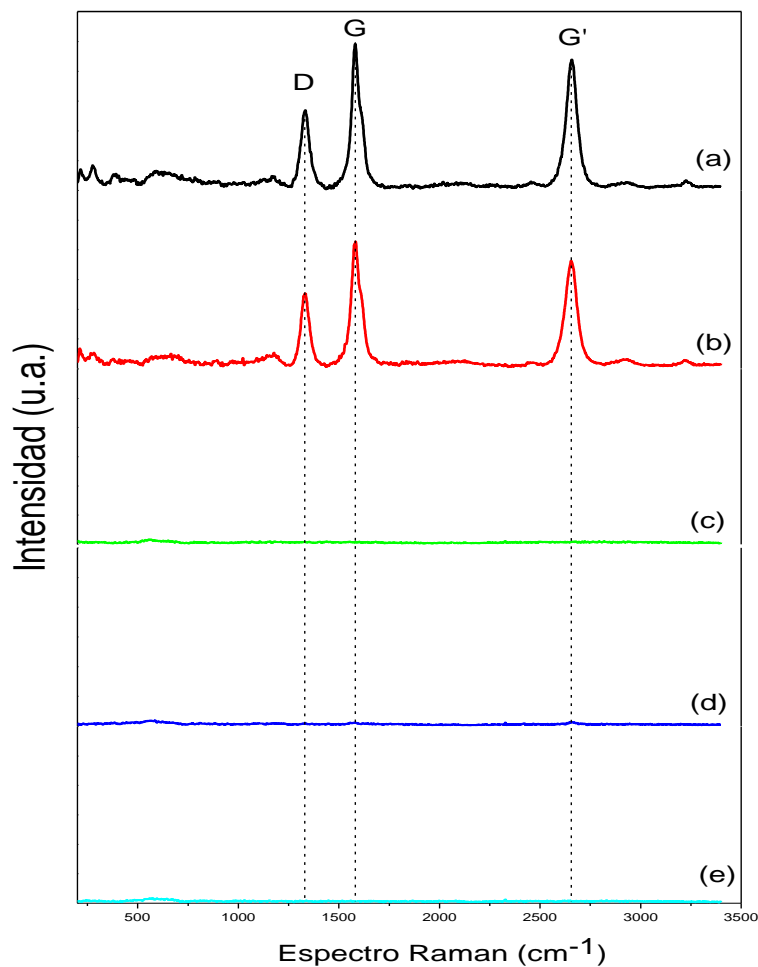


Figura 4.40. Resultados de análisis de espectroscopia Raman por zonas para el sustrato en la prueba del compósito de zirconia y nanotubos de carbono: (a, b) Zonas oscuras, dentro de la huella. (c, d) Dentro de la huella de desgaste, en zonas claras. (e) Fuera de la huella de desgaste.

Tabla 4.13. Comparación de los cambios de las relaciones I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ de las intensidades Raman para el compósito de zirconia y nanotubos de carbono.

Muestra	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
Compósito de zirconia y nanotubos	0.562	0.753
Zona oscura 1 dentro de la huella (a)	0.546	0.893
Zona oscura 2 dentro de la huella (b)	0.585	0.848

4.6. Caracterización tribológica del compósito de titania (TiO_2) y nanotubos de carbono

4.6.1. Pruebas tribológicas

El comportamiento tribológico del coeficiente de fricción en el tiempo para el blanco, los nanotubos de carbono funcionalizados y el compósito de titania y nanotubos de carbono, se observa en la Figura 4.41. Este compuesto muestra exactamente la misma tendencia del blanco sin aditivos: valor inicial del COF de aproximadamente 0.13, seguido del rápido aumento a ~ 0.33 en los primeros 2 min, y el aumento gradual al valor final de ~ 0.38 . Al no observarse un efecto de disminución de fricción, no se hicieron pruebas a menor concentración.

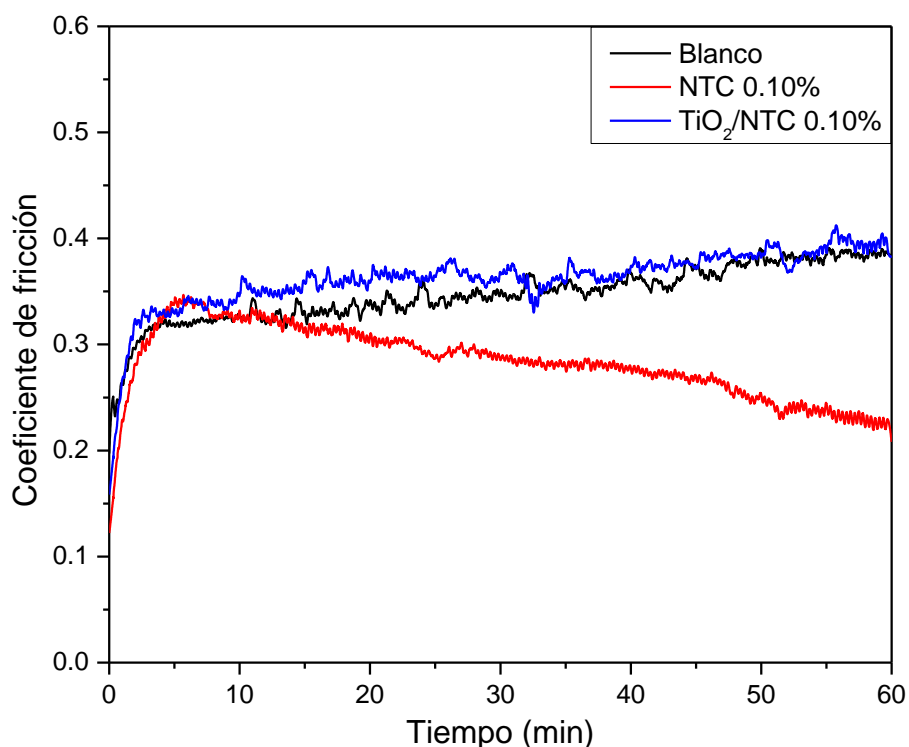


Figura 4.41. Coeficiente de fricción contra tiempo para el blanco, nanotubos de carbono funcionalizados y compósito de titania y nanotubos de carbono.

Debido a que la titania también tiene propiedades catalíticas similares a la zirconia y la ceria (de Souza & Appel, 2021), se esperaba que el compósito de titania y nanotubos de carbono tuviera un comportamiento similar a los compósitos de ceria y zirconia depositados

sobre nanotubos, con la consecuente disminución del coeficiente de fricción. Además, numerosos reportes hablan positivamente de las propiedades tribológicas de la titania (Pourpasha et al., 2021). Sin embargo, experimentalmente, no sucedió así.

Fricción y desgaste son un problema complejo, que no se puede predecir fácilmente a partir de las propiedades mecánicas básicas como la dureza y la tenacidad a la fractura de los materiales, y, por lo tanto, los estudios tribológicos de materiales avanzados son indispensables (Hvizdoš et al., 2012).

Aunque el material compósito se depositó en la huella de desgaste, como lo demuestran las caracterizaciones de EDS y Raman, la película formada no contribuyó a la reducción del coeficiente de fricción, pero sí a la disminución del desgaste. En la sección 4.7.2 se discute más a profundidad este comportamiento.

4.6.2. Caracterización del sustrato mediante microscopía electrónica de barrido

Las caracterizaciones mediante SEM del sustrato usado en el ensayo donde se utilizó el compósito de titania y nanotubos de carbono, con concentración de 0.10% p, como aditivo disperso en agua se muestra en la Figura 4.42, en la cual se presentan dos imágenes SEM a 200x correspondientes a dos zonas opuestas de la huella. La huella de contacto no está bien definida, y en la imagen de la izquierda es difícil diferenciarla a primera vista. En esa misma imagen se distinguen varios surcos paralelos en la dirección de deslizamiento, lo que hace pensar en un mecanismo de desgaste del tipo abrasivo. En contraste, en la imagen de la derecha, estos surcos no son tan visibles y la huella da la apariencia de un tipo de desgaste adhesivo, ya que se observan zonas de adherencia y transferencia de material.

En las ampliaciones de 1000x de las zonas de la huella mostradas antes, se notan claramente los surcos paralelos característicos del desgaste abrasivo (Figura 4.43a); también se observan marcas de transferencia de material y de desgaste adhesivo (Figura 4.43b). La conclusión de estas observaciones es que el mecanismo de desgaste es una combinación de desgastes adhesivo y abrasivo. De los resultados de la sección de evaluación tribológica, se concluyó que la adición del compósito de titania y nanotubos de carbono no ayuda a disminuir el coeficiente de fricción en comparación con el blanco y con los otros aditivos.

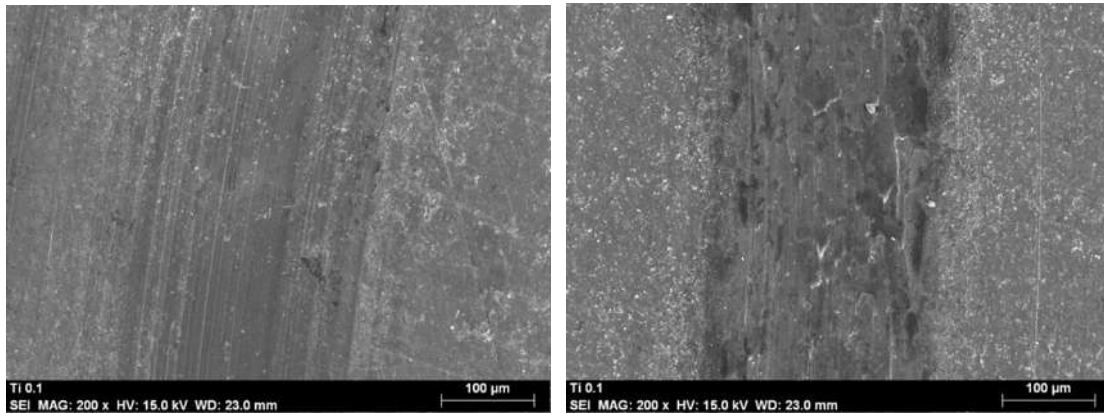


Figura 4.42. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con nanopartículas de titania soportadas sobre nanotubos de carbono dispersos en agua a concentración de 0.10%p (TiO_2/NTC 0.1). Zonas izquierda y derecha de la huella, respectivamente.

La conclusión de esta sección es que hay diferencias sutiles en el tipo de mecanismo de desgaste, ya que para los aditivos de nanotubos de carbono funcionalizados y nanotubos con nanopartículas de ceria, plata y zirconia, el mecanismo de desgaste predominante es del tipo abrasivo y en el caso de la titania hay una combinación de desgastes adhesivo y abrasivo.

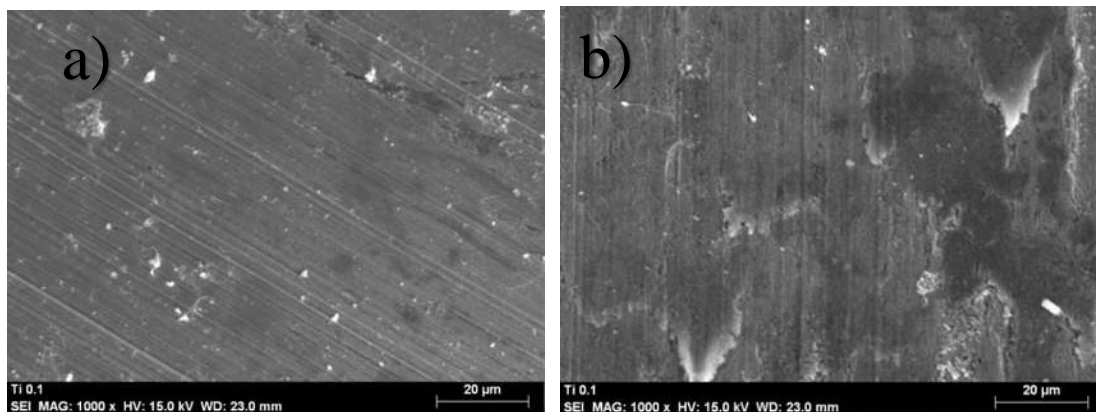


Figura 4.43. Imágenes SEM a 1000x del sustrato de acero 1018 para el ensayo (TiO_2/NTC 0.10%). Detalles de una zona con desgaste de tipo abrasivo y otra con mecanismo de desgaste aparentemente adhesivo, respectivamente.

En la Figura 4.44 se muestran, en números rojos, las zonas en las que se realizaron los análisis EDS, en la región 3 fuera de la huella, y en la región 4, dentro de la huella en un bache. En ambos casos, se encontraron señales del elemento titanio que muy probablemente

pertenecen al compósito de titania y nanotubos, ya que el titanio no se encuentra en la composición usual del acero 1018.

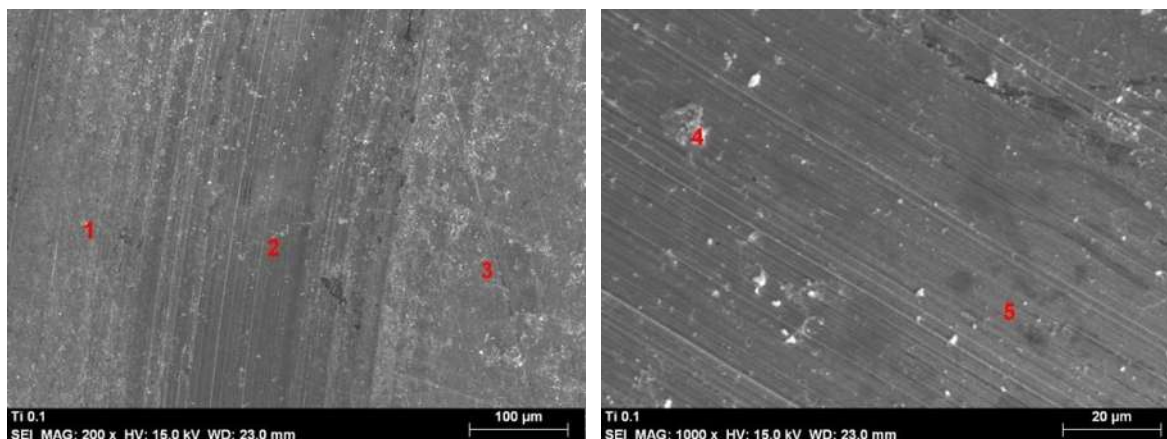


Figura 4.44. Imágenes SEM a 200x del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (TiO_2/NTC 0.10%) dispersos en agua. Se muestran las zonas (con números rojos 1-5) donde se realizaron los análisis elementales (EDS).

La Figura 4.45 y la Tabla 4.14 muestran el análisis EDS que se llevó a cabo en la zona 3, fuera de la huella de contacto, donde se encontró una señal clara correspondiente al elemento titanio.

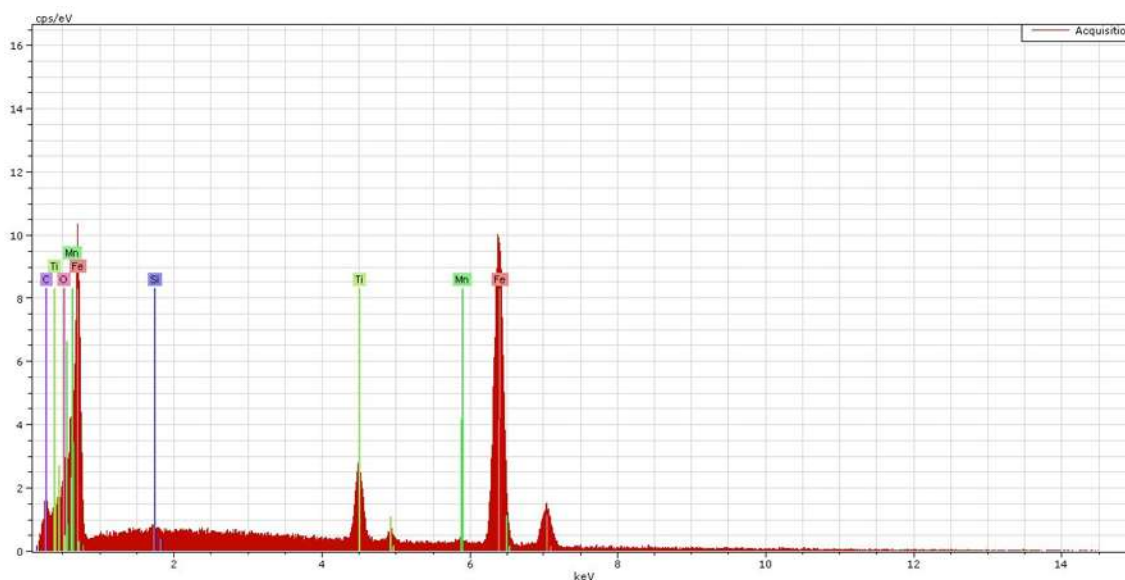


Figura 4.45. Gráfica del análisis EDS de la zona “3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto con (TiO_2/NTC 0.10%) dispersos en agua.

Tabla 4.14. Tabla cuantitativa del análisis elemental en la zona “3” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con el compósito de (TiO₂/NTC 0.10%) dispersos en agua.

Elemento	Serie	[% p]	[% p norm.]	[norm. a %]	Error en %
Carbono	K	2.931023	3.147581	11.89086	0.531437
Oxígeno	K	3.691547	3.964295	11.24289	6.0308
Titanio	K	8.088371	8.685977	8.23152	0.284266
Hierro	K	77.1355	82.83462	67.30193	2.335564
Manganeso	K	1.033672	1.110044	0.916817	0.137686
Silicio	K	0.239766	0.257481	0.415985	0.043936
Suma:		93.11988	100	100	

Los resultados del análisis EDS de la zona 4 (Figura 4.44b), se muestran en la Tabla 4.15 y en la Figura 4.46; nuevamente, se observa una señal correspondiente al elemento titanio. A partir de esta evidencia, se puede concluir que, aunque el material compósito de titania y nanotubos de carbono no disminuye el coeficiente de fricción, sí se está depositando en la superficie de contacto, dentro y fuera de la huella de desgaste, probablemente debido a adsorción.

Tabla 4.15. Tabla cuantitativa del análisis elemental efectuado en la zona “4” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con (TiO₂/NTC 0.10%) dispersos en agua.

Elemento	Serie	[% p]	[% p norm.]	[norm. a %]	Error en %
Carbono	K	2.87242	2.948309	11.21572	0.479124
Oxígeno	K	3.546176	3.639865	10.39477	5.275479
Hierro	K	86.78846	89.08139	72.88206	2.596941
Manganeso	K	1.279722	1.313532	1.09245	0.136062
Titanio	K	1.3647	1.400755	1.336723	0.078189
Silicio	K	0.361378	0.370926	0.603446	0.047669
Sodio	K	1.213169	1.24522	2.474828	0.118827
Suma:		97.42602	100	100	

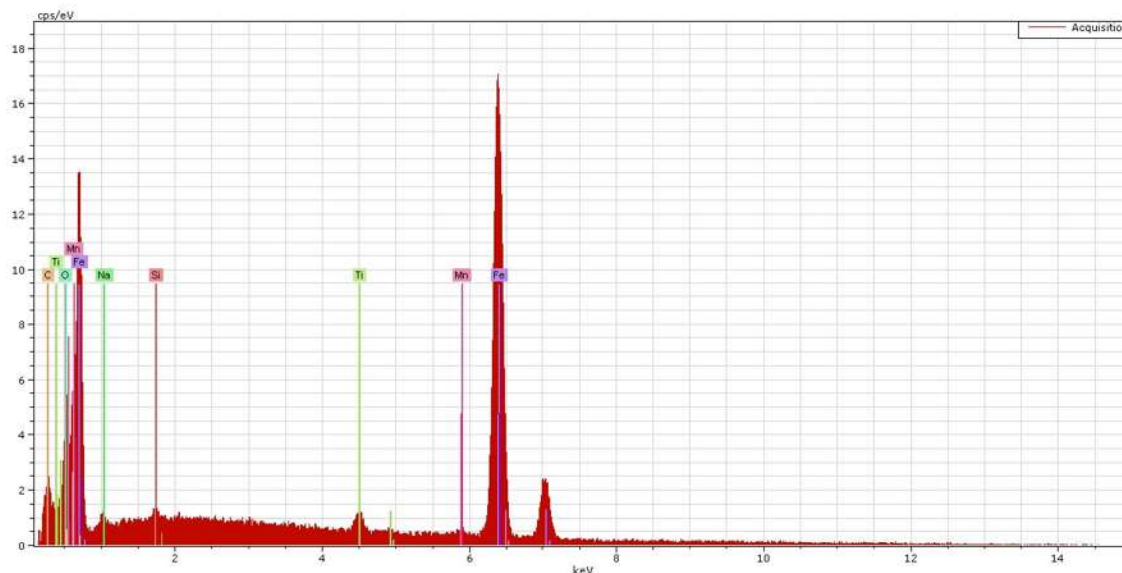


Figura 4.46. Gráfica del análisis EDS ejecutado en la zona “4” del sustrato de acero 1018 para el ensayo de contacto acero-acero con el compuesto de (TiO₂/NTC 0.10%) dispersos en agua.

4.6.3. Caracterización mediante espectroscopía Raman

Los resultados de los análisis Raman para diferentes zonas del sustrato de la prueba donde se utilizó el compuesto de titanía y nanotubos de carbono se muestran en la Figura 4.47. Dentro de la huella en una zona oscura, se observan señales fuertes localizadas a 150 cm⁻¹, 410 cm⁻¹, 520 cm⁻¹ y 618 cm⁻¹ que, como se había comentado anteriormente, corresponden a los modos de vibración E_g, B_{1g}, A_{1g} y E_g de la titanía en fase anatasa (Zhang et al., 2000). Adicionalmente, se observan las señales características de las bandas D, G y G' correspondientes a los nanotubos de carbono.

El espectro Raman que también fue tomado dentro de la huella de desgaste en una zona oscura de aparente acumulación de material (Figura 4.47b), exhibe las bandas características de los nanotubos de carbono, además del pico grande localizado en 150 cm⁻¹, que es característico de la titanía. Este pico de intensidad también se observa en el espectro Raman tomado dentro de la huella de desgaste en una zona clara (Figura 4.47c); sin embargo, aquí no se distinguen las bandas D, G y G'. Para el espectro mostrado en la Figura 4.47d, se distinguen un poco lo que parecen ser señales de baja intensidad de las bandas D y G. Finalmente, el espectro Raman tomado fuera de la huella de desgaste (4.47e) no muestra señales significativas y distinguibles.

Los cambios de los índices I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ para el compuesto de titania antes de las pruebas tribológicas, y las señales Raman encontradas dentro de la huella se muestran en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16. Comparación de los cambios de las relaciones I_D/I_G e $I_{G'}/I_G$ de las intensidades Raman para el compuesto de titania y nanotubos de carbono.

Muestra	I_D/I_G	$I_{G'}/I_G$
Compósito de titania y nanotubos	0.818	0.555
Zona oscura 1 dentro de la huella (a)	1.814	0.356
Zona oscura 2 dentro de la huella (b)	1.756	0.322

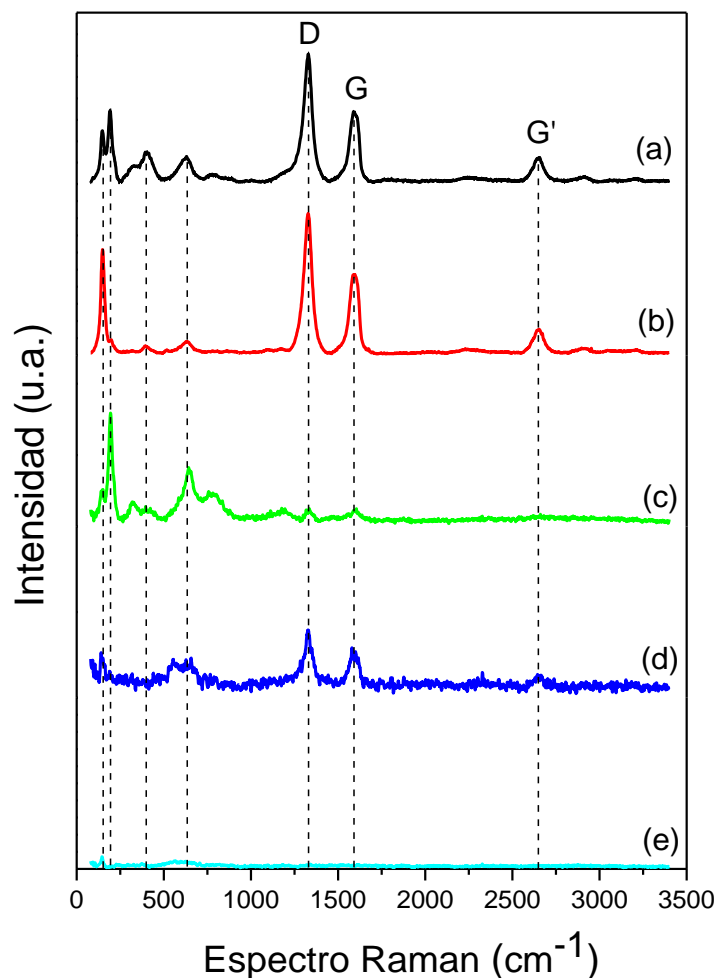


Figura 4.47. Resultados de análisis de espectroscopia Raman por zonas para el sustrato en la prueba del compuesto de titania y nanotubos de carbono: (a, b) Zonas oscuras, dentro de la huella. (c, d) Dentro de la huella de desgaste, en zonas claras. (e) Fuera de la huella de desgaste.

El cambio de la cristalinidad del compuesto de nanotubos y titania es grande, ya que el valor del índice I_D/I_G crece mucho desde su valor antes de las pruebas tribológicas y las señales encontradas en el sustrato, después de las pruebas. También el índice $I_{G'}/I_G$ exhibe un cambio significativo, por lo que podemos concluir que el material encontrado en la huella de desgaste ha sufrido degradación en forma bastante severa.

La conclusión que se desprende de este apartado es que, de acuerdo con el análisis de espectroscopia Raman, el compuesto de titania y nanotubos de carbono se está depositando en las superficies de contacto, y que el material en la huella de desgaste está sufriendo degradación severa debido a las condiciones tribológicas.

4.7. Comparación general del comportamiento tribológico de los compósitos

4.7.1. Ensayos tribológicos

La gráfica del comportamiento tribológico del coeficiente de fricción (COF) en función del tiempo (Figura 4.48), para contactos acero-acero de los diferentes compósitos dispersos en agua a concentración de 0.10%p, nanotubos de carbono sin nanopartículas y un blanco que solo contiene agua. Los datos se han suavizado, removiendo ruido usando el método de Savitzky-Golay.

Para el blanco, que es un contacto acero-acero sumergido en agua, y corresponde a la línea de color negro (Figura 4.48), el coeficiente de fricción exhibe el valor inicial ~ 0.14 , el cual se incrementa hasta ~ 0.31 solo 3 min después del inicio de la prueba. A continuación, se incrementa de manera constante, pero con pendiente hasta alcanzar el valor final de ~ 0.38 .

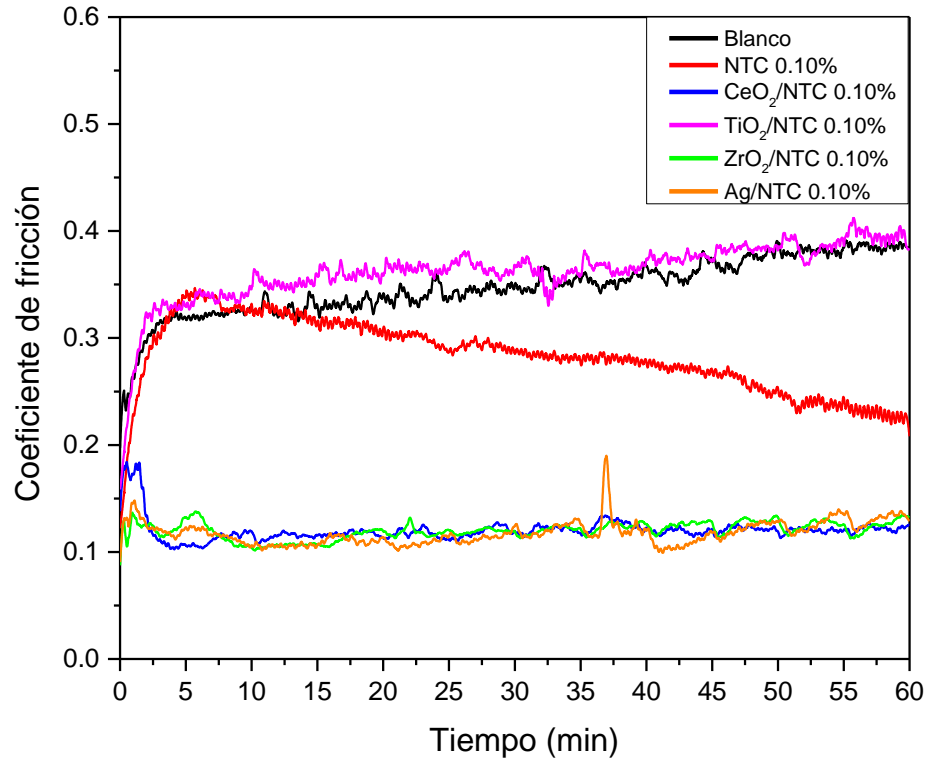


Figura 4.48. Comparación del comportamiento tribológico entre el blanco, nanotubos de carbono y los compósitos de nanopartículas y nanotubos de carbono.

Es claro que existen dos zonas de comportamiento, diferentes, del coeficiente de fricción: La primera, empieza en tiempo cero y termina cerca de los 3 min, está caracterizada por el rápido incremento del COF. Una línea recta definida por la ecuación $y = 0.0323x + 0.2286$ describe satisfactoriamente el comportamiento de los datos experimentales ($R^2 = 0.9397$).

La segunda zona comienza inmediatamente después de la primera, y termina hasta el final del experimento, en esta zona el COF también está creciendo constantemente, pero con menor tasa con respecto al tiempo. La ecuación de la línea recta de los datos experimentales es $y = 0.0013x + 0.3109$ ($R^2 = 0.9323$). A manera de comparación, la tasa de crecimiento del coeficiente de fricción en la primera zona es casi 25 veces más grande que la segunda.

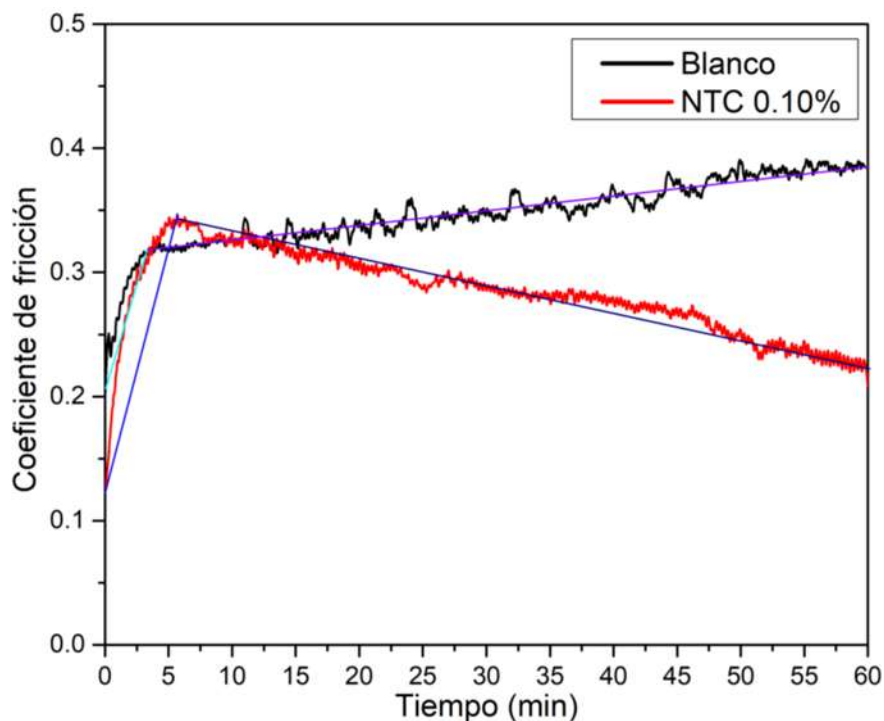


Figura 4.49. Comparación del comportamiento tribológico entre el blanco (agua sin aditivos) y NTC 0.10%p. Aproximación del comportamiento experimental con líneas rectas.

El comportamiento tribológico de los nanotubos de carbono funcionalizados y dispersos en agua a concentración de 0.10%p corresponde a la línea roja (NTC 0.10%) de la Figura 4.48. Es evidente que también se presentan dos zonas diferentes, como en el caso del blanco. La primera zona, comprende desde el inicio del experimento, con valor inicial del COF de 0.12, que se incrementa rápidamente hasta su valor máximo de 0.34 en un lapso de ~ 5.7 minutos. El comportamiento de los datos experimentales se puede describir por la ecuación $y = 0.0327x + 0.1893$ ($R^2 = 0.858$). Una aproximación más precisa se define con la ecuación potencial $y = 0.2406x^{0.1844}$ ($R^2 = 0.9678$).

La segunda zona de comportamiento tribológico se caracteriza por el decaimiento constante del COF desde el valor máximo de ~ 0.36 a los 5.7 min, hasta su valor final de ~ 0.21 . La ecuación que describe estos datos experimentales es $y = -0.002x + 0.3475$ ($R^2 = 0.9659$). Un resumen visual de las explicaciones anteriores se presenta en la Figura 4.49.

Otra conclusión que se desprende de la Figura 4.48 es que los compósitos de ceria, zirconia y plata dispersos en agua (líneas azul, verde y naranja respectivamente), disminuyen el coeficiente de fricción en aproximadamente 60% comparados con el blanco. Al comienzo

del experimento los COF para los tres materiales están en el orden de 0.1 a 0.2, pero se estabilizan rápidamente para oscilar en valores cercanos a 0.12. Al finalizar el experimento, estos valores terminan cerca de 0.13. El valor mínimo alcanzado corresponde al compuesto de plata en ~ 0.10 . Puesto que el comportamiento es tan similar, y el COF permanece relativamente estable a lo largo de las tres pruebas, no se observa que exista una división significativa de zonas de comportamiento tribológico.

Los resultados demuestran que los nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua reducen el coeficiente de fricción, en relación con el blanco de agua sin aditivos, y que los compósitos de ceria, zirconia y plata reducen significativamente el coeficiente de fricción, lo que no sucede con el compuesto de titania y nanotubos de carbono.

4.7.2. Perfilometría óptica

El procedimiento de análisis por perfilometría óptica, descrito anteriormente (sección 4.3.10) para medir el volumen efectivo removido en la zona efectiva de la huella, se llevó a cabo para todos los sustratos de las pruebas tribológicas, a la concentración de 0.10% p (Tabla 4.17).

La gráfica de la izquierda (Figura 4.50) muestra visualmente los resultados para los diferentes ensayos del volumen de desgaste entre la longitud del recorrido, una forma comúnmente usada en la literatura para reportar desgaste. Hay dos resultados que destacan del resto: Por un lado, en el ensayo tribológico donde se utilizó el compuesto de titania y nanotubos de carbono se redujo el desgaste, con respecto al blanco, de $0.4171 \mu\text{m}^3/\text{mm}$ hasta $0.1270 \mu\text{m}^3/\text{mm}$, aproximadamente 69.5%; por otro lado, en el ensayo donde se utilizó el compuesto de plata y nanotubos de carbono el valor se incrementó hasta $0.6422 \mu\text{m}^3/\text{mm}$, casi 54% con respecto al blanco.

El resultado de disminución de desgaste del compuesto de titania y nanotubos contrasta con el resultado de fricción, ya que el uso del compuesto no ayudó a reducir el coeficiente de fricción con respecto al blanco, notándose en los análisis de microscopía electrónica de barrido que el mecanismo de desgaste es del tipo adhesivo, ya que casi no se aprecian surcos ni desprendimiento de material en la huella. Lo anterior, podría explicarse por la formación de depósitos del material compuesto sobre las superficies de contacto (Wozniak et al., 2018).

Tabla 4.17. Resultados del análisis de perfilometría óptica para los sustratos usados en las pruebas tribológicas.

	Blanco	NTC 0.10%	CeO ₂ / NTC 0.10%	TiO ₂ / NTC 0.10%	ZrO ₂ / NTC 0.10%	Ag/ NTC 0.10%
V1 (μm ³)	29,790,243.58	18,272,627.16	22,357,789.38	18,057,140.75	19,188,775.09	36,865,098.86
V2 (μm ³)	14,773,478.34	5,646,614.32	5,489,979.03	13,484,418.94	3,016,312.83	13,745,051.39
V1-V2 (μm ³)	15,016,765.24	12,626,012.84	16,867,810.35	4,572,721.81	16,172,462.26	23,120,047.47
Volumen de desgaste x 10 ³ /longitud de recorrido (μm ³ /mm)	0.4171	0.3507	0.4686	0.1270	0.4492	0.6422
Superficie de la huella (mm ²)	15.26	13.33	9.87	4.56	7.08	13.52
Máxima profundidad (μm)	23.89	13.31	44.96	27.19	27.18	28.05
Media de la profundidad (μm)	0.92	0.86	1.2	0.9	1.5	1.28

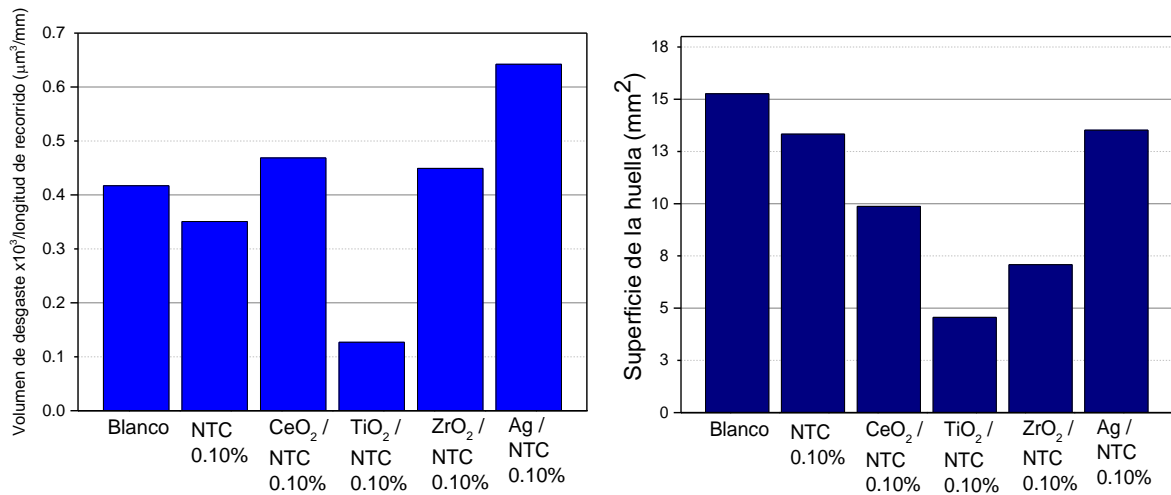


Figura 4.50. Izquierda. Gráfica de volumen de desgaste x 10³/longitud de recorrido (μm³/mm). Derecha. Gráfica de la superficie de la huella (mm²).

La formación de esta película tribológica no disminuiría la fricción, pero sí protegería ante el desgaste. Como se había comentado anteriormente, fricción y desgaste son un problema complejo, que no se puede predecir fácilmente a partir de las propiedades

mecánicas básicas como la dureza y la tenacidad a la fractura de los materiales (Hvizdoš et al., 2012).

La gráfica de la derecha (Figura 4.50) muestra los datos sobre la superficie de huella, donde la menor área superficial corresponde a la huella del ensayo donde se utilizó el compuesto de titania y nanotubos de carbono con disminución de área superficial de la huella de prácticamente 70%, con respecto al blanco, pasando de 15.26 a 4.56 mm², lo cual es consistente con el hecho de que también sea el ensayo donde se observó la menor cantidad de desgaste. Los valores más altos de superficie de la huella en mm² son los que corresponden al uso de nanotubos de carbono funcionalizados, el compuesto de plata con nanotubos y el blanco, en ese orden, siendo el último mencionado, el más alto.

Observando las gráficas de profundidad máxima y profundidad media, en μm , para los diferentes materiales compósitos (Figura 4.51), la huella que alcanza la mayor profundidad puntual corresponde al uso del aditivo de ceria y nanotubos de carbono y la huella con la media de la profundidad más alta corresponde al uso del compuesto de zirconia y nanotubos de carbono.

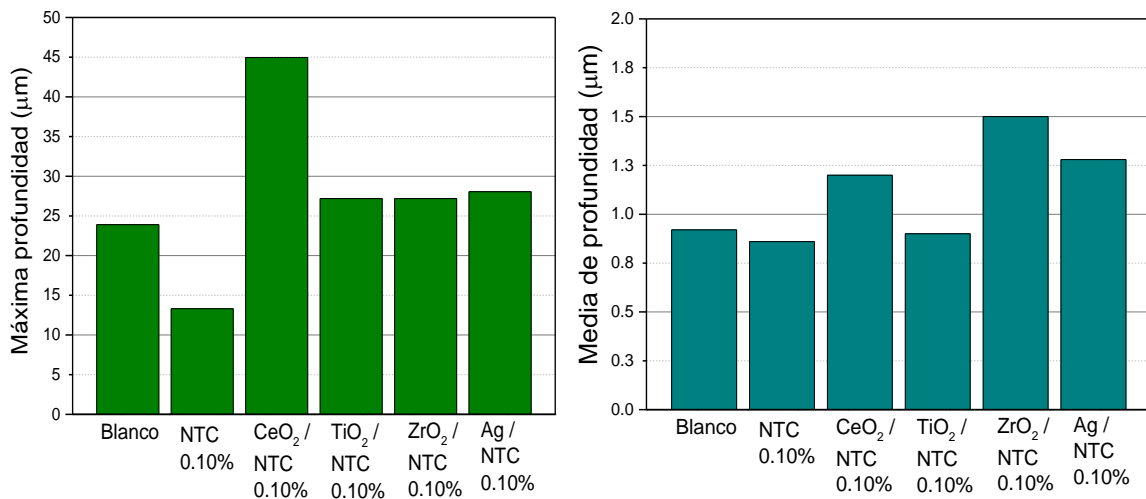


Figura 4.51. Izquierda: Gráfica de máxima profundidad (μm). Derecha: Gráfica de media de la profundidad (μm)

Capítulo 5

5. Conclusiones y recomendaciones

El propósito del presente trabajo es la evaluación tribológica de los compósitos de nanopartículas de ceria, titania, zirconia y plata depositadas sobre nanotubos de carbono como aditivos de lubricantes base agua para contactos acero-acero con concentración de 0.10% peso. También se analizan concentraciones adicionales de algunos de los materiales compósitos. Se lleva a cabo la evaluación tribológica y la posterior caracterización de las superficies. Las principales conclusiones son las siguientes:

1. Se sintetizaron exitosamente nanotubos de carbono de pared múltiple altamente cristalinos a partir de alfa pineno, un hidrocarburo renovable. Estos se funcionalizaron mediante tratamiento con ácidos.
 2. Posteriormente se utilizó un método asistido por microondas para depositar nanopartículas de ceria (CeO_2), titania (TiO_2), zirconia (ZrO_2) y plata (Ag) sobre la superficie de los nanotubos.
 3. Las caracterizaciones mediante espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión confirman la formación de materiales compósitos de nanopartículas de ceria, titania, zirconia y plata depositadas en las paredes de los nanotubos de carbono funcionalizados. El material compósito de ceria presenta la distribución más homogénea de nanopartículas sobre las paredes de los nanotubos de carbono.
 4. Se evaluaron las propiedades tribológicas de los materiales compósitos, nanotubos de carbono funcionalizados y blanco sin aditivos en el tribómetro pin-on-disk. Las dispersiones acuosas de los materiales son estables, homogéneas y no forman aglomeraciones ni precipitan. Los nanotubos de carbono funcionalizados dispersos en agua reducen el coeficiente de fricción, en relación con el blanco de agua sin
-

aditivos. Los compósitos de ceria, zirconia y plata sobre nanotubos de carbono, disminuyen aproximadamente un 60% el coeficiente de fricción comparados con el blanco. El compósito de titania no disminuye el coeficiente de fricción. La concentración del compósito disperso en agua es fundamental, ya que una baja concentración hace que se pierdan las propiedades de reducción de fricción. Sin embargo, la reducción de la concentración afecta de diferente forma dependiendo el material compósito, siendo el compósito de plata el ensayo donde se observa más incremento del coeficiente de fricción debido a una concentración más baja. Para el compósito de zirconia, disminuir la concentración prácticamente no alteró el efecto de reducción de fricción.

5. Las caracterizaciones posteriores a los ensayos tribológicos demuestran que los materiales compósitos se depositan en la huella de contacto. Las imágenes de microscopía electrónica de barrido muestran que el uso de aditivos cambia el tipo de mecanismo de desgaste dominante, siendo para los ensayos tribológicos del blanco y la titania un mecanismo dominante de tipo adhesivo. Los nanotubos funcionalizados y los compósitos de nanotubos con ceria, zirconia y plata presentan mecanismo de desgaste dominante abrasivo. La espectroscopía Raman confirma que el material depositado en las huellas de desgaste sufre degradación, que se refleja principalmente en la pérdida de cristalinidad como un aumento del valor del índice I_D/I_G . El análisis de perfilometría óptica muestra que el uso de nanotubos de carbono funcionalizados y el compósito de titania dispersos en agua disminuyen la tasa de desgaste con respecto al blanco. Los compósitos de ceria y zirconia incrementan la tasa de desgaste ligeramente, pero el uso del compósito de plata la incrementa en más de un 50%.
 6. Se evaluó satisfactoriamente el comportamiento tribológico de los materiales compósitos como aditivos lubricantes dispersos en agua y se determinó su influencia en los fenómenos de reducción de fricción y desgaste. La hipótesis planteada inicialmente fue válida, al menos en parte, ya que algunos de los materiales compósitos presentan propiedades de disminución de fricción (compósitos de ceria, zirconia y plata), y otros, de disminución de desgaste (compósito de titania).
-

Trabajo futuro y recomendaciones. Se sugiere hacer estudios tribológicos con un intervalo completo de concentraciones de los compósitos dispersos en agua, en especial, los de nanopartículas de plata, zirconia y titania depositados sobre nanotubos de carbono, así como las caracterizaciones posteriores, para encontrar la concentración óptima de cada material. Además, profundizar en el planteamiento de un mecanismo tribo-químico que permita explicar satisfactoriamente los resultados de disminución de fricción y desgaste.

6. Referencias

- Abad, M. D., Sánchez-López, J. C., Berenguer-Murcia, A., Golovko, V. B., Cantoro, M., Wheatley, A. E. H., Fernández, A., Johnson, B. F. G., & Robertson, J. (2008). Catalytic growth of carbon nanotubes on stainless steel: Characterization and frictional properties. *Diamond and Related Materials*, *17*(11), 1853–1857. <https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2008.03.021>
- Ahmad, I., Kennedy, A., & Zhu, Y. Q. (2010). Wear resistant properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites. *Wear*, *269*(1), 71–78. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.03.009>
- Arai, S., Fujimori, A., Murai, M., & Endo, M. (2008). Excellent solid lubrication of electrodeposited nickel-multiwalled carbon nanotube composite films. *Materials Letters*, *62*(20), 3545–3548. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.03.047>
- Carrión, F. J., Espejo, C., Sanes, J., & Bermúdez, M. D. (2010). Single-walled carbon nanotubes modified by ionic liquid as antiwear additives of thermoplastics. *Composites Science and Technology*, *70*(15), 2160–2167. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2010.08.018>
- Chen, C. S., Chen, X. H., Xu, L. S., Yang, Z., & Li, W. H. (2005). Modification of multi-walled carbon nanotubes with fatty acid and their tribological properties as lubricant additive. *Carbon*, *43*(8), 1660–1666. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.044>
- Cornelio, J. A. C., Cuervo, P. A., Hoyos-Palacio, L. M., Lara-Romero, J., & Toro, A. (2016). Tribological properties of carbon nanotubes as lubricant additive in oil and water for a wheel–rail system. *Journal of Materials Research and Technology*, *5*(1), 68–76. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2015.10.006>
- Das, S., & Hendry, M. J. (2011). Application of Raman spectroscopy to identify iron minerals commonly found in mine wastes. *Chemical Geology*, *290*(3–4), 101–108. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMGEO.2011.09.001>
- de Souza, E. F., & Appel, L. G. (2021). Oxygen vacancy formation and their role in the CO₂ activation on Ca doped ZrO₂ surface: An ab-initio DFT study. *Applied Surface Science*, *553*, 149589. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2021.149589>
-

-
- Elinski, M. B., LaMascus, P., Zheng, L., Jackson, A., Wiacek, R. J., & Carpick, R. W. (2020). Cooperativity Between Zirconium Dioxide Nanoparticles and Extreme Pressure Additives in Forming Protective Tribofilms: Toward Enabling Low Viscosity Lubricants. *Tribology Letters*, *68*(4), 1–17. <https://doi.org/10.1007/S11249-020-01346-1>
- Fernández, V. (2009). Nanomateriales basados en carbono. *Undefined*. <https://www.semanticscholar.org/paper/Nanomateriales-basados-en-carbono-Fern%C3%A1ndez/f08afb9d0e08f62dc2278db4cb966bef40daefda>
- Ferrari, A., & Robertson, J. (2000). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, *61*(20), 14095. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>
- Ghaednia, H., Hossain, M. S., & Jackson, R. L. (2016). Tribological Performance of Silver Nanoparticle–Enhanced Polyethylene Glycol Lubricants. *Tribology Transactions*, *59*(4), 585–592. <https://doi.org/10.1080/10402004.2015.1092623>
- Guan, J., Wu, J., Gao, C., Wang, Y., & Xu, X. (2022). Tribological properties of water-based nanofluids prepared by multi-walled carbon nanotubes composites filled with sulfurised isobutylene. *Lubrication Science*, *34*(4), 275–289. <https://doi.org/10.1002/LS.1588>
- Gulzar, M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Varman, M., Zulkifli, N. W. M., Mufti, R. A., & Zahid, R. (2016). Tribological performance of nanoparticles as lubricating oil additives. *Journal of Nanoparticle Research*, *18*(8), 1–25. <https://doi.org/10.1007/S11051-016-3537-4>
- He, Z. B., Maurice, J.-L., Lee, C. S., Cojocar, C., & Pribat, D. (2013). Nickel catalyst faceting in plasma-enhanced direct current chemical vapor deposition of carbon nanofibers. *ARABIAN JOURNAL FOR SCIENCE AND ENGINEERING*, *35*, 19.
- Hvizdoš, P., Puchý, V., Duszová, A., Dusza, J., & Balázsi, C. (2012). Tribological and electrical properties of ceramic matrix composites with carbon nanotubes. *Ceramics International*, *38*(7), 5669–5676. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2012.04.010>
- Ibarra, J., Melendres, J., Almada, M., Burboa, M. G., Taboada, P., Juárez, J., & Valdez, M. A. (2015). Synthesis and characterization of magnetite/PLGA/chitosan nanoparticles. *Materials Research Express*, *2*(9), 095010. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/9/095010>
-

-
- Ingole, S., Charanpahari, A., Kakade, A., Umare, S. S., Bhatt, D. v., & Menghani, J. (2013). Tribological behavior of nano TiO₂ as an additive in base oil. *Wear*, *301*(1), 776–785. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.037>
- Joly-Pottuz, L., Dassenoy, F., Vacher, B., Martin, J. M., & Mieno, T. (2004). Ultralow friction and wear behaviour of Ni/Y-based single wall carbon nanotubes (SWNTs). *Tribology International*, *37*(11), 1013–1018. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.07.019>
- Jorio, A., & Saito, R. (2021). Raman spectroscopy for carbon nanotube applications. *Journal of Applied Physics*, *129*(2), 021102. <https://doi.org/10.1063/5.0030809>
- Jost, H. P. (1990). Tribology — Origin and future. *Wear*, *136*(1), 1–17. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(90\)90068-L](https://doi.org/10.1016/0043-1648(90)90068-L)
- Kajdas, C. (1997). Industrial lubricants. *Chemistry and Technology of Lubricants*, 228–263. https://doi.org/10.1007/978-94-017-1021-3_8
- Kalyani, P., & Anitha, A. (2013). Biomass carbon & its prospects in electrochemical energy systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, *38*(10), 4034–4045.
- Kharissova, O. v., Kharisov, B. I., & de Casas Ortiz, E. G. (2013). Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents. In *RSC Advances* (Vol. 3, Issue 47, pp. 24812–24852). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c3ra43852j>
- Kumar, A., Thakre, G. D., Arya, P. K., & Jain, A. K. (2017). Influence of Operating Parameters on the Tribological Performance of Oleic Acid-Functionalized Cu Nanofluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *56*(13), 3527–3541. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04375>
- Lara-Romero, J., Alonso-Núñez, G., Jiménez-Sandoval, S., & Avalos-Borja, M. (2008). Growth of multi-walled carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis of a natural precursor: Alpha-pinene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *8*(12), 6509–6512. <https://doi.org/10.1166/JNN.2008.18416>
- Lara-Romero, J., Ocampo-Macias, T., Martínez-Suarez, R., Rangel-Segura, R., López-Tinoco, J., Paraguay-Delgado, F., Alonso-Nuñez, G., Jiménez-Sandoval, S., & Chiñas-Castillo, F. (2017). Parametric Study of the Synthesis of Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis of a Biorenewable Feedstock: α -Pinene. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, *5*(5), 3890–3896.
-

-
- Lee, O., Jung, J., Doo, S., Kim, S.-S., Noh, T.-H., Kim, K.-I., & Lim, Y.-S. (2010). Effects of temperature and catalysts on the synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Metals and Materials International*, 16(4), 663–667. <https://doi.org/10.1007/s12540-010-0822-0>
- Lehman, J. H., Terrones, M., Mansfield, E., Hurst, K. E., & Meunier, V. (2011). Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(8), 2581–2602. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2011.03.028>
- Lin, C. B., Chang, Z.-C., Tung, Y. H., & Ko, Y.-Y. (2011). Manufacturing and tribological properties of copper matrix/carbon nanotubes composites. *Wear*, 270(5), 382–394. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.010>
- Liu, H., Wang, J., Wang, J., & Cui, S. (2018). Sulfonitric Treatment of Multiwalled Carbon Nanotubes and Their Dispersibility in Water. *Materials 2018*, Vol. 11, Page 2442, 11(12), 2442. <https://doi.org/10.3390/MA11122442>
- Liu, L., Fang, Z., Gu, A., & Guo, Z. (2011). Lubrication effect of the paraffin oil filled with functionalized multiwalled carbon nanotubes for bismaleimide resin. *Tribology Letters*, 42(1), 59–65. <https://doi.org/10.1007/S11249-011-9749-Y>
- López Tinoco, J., & Lara Romero, J. (2014). *Síntesis de nanopartículas metálicas de Ce y Zr soportadas sobre nanotubos de carbono y su aplicación en la adsorción de colorantes sintéticos* [Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo]. http://bibliotecavirtual.dgb.umich.mx:8083/xmlui/handle/DGB_UMICH/5703
- López-Tinoco, J., Lara-Romero, J., Rangel, R., Apolinar-Cortés, J., Paraguay-Delgado, F., Jiménez-Sandoval, S., Bazán-Díaz, L., & Mendoza-Cruz, R. (2021). Microwave-assisted synthesis of ceria nanoparticles on carbon nanotubes and their dye-removal assesstment. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.036>
- Mang, T., Bobzin, K., & Bartels, T. (2011). *Industrial Tribology: Tribosystems, Friction, Wear and Surface Engineering, Lubrication*. John Wiley & Sons. <https://books.google.es/books?id=m-iWM8Umr98C>
- Marsh, D. H., Rance, G. A., Zaka, M. H., Whitby, R. J., & Khlobystov, A. N. (2007). Comparison of the stability of multiwalled carbon nanotube dispersions in water.
-

-
- Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(40), 5490–5496.
<https://doi.org/10.1039/b708460a>
- Meng, H., Sui, G. X., Xie, G. Y., & Yang, R. (2009). Friction and wear behavior of carbon nanotubes reinforced polyamide 6 composites under dry sliding and water lubricated condition. *Composites Science and Technology*, 69(5), 606–611.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.12.004>
- Meng, Y., Su, F., & Chen, Y. (2018a). Effective lubricant additive of nano-Ag/MWCNTs nanocomposite produced by supercritical CO₂ synthesis. *Tribology International*, 118, 180–188. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2017.09.037>
- Meng, Y., Su, F., & Chen, Y. (2018b). Effective lubricant additive of nano-Ag/MWCNTs nanocomposite produced by supercritical CO₂ synthesis. *Tribology International*, 118, 180–188. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.09.037>
- Meng, Y., Su, F., & Chen, Y. (2018c). Nickel/Multi-walled Carbon Nanotube Nanocomposite Synthesized in Supercritical Fluid as Efficient Lubricant Additive for Mineral Oil. *Tribology Letters*, 66(4), 134. <https://doi.org/10.1007/s11249-018-1088-9>
- Meyyappan, M. (2004). *Carbon Nanotubes: Science and Applications*. CRC Press.
<https://books.google.es/books?id=MgEJgwgYFBkC>
- Mishina, H., & Hase, A. (2019). Effect of the adhesion force on the equation of adhesive wear and the generation process of wear elements in adhesive wear of metals. *Wear*, 432–433, 202936. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2019.202936>
- Modrzejewska-Sikorska, A., Konował, E., Cichy, A., Nowicki, M., Jesionowski, T., & Milczarek, G. (2017). The effect of silver salts and lignosulfonates in the synthesis of lignosulfonate-stabilized silver nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 240, 80–86. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2017.05.065>
- Mylvaganam, K., Zhang, L. C., & Xiao, K. Q. (2009). Origin of friction in films of horizontally oriented carbon nanotubes sliding against diamond. *Carbon*, 47(7), 1693–1700. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2009.02.020>
- Padgurskas, J., Rukuiza, R., Prosyčėvas, I., & Kreivaitis, R. (2013). Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles. *Tribology International*, 60, 224–232. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.024>
-

-
- Peng, Y., Hu, Y., & Wang, H. (2007). Tribological behaviors of surfactant-functionalized carbon nanotubes as lubricant additive in water. *Tribology Letters*, 25(3), 247–253. <https://doi.org/10.1007/s11249-006-9176-7>
- Philip, J. T., Koshy, C. P., Mathew, M. D., & Kuriachen, B. (2019). Tribological characteristic evaluation of coconut oil dispersed with surfactant modified ceria-zirconia hybrid nanoparticles. *Tribology - Materials, Surfaces & Interfaces*, 13(4), 197–214. <https://doi.org/10.1080/17515831.2019.1648066>
- Pourpasha, H., Zeinali Heris, S., & Mohammadfam, Y. (2021). Comparison between multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide nanoparticles as additives on performance of turbine meter oil nano lubricant. *Scientific Reports 2021 11:1*, 11(1), 1–19. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90625-5>
- Prasek, J., Drbohlavova, J., Chomoucka, J., Hubalek, J., Jasek, O., Adam, V., & Kizek, R. (2011). Methods for carbon nanotubes synthesis—review. *Journal of Materials Chemistry*, 21(40), 15872–15884. <https://doi.org/10.1039/C1JM12254A>
- Press, W. H., & Teukolsky, S. A. (1990). Savitzky-Golay Smoothing Filters. *Computers in Physics*, 4(6), 669–672. <https://doi.org/10.1063/1.4822961>
- Rylski, A., & Siczek, K. (2020). The Effect of Addition of Nanoparticles, Especially ZrO₂-Based, on Tribological Behavior of Lubricants. *Lubricants*, 8(3), 23. <https://doi.org/10.3390/lubricants8030023>
- Sakthivel, M., Schlange, A., Kunz, U., & Turek, T. (2010). Microwave assisted synthesis of surfactant stabilized platinum/carbon nanotube electrocatalysts for direct methanol fuel cell applications. *Journal of Power Sources*, 195(20), 7083–7089. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.05.002>
- Samad, M. A., & Sinha, S. K. (2011). Mechanical, thermal and tribological characterization of a UHMWPE film reinforced with carbon nanotubes coated on steel. *Tribology International*, 44(12), 1932–1941. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.08.001>
- Savitzky, Abraham., & Golay, M. J. E. (1964). Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. *Analytical Chemistry*, 36(8), 1627–1639. <https://doi.org/10.1021/ac60214a047>
-

-
- Sayed, F. N., & Polshettiwar, V. (2015). Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides. *Scientific Reports* 2015 5:1, 5(1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep09733>
- Segura Gomez, A. (1991). [Chemical composition of turpentine oil of 10 pine species of Michoacan]. *Publicacion Especial. Centro de Investigacion Regional Pacifico Centro. (Mexico)*. <https://doi.org/10.3/JQUERY-UIJS>
- Sethuramiah, A. (2003). Lubricated wear. In *Elsevier Science Serials* (Vol. 42).
- Sharma, R., Chee, S.-W., Herzing, A., Miranda, R., & Rez, P. (2011). Evaluation of the Role of Au in Improving Catalytic Activity of Ni Nanoparticles for the Formation of One-Dimensional Carbon Nanostructures. *Nano Letters*, 11(6), 2464–2471. <https://doi.org/10.1021/nl2009026>
- Siddiqui, H., Qureshi, M. S., & Haque, F. Z. (2016). Effect of copper precursor salts: Facile and sustainable synthesis of controlled shaped copper oxide nanoparticles. *Optik*, 127(11), 4726–4730. <https://doi.org/10.1016/J.IJLEO.2016.01.118>
- Stachowiak, G., & Batchelor, A. W. (2013). *Engineering Tribology*. Butterworth-Heinemann. https://books.google.es/books?id=_wVoTz1pDlwC
- Suárez-Bustamante, F. A., Toro-Botero, F. M., & Vélez-Restrepo, J. M. (2012). Influencia de texturas superficiales acondicionadas en el desempeño de cojinetes planos operando en condiciones HL. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 13(3), 365–374. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S1405-77432012000300010&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- Suárez-Martínez, R., Ocampo-Macias, T., Lara-Romero, J., Lemus-Ruiz, J., Jiménez-Alemán, O., Chiñas-Castillo, F., Sagaro-Zamora, R., Jiménez-Sandoval, S., & Paraguay-Delgado, F. (2016). Synthesis and Tribological Performance of Carbon Nanostructures Formed on AISI 316 Stainless Steel Substrates. *Tribology Letters*, 64(3), 1–11. <https://doi.org/10.1007/S11249-016-0769-5>
- Thanh, N. T. K., Maclean, N., & Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews*, 114(15), 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/CR400544S>
-

-
- Tomala, A., Karpinska, A., Werner, W. S. M., Olver, A., & Störi, H. (2010). Tribological properties of additives for water-based lubricants. *Wear*, 269(11–12), 804–810. <https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2010.08.008>
- Vaisman, L., Wagner, H. D., & Marom, G. (2006). The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vols. 128–130, pp. 37–46). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.007>
- Wang, Y., Xu, X., Tian, Z., Zong, Y., Cheng, H., & Lin, C. (2006). Selective Heterogeneous Nucleation and Growth of Size-Controlled Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes in Solution. *Chemistry – A European Journal*, 12(9), 2542–2549. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200501010>
- Williams, J. (2005). *Engineering tribology*. Cambridge University Press.
- Wozniak, M., Siczek, K., Kubiak, P., Jozwiak, P., & Siczek, K. (2018). Researches on Tie Rod Ends Lubricated by Grease with TiO₂ and ZrO₂ Nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 1033(1), 012006. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1033/1/012006>
- Wu, H., Zhao, J., Xia, W., Cheng, X., He, A., Yun, J. H., Wang, L., Huang, H., Jiao, S., Huang, L., Zhang, S., & Jiang, Z. (2017). A study of the tribological behaviour of TiO₂ nano-additive water-based lubricants. *Tribology International*, 109, 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.01.013>
- Wu, L., Lei, X., Zhang, Y., Zhang, S., Yang, G., & Zhang, P. (2020). The Tribological Mechanism of Cerium Oxide Nanoparticles as Lubricant Additive of Poly-Alpha Olefin. *Tribology Letters*, 68(4). <https://doi.org/10.1007/s11249-020-01340-7>
- Yu, J., Grossiord, N., Koning, C. E., & Loos, J. (2007). Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution. *Carbon*, 45(3), 618–623. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2006.10.010>
- Zhai, W., Srikanth, N., Kong, L. B., & Zhou, K. (2017). Carbon nanomaterials in tribology. *Carbon*, 119, 150–171. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.027>
- Zhang, B., Xue, Y., Qiang, L., Gao, K., Liu, Q., Yang, B., Liang, A., & Zhang, J. (2017). Assembling of carbon nanotubes film responding to significant reduction wear and friction on steel surface. *Applied Nanoscience*, 7(8), 835–842. <https://doi.org/10.1007/s13204-017-0622-7>
-

-
- Zhang, S., Hu, L., Feng, D., & Wang, H. (2013). Anti-wear and friction-reduction mechanism of Sn and Fe nanoparticles as additives of multialkylated cyclopentanes under vacuum condition. *Vacuum*, 87, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.07.009>
- Zhang, W. F., He, Y. L., Zhang, M. S., Yin, Z., & Chen, Q. (2000). Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33(8), 912. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/8/305>
- Zhao, C., Chen, Y. K., & Ren, G. (2013). A study of tribological properties of water-based ceria nanofluids. *Tribology Transactions*, 56(2), 275–283. <https://doi.org/10.1080/10402004.2012.748948>
-