



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**



División de Estudios de Posgrado

Facultad de Ingeniería Química

**SÍNTESIS Y EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO FORMADAS SOBRE
SUSTRATOS METÁLICOS**

TESIS PRESENTADA POR:

MC. REYNIER SUÁREZ MARTÍNEZ

A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como requisito
parcial para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Asesor: Dr. Javier Lara Romero

Morelia, Michoacán

Enero 2017

RESUMEN

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO FORMADAS SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS

Por: Reynier Suárez Martínez

Enero 2017

Dirigida por: Dr. Javier Lara Romero

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 ante la fricción como refuerzo en materiales compuestos de matrices metálicas y poliméricas, como aditivos lubricantes funcionalizados dispersos en agua o aceite y crecidos directamente sobre sustratos metálicos, en ensayos tribológicos para determinar su efecto en los coeficientes de fricción y las tasas de desgastes de los materiales ensayados. Las nanofibras de carbono tipo “Parallel o ribbon”, muy parecidas a los nanotubos, con la diferencia de que no presentan un orificio central, han sido mucho menos reportadas, pero se estima que sus propiedades mecánicas son similares.

En esta investigación se realizó un estudio de la síntesis y el comportamiento tribológico de Nanoestructuras de Carbono crecidas directamente sobre dos sustratos metálicos, acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018, por el método de CVD Spray-Pirolisis, utilizando el α -pineno como precursor de carbono biorenovable y **sin** el uso de pretratamientos a las superficies de los sustratos con H_2 , N_2 , ácidos o predeposición de nanopartículas catalíticas. Dos tipos de nanoestructuras fueron obtenidas: nanotubos de carbono con el uso del catalizador y nanofibras de carbono tipo “ribbon” sin este. En ambos casos se observaron capas homogéneas de nanoestructuras distribuidas de manera aleatoria y que cubren completamente los metales. Los espesores obtenidos sobre el acero inoxidable fueron alrededor de tres veces mayores que los obtenidos sobre el acero al carbono.

En las pruebas de fricción los recubrimientos de nanoestructuras reducen el coeficiente de fricción con respecto a los metales limpios y se comprobó que protegen del desgaste el material base. En los ensayos a 200 ciclos siempre las nanofibras mostraron coeficientes de fricción menores que los nanotubos. Al aumentar los ciclos a 2000, con una carga de 5N de carga, las nanoestructuras sobre el acero inoxidable soportaron las condiciones del contacto, mientras que en el caso de las nanoestructuras sobre acero al carbono funcionaron los nanotubos de carbono, pero, las nanofibras dejaron de proteger al metal luego de los 220 primeros ciclos.

Palabras Claves: α -pineno, Rocío pirolítico, Nanotubos de Carbono, Nanofibras de Carbono, Lubricación sólida.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND TRIBOLOGICAL EVALUATION OF CARBON NANOESTRUCTURES FORMED ON METAL SUBSTRATES

By: Reynier Suárez Martínez

January 2017

Advisor: Ph.D. Javier Lara Romero

Carbon nanotubes, both single and multi-wall, have excellent mechanical properties and are currently the subject of numerous studies to evaluate their friction behavior as a reinforcement in metallic and polymeric matrix composites, as functionalized lubricant additives dispersed in water or oil and as coatings grown directly on metallic substrates, in order to determine their effect on reducing the coefficient of friction and wear. Parallel or ribbon carbon nanofibers which process similar structure than carbon nanotubes, with the difference that they do not have a central hole, have been much less reported but their mechanical properties are estimated to be similar.

In this research, a study of the synthesis and tribological behavior of carbon nanostructures grown directly on two metallic substrates, 316 stainless steel and 1018 carbon steel was carried out by the CVD spray-pyrolysis method using α -pinene as biorenewable carbon precursor and without the use of pre-treatments to the surfaces of the substrates with H_2 , N_2 , acids or pre-deposition of catalytic nanoparticles. Two types of nanostructures were obtained: carbon nanotubes with the use of ferrocene as catalyst and carbon nanofibers type "ribbon" without using catalyst. In both cases, homogeneous layers of nanostructures randomly distributed covering the metals were obtained. The thicknesses obtained on stainless steel were about three times higher than those obtained on carbon steel.

In the tribological tests, both carbon nanostructure coatings reduce the coefficient of friction with respect to clean metals and protect the base material from wear. In the 200-cycle tests the nanofibers always showed lower coefficients of friction than the nanotubes. By increasing the cycles to 2000, with a load of 5N of load, the nanostructures on the stainless steel supported the conditions of the contact, whereas in the case of the nanostructures on carbon steel the carbon nanotubes worked, but, the nanofibers left to protect the metal after the first 220 cycles.

Keywords: α -pinene, Spray pyrolysis, Carbon nanotubes, Carbon nanofibers, Solid lubrication

DEDICATORIA

No ha sido fácil llegar hasta aquí, atrás han quedado años de esfuerzos, sacrificios, dedicación, pero he logrado llegar hasta donde tenía que llegar y todavía queda camino por recorrer. Esto va especialmente para ti PAPÁ donde quiera que estés, gracias por velar por mí siempre.

Para los dos pilares de mi vida, mi esposa Beatriz Hadad Pérez y mi mamá Clara Esther Martínez Manrique, sin ustedes no lo habría logrado.

Para mis abuelas Sonia y Cuca, mis otros dos tesoros.

Para mis tíos Rosalía y Rene, apoyos incondicionales en mi vida.

RSM

AGRADECIMIENTOS

Quizás esta sea una de las partes más difíciles de hacer en este tipo de trabajo, más cuando se ha necesitado de la ayuda de tantas personas para su feliz culminación. Pondré mi mayor empeño para no olvidar a nadie que me haya ayudado, pero si lo olvido quiero que sepan que a todos les estoy muy agradecido.

MUCHAS GRACIAS a:

- Marco Antonio Martínez Cinco y su esposa Laura Rodríguez Cantú, incondicionales AMIGOS, todo lo que pueda decir acerca de su ayuda se quedaría corto, no hay palabras que expresen la dimensión de lo que han contribuido a este logro
- Dr. Roberto Sagaro Zamora, mi padre académico, responsable de mi formación como investigador en Cuba.
- Dr. Javier Lara Romero, mi ASESOR y responsable de mi consolidación como investigador, con su apoyo incondicional junto a su esposa Mariana Bazani.
- Dr. José Lemus Ruiz y Dr. Omar Jiménez Alemán que pusieron a mi disposición una gran parte del soporte logístico necesario para desarrollar esta investigación.
- Dr. Rafael Huirache y Dr. Agustín Castro Montoya por sus valiosos consejos y observaciones.
- Dra. Mariana Ramos y Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde por su valiosa colaboración para que se efectuara mi titulación.
- Dr. Rafael Maya por su ayuda y recomendaciones.
- José Rosas Ávila y su esposa Betty Villalba, amigos que tendieron la mano en momentos complicados.
- Dr. Juan Felipe Soriano, su hijo Ruslan Soriano y su compañera Claudia por hacerme sentir en familia a mi llegada a Morelia.
- Mis compañeros de estudios de la división de posgrado: Teo, Julián, Gil, Uriel, Manuel, Paco, Juan Carlos, Jesús, Julia, Nancy, Erick, Chelis, Jaime, Jovani y todos los que no he mencionado y compartieron estos años de estudio conmigo.
- Armando Carrillo y Eduardo (Lalo) estudiantes del Instituto de Metalurgia de la Universidad Michoacana que me ayudaron cuando más lo necesitaba para sacar adelante mis experimentos y caracterizaciones.
- Los técnicos de los microscopios de barrido y transmisión del Instituto de Metalurgia, Francisco, Toño y Sayil por su valiosa colaboración.
- Mari, Lolita, Rocío y Jorge trabajadores de la división de posgrado por su ayuda constante.
- El PUEBLO de México quien a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) me brindó el apoyo económico necesario para desarrollar mis estudios.

LISTA DE ACRÓNIMOS

NTC	Nanotubos de carbono
NFC	Nanofibras de carbono
NTCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiples
NEC	Nanoestructuras de carbono
SS316	Acero inoxidable AISI 316
AC1018	Acero al carbono AISI1018
Co	Cobalto
Ni	Níquel
Fe	Hierro
FeC	Carburo de hierro
Cu	Cobre
H₂	Hidrógeno
N₂	Nitrógeno
O₂	Oxígeno
Ar	Argón
CVD	Deposición Química por Vapor (Chemical Vapor Deposition)
EDAX	Análisis de Dispersión de Rayos X (Energy Dispersive X-ray Analysis)
CF	Catalizador en el flujo
SC	Sin catalizador
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
MET	Microscopia Electrónica de Transmisión
PO	Perfilometría óptica

ÍNDICE GENERAL

CAPITULO 1. Introducción.....	1
1.1 GENERALIDADES	1
1.2 FUNDAMENTACIÓN Y ALCANCE DEL PROYECTO.	2
1.3 OBJETIVOS	3
1.3.1 Objetivo General.....	3
1.3.2 Objetivos Específicos	3
1.4 HIPÓTESIS	4
CAPÍTULO 2: Marco Teórico.....	5
2.1. ESTRUCTURAS DE CARBONO	5
2.1.1. Grafito	5
2.1.2. Diamante	6
2.1.3. Carbón Amorfo	7
2.2. NANOESTRUCTURAS DE CARBONO	8
2.2.1. Fullerenos	8
2.2.2. Grafeno.....	10
2.2.3. Nano-cebollas de carbono	11
2.2.4. Nanofibras de Carbono (NFC).	12
2.2.5. Nanotubos de Carbono (NTC)	15
2.3. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO	17
2.3.1. Método de descarga por arco eléctrico (electric arc discharge)	17
2.3.2. Método de Pulsos con láser o Ablación laser (laser ablation)	18
2.3.3. Método de Deposición Química en Fase Vapor (CVD)	19
2.4. MECANISMOS DE CRECIMIENTO DE NANOFIBRAS Y NANOTUBOS DE CARBONO.....	21
2.5. SÍNTESIS DE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO FORMADOS DIRECTAMENTE SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS.	24
2.6. ESTUDIOS TRIBOLÓGICOS SOBRE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO..	30
2.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.....	38
2.7.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	38
2.7.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	39
2.7.3. Espectroscopia Raman	40
2.8. EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA: FRICCIÓN Y DESGASTE	42
2.8.1. Fricción	42

2.8.2. Desgaste	43
2.9. PERFILOMETRÍA ÓPTICA.....	45
CAPÍTULO 3: Metodología Experimental	46
3.1. SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO SOBRE SUSTRATOS DE SS 316 Y AC1018.	46
3.1.1. Reactivos y Materiales.	46
3.1.2. Equipos.....	47
3.1.3. Procedimiento.....	48
3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NEC SINTETIZADAS.	49
3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	49
3.2.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	50
3.2.3. Espectroscopia RAMAN.....	51
3.2.4. Microscopía Óptica	52
3.3. EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LAS NEC FORMADAS SOBRE SS 316 Y AC 1018..	53
3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS HUELLAS DE DESGASTE.....	54
CAPÍTULO 4: Discusión de Resultados.	56
4.1 SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO SOBRE SS 316.	56
4.2 EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LAS NEC FORMADAS SOBRE EL SS 316.	61
4.3 SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO SOBRE AC 1018.....	73
4.4 EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LAS NEC FORMADAS SOBRE EL AC 1018.	78
CONCLUSIONES.....	91
RECOMENDACIONES	93
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXOS	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1 Estructuras del grafito hexagonal (a) y del grafito romboédrico (b)	6
Fig. 2.2 Estructuras del grafito hexagonal (a) y del grafito romboédrico (b).	7
Fig. 2.3 Estructuras del diamante: (a) Cúbico y (b) Hexagonal.....	7
Fig. 4 Representación esquemática de la estructura del carbón amorfo	8
Fig. 2.5 Molécula fullereno C60.....	9
Fig. 2.6 Molécula fullerenos C70 y C80.	10
Fig. 2.7 Estructura del grafeno.	10
Fig. 2.8 Grafeno como unidad elemental de distintas formas de carbono grafitico.....	11
Fig. 2.9 Estructura de las nano-cebollas de carbono.....	12
Fig. 2.10 Disposición de las capas de grafeno de las NFC sólidas con respecto a la dirección longitudinal.	13
Fig. 2.11 Disposiciones de las capas de grafeno en las NFC huecas y sólidas, modelos tridimensionales .	14
Fig. 2.12 a) Nanotubos de Carbono de pared única b) Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiples.	16
Fig. 2.13 Tipos de estructuras de nanotubos de carbono de pared única y su relación con la lámina de grafeno que se enrolla para formarlas.....	16
Fig. 2.14 Esquema de síntesis de NTC / NFC por descarga por arco eléctrico	18
Fig. 2.15 Esquema del dispositivo para sintetizar NTC / NFC por ablación laser.	19
Fig. 2.16 Esquema representativo del método de CVD para la síntesis de NTC/NFC	20
Fig. 2.17 Esquema representativo del método de Spray-Pirólisis para la síntesis de NTC/NFC	21
Fig. 2.18 Mecanismos de crecimiento de nanofibras de carbono	22
Fig. 2.19 Modelo de crecimiento y engrosamiento de filamentos de carbono sobre	23
Fig. 2.20 Modelos de Baker para el crecimiento de nanofilamentos de carbono.	23
Fig. 2.21 Mecanismos de desgaste por abrasión: microcorte, fractura, fatiga y desprendimiento de grano [91].	44

Fig. 3.1 Esquema general de la Metodología Experimental.....	46
Fig. 3.2 Instalación Experimental para la síntesis de NEC.	47
Fig. 3.3 Microscopio Electrónico de barrido Jeol 6400.	50
Fig. 3.4 Microscopio de Transmisión de Alta Resolución PHILIPS TENCAI EM-500.....	51
Fig. 3.5 Micro Espectrómetro RAMAN Dilor Labram II.....	52
Fig. 3.6 Microscopio Óptico, OPTIKA M-789	53
Fig. 3.7 Tribómetro Reciprocante (pin on flat) CETR, modelo UMT2.....	54
Fig. 3.8 Perfilómetro Óptico NANOVEA, modelo P550.	55
Fig. 4.1 Caracterización de NEC crecidas sobre SS316 con ferroceno como catalizador externo. (a) Imagen óptica de la probeta luego del proceso de recubrimiento. (b) Imagen de la sección transversal de la probeta. (c) Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento.....	56
Fig. 4.2 Caracterización de NEC crecidas sobre SS316 con ferroceno como catalizador externo. (a) y (b) Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis FFT. (c) Análisis EDS. (d) Línea de exploración del análisis FFT.	57
Fig. 4.3 Caracterización de NEC crecidas sobre SS316 sin el uso de catalizador externo. (a) Imagen óptica de la probeta luego del proceso de recubrimiento. (b) Imagen de la sección transversal de la probeta. (c) Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento	58
Fig. 4.4 Caracterización de NEC crecidas sobre SS316 sin el uso de catalizador externo. (a) y (b) Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis FFT. (c) Análisis EDS. (d) Línea de exploración del análisis FFT	58
Fig. 4.5 Mecanismos de crecimiento de las NEC sobre el SS 316.....	59
Fig. 4.6 Espectro RAMAN de las NEC sintetizadas sobre SS 316. (a) NTC (b) NFC	61
Fig. 4.7 Comportamiento del CoF para SS316, NTCPM y NFC aplicando cargas de (a) 2N (b) 3N (c) 5N durante 200 Ciclos.....	62

Fig. 4.8 Microscopías Electrónicas de Barrido de las Huellas de Desgaste a 5N y 200 ciclos. (a) SS316 (b) NTCPM (c) NFC	63
Fig. 4.9 Imágenes magnificadas de MEB y Análisis RAMAN en varias zonas de las huellas de desgaste para 5N y 200 ciclos (a) y (b) NTCPM sobre SS316; (c) y (d) NFC sobre SS316	64
Fig. 4.10 Estudio RAMAN a las bolas contracara de los ensayos tribológicos. (a) NTCPM sobre SS316(b) NFC sobre SS316 (c) SS316 sin recubrimiento	66
Fig. 4.11 Análisis de Perfilometría Óptica por altura de las huellas de desgaste a 200 ciclos (a) NTCPM sobre SS316 (b) NFC sobre SS316	68
Fig. 4.12 Análisis de Perfilometría Óptica por intensidad de reflexión de la luz de las huellas de desgaste a 200 ciclos (a) NTCPM sobre SS316 (b) NFC sobre SS316.....	69
Fig. 4.13 Comportamiento del CoF aplicando una carga de 5N y 2000 ciclos sobre (negro) NTCPM sobre SS316 (rojo) NFC sobre SS316	70
Fig. 4.14 Imágenes magnificadas de MEB y Análisis RAMAN en varias zonas de las huellas de desgaste para 5N y 2000 ciclos (a) y (b) NTCPM sobre SS316; (c) y (d) NFC sobre SS316	71
Fig. 4.15 Caracterización de NEC crecidas sobre AC1018 con ferroceno como catalizador externo. (a) Imagen óptica de la probeta luego del proceso de recubrimiento. (b) Imagen de la sección transversal de la probeta. (c) Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento.....	73
Fig. 4.16 Caracterización de NEC crecidas sobre AC1018 con ferroceno como catalizador externo. (a) y (b) Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis FFT. (c) Análisis EDS. (d) Línea de exploración del análisis FFT.	74
Fig. 4.17 Caracterización de NEC crecidas sobre AC1018 sin el uso de catalizador externo. (a) Imagen óptica de la probeta luego del proceso de recubrimiento. (b) Imagen de la sección transversal de la probeta. (c) Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento	75

Fig. 4.18 Caracterización de NEC crecidas sobre AC1018 sin el uso de catalizador externo. (a) y (b) Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis FFT. (c) Análisis EDS. (d) Línea de exploración del análisis FFT	75
Fig. 4.19 Mecanismos de crecimiento de las NEC sobre el AC1018.....	76
Fig. 4.20 Espectro RAMAN de las NEC sintetizadas sobre AC1018. (a) NTC (b) NFC.....	77
Fig. 4.21 Comportamiento del CoF para AC1018, NTCPM y NFC aplicando cargas de (a) 2N (b) 3N (c) 5N durante 200 Ciclos.....	78
Fig. 4.22 Microscopías Electrónicas de Barrido de las Huellas de Desgaste a 3N y 200 ciclos. (a) AC1018 (b) NTCPM (c) NFC.....	80
Fig. 4.23 Imágenes magnificadas de MEB y Análisis RAMAN en varias zonas de las huellas de desgaste para 3N y 200 ciclos (a) y (b) NTCPM sobre AC1018; (c) y (d) NFC sobre AC1018.....	81
Fig. 4.24 Estudio RAMAN a las bolas contracara de los ensayos tribológicos. (a) NTCPM sobre AC1018 (b) NFC sobre AC1018 (c) AC1018 sin recubrimiento.....	83
Fig. 4.25 Análisis de Perfilometría Óptica por altura de las huellas de desgaste a 200 ciclos (a) NTCPM sobre AC1018 (b) NFC sobre AC1018.....	84
Fig. 4.26 Análisis de Perfilometría Óptica por intensidad de reflexión de la luz de las huellas de desgaste a 200 ciclos (a) NTCPM sobre AC1018 (b) NFC sobre AC1018.	86
Fig. 4.27 Comportamiento del CoF aplicando una carga de 5N y 2000 ciclos sobre (negro) NTCPM sobre AC1018 (rojo) NFC sobre AC1018	86
Fig. 4.28 Imágenes magnificadas de MEB y Análisis RAMAN en varias zonas de las huellas de desgaste para 5N y 2000 ciclos (a) y (b) NTCPM sobre AC1018; (c) y (d) NFC sobre AC1018.....	88

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Análisis de las relaciones de intensidades obtenidas por espectroscopia RAMAN en las Zonas de las huellas de desgaste para NTCPM y NFC sobre SS316 a 5N y 200 ciclos.	65
Tabla 4.2 Análisis de las relaciones de intensidades obtenidas por espectroscopia RAMAN en las Zonas de las huellas de desgaste para NTCPM y NFC sobre SS316 a 5N y 2000 ciclos.	72
Tabla 4.3 Análisis de las relaciones de intensidades obtenidas por espectroscopia RAMAN en las Zonas de las huellas de desgaste para NTCPM y NFC sobre AC1018 a 5N y 200 ciclos.	82
Tabla 4.4 Análisis de las relaciones de intensidades obtenidas por espectroscopia RAMAN en las Zonas de las huellas de desgaste para NTCPM y NFC sobre AC1018 a 5N y 2000 ciclos.	89

CAPITULO 1. Introducción.

1.1 GENERALIDADES

La ciencia de los nanomateriales trata acerca de la síntesis, caracterización, exploración y búsqueda de las posibles aplicaciones de nanoestructuras. El desarrollo de la nanotecnología ha facilitado la obtención de nuevos materiales con propiedades singulares y aplicaciones en múltiples áreas, debido a que la materia estructurada a escala nanométrica (un nanómetro es una millonésima parte de un milímetro, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) tiene propiedades muy diferentes de las que exhibe en su configuración ordinaria. Los nanomateriales presentan mejoras en cuanto a sus propiedades: mecánicas, eléctricas, aislantes, de transmisión de calor, almacenamiento de energía, así como la introducción de nuevas funcionalidades como sensores y los catalizadores, lo que permite asegurar que tienen y tendrán un impacto enorme, tanto social como económico.

En el área de los recubrimientos superficiales la nanotecnología ha hecho uno de sus progresos más significativos y es donde se han conseguido las aplicaciones comerciales de mayor éxito. La utilización de estos materiales avanzados, con prestaciones tribológicas superiores, puede eliminar el uso de lubricantes, ofreciendo un ahorro económico considerable en la mayoría de los sectores industriales y una disminución del impacto ambiental. A la ciencia que se ocupa de la fricción, el desgaste y la lubricación de las superficies en contacto se la denomina tribología (del griego “tribo”, frotar). Es un área de conocimiento multidisciplinar, que requiere contribuciones de la química de superficies, de la ciencia de materiales y de la mecánica.

Las principales consecuencias de la fricción son el desgaste y la pérdida de energía. La evaluación de las pérdidas originadas por la deficiente aplicación de los conocimientos tribológicos ha dado origen a muchos estudios que continúan realizándose en la actualidad para encontrar materiales capaces de optimizar los valores de fricción y desgaste en función de la aplicación que tengan y además que permitan disminuir los costos de fabricación a partir de combinarlos con materiales que se usan tradicionalmente en la industria.

1.2 FUNDAMENTACIÓN Y ALCANCE DEL PROYECTO.

El acero al carbono 1018 y el acero inoxidable 316 son materiales comúnmente utilizados para varias aplicaciones en función de sus propiedades. El acero al carbono 1018 es un acero de bajo-medio carbono tiene buena soldabilidad y ligeramente mejor maquinabilidad que los aceros con grados menores de carbono. Es adecuado para componentes de maquinaria debido a su facilidad para conformarlo y soldarlo. Piezas típicas que se hacen con este material son los pines, cuñas, remaches, rodillos, piñones, pasadores, tornillos y aplicaciones de lámina. Las propiedades básicas del acero inoxidable 316 son: excelente resistencia a la corrosión, excelente factor de higiene - limpieza, fáciles de transformar, excelente soldabilidad, no se endurece por tratamiento térmico, se pueden utilizar tanto a temperaturas criogénicas como a elevadas temperaturas. Sus principales aplicaciones: utensilios y equipo para uso doméstico, hospitalario y en la industria alimentaria, tanques, tuberías, etc.

Ambos materiales no destacan en cuanto a ser resistentes al desgaste mecánico y por eso fallan cuando por alguna razón tienen que utilizarse en sistemas donde existen exigencias mecánicas y muchas veces tienen que ser sustituidos por materiales mucho más costosos que si resistan contactos de este tipo, pero: ¿qué ocurriría si existiera la posibilidad de recubrir a estos materiales con otro material capaz de ayudarlos a mejorar su resistencia a la fricción y el desgaste? La respuesta es simplemente que se lograría ahorrar gastos de reemplazamiento de estos materiales por fallos en las máquinas y micro-máquinas, lo que es muy importante por ejemplo en la industria.

Las nanoestructuras de carbono crecidas directamente sobre superficies metálicas actúan como recubrimientos con aplicaciones tribológicas y han sido reportadas ampliamente en los últimos años, con la utilización de varias fuentes de carbono y métodos de síntesis para su obtención. En el caso de este proyecto de investigación se han sintetizado directamente, por el método de rocío pirolítico, sobre acero al carbono 1018 y acero inoxidable 316, nanoestructuras de carbono utilizando como novedad una fuente de carbono de origen botánico y biorenovable, el α -pineno, derivado del aguarrás extraído de la resina de pino. Además de la síntesis tradicional con un catalizador

involucrado se realizó la síntesis sin ningún catalizador con el fin de comprobar la capacidad de estos metales de catalizar el crecimiento de las nanoestructuras, debido a los elementos que los componen. Finalmente, las nanoestructuras sintetizadas como recubrimiento han sido ensayadas en un tribómetro recíprocante, con contactos en seco, para evaluar el coeficiente de fricción y el desgaste que sufren en las condiciones citadas y así valorar si son capaces de proteger a los dos metales en cuestión ante este tipo de sollicitaciones mecánicas.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo General

Sintetizar, Caracterizar, así como, Evaluar Tribológicamente en ensayos de fricción en seco, Nanoestructuras de Carbono directamente adheridas a sustratos metálicos por rocío pirolítico, utilizando α -pineno como precursor de carbono.

1.3.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar nanoestructuras de carbono directamente adheridas a superficies metálicas de acero inoxidable (AISI 316) y acero al carbono (AISI 1018), utilizando el α -pineno como precursor de carbono por un proceso de rocío pirolítico, con y sin el uso de un catalizador externo.
2. Caracterizar morfología y cristalinidad de las nanoestructuras de carbono sintetizadas, por técnicas microscópicas (barrido y transmisión) y espectroscópicas (Raman).
3. Evaluar las propiedades tribológicas de las nanoestructuras de carbono directamente adheridas a los sustratos metálicos en un tribómetro de movimiento recíprocante, en contactos secos, variando la carga aplicada y tiempo de duración de las pruebas.
4. Caracterizar las superficies de los recubrimientos de nanoestructuras de carbono luego de ser sometidas a las pruebas tribológicas por las técnicas microscópicas de barrido y espectroscopia Raman.

1.4 HIPÓTESIS

Las nanoestructuras de carbono podrán ser formadas directamente sobre sustratos metálicos de acero inoxidable 316 y acero al carbono 1018, usando alfa-pineno como fuente de carbono de origen botánico y lograrán disminuir el coeficiente de fricción y desgaste al ser evaluados como lubricantes sólidos en contactos en seco, con respecto al comportamiento de los materiales bases.

CAPÍTULO 2: Marco Teórico

2.1. ESTRUCTURAS DE CARBONO

Todos los materiales de carbón están compuestos de átomos de carbono. Sin embargo, dependiendo de la organización que presenten estos átomos, los materiales pueden ser muy diferentes unos de otros. Las diversas combinaciones de átomos de carbono dan lugar a estructuras que pueden llegar a ser muy numerosas. Para explicar las diferentes estructuras de los materiales carbonosos conviene empezar por una escala atómica. Así, los átomos de carbono poseen una estructura electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, lo que permite que los orbitales atómicos de estos átomos puedan presentar hibridaciones del tipo: sp , sp^2 y sp^3 . [1]

Las formas alotrópicas o polimórficas de un material están constituidas por las mismas moléculas y átomos, pero la manera en que estos se unen para formarlo es distinta. La capacidad de presentar diferentes formas alotrópicas, que caracteriza al carbono, ha dado lugar a una gran diversidad de estructuras y nanoestructuras con fascinantes geometrías y propiedades.

2.1.1. Grafito

En el grafito los átomos de carbono están apilados en capas, paralelas entre sí, formadas de hexágonos similares a un panal de abejas. Los átomos están ligados con enlaces σ (sp^2) y un enlace π deslocalizado. Existen dos formas alotrópicas diferentes, una de ellas es el grafito hexagonal, ver fig. 2.1(a), que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB. La segunda forma alotrópica es el grafito romboédrico, ver fig. 2.1(b), que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC. [1]

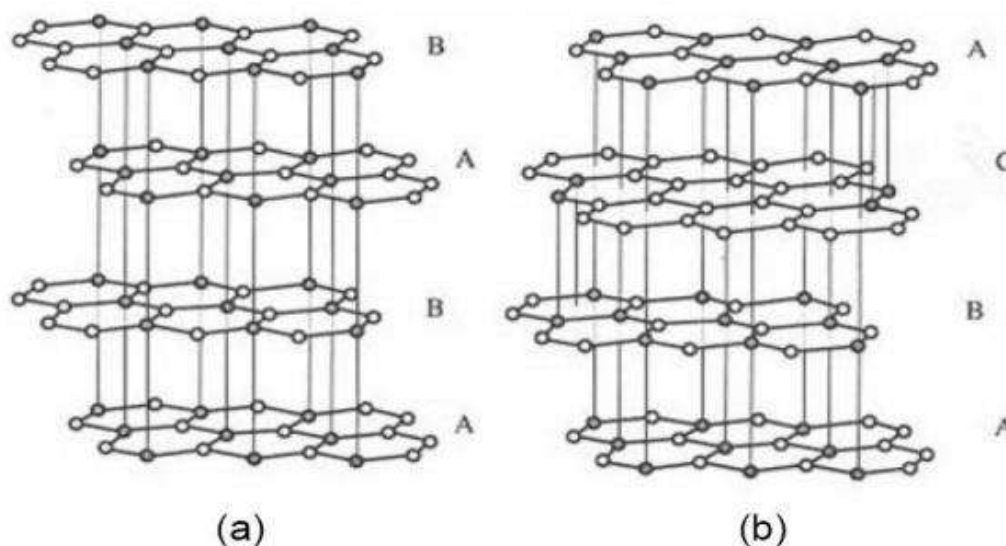


Fig. 2.1 Estructuras del grafito hexagonal (a) y del grafito romboédrico (b)

Los enlaces químicos de las láminas son covalentes entre orbitales híbridos sp^2 , mientras que los enlaces entre las láminas son por fuerzas de van der Waals. Estas débiles interacciones permiten el deslizamiento de una lámina sobre otra, lo que le confiere al grafito propiedades lubricantes. Debido a la deslocalización de electrones que supone este tipo de hibridación, el grafito es conductor de la corriente eléctrica, propiedad que le aporta múltiples aplicaciones en el campo de la electricidad y la electrónica. [2]

2.1.2. Diamante

Cuando se combinan átomos de carbono con hibridación sp^3 cada átomo de carbono se une a otros cuatro por medio de enlaces covalentes, con un espaciado interplanar de 1,54 Å, formando una estructura tridimensional que da lugar a la forma alotrópica del diamante. La estructura cristalina del diamante es completamente diferente a la del grafito, como puede apreciarse en la Fig 2.2 y gracias a ella es considerado el material más duro en la naturaleza. [2]

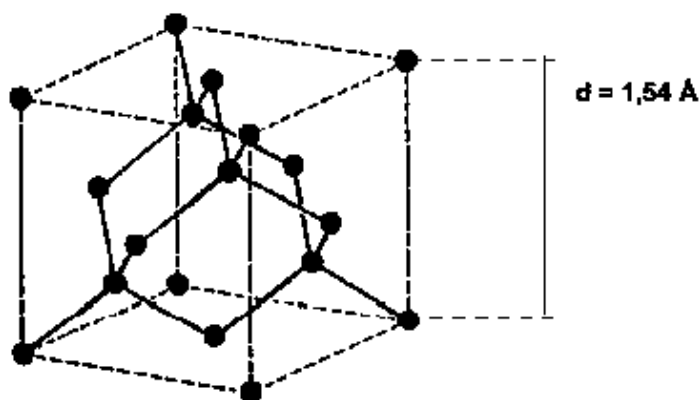


Fig. 2.2 Estructuras del grafito hexagonal (a) y del grafito romboédrico (b).

El diamante cúbico es la estructura más habitual de esta forma alotrópica. Sin embargo, bajo ciertas condiciones el carbono cristaliza como diamante hexagonal o lonsdaleita, una forma similar al diamante, pero hexagonal, Fig 2.3. [2]

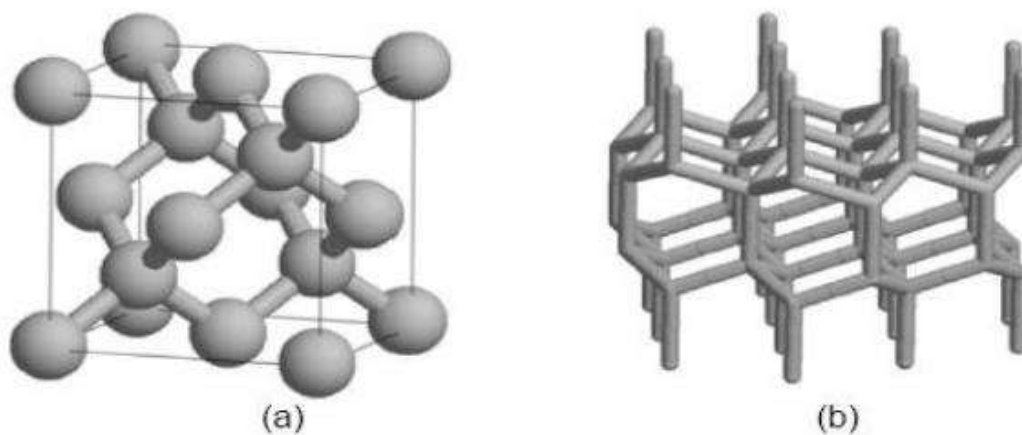


Fig. 2.3 Estructuras del diamante: (a) Cúbico y (b) Hexagonal

2.1.3. Carbón Amorfo

El carbón amorfo consiste de un conjunto de átomos de carbono dispuestos con un alto grado de desorden, unidos con enlaces sp^2 principalmente y solo un 10% de enlaces sp^3 , no presenta enlaces sp . A escala macroscópica, el carbón amorfo no tiene una estructura definida, puesto que consiste en pequeños cristales irregulares. En la Fig 2.4 se muestra un esquema del carbón amorfo.

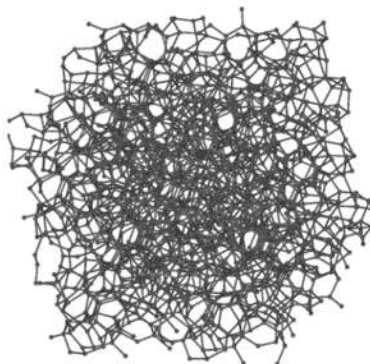


Fig. 4 Representación esquemática de la estructura del carbón amorfo

No sólo contiene carbono, sino también pequeñas cantidades de oxígeno e hidrógeno que están unidos químicamente en forma de diversos grupos funcionales, tales como carbonilo, carboxilo, fenol, lactona, quinona y grupos éter [3]. Estos grupos superficiales suelen proceder de la materia prima empleada en su síntesis o bien, pueden formarse durante o después del proceso de formación por acción del vapor de agua.

2.2. NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

Las dimensiones de estas estructuras son del orden de nanómetros por lo que se les ha denominado nano-estructuras de carbono. Dependiendo de su forma específica, estas nanoestructuras se han llamado fullerenos, grafeno, nano-cebollas, nanofibras, nanotubos, etc. Los enlaces carbono-carbono en todas estas nano-estructuras son cercanos al tipo sp^2 del grafito porque cada átomo de C está unido con otros tres, quedando un electrón π siempre deslocalizado en la estructura.

2.2.1. Fullerenos

En 1985, Robert Curl, Harold Kroto y Richard Smalley [4], descubrieron una nueva forma de carbono diferente al grafito y diamante, que fue nombrada como fullereno (Fig 2.5) ó C₆₀ (cuando como en su caso contiene 60 átomos de carbono), sus átomos están dispuestos en un icosaedro truncado, un polígono de 60 vértices, en el que

cada vértice, cuenta con un átomo. En el caso del C₆₀, este cuenta con 32 caras (12 pentagonales y hexagonales 20) con forma de balón de fútbol [4].

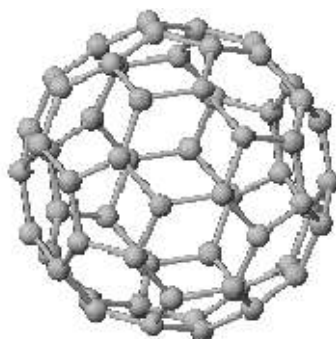


Fig. 2.5 Molécula fullereno C₆₀.

Estos compuestos presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y la sp^3 , que hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas.

En cuanto a la técnica utilizada para producir y detectar esta molécula por el grupo de Kroto, se basó en el uso de vaporización de carbono en la superficie de un disco de grafito con flujo de helio de alta densidad utilizando pulsos de láser [4]. Al principio, el C₆₀ se producía solamente en cantidades pequeñas, pero en 1990 Krätschmer y su equipo, sintetizaron cantidades relativamente grandes de esta nueva molécula utilizando una vaporización de arco eléctrico con electrodos de grafito en una atmósfera de helio a 100 torr, donde el hollín negro resultante se raspo suavemente y se dispersó en benceno que cuando se disuelve da origen a un líquido rojo, marrón color vino; esta coloración es atribuida a la molécula C₆₀. El líquido se separa y seca con calor, dejando un residuo de color marrón oscuro a negro [5].

Por otra parte, no sólo la molécula C₆₀ se denomina fullereno, existen otras como el C₇₀, C₈₀, y varias otras estructuras. Es de destacar que entre los usos propuestos para fullerenos están: los lubricantes, catalizadores y como medio de administración de fármacos.

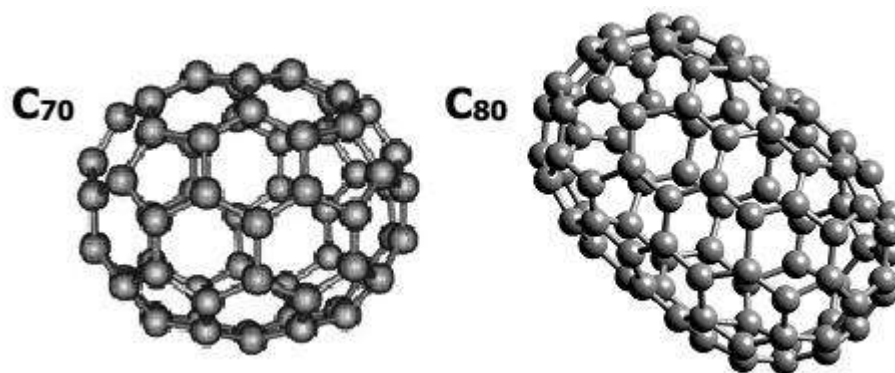


Fig. 2.6 Molécula fullerenos C70 y C80.

2.2.2. Grafeno

Los grafenos son estructuras bidimensionales constituidas por anillos hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Es decir, son una única lámina de grafito, (Fig 2.7)

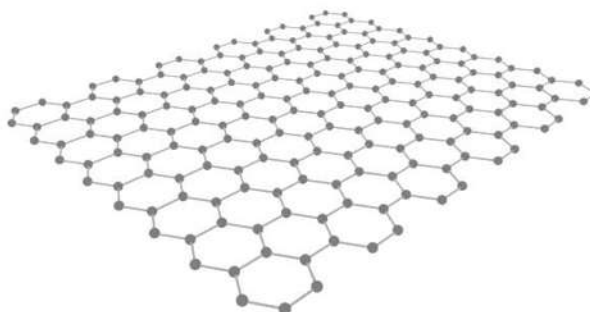


Fig. 2.7 Estructura del grafeno.

Contiene la unidad estructural base de construcción para los materiales grafiticos del resto de dimensiones y de las cadenas desordenadas. Puede envolverse hasta formar los fullerenos (considerados como adimensionales ó 0D), enrollarse para formar nanotubos de carbono (unidimensionales ó 1D), o bien, compactarse en la forma tridimensional (3D) del grafito tal como se muestra en la Fig 2.8

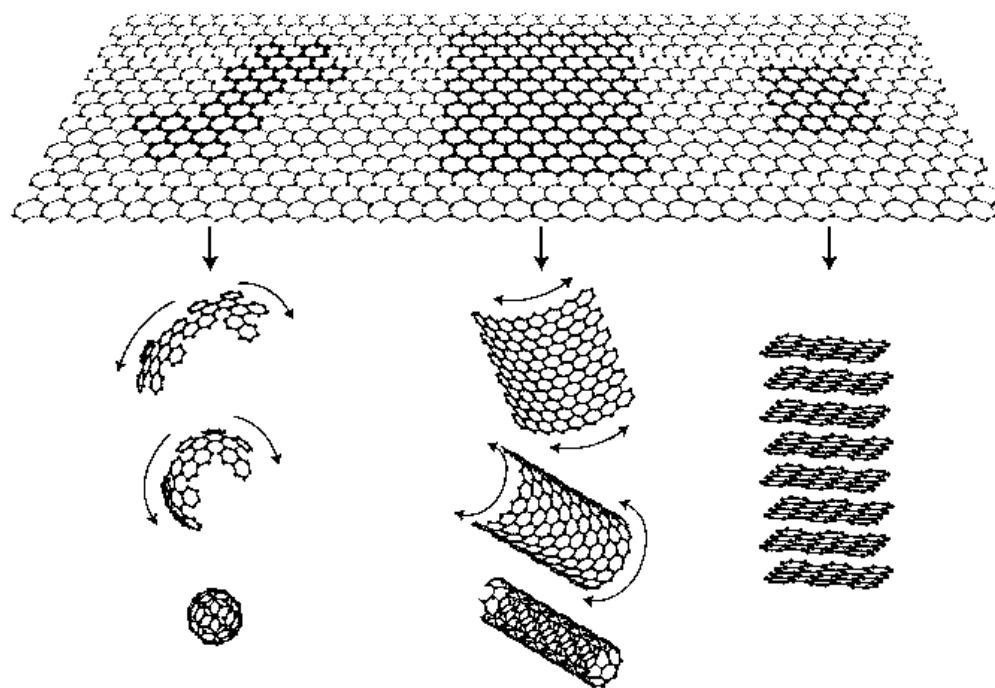


Fig. 2.8 Grafeno como unidad elemental de distintas formas de carbono grafítico

Aunque es de esperar que el grafeno sea una lámina perfectamente plana, puede presentar algunos pliegues debido a fluctuaciones térmicas o defectos relacionados con la presencia de anillos de carbono pentagonales o hexagonales. El grafeno puede clasificarse de acuerdo al número de capas que presenta: grafeno monocapa (SG), grafeno de doble capa (DG) y grafeno de algunas pocas capas (FG, con un número de capas ≤ 10). Las propiedades más comunes del grafeno incluyen un efecto tipo Hall cuántico a temperatura ambiente, un campo eléctrico ambipolar aunado a una conducción balística, gap modificable y alta elasticidad [6]. Por lo tanto, sus principales aplicaciones se encuentran en el ámbito de la electrónica en: cables de alta velocidad, superbaterías eléctricas, pantallas táctiles flexibles, auriculares y altavoces más que profesionales, cámaras fotográficas mil veces más sensibles, etc. Otros usos de este material están en el ámbito de la desalinización del agua de mar por membranas para osmosis inversa y los chalecos antibalas.

2.2.3. Nano-cebollas de carbono

Las llamadas nano-cebollas de carbono (Fig. 2.9), pueden considerarse como arreglos anidados de fullerenos gigantes separados una distancia de 3.4 Å, misma que la

distancia interplanar del grafito. El arreglo resulta ser equivalente al que se da entre nanotubos de pared simple y de pared múltiple y es semejante al de las muñecas rusas llamadas “matrioshkas”. Para que la estructura sea de forma muy cercana a la esférica se requiere la inclusión tanto de pentágonos como de heptágonos. Partículas o nanocristales pueden introducirse o quedar atrapados dentro de estas cebollas. Para partículas magnéticas encapsuladas de esta forma se esperan aplicaciones en la fabricación de tintas magnéticas y toners para Xerografía.

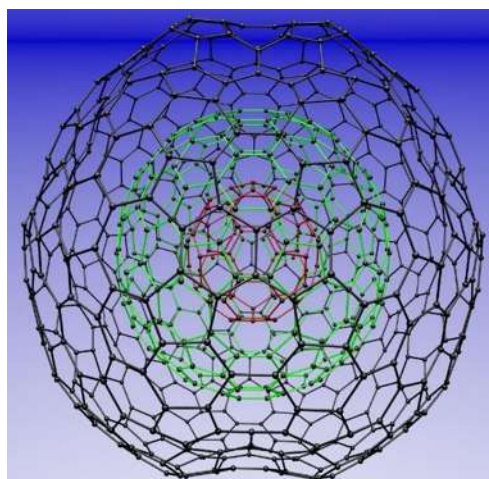


Fig. 2.9 Estructura de las nano-cebollas de carbono.

2.2.4. Nanofibras de Carbono (NFC).

Las nanofibras de carbono designadas en ocasiones como nanofilamentos de carbono, o nanofibras gráficas, son compuestos que tienen en común con los nanotubos de carbono su naturaleza gráfica, al estar formados ambos por redes hexagonales de átomos de carbono con hibridación sp^2 (al igual que el grafito), por lo que comparten muchas de sus características físicas y químicas. Su diámetro varía entre los 50 y los 400 nm [7]. Existen varios tipos de NFC, pudiéndose diferenciar en primer lugar entre nanofibras huecas y nanofibras sólidas o macizas. Existen tres tipos de NFC sólidas dependiendo de la disposición de las capas de grafeno que las constituyen, con respecto al eje de crecimiento de la estructura, como puede ser observado en la Fig 2.10: tipo Paralel, “ribbon” o cinta, con disposición paralela; tipo Fishbone, “herringbone” o raspa de pescado, con disposición oblicua y tipo Platenet, “nanorods” o “nanowires”, con disposición perpendicular.

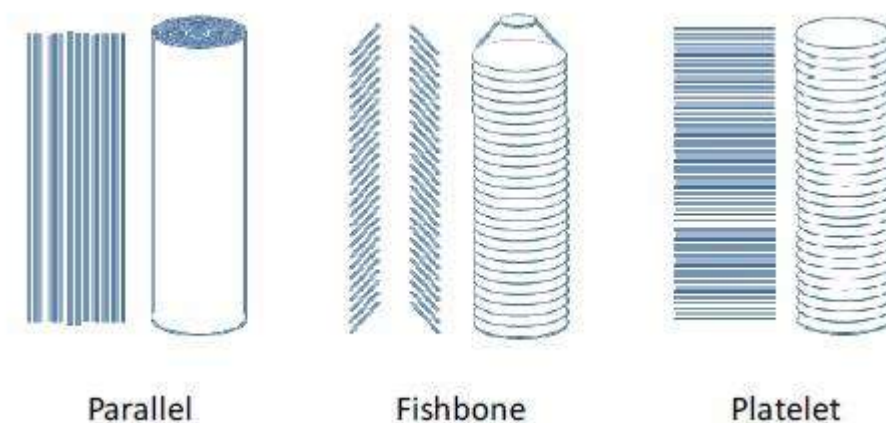


Fig. 2.10 Disposición de las capas de grafeno de las NFC sólidas con respecto a la dirección longitudinal.

En el caso de las NFC huecas la disposición de los planos basales o capas de grafeno puede ser cualquiera de las mostradas en la Fig 2.10, pero en este caso dejando un canal interno hueco. En la Fig 2.11 se muestran modelos tridimensionales de tipos y subtipos de NFC tanto sólidas como huecas [8].

Es necesario clarificar la diferencia entre las NFC y los nanotubos de carbono (NTC). El término “nanotubo de carbono” se refiere a una estructura en la que los planos basales del carbono se encuentran paralelos al eje del tubo, constituidos cada uno de ellos por una lámina grafénica enrollada sobre sí misma. En cambio, el término “nanofibra de carbono” es más general e incluye otras orientaciones de los planos grafénicos, presenten o no un hueco en su interior, pero la diferenciación entre los nanotubos de carbono y las NFC de tipo “Parallel, Ribbon o cinta” es complicada, debido a que, tienen estructuras semejantes al ser observadas por microscopía electrónica de barrido. Algunos autores, de hecho, consideran que los nanotubos de carbono son un caso particular de este tipo de NFC. En numerosas ocasiones se confunden ambos materiales, llegando incluso a generar cierta controversia acerca del descubrimiento de los nanotubos de carbono [9 y 10]. Sin embargo, al observar estas nanoestructuras por microscopía electrónica de transmisión pueden diferenciarse las NFC tipo Parallel de los NTC por la presencia o no del hueco central en sus estructuras. Con orificio son NTC mientras que sin el serían NFC sólidas tipo Parallel, Ribbon o cinta.

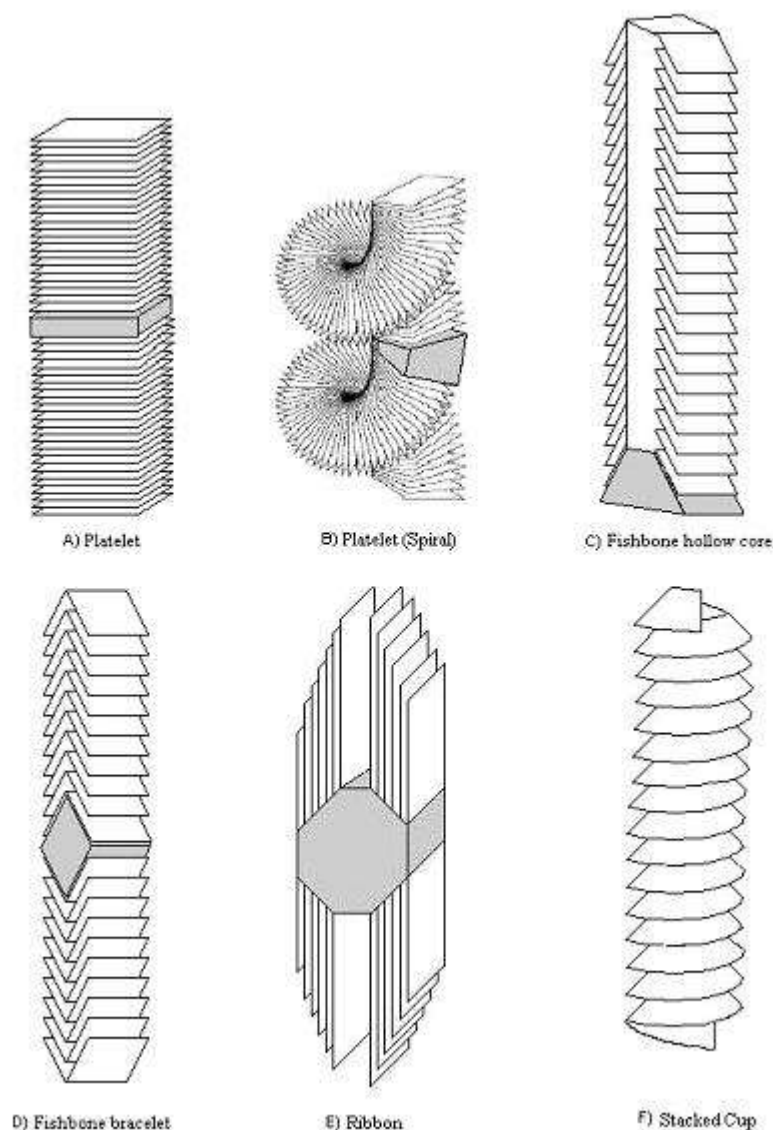


Fig. 2.11 Disposiciones de las capas de grafeno en las NFC huecas y sólidas, modelos tridimensionales

Las NFC y los NTC constituyen una clase de materiales fascinantes, cuyo principal valor reside en la posesión de un conjunto de propiedades únicas que le confieren ventajas respecto a cualquiera de otros materiales: son muy resistentes y a la vez muy flexibles, pueden estirarse sin romperse, tienen una elevada resistencia térmica, presentan propiedades eléctricas especiales. Con las nanofibras se han preparado: baterías, nuevos materiales compuestos, sensores químicos y músculos artificiales. Por otra parte, los nanotubos se están utilizando como nano-actuadores, dispositivos electrónicos, puntas de microscopios de fuerza atómica y chips de nanocomputadoras.

Asociado a la lista anterior, las otras aplicaciones de nanofibras y nanotubos tienden hacia el mejoramiento en el almacenaje de hidrógeno para uso en celdas de combustible en automóviles, los nanoalambres y los materiales compuestos.

2.2.5. Nanotubos de Carbono (NTC)

Los nanotubos de carbono (NTC) son alótropos de carbono con hibridación sp^2 que se asemejan a un cable cuántico unidimensional, tienen una estructura tubular hecha de capas de átomos de carbono (láminas grafénicas) enrolladas entre sí [11]. Las paredes de los nanotubos de carbono se componen de una red hexagonal, análoga a la de los planos atómicos del grafito, cuya punta en sus extremos puede ser abierta o cerrada por una tapa semiesférica con forma de fullereno [12].

Históricamente, los nanotubos de carbono se sintetizaron y estudiaron entre los años 1952 a 1989 [13-16], pero no fueron reconocidos hasta 1991, año en que Iijima describió su estructura. En 1952 Radushkevich y Lukyanovich publicaron imágenes de tubos de carbono con un diámetro de 50 nm [13]. Posteriormente, en 1976 Oberlin, Endo, y Koyama sintetizaron fibras de carbono huecas con diámetros menores de 10 nm, mediante descomposición de hidrocarburos en presencia de partículas catalizadoras de metal [16, 17]. En 1979, John Abrahamson describió los nanotubos de carbono como fibras de carbono producidas mediante descarga de arco [18], presentado este trabajo en la 14^a Conferencia Bienal de carbono en la Universidad de Penn State. En 1991 Iijima fue el primero en reconocer los nanotubos encontrando la disposición concéntrica de las hojas de grafeno, su disposición helicoidal y quiralidad [11]; a partir de entonces se han estudiado ampliamente.

Por otra parte, los nanotubos de carbono se pueden separar en dos grandes grupos: **nanotubos de carbono de pared única (NTCPU)** y **nanotubos de carbono de paredes múltiples (NTCPM)** como se muestra en la Fig. 2.12. Ambos grupos fueron descubiertos por Iijima: los NTCPM con 2 a 20 capas en 1991 [11], seguidos por sus homólogos de pared única en 1993 [19].

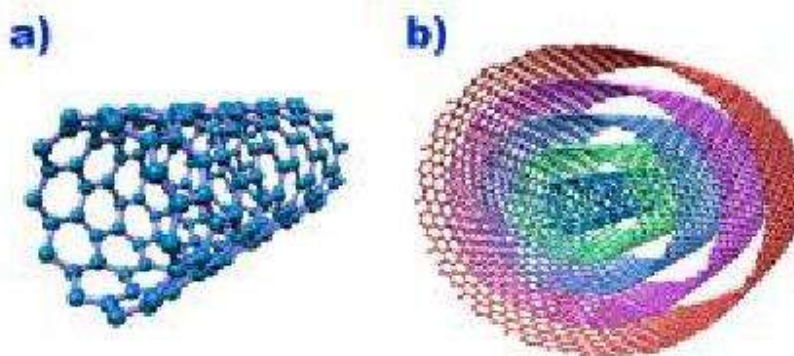


Fig. 2.12 a) Nanotubos de Carbono de pared única b) Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiples.

Los NTCPU se pueden describir como una capa bidimensional de grafeno “enrollada” formando un cilindro de decimas de micras de longitud y radio del orden de nanómetros. Pueden clasificarse según su simetría (orientación de hexágonos respecto del eje del tubo) en tres categorías: (a) tipo armchair o “sillón”, (b) tipo “zig-zag” y (c) tipo “quiral”. Estas tres categorías se ilustran en la Fig. 2.13. Los nanotubos tipo sillón se denominan así porque su geometría alrededor del extremo del tubo asemeja la de un sillón con brazos (butaca). Los tipos zig-zag se llaman así igualmente por la forma de su terminación y los tipos quirál no caen en ninguna de las categorías anteriores.

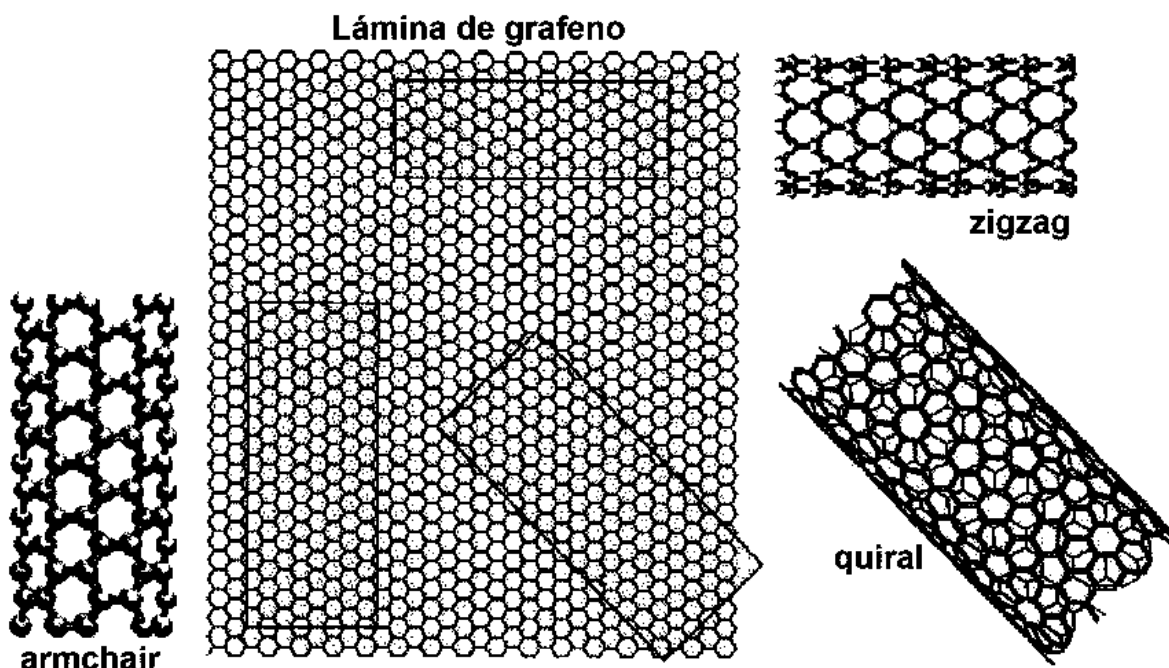


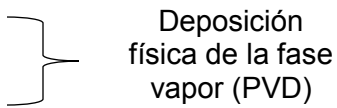
Fig. 2.13 Tipos de estructuras de nanotubos de carbono de pared única y su relación con la lámina de grafeno que se enrolla para formarlas

Los NTCPM están formados por 2 o más capas concéntricas de forma cilíndrica, las cuales están separadas aproximadamente una distancia similar a la distancia interplanar del grafito, que tiene un valor de 0.34 nm [11].

Los nanotubos de carbono cuentan con propiedades únicas como: alta conductividad eléctrica (más alta que la del cobre), relación de aspecto (longitud/diámetro) a veces superior a 10^6 y elevada conductividad eléctrica [20, 21], lo que hace que estos materiales puedan considerarse como “alambres moleculares”. En cuanto a sus propiedades mecánicas los nanotubos de carbono son muchas veces más fuertes que el acero, más duros y con mayor conductividad térmica que el diamante. Además, son muy rígidos y tenaces presentando módulos de Young ultra altos y valores de resistencia a la tracción muy elevados; estas propiedades se consideran muy deseables en los refuerzos de materiales compuestos [22]. Además de nanorrefuerzos, otras aplicaciones en las que se han utilizado nanotubos de carbono son: sensores, actuadores [23], emisores de campo [24] por sus propiedades de transporte [25, 26], en puntas para microscopía de exploración de barrido [27], películas conductoras [28], bio-nanomateriales [29], medios de almacenamiento de energía [30], dispositivos nanoelectrónicos [31], y como soportes de catalizadores [32] debido a su superficie química inerte que los hacen soportar altos grados de oxidación [33].

2.3. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO

Existen tres métodos fundamentales para la producción de nanotubos y nanofibras de carbono:

- Descarga de arco eléctrico (electric arc discharge)
 - Pulsos con láser o Ablación laser (laser ablation)
 - Deposición Química en Fase Vapor (CVD).
- 
- Deposición física de la fase vapor (PVD)

2.3.1. Método de descarga por arco eléctrico (electric arc discharge)

En 1992 Thomas Ebbesen y Pullickel Ajayan [34], del laboratorio de Investigación Fundamental del NEC, publicaron el primer método de fabricación de

cantidades macroscópicas de nanotubos de carbono. Este método de síntesis consiste en conectar dos barras de grafito a una corriente de alimentación con una intensidad de 100 amperios. Así, el carbono se evapora en forma de plasma caliente y parte del mismo se vuelve a condensar en forma de nanoestructuras de carbono. El rendimiento normal del proceso suele alcanzar el 30% en peso. El principal problema que presenta este método es el hecho de que se trata de un proceso no selectivo, por lo que a los materiales sintetizados les acompañan impurezas tales como carbón amorfo o fullerenos, por lo que es necesaria una fase posterior de purificación que encarece el producto final. En la Fig. 2.14 se muestra un esquema e instalación experimental de síntesis de CNFs/CNTs por descarga de arco eléctrico.

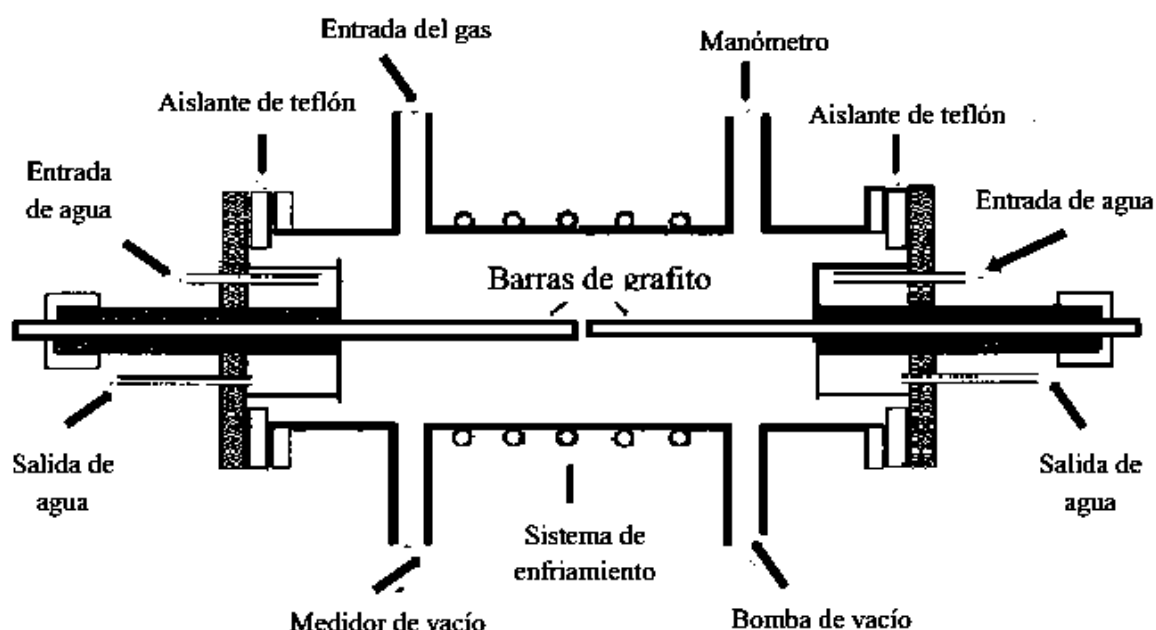


Fig. 2.14 Esquema de síntesis de NTC / NFC por descarga por arco eléctrico

2.3.2. Método de Pulsos con láser o Ablación laser (laser ablation)

En la Universidad de Rice un grupo de investigación se ocupaba del bombardeo de un metal con pulsos intensos de láser para producir moléculas metálicas extravagantes, cuando les llegó la noticia del descubrimiento de los nanotubos de carbono [35]. En su dispositivo, sustituyeron el metal por barras de grafito. Así, este método consiste en bombardear barras de grafito mediante pulsos de láser en lugar de electricidad para

generar el gas caliente de carbono, a partir del cual se forman las nanoestructuras. El rendimiento es muy alto, hasta del 70 %, alcanzándose cantidades muy elevadas de nanotubos y nanofibras. Pero, al igual que el método anterior, presenta una gran limitación y es su elevado coste, ya que se necesitan láseres muy costosos, por lo que actualmente la producción a escala con este método es inviable [35]. En la Fig. 2.15 se muestra un esquema de un sistema para la síntesis de estos materiales mediante el método de vaporización por láser.



Fig. 2.15 Esquema del dispositivo para sintetizar NTC / NFC por ablación láser.

2.3.3. Método de Deposición Química en Fase Vapor (CVD)

Morinubo Endo, de Universidad de Shinshu en Pagano, introdujo, en la fabricación de nanotubos, el método de la deposición química en fase vapor (CVD) [36]. Este método consiste en la colocación de un sustrato que actúa como catalizador formando una película fina de 1 a 50 nm de espesor en un horno de atmósfera inerte de helio a baja presión, se calienta a 600 °C y lentamente se añade gas de metano, acetileno, etileno, benceno, etc. liberándose átomos de carbono que precipitan formando láminas de grafeno en forma de nanoestructuras [37]. Debido a las altas temperaturas el metal, que

actúa como catalizador, se aglutina en nanopartículas separadas que sirven como centros de crecimiento que formarán la base de los nanotubos o nanofibras; por lo tanto el tamaño de la partícula define el diámetro de la nanoestructura que será creada. Los metales más utilizados en la síntesis catalítica de estos compuestos son el níquel, el hierro y el cobalto. La peculiar actividad de estos metales de transición se debe a la combinación de varios factores, como son su actividad catalítica en la descomposición de compuestos volátiles de carbono, la formación de carburos metálicos y la difusión del carbono a través de las partículas de metal. En la Fig. 2.16 se muestra un esquema de este método.

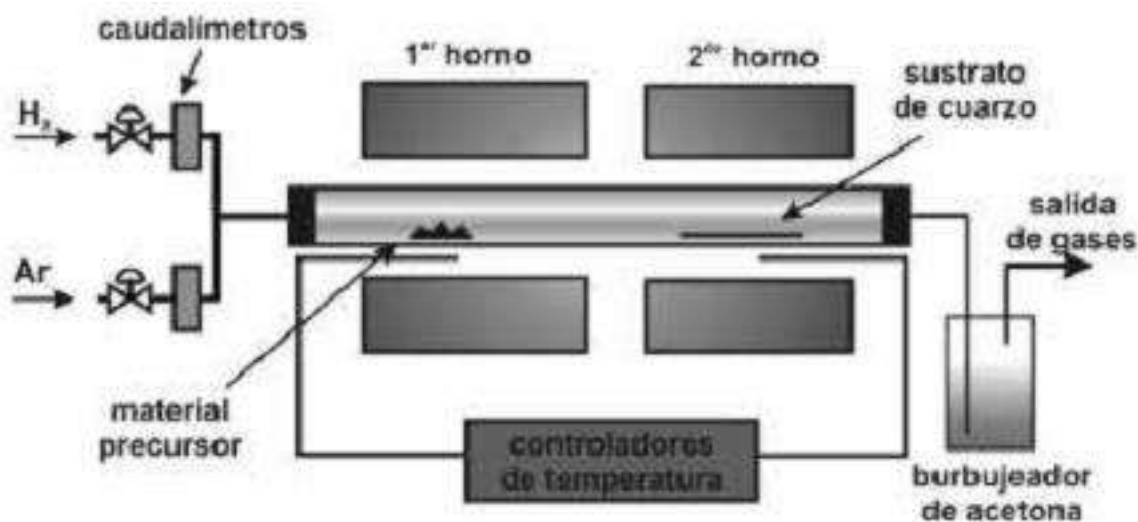


Fig. 2.16 Esquema representativo del método de CVD para la síntesis de NTC/NFC

Una variante de esta forma de sintetizar NTC/NFC es el **Método de Spray-Pirólisis o Rocío Pirolítico**, que consiste en inyectar una mezcla de catalizador/precursor de carbono a través de un vaporizador en un horno de reacción y permite la síntesis de nanoestructuras de carbono alineadas o no, en dirección normal a la superficie de un sustrato. Para la formación de las nanoestructuras ocurren dos reacciones: una homogénea, la cual es la pirólisis de la mezcla catalizador/precursor de carbono a través de un vaporizador en un horno de reacción y la otra es una reacción heterogénea que se lleva a cabo dentro del horno. En la Fig. 2.17 se muestra un esquema de este método.

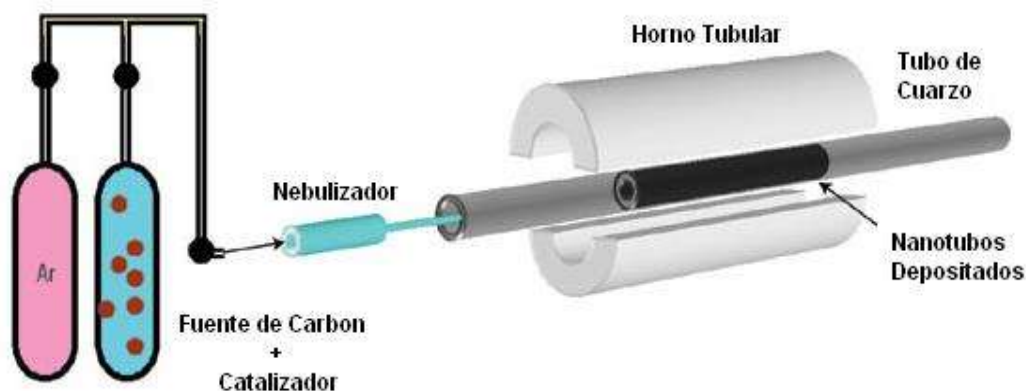


Fig. 2.17 Esquema representativo del método de Spray-Pirólisis para la síntesis de NTC/NFC

Existen dos formas de introducir el catalizador, una colocándolo en el sustrato donde se depositarán las nanoestructuras y otra introduciéndolo al sistema junto con la fuente de carbono. La principal ventaja de la técnica CVD frente a las técnicas por PVD, radica en la energía térmica empleada. Para el CVD las temperaturas de síntesis son bajas o medias (desde 500° hasta 1200° C), mientras que en las técnicas de deposición física de vapor (PVD), se alcanzan temperaturas por encima de los 1500° C. [38]

2.4. MECANISMOS DE CRECIMIENTO DE NANOFIBRAS Y NANOTUBOS DE CARBONO.

A pesar del intenso trabajo de investigación realizado en las dos últimas décadas con los nanotubos y nanofibras de carbono, todavía quedan aspectos básicos sin aclarar. En particular, aún no están totalmente aclarados cuáles son todos los mecanismos físicoquímicos involucrados en los procesos de formación de las nanofibras y nanotubos de carbono. En la Fig. 2.18 se muestra un esquema de las etapas consideradas habitualmente en el mecanismo de formación de las nanofibras de carbono [39]. En dicho mecanismo, uno de los más aceptados, existe una primera etapa de **adsorción y descomposición del hidrocarburo**, o del monóxido de carbono, sobre la partícula metálica que actúa como catalizador (Fe, Co, Ni). Tras esta etapa, los átomos de carbono que quedan sobre la superficie del metal **reaccionan** con éste, formando un carburo superficial que es inestable en las condiciones de reacción y que se descompone rápidamente. Este proceso de segregación del carburo permite que el carbono se **introduzca** en el seno de la partícula metálica y difunda a través de ella o de su

superficie. La fuerza impulsora de este proceso se ha atribuido al efecto de un gradiente de temperaturas en la partícula metálica o también al efecto de un gradiente de concentración en carbono en la misma. Finalmente, una vez que el carbono alcanza el exterior de la partícula **precipita** y sale de la misma formando los filamentos. Estos filamentos pueden ser sólidos o huecos. La presencia de un tipo de filamento u otro se ha adscrito al efecto del tamaño de partícula metálica, a su estado sólido y a la diferente interacción metal-soporte [39].

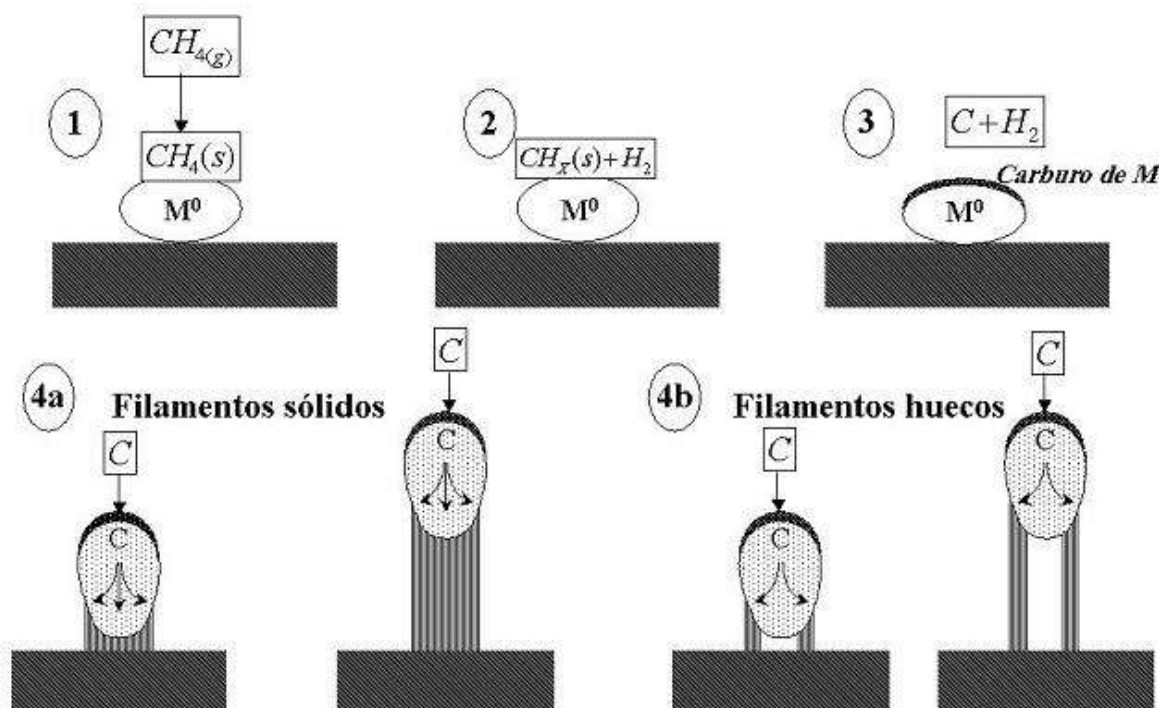


Fig. 2.18 Mecanismos de crecimiento de nanofibras de carbono

Algo similar se ha planteado en cuanto a los mecanismos de crecimiento asociados a los nanotubos de carbono, Oberlin y col. [40] llevaron a cabo en 1976, una serie de excelentes estudios sobre el crecimiento de filamentos de carbono sobre partículas catalíticas metálicas mediante técnicas de caracterización microestructural. Estos investigadores explicaron que la deposición pirolítica de carbono es responsable del engrosamiento de los filamentos, y que dicho proceso de engrosamiento es concomitante con el proceso de crecimiento, y en consecuencia muy difícil de evitar. Una vez que el proceso de crecimiento llega a su término tiene lugar el proceso de engrosamiento

pirolítico, responsable de un aumento continuado en diámetro de los filamentos de carbono (Fig. 2.19).

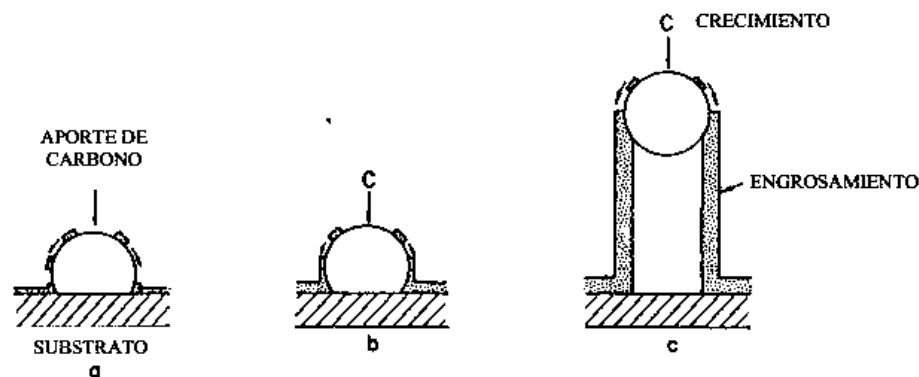


Fig. 2.19 Modelo de crecimiento y engrosamiento de filamentos de carbono sobre sustrato

Por otro lado, Baker [41] estudió el crecimiento de los filamentos de carbono por microscopía electrónica, en atmósfera controlada, a partir de la pirólisis de acetileno sobre partículas de níquel. Propusieron un modelo de crecimiento, en el que el hidrocarburo difundía a través de una partícula metálica debido a un gradiente de temperatura, condensando carbono en la parte posterior y formando planos de grafeno paralelos como se esquematiza Fig. 2.20.

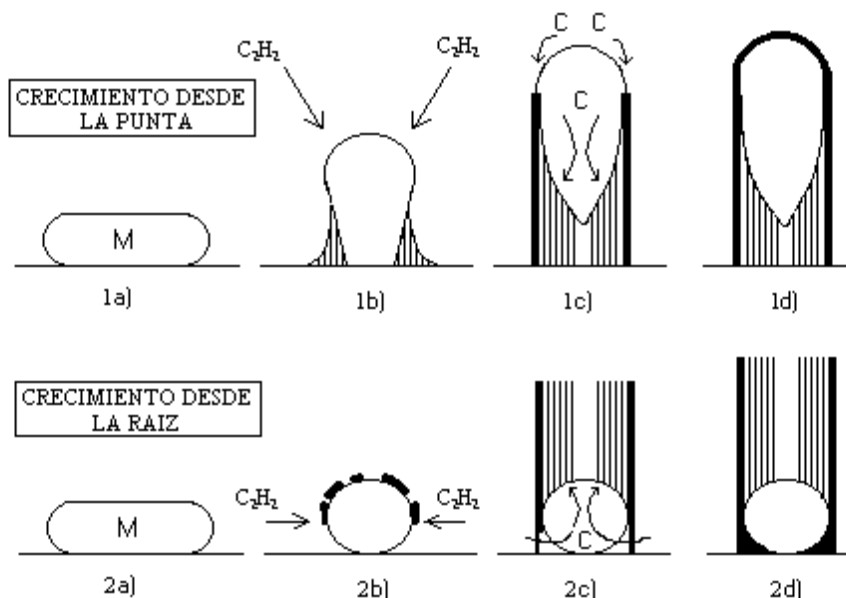


Fig. 2.20 Modelos de Baker para el crecimiento de nanofilamentos de carbono.

La primera etapa incluye la **descomposición** del hidrocarburo en la superficie libre de la partícula de metal catalítico (Fe, Ni, Co, etc), formándose carbono e hidrógeno;

en la segunda etapa los átomos de carbono **difunden** a través de ella para **precipitar** en el lado opuesto del metal en forma de láminas de grafeno formando finalmente, en la tercera etapa, los nanotubos de carbono.

La interacción metal-soporte juega un papel fundamental en el mecanismo de crecimiento de las nanoestructuras [42, 43]. Así, una débil interacción favorece un modo de crecimiento desde la punta mientras que una fuerte interacción da lugar a un modo de crecimiento llamado desde la raíz [44].

2.5. SÍNTESIS DE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO FORMADOS DIRECTAMENTE SOBRE SUSTRATOS METÁLICOS.

De las NEC antes mencionadas, los NTC son los más estudiados respecto a su síntesis sobre diferentes sustratos. A pesar de que la síntesis de NTC se ha descrito ampliamente en la literatura, se continúan encontrando reportes recientes sobre su crecimiento en superficies metálicas puras o aleaciones que sean capaces de catalizar el crecimiento de los NTC por sí solas. Se han encontrado un mayor número de publicaciones que hablan sobre el crecimiento de los NTC con la ayuda de catalizadores, empleados en una mezcla con el precursor de carbono o previamente depositados sobre el sustrato. En menor medida se ha encontrado información sobre el crecimiento de las NFC sobre metales y otras superficies.

S. Talapatra y colaboradores [45] reportaron el crecimiento de NTC de pared múltiple, sobre Inconel 600 usando catalizador en fase de vapor, por el método de CVD utilizando como mezcla de xileno (fuente de carbono) /ferroceno (catalizador) a una concentración de 1 gramo de ferroceno por cada 100 ml de xileno. Como gases de arrastre se usó una mezcla de argón/H₂ con un 85 % de argón, a un flujo de 100 cm³/min.

Seok Joo Park y Dong Geun Lee [46] realizaron un estudio donde se sintetizaron NTCPM sobre fibras micrométricas de acero inoxidable usadas como componentes de filtros metálicos. Se utilizó acetileno como precursor de carbono, con distintos flujos de gases de arrastre compuesto por argón/H₂.

Prahalad M Parthangal y colaboradores [47] estudiaron el crecimiento de NTC por CVD sobre superficies de metales puros y aleaciones metálicas usando un composito bimetalico hierro/alumina (Fe/Al₂O₃) como catalizador pre-depositado. La síntesis se

realizó a temperaturas entre 550°C y 700°C. Todos los sustratos fueron limpiados con etanol en forma ultrasónica antes de someterlos al proceso. El catalizador, en forma de solución conteniendo partes iguales hierro y alúmina, fue aplicado sobre los sustratos usando una micropipeta. El gas de arrastre consistió de 200 cm³/min de argón y 45 cm³/min de H₂. El acetileno fue usado como fuente de carbono y el tiempo de crecimiento de los NTC fue de 5 min.

M.D. Abad y colaboradores [48] crecieron NTCPM por el método de deposición química en fase de vapor con plasma mejorado (PECVD, siglas en inglés) sobre superficies de acero inoxidable 317-2R y sobre el mismo material pero previamente recubierto con partículas coloidales de cobalto, utilizando como fuente de carbono el acetileno (C₂H₂). Ambos materiales resultaron adecuados para el crecimiento y mostraron actividad catalítica, pero el acero inoxidable sin partículas de Co presentó escaso crecimiento de NTC, mientras que el recubierto con nanopartículas de Co mostró una formación de NTC alineados que recubrieron la totalidad de la superficie del sustrato.

Chih-Chung Su y Shuo-Hung Chang [49] reportaron el crecimiento de NTC de pared múltiple sobre papel de aluminio sin usar un catalizador pre-depositado sobre el sustrato. Se utilizó ferroceno en polvo como catalizador y acetileno como fuente de carbono para crecer los NTC por el método de CVD en un reactor con tres zonas de temperaturas entre 550-950 °C. La mayor longitud de los NTC se logró a 750 °C durante 10 min. El diámetro de los NTC estuvo en el rango de 5.25 -11.85 nm con crecimiento a temperaturas entre 600 y 850 °C.

Luca Camilli y colaboradores [50] crecieron NTC de pared múltiple sobre láminas de acero inoxidable AISI 316 sin la adición de un metal catalítico externo, teniendo especial influencia en esto la rugosidad a nanoescala del acero. Adicionalmente, los sustratos de acero inoxidable fueron usados en un segundo proceso de crecimiento después de remover cuidadosamente los primeros NTC crecidos, probando que es posible realizar la producción continua de los NTC con la utilización de un mismo sustrato. La fuente de carbono utilizada en el proceso fue el acetileno con un flujo de 200 cm³/min, utilizando como gas de arrastre argón a un flujo de 500 cm³/min. La temperatura fue de 730 °C aproximadamente. Estos experimentos fueron realizados en condiciones de ultra alto vacío.

Mihnea Ioan Ionescu y colaboradores [51] realizaron un estudio paramétrico del crecimiento de NTC por CVD spray pirolisis en ausencia de H_2 optimizando varios parámetros tales como la temperatura, la velocidad de inyección, el volumen de precursor de carbono y la concentración del catalizador. Las observaciones durante los experimentos y la caracterización revelaron que la razón de crecimiento de los NTC, su talla y calidad dependen significativamente de los parámetros de reacción. Para estudiar la morfología, estructura y cristalinidad de los NTC se emplearon las técnicas SEM, TEM y espectroscopia Raman. El proceso de síntesis fue aplicado sobre láminas semiconductoras de silicio y sustratos conductores tales como microfibras de carbono y platos de acero inoxidable AISI 304. Para la síntesis se utilizó una mezcla de ferroceno/xileno (catalizador/precursor), que se inyectó al sistema con diferentes concentraciones. Se utilizó como gas de arrastre solamente el argón. Las condiciones óptimas de crecimiento de los NTC para el acero inoxidable fueron las que siguen: 1% de concentración del ferroceno en el xileno, flujo de argón de $175 \text{ cm}^3/\text{min}$, temperatura de 750°C y velocidad de inyección de la mezcla catalizador/precursor de $0.1 \text{ mL}/\text{min}$. La longitud de los NTC fue entre 30 y $40 \mu\text{m}$ y el diámetro promedio de 43 nm .

Nathan Hordy y colaboradores [52] sintetizaron NTCPM sobre una malla de acero inoxidable 316, sin realizarle pretratamientos a la superficie del sustrato y a presión atmosférica. Se utilizó el método de deposición química en la fase de vapor (CVD), usando como fuente de carbono el acetileno, introducido al reactor mezclado con gas argón. Se utilizaron varios tiempos de residencia y flujos de la mezcla acetileno/Ar, con el objetivo de ver la influencia de estos parámetros en el diámetro obtenido de los nanotubos de carbono. La temperatura de reacción fue de 700°C . Se plantea el crecimiento de los NTC es catalizado por la aparición de sitios similares a partículas en la superficie de la malla, debido a la migración del Cr, contenido en el material, a dicha superficie por medio del calentamiento.

Sebastian W. Pattinson y colaboradores [53] también crecieron NTC de pared múltiple sobre una malla de acero inoxidable 316, pero en este caso previamente al proceso de CVD se sometió el sustrato a un recocido a 1000°C en presencia de aire durante 50 min . Para el CVD se alimentó una mezcla de etileno (C_2H_4) / H_2 al reactor con el sustrato previamente tratado dentro, durante 15 minutos , a una temperatura constante de 775°C . Usando microscopía electrónica de transmisión, se observaron

que el crecimiento de los NTC fue habilitado por la reconstrucción de la superficie acero inoxidable por exposición al oxígeno a temperatura elevada, seguido de una reducción de dicha superficie. Posteriormente se produce la nucleación y crecimiento de los NTC por la exposición a la fuente precursora de carbono.

Noriaki Sano, Suguru Yamamoto y Hajime Tamon [54] sintetizaron NTCPM por el método de CVD sobre la superficie de 6 aleaciones industriales: acero inoxidable 316, FCH2, Invar, Permalloy, Inconel y Nicromo, así como sobre metales puros tales como: Fe, Ni, Cr, que forman parte de la composición de las aleaciones antes mencionadas. A todos los sustratos se le realizó un pretratamiento superficial de Oxidación-Reducción, consistente en la primera etapa en el calentamiento de los sustratos a 800 °C en presencia de una mezcla de Ar/O₂ durante un periodo entre 10 min y 2 horas. En la segunda etapa se cambió la composición de la mezcla a Ar/H₂ aumentando la temperatura a 820 °C, durante 2 horas como máximo. Luego de la etapa de reducción se realizó la síntesis de los nanotubos añadiendo etileno (C₂H₄) a la mezcla de Ar/H₂, manteniendo la temperatura de 820 °C durante un tiempo de 1 hora. Los autores reportan que el Cr es el factor clave para el crecimiento de las nanoestructuras a través de capas ricas en Fe y Ni, que emergen de los materiales como consecuencia de los pretratamientos.

Chuanwei Zhuo y colaboradores [55] realizaron un pretratamiento de oxidación durante periodos de tiempo entre 1 y 20 minutos, en intervalos de 5 minutos, a 800 °C en presencia de Aire, a la superficie de una malla de acero inoxidable 316 L. Luego de este pretratamiento crecieron sobre la malla nanotubos de carbono de pared múltiple, por el método de spray pirolisis, dividido en dos etapas. Las fuentes de carbono utilizadas fueron poliestireno y polietileno granulados, los que se mezclaron con un flujo de H₂ de 1 L/min. En una primera etapa se realizó la pirolisis de las fuentes de carbono a una temperatura entre 600 y 800 °C en un horno y luego pasó a otro horno a 800 °C dentro del cual estaba previamente colocada la malla de acero inoxidable 316L, sobre la que crecieron los NTCPM, sin utilizar catalizador externo. Los autores indican que el tratamiento térmico previo provocó un aumento en la rugosidad de la malla, a medida que aumentó el tiempo de pretratamiento, lo que influyó en las características de los NTC sintetizados, que tuvieron menor diámetro a medida que aumentó la rugosidad de la superficie del sustrato. Al realizar una caracterización de los NTC por espectroscopia

RAMAN se determinó que eran bien cristalinos y con buena alineación de largo alcance de sus capas gráficas.

R. Kar y colaboradores [56] crecieron NTC directamente sobre láminas de Inconel 600, por el método de CVD mejorado con plasma de microondas (MPECVD), sin utilizar un catalizador externo. Los sustratos fueron limpiados en metanol con ultrasonido y se sometieron a un pretratamiento de reducción con H_2 durante 15 minutos. Adicionalmente a este pretratamiento se desarrollaron tres condiciones de preparación adicional de los sustratos: En la primera se utilizaron láminas de Inconel 600 pulidas a nivel espejo, en la segunda antes de la limpieza con etanol se realizó un calentamiento del sustrato en presencia de aire a temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y en la tercera se colocó una fina oblea de silicio en la cámara de crecimiento como atenuador de las microondas utilizando el sustrato oxidado por calentamiento similar a la segunda condición. El precursor de carbono utilizado para la síntesis fue Acetileno (C_2H_2) mezclado con H_2 y N_2 , a una temperatura de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ y durante 5 minutos. En todos los casos los sustratos quedaron recubiertos con una película negra. La caracterización de las superficies luego de las síntesis, a través de microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopia RAMAN revelaron que el pretratamiento térmico propició la migración de óxidos de hierro y cromo hacia la superficie del sustrato propiciando la formación de nano partículas que catalizan el crecimiento de los NTC. Se concluye además que el atenuador de microondas en el crecimiento propicia una mayor velocidad de crecimiento, mejor aspecto de radio y menores defectos en los NTC obtenidos.

Jimena Olivares y colaboradores [57] investigaron el crecimiento satisfactorio de NTC sobre varias capas metálicas de molibdeno, talio, wolframio o tungsteno e iridio, en comparación con otras tales como el oro, cobre y titanio. Todos estos metales fueron depositados por pulverización catódica sobre obleas oxidadas de silicio y posteriormente se depositó titanio para mejorar la adhesión, así como una capa de aluminio de espesor entre 1 y 8 nm, para controlar la humectabilidad y difusión de una tercera capa de nanopartículas de hierro que se deposita para actuar como catalizador del crecimiento de los nanotubos. Sin la presencia de la capa estabilizadora de A la capa de nanopartículas de Fe no es efectiva en el crecimiento de los nanotubos. La síntesis se realizó por el método de deposición química desde la fase de vapor a baja presión (LPCVD) utilizando como fuente de carbono acetileno diluido en amoníaco, a una

temperatura de 650 °C durante 10 minutos. A través de la caracterización con microscopia electrónica de barrido y espectroscopia RAMAN se determinó que crecieron bosques de NTC de pared simple y de paredes múltiples simultáneamente sobre las multicapas de los metales ensayados.

Pablo Romero y colaboradores [58] estudiaron el crecimiento simultáneo de NTC verticalmente alineados y carbón amorfo sobre hojas de acero inoxidable 304 de dimensiones 20x10 mm, por el método de CVD. Los sustratos fueron sometidos a un pretratamiento de oxidación en un horno a 500 °C por 30 minutos y luego a una reducción utilizando una mezcla de Ar/H₂ de 100/400 sccm, durante 10 minutos, dentro del horno, donde posteriormente se añaden a esta mezcla 100 sccm de acetileno, como fuente de carbono, para efectuar la síntesis a varias temperaturas entre 716 y 830 °C, durante 10 minutos cada una. Se hace un seguimiento de la evolución microestructural del material base por MEB y MET, durante el proceso de CVD y de su influencia en el crecimiento de las nanoestructuras.

Ali Ashraf y colaboradores [59], reportaron la síntesis de NTC sobre una malla micrométrica de Hastelloy-C, con potencial uso en membranas para la destilación. Además, realizaron el crecimiento de nanotubos sobre malla de acero inoxidable 316 L y una membrana de plata pura. A los sustratos se les realizaron varios pretratamientos consistentes en: oxidación por calentamiento a 750 °C, reducción a través de una mezcla de Argón/ Hidrógeno, decapado con ácido clorhídrico y una predeposición de catalizador (cloruro férrico o nitrato de níquel) por pulverización catódica o recubrimiento por inmersión, seguido de deshumectación. Las síntesis se realizaron por el método de CVD utilizando una mezcla de 12,5 cm³/min de acetileno, 50 cm³/min de H₂ y 125 cm³/min de Ar, burbujeada en agua y benceno a 20 °C antes de introducirla en la cámara de crecimiento, donde se sitúan los sustratos luego de los pretratamientos. El tiempo de reacción fue entre 15 y 30 minutos a una temperatura de 600 a 800 °C. Las membranas de NTC obtenidas mostraron buena resistencia a delaminación y fuerte unión interfacial con los sustratos luego de realizarles pruebas de adhesión y sonicación.

Mazdak Hashempour y colaboradores [60] crecieron NTC y NFC sobre acero inoxidable sin la aplicación de un catalizador externo. Láminas de acero de dimensiones 15x15x1 mm fueron utilizadas como sustratos y se les realizaron varios pretratamientos

tales como: abrasión y pulido; ataque químico con una solución de ácido clorhídrico y un proceso de oxidación-reducción. La síntesis se realizó por el método de CVD utilizando 20 cm³/min de Etileno (C₂H₄) como fuente de carbono, mezclado con 100 cm³/min de N₂ y 5 cm³/min de H₂. Se aplicaron 2 tiempos de reacción, 10 y 20 minutos, así como una temperatura de 760 °C. A través del análisis de las nanoestructuras sintetizadas por microscopias electrónicas de barrido y transmisión el equipo de trabajo sugirió dos mecanismos de crecimientos: 1) crecimiento desde la base, catalizado por nanocolinas en las superficies de los sustratos y 2) crecimiento desde la punta que requiere de rupturas en la superficie para liberar partículas catalíticas, que actúan de modo similar a los mecanismos de polvo metálico. El comportamiento ante atmósferas corrosivas de estos recubrimientos de NTC/NFC sobre acero inoxidable 316 fueron estudiados por el mismo grupo de investigadores en una posterior publicación [61]. Se encontró que la difusión del carbono en el material del sustrato durante el proceso de crecimiento de NTC/NFC resultó en el agotamiento del cromo de la región cercana a la superficie del acero inoxidable y la precipitación de carburo de cromo en los límites de grano causó corrosión intergranular acelerada.

Benito S. Pacheco y L. Lefferts [62] reportaron la síntesis de nanofibras de carbono sobre sustratos de níquel, hierro, cobalto y acero inoxidable 304 utilizando etileno como fuente de carbono y realizando pre-tratamientos de oxidación y reducción con hidrógeno. La temperatura de formación de las nanofibras fue de 600 °C. Encontró que el sustrato de níquel fue el más activo en el crecimiento de las nanofibras que los demás metales evaluados.

2.6. ESTUDIOS TRIBOLÓGICOS SOBRE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO.

Los nanotubos de carbono, tanto de pared sencilla como de pared múltiple, poseen excelentes propiedades mecánicas, han sido y son objeto de múltiples estudios para evaluar su comportamiento tribológico. Se han evaluado como aditivos lubricantes funcionalizados dispersos en aceite o agua, como refuerzo en materiales compuestos de matrices metálicas y poliméricas, así como, directamente crecidos sobre sustratos metálicos, solos o funcionalizados con nanopartículas de metales. En el caso de las

nanofibras de carbono los estudios se han centrado fundamentalmente en su contribución como refuerzo en el comportamiento tribológico de materiales compuestos con diversas matrices, que pueden ser utilizados como recubrimientos o como materiales volumétricos.

L. Joly-Pottuz y col. [63] estudiaron las propiedades tribológicas bajo lubricación límite de los NTC como aditivos en un lubricante base aceite, la polialfaolefina (PAO). Los NTC fueron dispersados en el aceite en concentraciones de 0,5 %, de 1 % y de 2 % en peso. 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 una concentración de 1 % de NTC en la PAO y presión de contacto de 0,66 GPa el coeficiente de fricción comenzó en 0,09 pero no se mantuvo estable incrementándose hasta 0,11. Para mayores presiones de contacto los coeficientes de fricción fueron bastante estables alrededor de 0,08. Se notó 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 TEM.

Yitian Peng y col. [64] funcionalizaron los NTC de pared múltiple con el surfactante aniónico conocido como SDS y los evaluaron tribológicamente como aditivos lubricantes en agua. Los NTC fueron sintetizados por CVD. Los ensayos se realizaron en tribómetro de 4 bolas, usando como material de las bolas el acero inoxidable GCr15 con dureza 59-61 HRC, a temperatura del local, con una velocidad de rotación de 1450 rpm y con una duración del ensayo de 30 min. De acuerdo al 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. Para el análisis de la morfología de los NTC y de las superficies ensayadas se utilizaron las técnicas SEM, espectroscopía Auger electron (AES) y espectroscopía RAMAN.

Hai Feng Lu y col. [65] 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 una duración de la prueba de 30 min, mientras que el coeficiente de fricción fue medido para una carga de 200 N con una duración de la prueba de 10 segundos. El material utilizado en las bolas fue acero inoxidable gCr15 (AISIE 52100) con dureza 64-66 HRC. Los resultados de la huella de desgaste y el coeficiente de fricción contra la concentración de aditivos PS y NTC-PS en agua fueron reportados, notándose mejores resultados en el caso de la miniemulsión de NTC-PS lo que se le atribuye a la presencia de los NTC y sus excelentes propiedades mecánicas. Para la caracterización de la miniemulsión y de las superficies desgastadas se utilizaron técnicas SEM y TEM.

Xiaowei Pei y col. [66] evaluaron las características tribológicas como aditivos lubricantes en agua de NTC funcionalizados con la poliacrilamida (PAM) que según estudios realizados por técnicas FT-1R, TGA, TEM y FE-SEM, se deposita sobre los NTC como una capa de recubrimiento. Se utilizó un tribómetro de 4 bolas, con una velocidad de rotación de 1450 rpm a la temperatura del local, las huellas de desgaste fueron medidas a una carga de 392 N en una prueba durante 30 min, mientras que el coeficiente de fricción fue medido a la misma carga durante 10 segundos. El material utilizado en las bolas fue el acero GCr15. Los resultados de los experimentos confirmaron que la utilización del compuesto como aditivo lubricante en agua exhibe un buen comportamiento antidesgaste y coeficientes de fricción bajos, obteniéndose valores de 0,04 a 0,05, según la concentración del aditivo en el agua. Este comportamiento se le atribuye a la posibilidad del compuesto de actuar como pequeños cojinetes de talla nanométrica durante la lubricación en las bolas.

Susumu Arai y col. [67] fabricaron un compuesto 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 ensayos secos. El compuesto mostró superiores propiedades friccionantes en comparación con películas de Ni, sin la presencia de 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 % en masa de NTC se observó el mínimo coeficiente de fricción con valor de 0,13.

Al-Qutub A.M. y col [68] realizaron un estudio comparativo del comportamiento de fricción y desgaste de la aleación monolítica de Aluminio AL6061 con respecto a un compuesto de la misma aleación reforzada con un 1% en peso de NTC. El compuesto fue obtenido mediante molienda por bolas y sinterización por chispas de plasma. Las pruebas tribológicas se llevaron a cabo en un tribómetro pin-on-disc, utilizando discos contracara fabricados de acero 4140 con una dureza de 24 HRC. Como pines se utilizaron cilindros (6 mm de diámetro y 12 mm de longitud) fabricados de los materiales estudiados. Las cargas aplicadas en los ensayos en seco fueron de 5, 10, 15, 20, 25 y 30 N. Entre 5 y 15 N, en condiciones de desgaste ligero, el compuesto presentó menores tasa de desgaste y coeficiente de fricción que la aleación, mientras que ocurrió lo contrario utilizando cargas entre 20 y 30 N, catalogado por los autores como condiciones de desgaste severo. El análisis de las superficies desgastadas reveló que en condiciones de desgaste ligero el mecanismo dominante, para los dos materiales, fue la abrasión. Aplicando las condiciones de desgaste mas severas la adhesión fue dominante para la aleación y en el caso de el compuesto los mecanismos dominantes fueron la delaminación y fractura de la sub-superficie, debido a los poros y las aglomeraciones de NTC. Los autores manifiestan como otra causa del pobre comportamiento del compuesto en condiciones de desgaste severo los enlaces débiles entre los NTC y las partículas de AL6061 en las muestras sinterizadas.

Sebastián Suárez y col. [69] investigaron el comportamiento ante la fricción y el desgaste, de composites de matriz de níquel, reforzados con nanotubos de carbono de pared múltiple en comparación con el níquel puro. Los dos tipos de composites contienen un 1 % en peso de NTC y se diferencian en la manera de obtenerlos. El primer tipo se denominó CPS, compactado por sinterización sin presión y el segundo llamado HUP, compactado en una prensa coaxial en caliente. Los ensayos tribológicos se llevaron a cabo en un nano-tribómetro, tipo bola en disco con configuración de deslizamiento lineal reciprocante. Las cargas utilizadas fueron de 50, 100, 200 y 300 mN y la velocidad de deslizamiento lineal fue de 1mm/s. Como material contracara fue utilizada una bola de Alumina de 3 mm de diámetro. Se observaron varios efectos en los composites tales como el refinamiento microestructural, llevando a mejorar la dureza, el coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste. El compuesto tipo HUP presentó una reducción del 67 % y el del tipo CPS del 50 % con respecto al coeficiente de fricción del Ni puro que

fue de 0,4 como promedio para las cargas aplicadas. Estudios triboquímicos probaron la formación de capas de óxido en todas las muestras ensayadas, más la aparición de recubrimientos con presencia de NTC en los dos tipos de composites, actuando como una capa interfacial que puede ser considerada como un agente reductor de la fricción.

E. Edward Anand and S. Natarajan [70] reportaron el estudio tribológico y de comportamiento ante la corrosión de recubrimientos de Co-W, así como Co-W reforzado con nanotubos de carbono de pared múltiple, sobre acero inoxidable 316. El método utilizado para la obtención de estos recubrimientos fue la electrodeposición en baño acuoso que contiene varios compuestos tales como el sulfato de cobalto, tungstato de sodio y ácido cítrico. Los ensayos tribológicos de microdesgaste por deslizamiento se llevaron a cabo en un tribómetro pin-on-disk, donde las muestras a analizar fueron los pines y los discos contracaros se fabricaron de hierro fundido, de dureza 246 VHN. Se utilizaron cargas de 5, 7 y 10 N, una velocidad de deslizamiento de 0,15 m/s y los ensayos se desarrollaron en seco, fijando una distancia a recorrer de 50 m, durante 8 minutos. La resistencia a la corrosión fue medida en un potenciostato/galvanostato, utilizando el acero y el acero recubierto con W-Co y W-Co/ NTCPM, como electrodos de trabajo, contra electrodo de platino y electrodo saturado de calomel como referencia. Como medio corrosivo se utilizó una solución de cloruro de sodio, al 3,5 % en peso. Tomando como referencia los resultados de los ensayos de desgaste para la carga de 10 N, el coeficiente de fricción para el recubrimiento de Co-W se incrementó gradualmente de 0,20 a 0,57 a medida que fue avanzando la distancia recorrida, mientras que para el recubrimiento de Co-W-NTCPM fue de 0,14 como promedio. De igual manera se comportó la tasa de desgaste con resultados más bajos para el recubrimiento reforzado con NTCPM. Estos resultados sugieren que las paredes laterales de los NTC presnetes como refuerzos en los recubrimientos de Co-W, actúan como lubricantes sólidos eficaces. Los estudios electroquímicos también mostraron una menor tasa de corrosión (0.1325 mm/año) para el recubrimiento Co-W-NTCPM en comparación con la del recubrimiento Co-W (0.5575 mm/año).

Zengshi Xu y col. [71] fabricaron materiales compuestos por la adición de grafito, NTCPM y múltiples capas de grafeno a una matriz de Níquel-Aluminio, con el objetivo de estudiar sus propiedades tribológicas, en ensayos de desgaste en seco realizados en un tribómetro ball-on-disk HT-1000, utilizando bolas de Nitruro de Silicio (Si_3N_4) como

contracara de los discos fabricados de los materiales a evaluar. Se utilizaron varias combinaciones de velocidades de deslizamientos (de 0,2 a 0,8 m/s) y cargas aplicadas (de 4 a 10 N); el tiempo de ensayo se fijó en 80 minutos. Los resultados de los ensayos tribológicos claramente revelaron que la adición de los lubricantes sólidos a la matriz de Ni-Al mejoraron las propiedades tribológicas, disminuyendo el coeficiente de fricción de 2 a 3 veces y la tasa de desgaste de 2 -12 veces. El mejor comportamiento lo tuvo el composito Ni-Al-Grafeno, con coeficientes de fricción entre 0,2 y 0,35 y tasa de desgaste de $5 \cdot 10^{-6}$ a $7,5 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm. En el caso del composito de Ni-Al-NTCPM los resultados fueron de 0,35 como promedio y $25 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm respectivamente. El análisis de las huellas de desgaste por MEB de emisión de campo, por Microscopía de fuerza atómica y por espectroscopia de dispersión de energía, revelaron que se formaron películas discontinuas ricas en lubricantes sólidos con forma de islas en el interior de las huellas y que el mejor comportamiento estuvo relacionado con una menor delaminación y capas más compactas en las zonas de desgaste.

R. Ashok Gandhi y col. [72] obtuvieron y evaluaron tribológicamente materiales compuestos de base polimérica (Polipropileno) reforzados con 1; 3; 5 y 7 % en peso de NTC. Los compositos se formaron por un proceso de mezcla fundida y los ensayos de desgaste se realizaron en un tribómetro pin-on-disc donde el disco contracara se fabricó de acero EN-32 con una dureza de 62 HRC. Los pines fueron fabricados con los materiales a ensayar. Los ensayos se desarrollaron en seco, con cargas entre 10-50 N, velocidades de deslizamiento de 1-5 m/s y con una duración de 50 minutos. Se determinaron el coeficiente de fricción contra el tiempo y la tasa de desgaste. Los resultados mostraron que a medida que se incrementó el % de NTC en el composito disminuyeron tanto el coeficiente de fricción como la tasa de desgaste, teniendo esta última una reducción del 44 % cuando se añadió un 7 % de NTC al Polipropileno, con respecto a la matriz sin ningún refuerzo. En el caso del coeficiente de fricción, los valores disminuyeron de 0,6 para el polímero en solitario a 0,3 para el composito PP-NTC 7%, cuando se utilizó un carga de 30 N y una velocidad de deslizamiento de 1 m/s. Al inicio el coeficiente de fricción aumentó rápidamente, como causa del desgaste abrasivo en condiciones no lubricadas durante el contacto composito-acero. Luego de un tiempo determinado debido a la transferencia de material desde el composito hacia el metal, el crecimiento de los valores del coeficiente de fricción se detuvo, e incluso hubo una ligera

disminución, como consecuencia del contacto composito-composito disminuyendo también el desgaste.

Byung-Hoon Ryu y col. [73] investigaron las propiedades tribológicas de recubrimientos compuestos formados por NTC y óxido de polietileno (OPE), depositados por el método de revestimiento por centrifugado en varias proporciones sobre sustratos de silicio. Se utilizaron 12 proporciones, 7 de ellas con mayoría de NTC, una al 50 % de cada uno y las restantes con mayoría de OPE. Las pruebas tribológicas se desarrollaron en un tribómetro recíprocante aplicando una carga de 10 mN, una velocidad de 4 mm/s, durante 600 ciclos. Como contracara de las láminas de Si recubiertas se utilizó una bola de acero inoxidable de 1,6 mm de diámetro. Los resultados del coeficiente de fricción en función de las composiciones de los recubrimientos, mostraron que a medida que aumentó la cantidad de OPE hubo una disminución gradual del coeficiente de fricción de 0,47 hasta 0,3. La resistencia al desgaste aumentó a medida que se añadió más OPE a los recubrimientos, a partir de la proporción 87% NTC/ 13 % OPE hasta llegar a la proporción 25 /75), se explicó este comportamiento por ensayos de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato. Con pequeñas adiciones de OPE a los NTC los enlaces entre ellos son fuertes pero pobres respecto al sustrato. Esto mejora a medida que se va añadiendo más OPE, con el consecuente aumento de la resistencia al desgaste.

Huaiyuan Wang y col. [74] analizaron la anisotropía en el comportamiento tribológico de un composito formado por nanotubos de carbono alineados de manera continua en varias orientaciones y una matriz epóxica. Los ensayos se llevaron a cabo en un tribómetro pin-on-disc, con disco contracara de acero 100Cr6 y pines del material a estudiar. Las cargas aplicadas estuvieron entre 8 y 84 N y la velocidad de rotación entre 0,25 y 1 m/s. La anisotropía, es decir, la capacidad de presentar diferentes características dependiendo de la dirección en que se efectúe una acción determinada, fue analizada teniendo en cuenta la orientación de los NTC en el composito respecto a la dirección del deslizamiento; se estudiaron tres casos: en dirección normal, en dirección paralela y en dirección anti-paralela. El mejor comportamiento del coeficiente de fricción (0,65) y la tasa de desgaste ($8 \cdot 10^{-6}$ mm³/Nm) fue observado en la dirección normal, debido a la formación de una capa suave en la interface del contacto entre los pines y el disco contracara, que sirvió como lubricante sólido. Esta capa se formó al cambiar de posición los NTC de perpendicular respecto al contacto al estar acostados en la dirección en que

se efectúa el mismo. En los casos de las otras dos direcciones, aunque se mejoró el comportamiento respecto a la matriz epóxica evaluada sin refuerzo, los resultados fueron diferentes y no se formó la capa lubricante debido a la ruptura por cizallamiento de los NTC generando terceros cuerpos en el contacto.

M.D. Abad y col. [48] realizaron un estudio en el que crecieron NTC por el método de PECVD sobre sustratos de acero inoxidable (317-2R) y sobre el mismo acero pero previamente preparado con partículas coloidales de Co. Los NTC crecidos directamente sobre el acero tuvieron un pobre comportamiento tribológico, sin embargo los crecidos sobre el acero previamente preparado con partículas de cobalto mostraron un comportamiento interesante con coeficiente de fricción entre 0,1 y 0,2. El equipo utilizado en las pruebas tribológicas fue un tribómetro recíprocante tipo ball-on-flat, utilizando como material de las bolas el acero 100Cr6, a una velocidad de deslizamiento de 2 m/s sobre una huella de desgaste de 3 mm durante 200 ciclos. Las cargas aplicadas estuvieron entre 0,25 y 5 N. Para la caracterización de los materiales antes y después de las pruebas se utilizaron la microscopía RAMAN y las técnicas SEM y HRTEM.

Xianfeng Zhang; Saikat Talapatra y col. [75] reportaron resultados preliminares que demuestran que el compuesto formado por NTC y MoS₂, producido por electrodeposición del MoS₂ sobre NTC, tiene bajo coeficiente de fricción (~0,03) y razón de desgaste en el orden de 10^{-13} mm³/N.mm, incluso a temperaturas extremas como 300°C, presentando mejores resultados que otros materiales utilizados también como lubricantes sólidos, tales como el propio MoS₂ electrodepositado sobre Inconel. Los NTC fueron previamente crecidos sobre sustratos de Inconel por el método de CVD, usando una mezcla de ferroceno/xileno (catalizador/precursor de carbono), de composición 1g de ferroceno por cada 100 ml de xileno, a una temperatura de 790 °C. Se utilizó como gas de arrastre una mezcla de Ar/H₂ con 85 % de Ar a un flujo de 500 cm³/min. Las mediciones tribológicas se realizaron en un tribómetro de bola y disco (ball-on-disk), en seco, usando una 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 fueron utilizadas las técnicas de MEB y MET.

Philipp Wernera, Volker Altstadt y col. [76] evaluaron el comportamiento tribológico de un compuesto formado por nanofibras de carbono y el polímero termoplástico llamado

Poli-éter-éter-cetona (PEEC), moldeado por inyección. Las pruebas de desgaste fueron desarrolladas en un tribómetro del tipo ball-on-prism, utilizando como bolas contracaras dos materiales: acero martensítico 100Cr6 y acero inoxidable austenítico X5CrNi18-10, aplicando una carga de 21,2 N. Se prepararon composites con diferentes composiciones, adicionando 5, 10, 15 % en peso de NFC al polímero, comparando su comportamiento con el de la matriz. Las adiciones de las NFC reducen significativamente la tasa de desgaste y se observaron los mejores resultados para la adición del 10 % en peso. No fue definido un mecanismo riguroso de desgaste, pero se atribuyó este comportamiento a una mayor resistencia al corte de los nanocompuestos PEEC/NFC comparados con el PEEC puro, o un efecto lubricante de los restos de desgaste NFC.

Zhuan Lia, Peng Xiao y col [77] investigaron sobre el efecto de añadir nanofibras de carbono a composites del tipo C/C-SiC, que se utilizan como materiales para fabricar pares de frenos. El composite C/C-SiC fue modificado por el crecimiento in situ de NFC sobre fibras de carbono, la matriz de carbón pirolítico fue elaborada por infiltración química en fase de vapor y la matriz cerámica de Si-C fue fabricada por infiltración líquida de silicio. Las propiedades tribológicas fueron medidas en un dinamómetro a escala de laboratorio tipo disc-on-disc. El composite actuó como freno, mientras que el rotor contracara fue fabricado de la aleación metálica 30CrSiMoVA, la velocidad de frenado, presión de frenado e inercia fueron de 7500 rpm, 1 MPa y 0,1 kg.m² respectivamente. Los resultados mostraron un excelente comportamiento tribológico por parte del composite con adición de las NFC con mayores coeficientes de fricción estática (0,38) y dinámica (0,29), menor temperatura de fricción (396 °C), menor tasa de desgaste lineal (2,23 µm/ciclo) y menor tasa de desgaste del metal contracara (1,24 µm/ciclo), con respecto al composite sin la adición de las NFC, con el que se obtuvieron valores respectivos de 0,28; 0,25; 444 °C; 2,88 µm/ciclo y 3,38 µm/ciclo. Los mecanismos de desgaste descritos entre el par C/C-SiC modificado con NFC y la aleación contracara fueron descritos como abrasión de grano, desgaste por fatiga, desgaste adhesivo y abrasión por oxidación, así como una combinación de ellos.

2.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO.

2.7.1. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Un microscopio electrónico de barrido se fundamenta en el haz de los electrones emitidos desde el cátodo, los cuales son acelerados entre el cátodo y el ánodo por un voltaje que va desde 0,5 a 30 kV formando un haz con una pequeña sección transversal con un diámetro de alrededor de 10"50 micras, el cual se minimiza aún más con el uso de un sistema de lentes, el cual posteriormente se centra en la superficie de la muestra generándose de esta manera la imagen de esta [78]. El microscopio electrónico de barrido (SEM) es una de las técnicas de caracterización más utilizada en cuanto a instrumentos de haz electrónico, debido a sus diversas características como:

- Versatilidad de sus distintos modos de imagen
- Excelente resolución espacial ahora alcanzable con una ampliación de imagen que va desde el rango de aproximadamente 5X y tan alto como > 1.000.000X
- La facilidad en cuanto a la preparación de la muestra y su uso
- Fácil interpretación de las imágenes adquiridas
- Accesibilidad a la espectroscopia asociada como EDX, de técnicas de difracción y su capacidad de análisis local
- Su gran profundidad de foco, contraste
- Capacidad de examinar muestras relativamente más gruesas en comparación con la microscopía de transmisión (MET)

La MEB es usada en nanotubos y nanofibras de carbono para la determinación de las características morfológicas y la distribución de estas nanoestructuras.

2.7.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

El principio fundamental para esta técnica al igual que en los rayos X parte de la base de que cuando un sólido cristalino es bombardeado por un haz, los electrones son difractados por los planos atómicos al interior del material, siendo posible formar un patrón de difracción de transmisión de electrones, lo cual fue primeramente demostrado por Thomson en 1927. Más tarde se dio cuenta de que si estos electrones de transmisión podían centrarse, su misma longitud de onda corta permitiría obtener imágenes de una muestra con una resolución espacial mucho mejor que el microscopio de luz óptica [79].

Se pueden considerar dos diferentes etapas para la formación de la imagen por MET, las cuales son:

1. La interacción de átomos debido a los electrones entrantes o incidentes que penetran en una muestra; implican procesos de dispersión tanto elásticos como inelásticos debido al hecho de que los electrones se comportan como partículas de carga negativa y por lo tanto son desviadas por los campos eléctricos o magnéticos.
2. La función de onda de electrones provenientes de la muestra es transmitida a través de lentes de objetivo y aumento, para finalmente generar la imagen resultante [79].

Por otra parte, cabe mencionar que una de las razones del tardío descubrimiento de los nanotubos de carbono era la falta de imágenes de alta resolución. Mediante el uso de MET, lijima pudo contar el número de paredes y observar las estructuras concéntricas tubulares compuestas de hojas de grafeno que forman la estructura de los nanotubos de carbono en lugar de ser tipo espiral como se propuso por Bacon [11].

En general, mediante este tipo de caracterización usada en nanotubos y nanofibras de carbono se puede obtener su longitud, diámetro, dispersión y observar la distribución de nanopartículas, en dado caso que se encuentren funcionalizados con estas, así como observar las partículas catalizadoras resultantes de su síntesis, impurezas y defectos tales como carbono amorfo y daño estructural.

2.7.3. Espectroscopia Raman

El efecto Raman es el resultado de la dispersión inelástica de radiación incidente (generalmente visible) con la materia. Cuando un fotón colisiona con una molécula puede ser absorbido o no, según la energía del fotón y la separación energética de los niveles electrónicos de la molécula. Aunque no sea absorbido, el fotón posee un campo eléctrico oscilante que interacciona con la molécula polarizándola, es decir, excitándola a un estado inestable virtual (es virtual porque no hay absorción). La molécula polarizada emite otro fotón con igual probabilidad en cualquier dirección del espacio y vuelve a su estado estacionario. Aunque ambos procesos son virtualmente simultáneos, la molécula

polarizada puede acoplarse con otras polarizaciones oscilantes vibracionales, rotacionales o electrónicas con lo que el fotón emitido tendrá energía diferente del incidente. Si no se acopla, el fotón dispersado tendrá la misma energía que el incidente. A este último fenómeno se le denomina dispersión Rayleigh mientras que al primero se le denomina dispersión Raman [80]. La espectroscopia Raman es, por tanto, una técnica no destructiva relacionada con los modos vibracionales moleculares y muy útil en el análisis de las estructuras de materiales de carbono [81], aunque tiene el inconveniente de que la intensidad de la radiación dispersada es muy baja. Por ello, se suelen emplear fuentes láser.

En los espectros Raman de nanoestructuras de carbono se suelen observar principalmente 3 bandas o picos:

1. Pico **D** aproximadamente a 1340 cm^{-1} , que corresponde al modo de vibración A_{1G} característico de defectos estructurales en la muestra de carbono.
2. Pico **G** a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ que se asigna al modo de vibración E_{2G} . Caracteriza el orden de cristalinidad de los nanotubos, es decir enlaces sp^2 provenientes de las hojas gráficas.
3. Pico **G'** en $\sim 2660\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a un sobretono del modo D y se origina debido al proceso de doble resonancia, la cual puede ser usada para el estudio de la estructura electrónica, los defectos superficiales o el dopaje de los nanotubos de carbono.

Solo en el caso de los nanotubos de carbono de pared sencilla, el modo RBM (Radial Breathing Modes) observado en el intervalo de $50\text{-}350\text{ cm}^{-1}$, es característico y se asocia a las vibraciones en fase de todos los átomos de carbono en dirección radial, de ahí su nombre, es como si el nanotubo estuviese respirando; se usa para identificar nanotubos de una sola pared en la muestra y para obtener el diámetro y quiralidad de estos mediante el diagrama Kataura [82].

Las bandas D y G corresponden al modo tangencial y el mecanismo responsable de estas bandas es una doble resonancia que acopla electrones y fonones [83].

La relación de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G) aumenta con el desorden estructural y disminuye si la cristalinidad es buena. La relación de bandas G' y G ($I_{G'}/I_G$) aumenta a medida que se incrementa la alineación de largo alcance de las capas de grafito en los NTC [84-86]

2.8. EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA: FRICCIÓN Y DESGASTE

En la evaluación tribológica de cualquier material deben estar presentes tres elementos: fricción, desgaste y lubricación, así como la interrelación entre ellos. Ahora bien, si los ensayos se efectúan en seco, sin la presencia de un lubricante líquido, se evalúan fundamentalmente el comportamiento del coeficiente de fricción y el desgaste, dándose el caso en algunas ocasiones de que uno de los materiales estudiados puede actuar como lubricante sólido debido a sus propiedades y comportamiento durante el contacto en los ensayos.

2.8.1. Fricción

La fricción es la resistencia al deslizamiento de un cuerpo sobre o a lo largo de otros, si bien la fricción es catalogada como un método de pérdida de energía y en muchos casos es indeseable, se tiene que considerar que una alta fricción es deseable entre neumáticos-carreteras, discos de freno-balatas. Sin embargo, una baja fricción es deseable en dispositivos mecánicos como motores de combustión interna que pueden ser entre piezas como cigüeñal-cojinete, árbol de levas-cojinete, por mencionar solo algunos ejemplos.

La fricción ha sido un tema de gran interés desde el siglo XVI, cuando el famoso ingeniero y artista Leonardo da Vinci postuló en 1508 sobre el concepto de un coeficiente característico de proporcionalidad entre la fuerza de fricción y la carga normal [87].

Las leyes de fricción se formularon cuantitativamente por el ingeniero francés Guillaume Amontons en 1699 y son conocidas bajo su propio nombre. Las leyes que formuló son las siguientes:

La primera ley de Amontons afirma que *la fuerza de fricción F entre dos superficies es proporcional a la carga normal aplicada N .*

La segunda ley de Amontons' afirma que *la fuerza de fricción F entre dos cuerpos sólidos es independiente del área aparente de contacto entre ellos.* [88]. La formulación de estas leyes expresa en términos generales lo siguiente:

- La fuerza de fricción es proporcional a la carga normal aplicada
- La fuerza de fricción es independiente del área de contacto
- La fricción estática es mayor que la fricción dinámica

- La fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento

En donde los dos últimos términos fueron propuestos por Coulomb. La fuerza de fricción se representa con el coeficiente de fricción bajo el símbolo μ . Es la relación entre la carga de rozamiento F y la carga normal N , según la ecuación 2.1.

$$\mu = \frac{F}{N} \dots\dots\dots 2.1$$

2.8.2. Desgaste

El desgaste se ha reconocido como el fenómeno de la eliminación de material de una superficie debido a la interacción con una superficie de acoplamiento [18], ya sea por deslizamiento, rodamiento o impacto. Casi todos los equipos pierden su fiabilidad debido al desgaste. El desgaste es el resultado de la eliminación de material por separación física debido a la microfractura, por disolución química o por fusión en la superficie de contacto. Existen diferentes mecanismos de desgaste: adhesivo, abrasivo, fatiga y por corrosión [89].

El **desgaste adhesivo** está invariablemente asociado con la formación de uniones adhesivas en la superficie. Para que una unión adhesiva se forme, las superficies que interactúan deben estar en contacto. La fuerza de estos enlaces depende en gran medida de la naturaleza físico-química de las superficies de contacto. Los pasos para identificar el desgaste adhesivo son los siguientes:

- La deformación de las asperezas de contacto.
- La eliminación de las capas exteriores de la superficie.
- Formación de la unión adhesiva.
- La insuficiencia de las uniones y de transferencia de material.
- La modificación de los fragmentos transferidos.
- La eliminación de los fragmentos transferidos y la creación de partículas de desgaste sueltos [90].

El **desgaste abrasivo** como lo define la norma ASTM es debido a partículas duras o protuberancias duras que son forzadas contra una superficie y se mueven a lo largo de otra superficie sólida. Dentro del desgaste abrasivo existen diversos mecanismos:

- Microcorte
- Fractura
- Fatiga
- Retiración de granos

El primer mecanismo se ilustra en la figura 2.21a, corte, representa el modelo clásico en el que un grano afilado o aspereza dura corta la superficie más suave. El material que se corta se retira como partículas de desgaste. Cuando el material es frágil, se puede producir fractura de la superficie desgastada (Figura 2.21b). En este caso las partículas de desgaste es el resultado de la convergencia de la grieta. Cuando un material dúctil se desgasta por un grano de corte de menor filo entonces la superficie desgastada se deforma repetidamente (Figura 2.21c). En este caso las partículas de desgaste son el resultado de la deformación plástica cíclica acumulada del metal. El mecanismo que se ilustra en la Figura 2.21d representa el desprendimiento de granos u hojuelas retiradas. Este mecanismo se aplica principalmente a la cerámica, donde los límites entre los granos son relativamente débiles. En este mecanismo el grano entero se pierde en forma de partículas de desgaste.

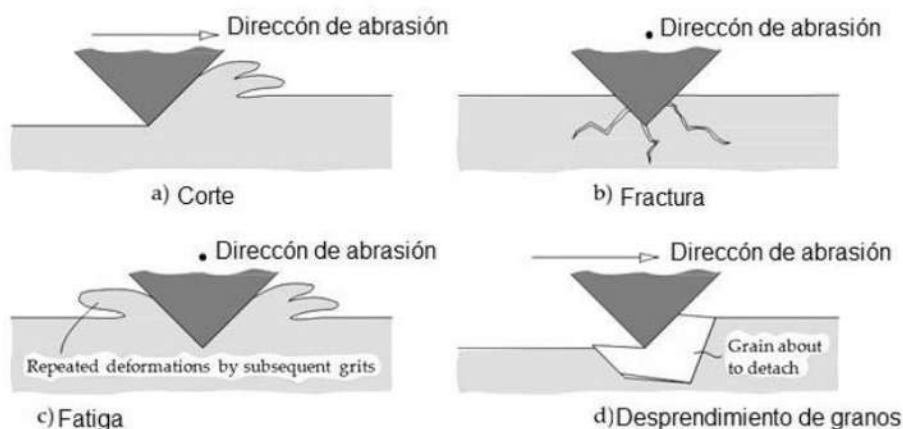


Fig. 2.21 Mecanismos de desgaste por abrasión: microcorte, fractura, fatiga y desprendimiento de grano [91].

El **desgaste por corrosión** se define como la degradación del material en la que están implicados ambos mecanismos de corrosión y desgaste [92]. Tiene lugar cuando en primera instancia se produce una capa de óxido sobre el material, la cual posteriormente se desprende por la acción abrasiva.

El ***desgaste por fatiga*** se presenta debido a esfuerzos cortantes bajo la superficie del material, los cuales provocan la generación y el crecimiento de grietas que llegan hasta la superficie del mismo provocando el desprendimiento de una cantidad de material.

2.9. PERFILOMETRÍA ÓPTICA

La perfilometría óptica es una técnica que proporciona una imagen de la superficie de un material que se compila mediante el recorrido de un láser sobre la misma. Esta técnica es muy útil para analizar y caracterizar huellas de desgaste y para determinar la rugosidad superficial de materiales.

Un perfilómetro óptico funciona mediante la técnica de cromatismo axial que utiliza una fuente de luz blanca, donde la luz pasa a través de un lente de objetivo con un alto grado de aberración cromática. El índice de refracción del objetivo varía en relación con la longitud de onda de la luz, cada longitud de onda separada de la luz blanca incidente vuelve a enfocar a una distancia diferente de la lente (diferentes alturas). Cuando la muestra se mide dentro de la gama de posibles alturas, un solo punto monocromático se focaliza para formar la imagen. Debido a la configuración del sistema confocal, sólo la longitud de onda centrada pasará a través del filtro espacial con una alta eficiencia. El análisis espectral se lleva a cabo utilizando una rejilla de difracción. Esta técnica desvía cada longitud de onda en una posición diferente, interceptando una línea del sensor CCD (charge-coupled device), que a su vez indica la posición de la intensidad máxima y permite correspondencia directa con la posición de altura Z [93].

CAPÍTULO 3: Metodología Experimental

En la siguiente figura se muestra un esquema general de la metodología experimental seguida en esta investigación:

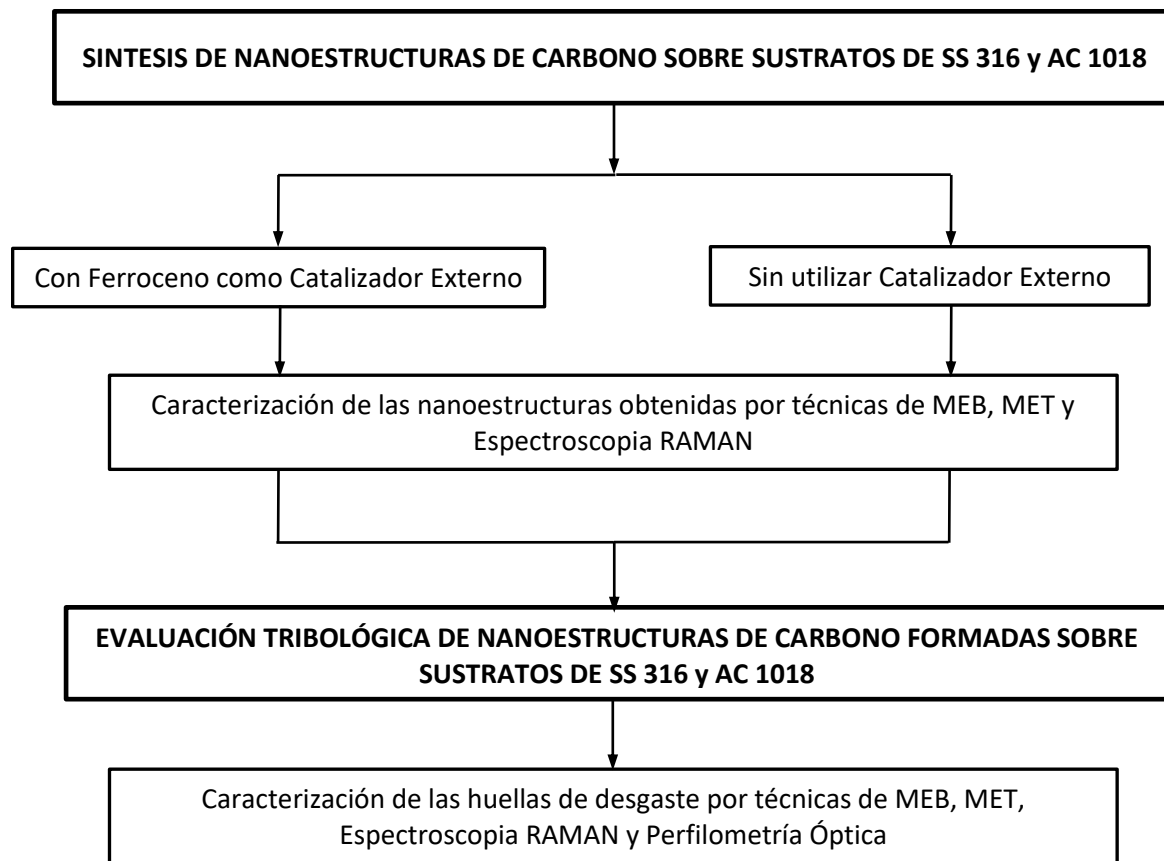


Fig. 3.22 Esquema general de la Metodología Experimental.

3.1. SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO SOBRE SUSTRATOS DE SS 316 Y AC1018.

3.1.1. Reactivos y Materiales.

Los reactivos y Materiales utilizados en la síntesis de las NEC sobre los sustratos metálicos son los siguientes:

1. Ferroceno (98%, Aldrich), como catalizador externo para el crecimiento de las NEC.
2. α -pineno (98%, Aldrich), como fuente biorenovable de carbono en la síntesis.
3. Argón alta pureza (99.997%, INFRA), como gas de arrastre.

4. Acetona (99.5%, Aldrich), como solvente, para limpieza de probetas.
5. Tubos de cuarzo de 25,4 mm de diámetro interior y 450 mm de longitud, como medio de soporte de las probetas y transporte de reactivos.
6. Lámina de Acero Inoxidable 316 (SS 316) de composición química: 17% Cr, 12% Ni, 2% Mo, 1% Mn, 0.8% Si, 0,08 % C, balance Fe; con dureza de 150 HB; rugosidad superficial de 4,15 μm y dimensiones 20 x 40 x 2 mm.
7. Lámina de Acero al Carbono 1018 (AC 1018) de composición química: 0.18% C, 0.05% S, 0.04% P, 0.9% Mn, balance Fe, con dureza 137 HB, rugosidad superficial de 0,7 μm y dimensiones 20 x 40 x 2 mm.

3.1.2. Equipos

La instalación experimental utilizada se muestra en la fig 3.2. Está compuesta por un horno marca LINDBERG, modelo BLUE M, un micro nebulizador pediátrico marca HUDSON RCI, soportes de cobre para el tubo de cuarzo dentro del cual se colocan las probetas metálicas, mangueras conectoras para el transporte del gas de arrastre y de la mezcla catalizador/fuente de carbono o solo la fuente de carbono, según sea el tipo de síntesis, así como el contenedor del Ar, empleado como gas de arrastre, con medidor de flujo.



Fig. 3.23 Instalación Experimental para la síntesis de NEC.

3.1.3. Procedimiento.

La síntesis de las NEC se realizó por el método de Rocío Pirolítico, descrito en el acápite 2.3.3 del CAPÍTULO 2, con la novedad de que se usa una fuente de carbono botánica y biorenovable, como es el α -pineno. Otra peculiaridad es que además de usar el método tradicional de inyectar al horno una mezcla de catalizador/precursor de carbono, también se realizó la síntesis alimentando al horno solo el precursor de carbono, sin catalizador externo, para que las reacciones que dan lugar al crecimiento de las NEC sobre las láminas metálicas fueran catalizadas por algunos de los elementos presentes en la composición química de estas. A continuación, se describe pasos seguidos para realizar las síntesis.

1. Limpieza de las láminas de SS 316 y AC 1018 con acetona para eliminar posibles elementos contaminantes de su superficie. No se le realiza ningún otro pretratamiento a la superficie de los sustratos.
2. En la síntesis con utilización de catalizador externo se prepara la mezcla Catalizador/Precursor de carbono, mezclando 0,6 g de ferroceno en 25 mL de α -pineno con ayuda de un mezclador magnético y ultrasonido. Cuando se realiza la síntesis sin catalizador externo solo se vierten en un recipiente 25 mL de α -pineno.
3. Se introducen las láminas dentro del tubo de cuarzo, cuidando que queden aproximadamente al centro de la longitud del mismo. Se coloca el tubo dentro del horno.
4. Encendido y configuración del Horno (situado bajo campana) para que alcance la temperatura de reacción de 800 °C. Mientras se alcanza la temperatura requerida se hace pasar un flujo de Ar de 1 L/min a través del nebulizador y que va al tubo para evitar que se oxiden las placas en el interior del horno.
5. Al alcanzar la temperatura de reacción se inyecta al nebulizador la mezcla de ferroceno/ α -pineno o solo el α -pineno, según sea el caso (cuidando que el nivel dentro del nebulizador de mantenga aproximadamente en 4 cm³) para que sean arrastrados por el Ar al interior del horno y allí se efectúen las reacciones que dan

lugar al crecimiento de las NEC sobre los metales. El tiempo de reacción fue de 2 horas.

6. Luego de transcurrido el tiempo de reacción se apaga y se abre el horno, retirando el tubo. Se sacan las láminas metálicas y se colocan en recipientes cerrados.

Lara-Romero J y col [94,95] determinaron que la temperatura de 800 °C es la óptima para obtener NEC de mayor cristalinidad, mayor pureza y con un mayor rendimiento, aunque en este caso las nanoestructuras fueron depositadas sobre el tubo de cuarzo de 0.9 cm de diámetro interno y 45 cm de longitud, utilizando un tiempo de residencia máxima 30 min.

Según Mihnea Ioan Ionescu y col [96], en un sistema similar, utilizando xileno como precursor de carbono, un menor flujo de entrada de la mezcla catalizador/precursor de carbono al horno, posibilita una mayor actividad del catalizador y un mejor rendimiento de NTC al depositarse sobre acero inoxidable. Por esta razón se determinó utilizar el menor flujo posible, 1 L/min, según el medidor disponible en el laboratorio.

Como la síntesis en el caso que nos ocupa se realiza en placas metálicas rectangulares de 20x40x20 mm, dentro de un tubo de cuarzo de 2.54 cm (1 pulg) de diámetro interno y longitud de 45 cm, se aumenta el tiempo de reacción hasta 2 h, para beneficiar el crecimiento de las nanoestructuras sobre los metales, al haber un mayor tiempo de residencia de la mezcla reaccionante dentro del reactor.

3.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NEC SINTETIZADAS.

3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La forma y distribución de las NEC se determinaron por imágenes tomadas en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6400, que se muestra en la Fig. 3.3 y está equipado con analizador EDX (energy dispersed X-ray). Para realizar la caracterización se introducen las probetas integras en una cámara de vacío en el equipo y se ajustan diversas magnificaciones para tomar las imágenes.



Fig. 3.24 Microscopio Electrónico de barrido Jeol 6400.

3.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

El tipo de NEC formada y la presencia de componentes del catalizador en estas se evaluaron en un microscopio electrónico de transmisión, de alta resolución, marca PHILIPS TENCAI, modelo EM-500, que se muestra en la Fig. 3.4 y opera a 200 kV. Las pequeñas muestras de NEC se remueven mecánicamente de los sustratos metálicos y se dispersan en acetona durante 2 minutos. Gotas de la suspensión se coloca en rejillas de carbono recubiertas de cobre y se deja secar antes de introducirlas en el microscopio donde se toman las imágenes utilizando distintas magnificaciones en dependencia de los elementos que quieren ser observados.



Fig. 3.25 Microscopio de Transmisión de Alta Resolución PHILIPS TENCAI EM-500

3.2.3. Espectroscopia RAMAN.

La cristalinidad y defectos superficiales de las NEC se determinaron en un micro espectrómetro Dilor Labram II, mostrado en la Fig. 3.5, equipado con un láser He-Ne de 20 mW, que emite a 632,8 nm. Como detector se utilizó un filtro KAISER, modelo supertNotch-Plus, con un dispositivo con carga acoplada de 256 x 1024-píxeles. Las mediciones fueron realizadas a la temperatura del local y sin realizar ninguna preparación de las muestras.



Fig. 3.26 Micro Espectrómetro RAMAN Dilor Labram II

3.2.4. Microscopia Óptica

El espesor de las capas de NEC formadas se evaluó por microscopía óptica en un Microscopio óptico, OPTIKA M-789, mostrado en la Fig. 3.6. Las muestras se prepararon realizando un corte transversal de las probetas recubiertas con la NEC e insertándolas en resina para fijarlas y poder observar la interface recubrimiento sustrato y poder medir el espesor de los recubrimientos.



Fig. 3.27 Microscopio Óptico, OPTIKA M-789

3.3. EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LAS NEC FORMADAS SOBRE SS 316 Y AC 1018.

Las pruebas tribológicas se efectuaron en un tribómetro de movimiento recíprocante (ball on flat) CETR, modelo UMT2. Se realizaron mediciones del coeficiente de fricción a diferentes cargas de operación, mediante un sistema automatizado con la ayuda de una interface conectada a una computadora que controla todo el procedimiento desde el momento que se fijan las condiciones experimentales hasta que culmina el ensayo. Los datos compilados se guardan en archivos que posteriormente son procesados con ayuda del programa Origin versión 9, para obtener las curvas de coeficiente de fricción en función de los ciclos. El material de la bola contracara fue acero 52100, con dureza 62-65 HRc. Todas las pruebas se realizan en seco. A continuación se muestran imágenes de la instalación y las condiciones experimentales usadas, en la Fig. 3.7.

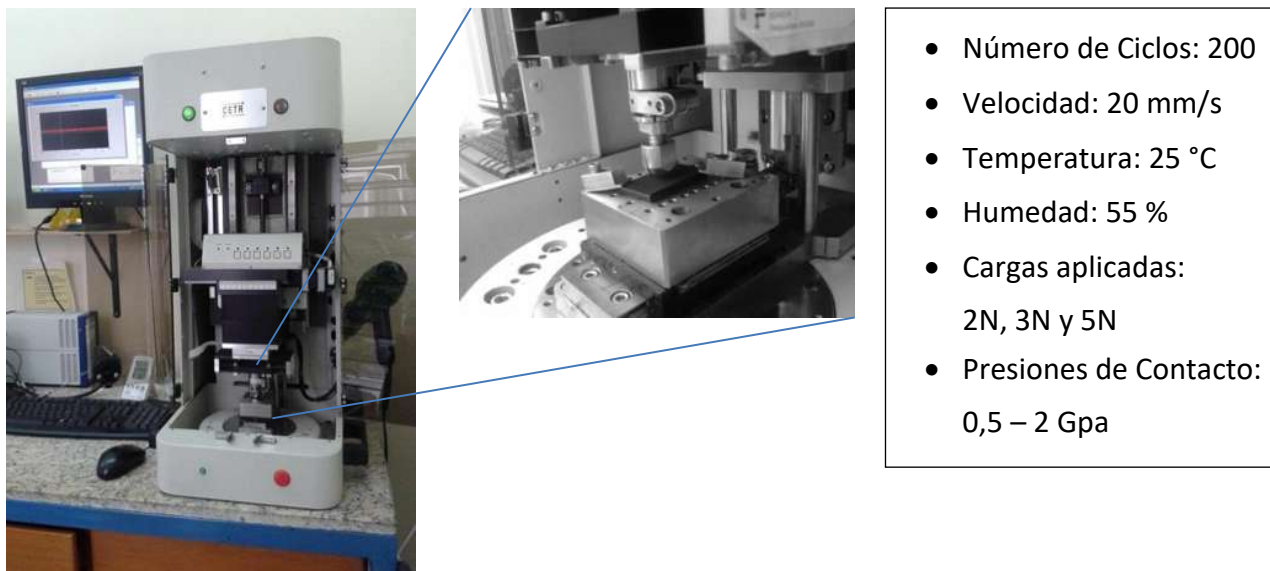


Fig. 3.28 Tribómetro Reciprocante (pin on flat) CETR, modelo UMT2.

Para fijar el número de ciclos y la mayor carga a emplear se tomó como referencia los ensayos realizados por Abad M.D y col [48], en un tribómetro similar, para evaluar las propiedades friccionantes de NTC crecidos sobre acero inoxidable 317-R, a partir de acetileno y en un proceso de rocío pirolítico asistido por plasma.

Se realizaron pruebas adicionales a los recubrimientos obtenidos, utilizando la mayor carga (5N) y aumentando 10 veces el número de ciclos (2000 ciclos), es decir condiciones extremas, comparadas con las aplicadas inicialmente, para de alguna manera comprobar su resistencia y durabilidad

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LAS HUELLAS DE DESGASTE

Se analizaron las huellas del desgaste en las probetas por microscopía electrónica de barrido, espectroscopia RAMAN y perfilometría óptica. Las dos primeras técnicas fueron descritas anteriormente en este capítulo.

El equipo utilizado para realizar la perfilometría fue un perfilómetro óptico marca NANOVEA, modelo P550, que se muestra en la Fig. 3.8, está conectado a través de una interface a una computadora que controla de manera automática las mediciones y perfiles tomados de las huellas de desgaste. Ofrece alta precisión en la más amplia gama de materiales y superficies, incluyendo tejidos, biomateriales, polímeros, plásticos, metales, materiales compuestos y cerámicas. Como una señal de medida adicional a los

datos de altura, también proporciona una intensidad de reflexión que puede usarse para destacar características no vistas por variaciones de altura y también puede utilizarse para medir cuantitativamente la variación de la reflectividad superficial.



Fig. 3.29 Perfilómetro Óptico NANOVEA, modelo P550.

CAPÍTULO 4: Discusión de Resultados.

En este capítulo se analizarán los resultados de la síntesis de las NEC sobre el SS316 y el AC 1018, utilizando el ferroceno como catalizador externo y sin utilizar ningún catalizador externo, empleando técnicas de caracterización como microscopías óptica, de barrido y de transmisión, así como espectroscopia RAMAN. Estas técnicas permitieron identificar qué tipo de nanoestructuras crecieron sobre los metales, su morfología y características.

Posteriormente se discute lo que ocurre luego de las evaluaciones tribológicas de los recubrimientos obtenidos sobre un metal y el otro, fundamentando las explicaciones con técnicas tales como microscopia de barrido, espectroscopia RAMAN y perfilometría óptica.

4.1 SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO SOBRE SS 316.

Los resultados de la síntesis de NEC sobre acero inoxidable 316 usando el ferroceno como catalizador externo se muestran en las Fig. 4.1 y 4.2.

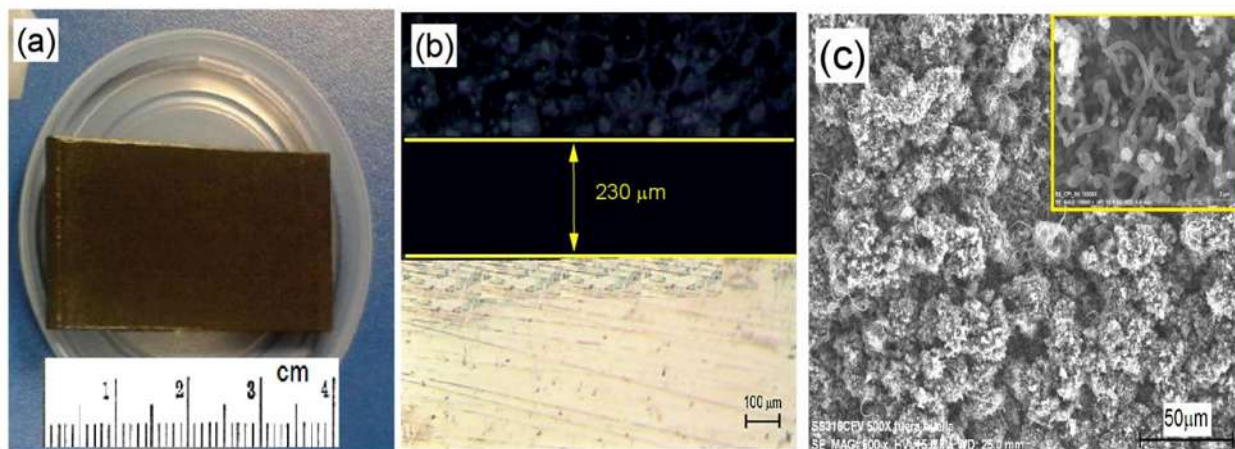


Fig. 4.30 Caracterización de NEC crecidas sobre SS316 con ferroceno como catalizador externo. (a) Imagen óptica de la probeta luego del proceso de recubrimiento. (b) Imagen de la sección transversal de la probeta. (c) Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento

En la Fig. 4.1 (a), se observa una de las probetas recubierta con las NEC de manera uniforme en toda su superficie, con una capa oscura que se puede observar a simple vista. La sección transversal observada por microscopía óptica se muestra en la Fig 4.1 (b), lográndose determinar que el espesor del recubrimiento fue de 230 μm . La imagen obtenida por MEB, de la Fig. 4.1 (c), revela el crecimiento aleatorio y enredado de

nanoestructuras tubulares, distribuidas de manera aglomerada sobre la superficie del acero inoxidable.

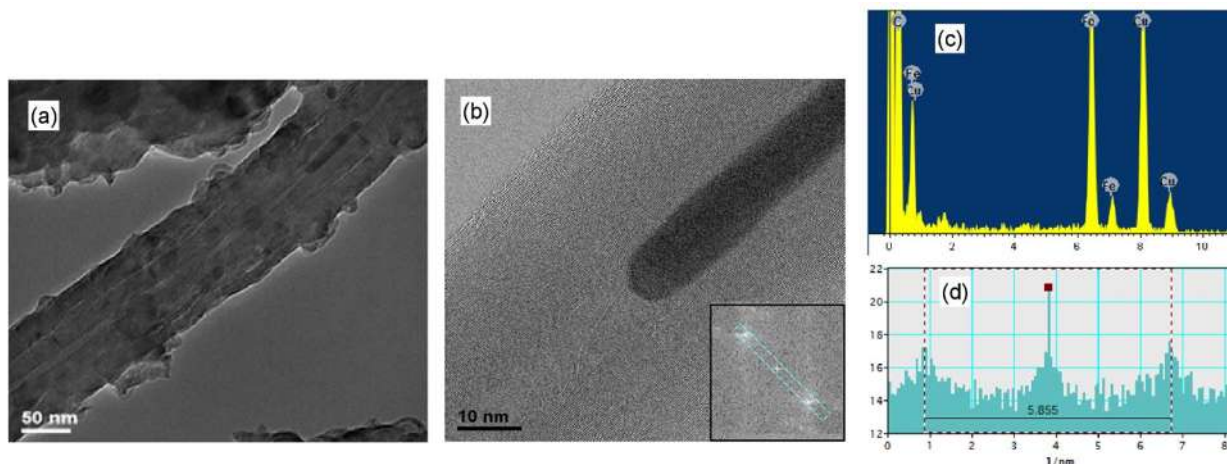


Fig. 4.31 Caracterización de NEC crecidas sobre SS316 con ferroceno como catalizador externo. (a) y (b) Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis FFT. (c) Análisis EDS. (d) Línea de exploración del análisis FFT.

A través de las Fig. 4.2 (a) y (b) se puede identificar que las NEC que crecen son nanotubos de carbono de paredes múltiples, observándose de manera clara el orificio central dentro del que se encuentran partículas con contenido de hierro según el análisis de EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) de la Fig. 4.2 (c), donde también se observa la presencia de Cu, perteneciente a las rejillas en las que se preparan las muestras para ser observadas en la MET. Los diámetros interiores y exteriores de los NTC son respectivamente 9 y 60 nm, como promedio. Lara Romero y col. [97] comprobaron que estas partículas en el interior y las paredes de los NTC son en realidad carburo de hierro, como resultado del uso de ferroceno como catalizador externo en la síntesis y su combinación con el carbono proveniente del α -pineno. El recuadro de la Fig. 4.2 (b) representa la distancia interplanar entre las capas de grafeno que componen los NTCPM la cual se determina por la separación de los puntos en la línea de exploración de análisis FFT de la Fig. 4.2 (d) según: $(1/5,855) \cdot 2 = 0,342$, lo que se corresponde con lo teóricamente abordado en el acápite 2.2.5 del Marco Teórico.

Las figuras 4.3 y 4.4 representan los resultados obtenidos en la síntesis de NEC sobre el SS316 sin la utilización del ferroceno como catalizador externo.

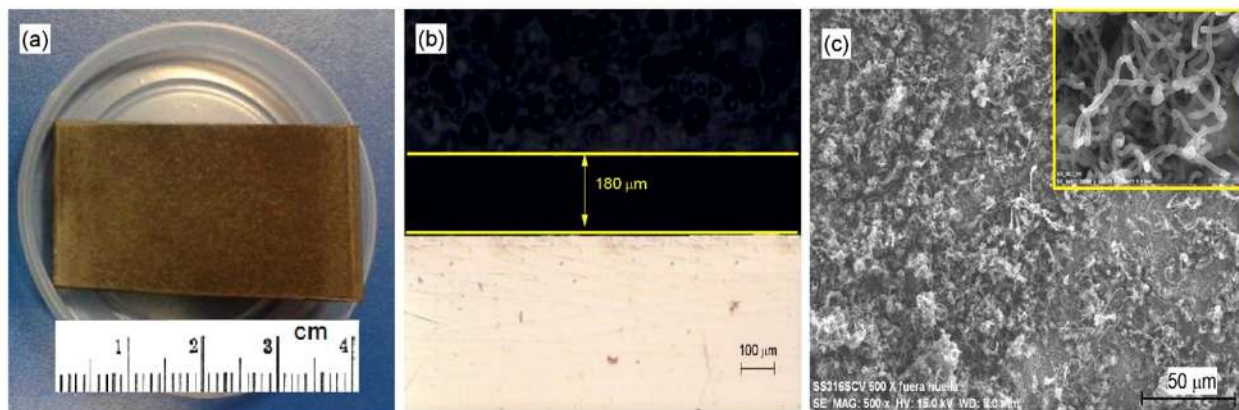


Fig. 4.32 Caracterización de NEC crecidas sobre SS316 sin el uso de catalizador externo. (a) Imagen óptica de la probeta luego del proceso de recubrimiento. (b) Imagen de la sección transversal de la probeta. (c) Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento

En este caso las probetas quedaron recubiertas con una capa gris claro en toda la superficie (Fig. 4.3 a). De la imagen obtenida por microscopía óptica de la sección transversal de las probetas, mostrada en la Fig. 4.3 (b), se concluye que el espesor obtenido fue de 180 μm . La Fig. 4.3 (c) ilustra que las NEC sintetizadas crecieron de manera desalineada y aleatoria sobre el metal y también llegaron a formar aglomeraciones, aunque en el recuadro superior derecho, correspondiente a una ampliación se observa la forma tubular de las mismas.

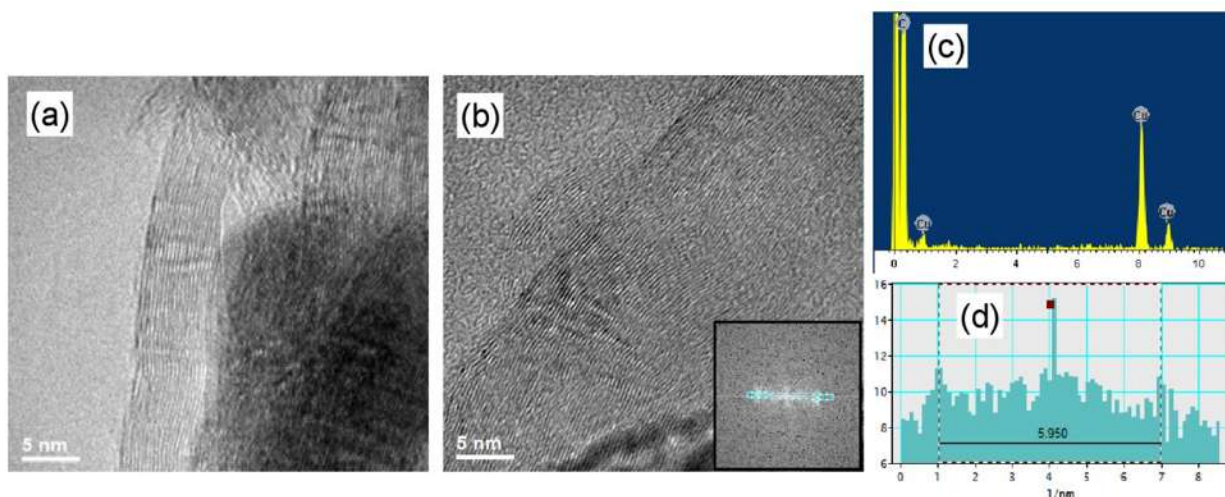


Fig. 4.33 Caracterización de NEC crecidas sobre SS316 sin el uso de catalizador externo. (a) y (b) Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis FFT. (c) Análisis EDS. (d) Línea de exploración del análisis FFT

Las figuras 4.4 (a) y (b) corresponden a imágenes de MET y muestran que hay diferencias entre las NEC crecidas sin el uso del ferroceno como catalizador externo y las que se sintetizaron con su uso. Es evidente que no hay presencia del orificio central,

por lo tanto, no son nanotubos de carbono. De acuerdo a lo planteado en el acápite 2.2.4, estas nanoestructuras pueden denominarse como **Nanofibras de Carbono** del tipo Parallel ó también conocidas como “ribbon”. El rango de diámetros promedio de las nanofibras está entre 5 y 20 nm. El análisis EDS de la Fig. 4.2 (c) muestra que no hay rastros de Fe y solo indica la presencia del carbono de las nanofibras y el Cu de las rejillas que se usan para preparar las muestras para MET. Esto se corresponde con la circunstancia de que no se utiliza el ferroceno como catalizador externo en la síntesis de las NFC. La distancia interplanar, entre las capas de grafeno que forman las nanofibras, calculada con los datos derivados de la Fig. 4.2 (d) fue de 0,336, muy similar a las del grafito.

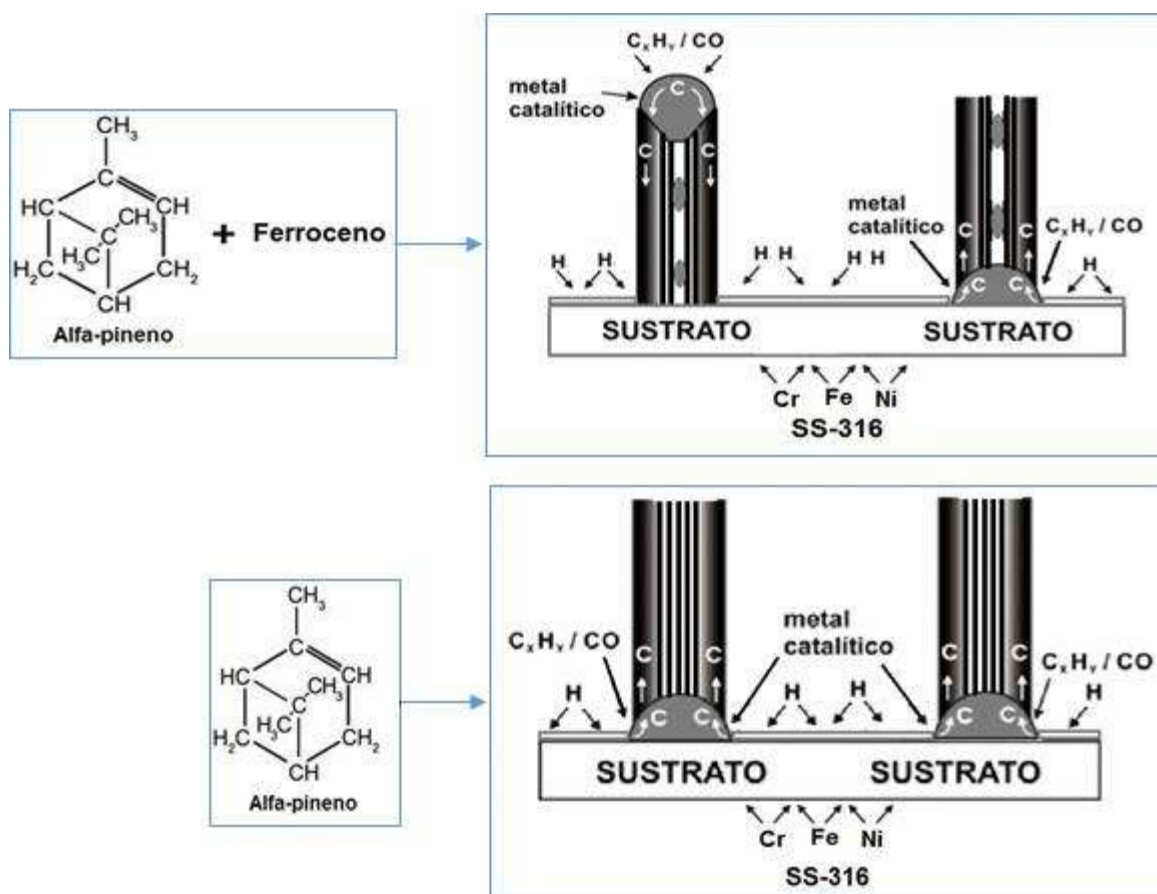


Fig. 4.34 Mecanismos de crecimiento de las NEC sobre el SS 316

Teniendo en cuenta los resultados abordados anteriormente puede definirse aproximadamente el mecanismo de formación o crecimiento de las NEC sintetizadas sobre el SS 316 en las dos condiciones de síntesis referentes al uso o no de catalizador externo, que se representa en la Fig. 4.3. Según lo explicado en el acápite 2.4 del Marco

Teórico y aplicándolo a las condiciones experimentales concretas del método de rocío Pirolítico desarrollado en esta investigación, al romperse la molécula del α -pineno, se libera hidrógeno que reduce el óxido en la superficie del metal y la cadenas de carbono resultantes se **adsorben**, se **disocian**, se **difunden** y **precipitan** en las nanopartículas metálicas catalíticas que se depositan en la superficie del sustrato cuando se descompone el catalizador que viene en el flujo junto con la fuente de carbono o sobre los centros catalíticos que se generan en la superficie de los metales por la acción reductora del H_2 liberado. Las nanopartículas catalíticas son encapsuladas por el crecimiento de los nanotubos y contribuyen a la formación de la abertura central característica de estos, quedando algunas alojadas dentro de dicha abertura, en forma de carburo de hierro, si se usa ferroceno como catalizador externo, debido a la interacción del Fe presente en el catalizador con el carbono proveniente del precursor.

Cuando no se usa catalizador externo la formación de las nanofibras de carbono (NFC) en vez de NTC podría estar relacionada con que no hay catalizador presente en el flujo junto con el precursor de carbono, ni tampoco previamente depositado en la superficie de los sustratos. Ha sido demostrado [52], que el calentamiento del SS316 estimula la migración del Cr, modificando la relación Cr/Fe en la superficie del metal y provocando el surgimiento de sitios activos o catalíticos principalmente de Fe, que propician el crecimiento de las NFC mayormente desde la raíz, sin la abertura que caracteriza a los NTC, al no ser encapsuladas las nanopartículas catalíticas de la superficie.

Otra de las caracterizaciones que se le realizó a las NEC crecidas sobre el SS 316 fue la espectroscopia RAMAN y sus resultados se muestran en la Fig. 4.4 (a) para los NTC y la 4.4 (b) para las NFC. Ambos espectros muestran los picos D; G y G', característicos de estos tipos de NEC. Las relaciones de intensidades permiten indicar que las NFC son más cristalinas por tener una menor I_D/I_G y los NTC presentan una mejor alineación de largo alcance de las capas que conforman su estructura, al contar con una mayor I_G/I_G .

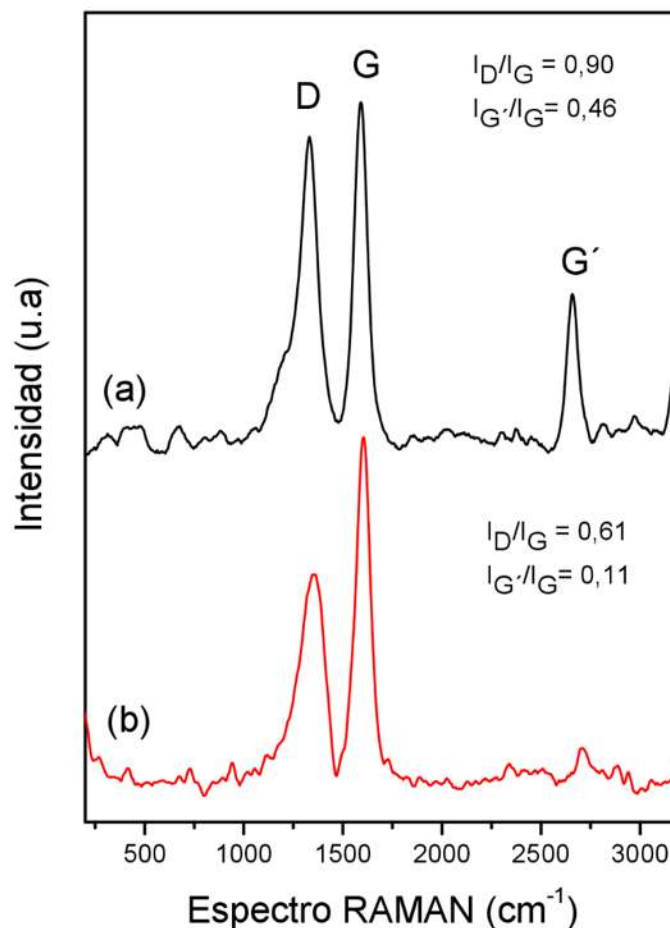


Fig. 4.35 Espectro RAMAN de las NEC sintetizadas sobre SS 316. (a) NTC (b) NFC

4.2 EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LAS NEC FORMADAS SOBRE EL SS 316.

Para realizar la evaluación tribológica de las NEC formadas sobre SS 316 primeramente se realizaron pruebas de fricción en seco, utilizando un tribómetro reciprocante, durante 200 ciclos. También se estudió en iguales condiciones el material base sin recubrimientos y así poder confirmar si los materiales de recubrimiento mejoraban el comportamiento del SS 316.

En la Fig. 4.5 se muestran las curvas de coeficiente de fricción del SS 316, los NTC y las NFC, cuando se aplican las cargas de 2; 3 y 5 N, por 200 ciclos. Se ensayaron tres probetas de cada material y las gráficas representan un promedio de las mediciones del CoF en estas. En el anexo se presenta un estudio estadístico que demuestra la reproducibilidad de estos experimentos debido a la similitud de los resultados obtenidos en cada probeta con respecto a las restantes de cada tipo de material ensayado.

El acero inoxidable sin recubrimiento en los tres casos, el coeficiente de fricción muestra un rápido crecimiento en los primeros 10 ciclos hasta 0,3 y a partir de ahí un aumento paulatino hasta valores de 0,55; 0,5 y 0,45 respectivamente.

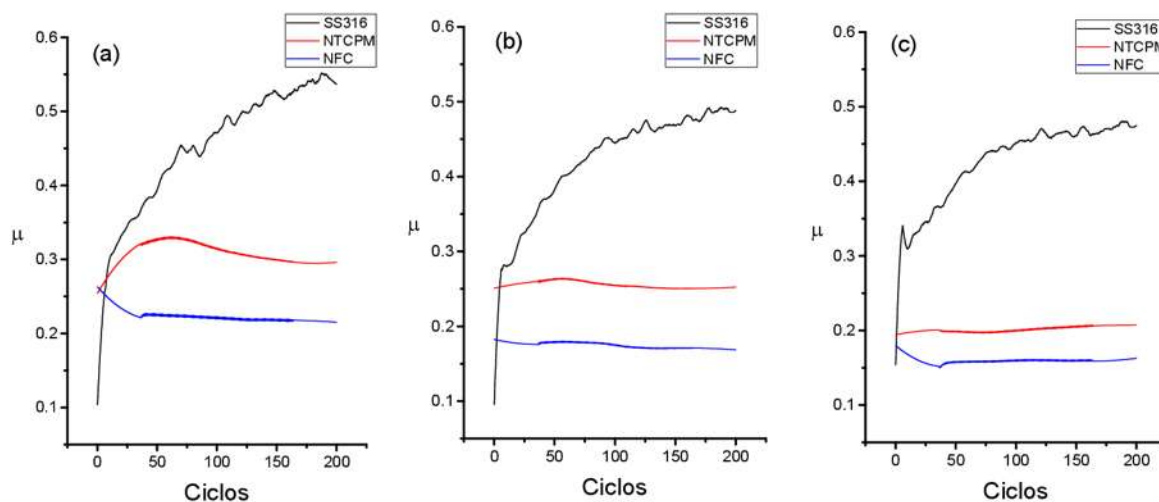


Fig. 4.36 Comportamiento del CoF para SS316, NTCPM y NFC aplicando cargas de (a) 2N (b) 3N (c) 5N durante 200 Ciclos

El coeficiente de fricción de los NTCPM para 2 N aumenta de 0,25 a 0,33 en los primeros 60 ciclos y luego decrece hasta alcanzar valores estables alrededor de 0,3. Para las cargas de 3 N y 5 N se mantiene estable en valores de 0,25 y 0,2 respectivamente.

En el caso de las NFC se encuentran los valores más bajos siendo de 0,23; 0,18 y 0,15 como promedios respectivamente para las tres cargas utilizadas.

Los menores valores del coeficiente de fricción a mayores cargas se asocian particularmente para estos casos, al aumento de la presión de contacto, que provoca un acomodamiento del contacto [98].

Estos resultados muestran con claridad que los recubrimientos crecidos directamente sobre el SS316 aportan una reducción significativa del coeficiente de fricción, en relación al sustrato sin recubrimiento. El hecho de que las NFC muestren un menor CoF que los NTCPM está relacionado con sus características estructurales. Este comportamiento está relacionado con el grado de grafitización de las nanoestructuras, reportado para nanobarras de carbono crecidas sobre alúmina [99,100]. En este caso las NFC tienen una mayor cristalinidad que los NTCPM y adicionalmente las partículas de Fe ó carburo de hierro presentes en los nanotubos se estima que participan en el contacto como

partículas abrasivas, al quedar liberadas por la deformación de sus contenedores con el contacto, lo que puede estar contribuyendo al aumento del CoF comparado con el de las NFC.

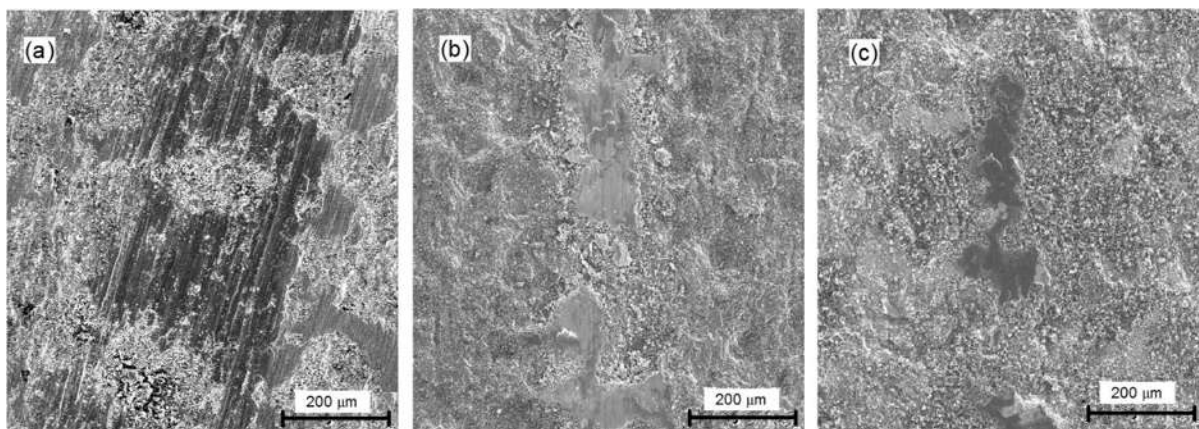


Fig. 4.37 Microscopías Electrónicas de Barrido de las Huellas de Desgaste a 5N y 200 ciclos. (a) SS316 (b) NTCPM (c) NFC

En la Fig. 4.8 se pueden observar las características de las huellas de desgaste sobre el sustrato sin recubrimientos y sobre las nanoestructuras depositadas, para el caso particular de 5N de carga y 200 ciclos. En la Fig. 4.8 (a) se exponen numerosos surcos en la dirección del deslizamiento, en una huella bien definida de un ancho aproximado de 300 μm, así como uniones adhesivas sobre la superficie del SS316 sin recubrimiento, característicos del desgaste adhesivo. En el caso de las NFC y los NTCPM (Fig.4.8 b y c) la forma de las huellas es diferente, no se observan estos surcos y la forma de la huella no es tan uniforme haciendo complicado hasta definir sus dimensiones aproximadas, encontrándose zonas de aglomeraciones o “built-up” en el interior de las huellas. No hay indicios de que el material base haya quedado expuesto al contacto con la bola contracara, lo que se analiza más detalladamente en la Fig. 4.9.

Imágenes de MEB magnificadas soportadas por análisis RAMAN en varios puntos de las huellas sobre los NTCPM y las NFC se ilustran en la Fig. 4.9. En ambos casos la zona 1 se ubica fuera de las huellas de desgaste con espectros RAMAN similares a los tomados antes del desgaste. Las zonas 2 y 3 son áreas de “built-ups” planos y lisos en el centro de la huella de desgaste, consecuencia de los cambios estructurales que se producen en las NEC con el contacto.

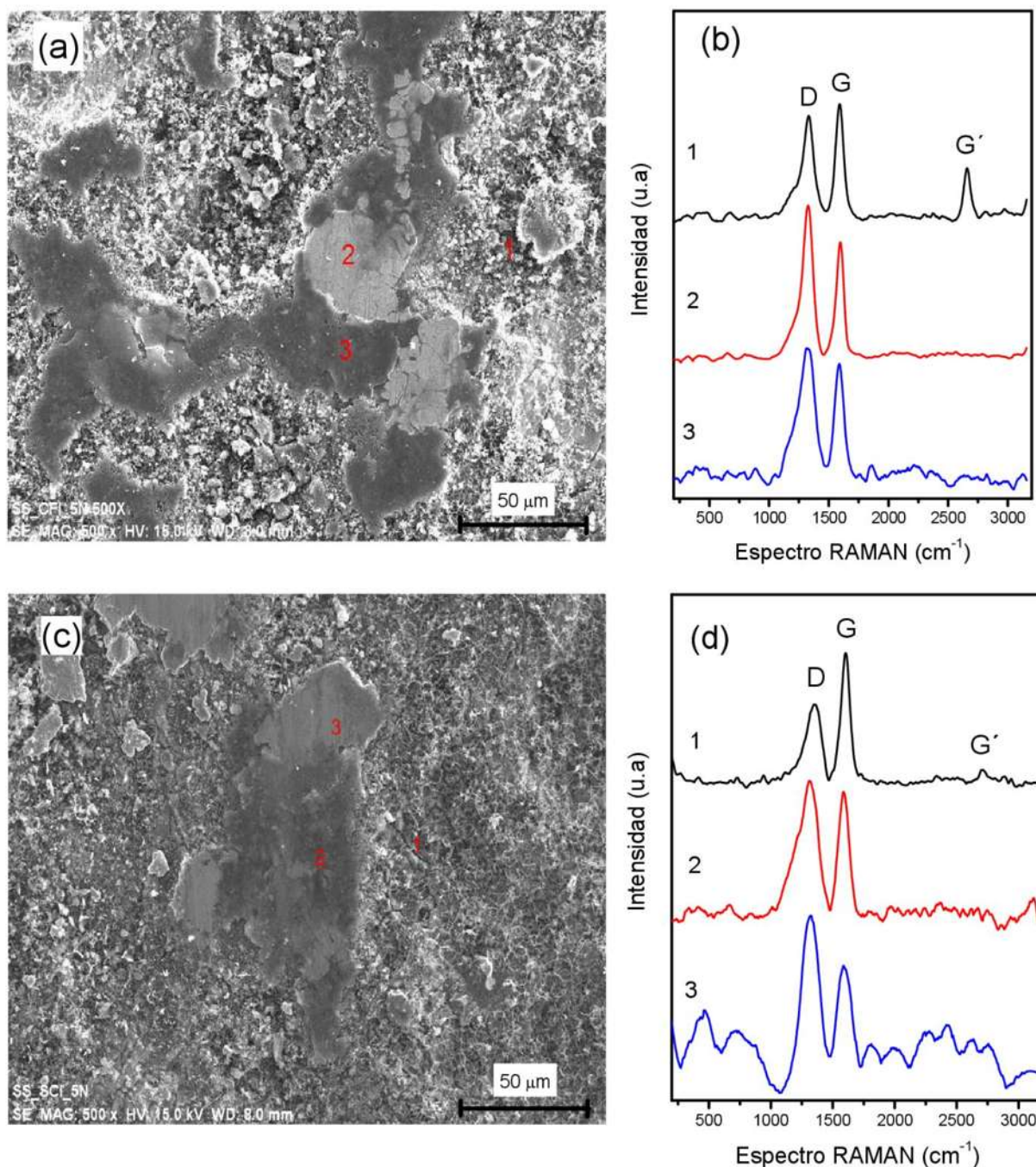


Fig. 4.38 Imágenes magnificadas de MEB y Análisis RAMAN en varias zonas de las huellas de desgaste para 5N y 200 ciclos (a) y (b) NTCPM sobre SS316; (c) y (d) NFC sobre SS316

Las relaciones de intensidades de los espectros RAMAN para cada zona y material se exponen en la Tabla 4.1. En la Zona 1 los valores son similares a los reportados para las NEC luego de la síntesis. En las zonas 2 y 3 hay un aumento significativo de la relación I_D/I_G y una desaparición del pico G', indicando que las NEC se han deformado

perdiendo cristalinidad, mientras han sido comprimidas y apiladas durante el contacto, pero no han sido removidas de la huella protegiendo aún el material base en las condiciones de desgaste analizadas.

Tabla 4.1 Análisis de las relaciones de intensidades obtenidas por espectroscopia RAMAN en las Zonas de las huellas de desgaste para NTCPM y NFC sobre SS316 a 5N y 200 ciclos.

	Zona	$\frac{I_D}{I_G}$	$\frac{I_{G'}}{I_G}$
NTCPM	1	0,90	0,46
	2	1,32	0
	3	1,13	0
NFC	1	0,61	0,11
	2	1,08	0
	3	1,38	0

También se realizó el análisis por espectroscopia RAMAN de las bolas contracaras (Fig. 4.10) utilizadas en los ensayos de desgaste de las NEC y en una usada en el ensayo del SS316 sin recubrimiento.

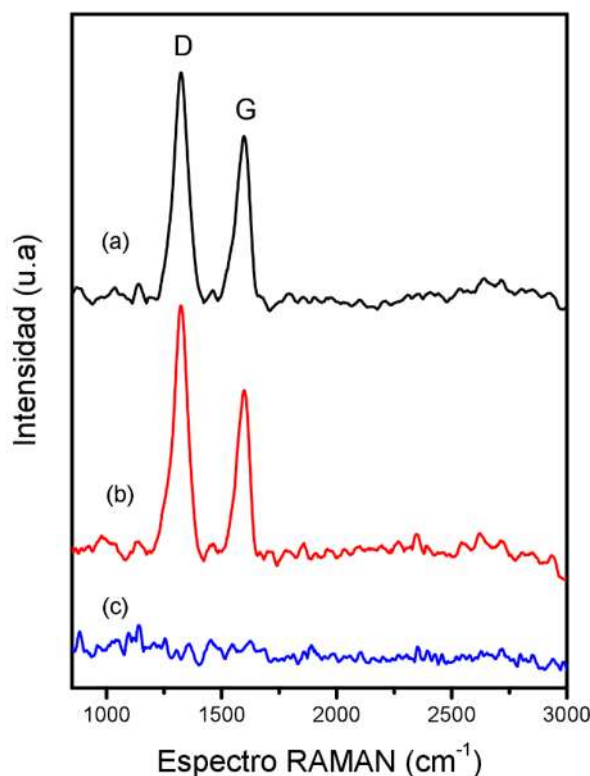


Fig. 4.39 Estudio RAMAN a las bolas contracara de los ensayos tribológicos. (a) NTCPM sobre SS316(b) NFC sobre SS316 (c) SS316 sin recubrimiento

En el caso de las bolas usadas se muestran espectros similares a las zonas 2 y 3 de las huellas magnificadas sobre las superficies de los NTCPM y las NFC, lo que indica que se produce una transferencia de material hacia las bolas contracasas, provocando que el contacto pase de ser metal-NEC, en un inicio, a ser NEC-NEC, lo que también es una razón para la disminución del coeficiente de fricción. El espectro de la bola utilizada para el SS316 sin recubrimiento, no presenta ninguno de los picos característicos de las NEC, comprobándose que en ese caso el contacto fue metal-metal.

En la mayoría de los ensayos tribológicos procede el cálculo de la tasa de desgaste como paso posterior al análisis del coeficiente de fricción. Hasta el momento se estima que las características de las huellas de desgaste obtenidas sobre las NEC en esta investigación hacen prácticamente imposible un cálculo fiable de la tasa de desgaste. Presumiblemente las huellas presentan zonas de diferentes alturas en su interior, producto del proceso de deformación de las NEC, que no se remueven del área de

contacto, sino que se reacomodan sobre ella variando sus características estructurales a medida que se va produciendo el deslizamiento cíclico.

La Fig. 4.11 ilustra el análisis por altura o profundidad de las huellas de desgaste sobre las NEC por perfilometría óptica. Se demuestra con este análisis, que tanto para los NTCPM como para las NFC las morfologías de las huellas tienen diferentes profundidades en su interior y es muy complicado definir sus dimensiones, por lo tanto, calcular el desgaste en valores concretos sería complicado e inexacto.

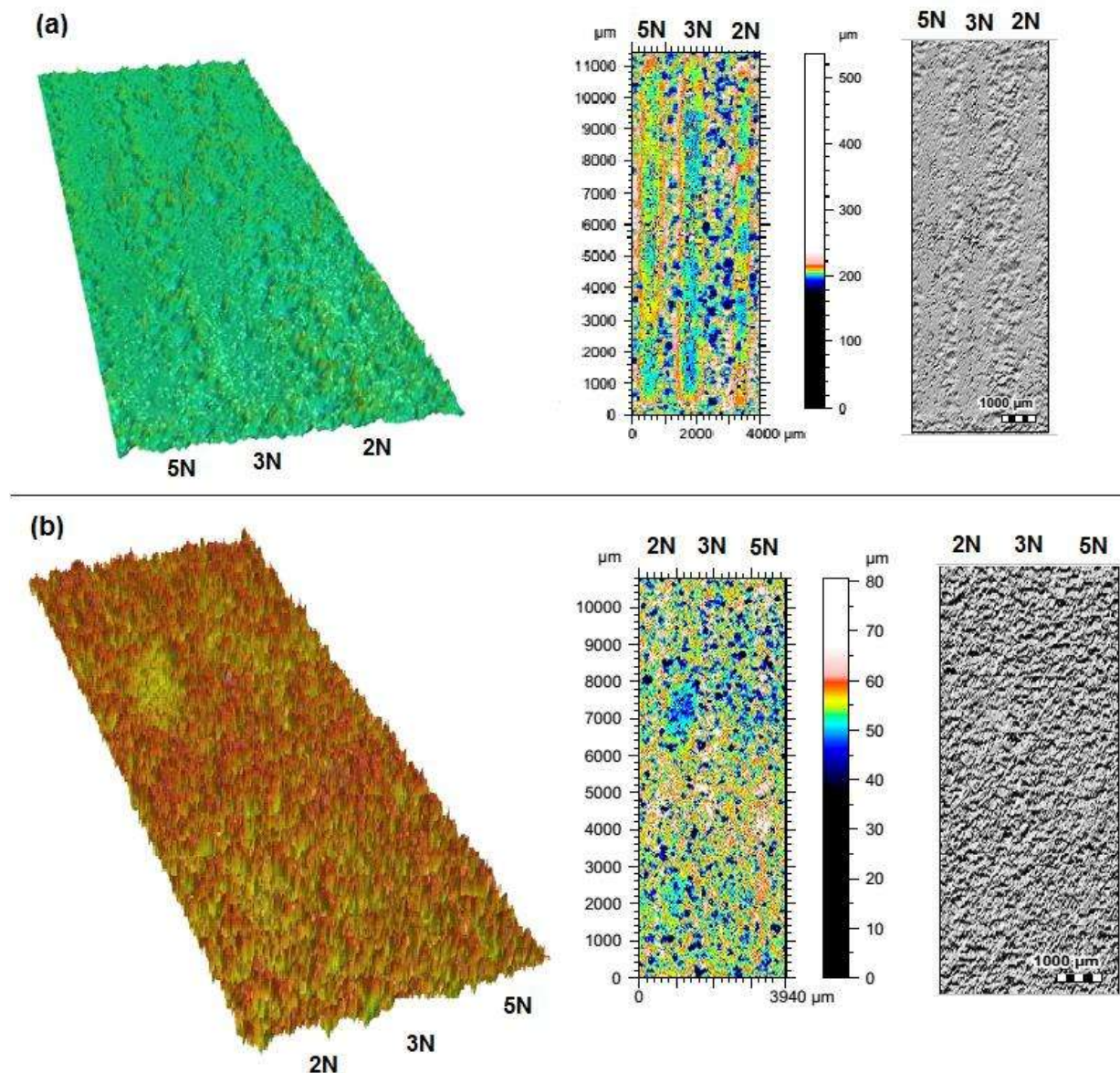


Fig. 4.40 Análisis de Perfilometría Óptica por altura de las huellas de desgaste a 200 ciclos (a) NTCPM sobre SS316 (b) NFC sobre SS316

El perfilómetro óptico NANOVEA, modelo P550, utilizado en este proyecto permite adicionalmente analizar las huellas de desgaste por la intensidad de reflexión de la luz. Solo con este análisis (Fig. 4.12) se pueden ver con mayor claridad las huellas de desgaste, pero no es posible calcular el desgaste ya que los datos no arrojan valores exactos de las dimensiones de las huellas, en todo caso dan información cualitativa de su forma.

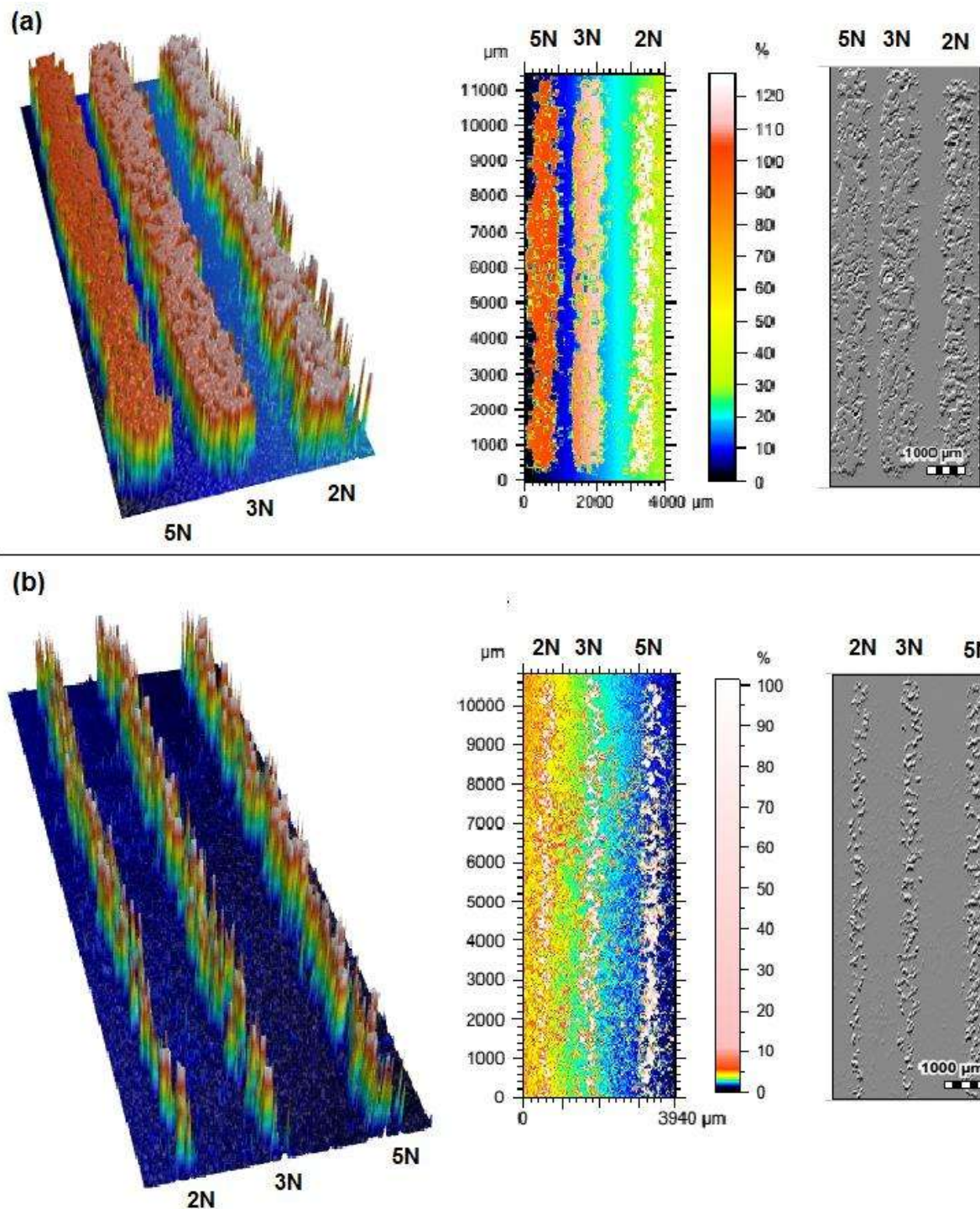


Fig. 4.41 Análisis de Perfilometría Óptica por intensidad de reflexión de la luz de las huellas de desgaste a 200 ciclos (a) NTCPM sobre SS316 (b) NFC sobre SS316

De igual manera la perfilometría por intensidad muestra las irregularidades en el interior de las huellas de desgaste, soportando el análisis realizado por altura o

profundidad. Cualitativamente puede observarse que las huellas sobre los NTCPM (Fig. 4.12 a) son de mayor tamaño que las producidas sobre las NFC (Fig. 4.12 b), lo que puede estar relacionado con que las NFC presenten menor coeficiente de fricción respecto a los NTCPM.

Hasta el momento se puede afirmar que los recubrimientos de NEC sobre el SS316 cumplen con el objetivo de proteger al material base de la fricción y el desgaste, pero es necesario realizar otro experimento en condiciones más severas para comprobar la durabilidad de esta protección. Se realizaron ensayos tribológicos de resistencia utilizando la mayor carga 5N y aumentando 10 veces el número de ciclos hasta 2000 y los resultados del coeficiente de fricción se observan en la Fig. 4.13.

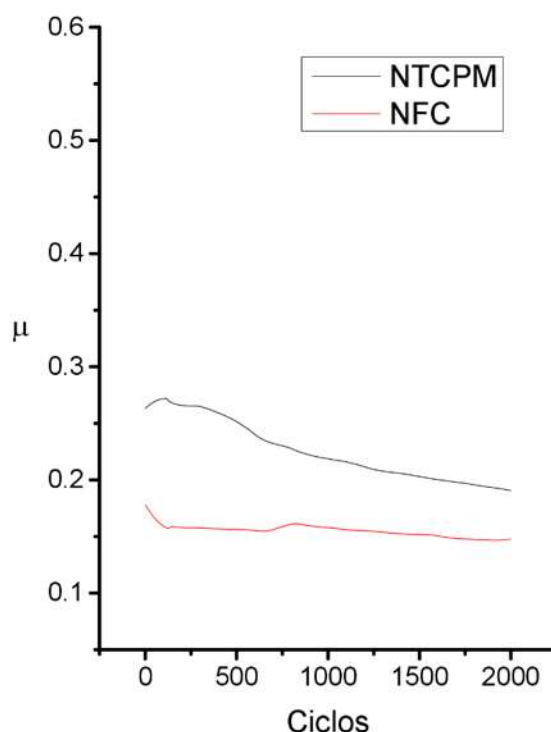


Fig. 4.42 Comportamiento del CoF aplicando una carga de 5N y 2000 ciclos sobre (negro) NTCPM sobre SS316 (rojo) NFC sobre SS316

Para los NTCPM el coeficiente de fricción inició con valores alrededor de 0,28 y fue disminuyendo paulatinamente hasta alcanzar 0,2 al finalizar la prueba. En el caso de las NFC inició en 0,18 y luego se mostró estable entre 0,15 y 0,16. Este comportamiento es similar al observado en las pruebas a 200 ciclos, lo que muestra la consistencia de la protección brindada por las NEC aún en estas condiciones más severas.

También se realizó un análisis de las huellas de desgaste en ambos casos por MEB y de sus zonas internas a través de espectroscopia RAMAN, tal como se muestra en la Fig. 4.14.

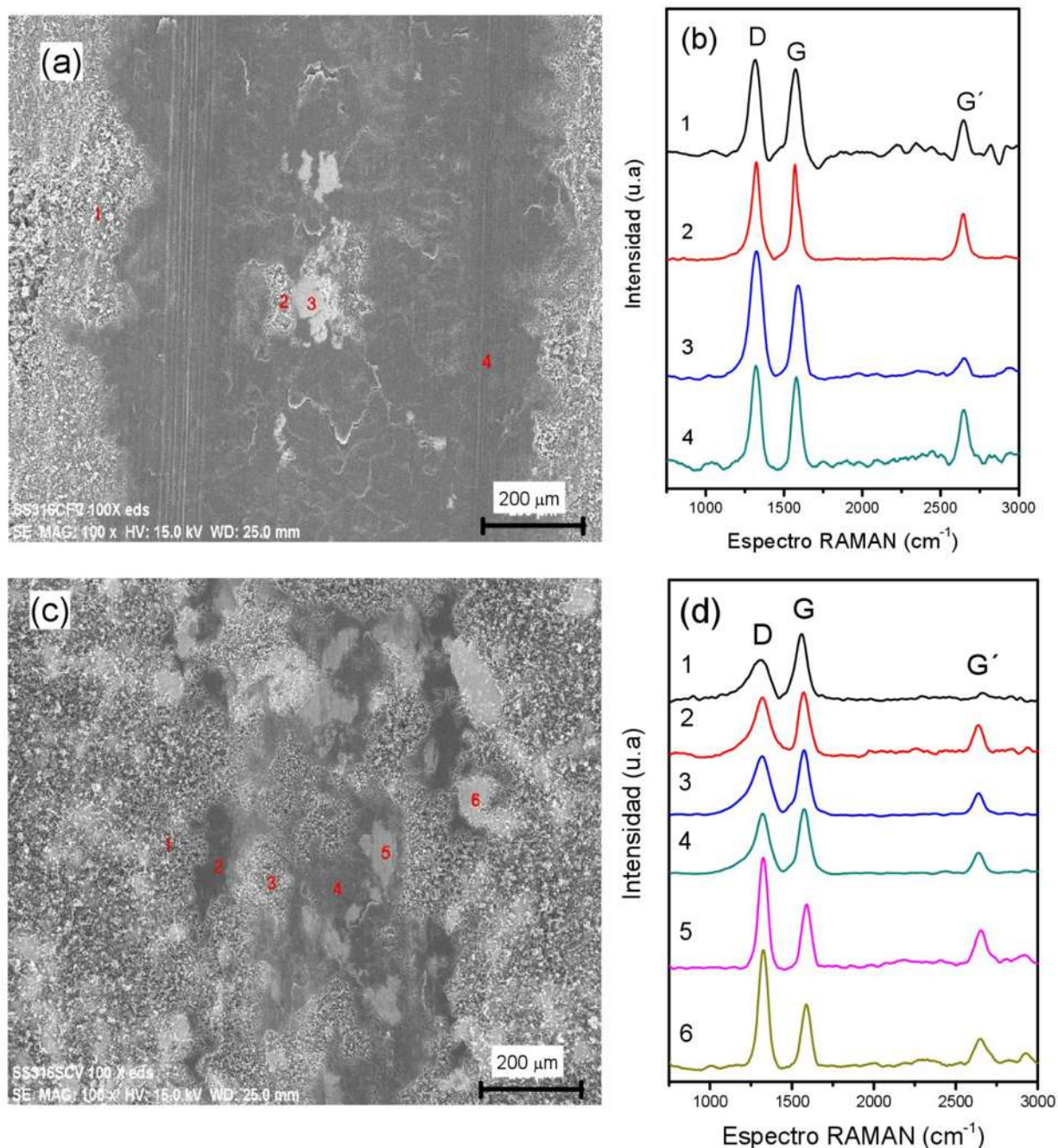


Fig. 4.43 Imágenes magnificadas de MEB y Análisis RAMAN en varias zonas de las huellas de desgaste para 5N y 2000 ciclos (a) y (b) NTCPM sobre SS316; (c) y (d) NFC sobre SS316

De las Fig. 4.14 (a) y (c) puede concluirse que las características de las huellas de desgaste de las NEC para estas condiciones son similares que las vistas en los ensayos a 200 ciclos, siendo de mayor tamaño y más definida la huella sobre los NTCPM; lo que coincide con el resultado de mayores valores de coeficiente de fricción.

En la tabla 4.2 se muestran las relaciones de intensidades deducidas de las Fig. 4.14 (b) y (d), representativas de las diversas zonas en el interior de las huellas de desgaste.

Tabla 4.2 Análisis de las relaciones de intensidades obtenidas por espectroscopia RAMAN en las Zonas de las huellas de desgaste para NTCPM y NFC sobre SS316 a 5N y 2000 ciclos.

	Zona	$\frac{I_D}{I_G}$	$\frac{I_{G'}}{I_G}$
NTCPM	1	1,10	0,47
	2	1,02	0,49
	3	1,36	0,24
	4	1,11	0,65
NFC	1	0,61	0,11
	2	0,93	0,51
	3	0,91	0,35
	4	0,93	0,34
	5	1,71	0,59
	6	1,82	0,48

Para los NTCPM los valores de las relaciones de intensidades en las zonas 1 y 2 son muy similares a los obtenidos luego de la síntesis, en estas zonas los nanotubos o han sido compactados ni afectados por el contacto. En la zona 3 hay un incremento de la relación I_D/I_G y una disminución de $I_{G'}/I_G$ por lo que hay pérdida de cristalinidad y alineamiento de largo alcance coincidiendo esto con una zona de “built-up” con deformación de los NTC, en el medio de la huella. La zona 4 se encuentra en el medio de un área de película plana y lisa, muestra un valor similar de I_D/I_G respecto a las zonas 1 y 2 con un incremento del alineamiento de largo alcance (mayor $I_{G'}/I_G$) como consecuencia, quizás, del reordenamiento de las capas de grafeno antes distorsionadas, inducido por cizallamiento local.

Para las NFC la zona 1 exhibe valores similares de las relaciones de intensidades a los obtenidos luego de la síntesis. En las zonas 2-6 se observa un incremento de la

relación I_D/I_G indicando que las NFC han perdido cristalinidad debido al rozamiento, sin embargo, también hay un incremento en la relación $I_{G'}/I_G$. El incremento del pico G' en la señal RAMAN ha sido asociado con el cambio topológico de capas cristalinas onduladas a lisas y alineadas producto del calentamiento del área de contacto [101], por lo tanto la relación $I_{G'}/I_G$ aumenta a medida que el número de capas de grafeno lisas y paralelas se incrementa. Adicionalmente se ha demostrado que el esfuerzo cortante alinea los planos basales de pequeñas hojas de grafeno en las capas de los NTCPM por orientación de una pequeña fricción, causando la formación de grafito más ordenado [102].

4.3 SINTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE CARBONO SOBRE AC 1018.

Los resultados de la síntesis de NEC sobre acero al carbono 1018 usando el ferroceno como catalizador externo se muestran en las Fig. 4.15 y 4.16.

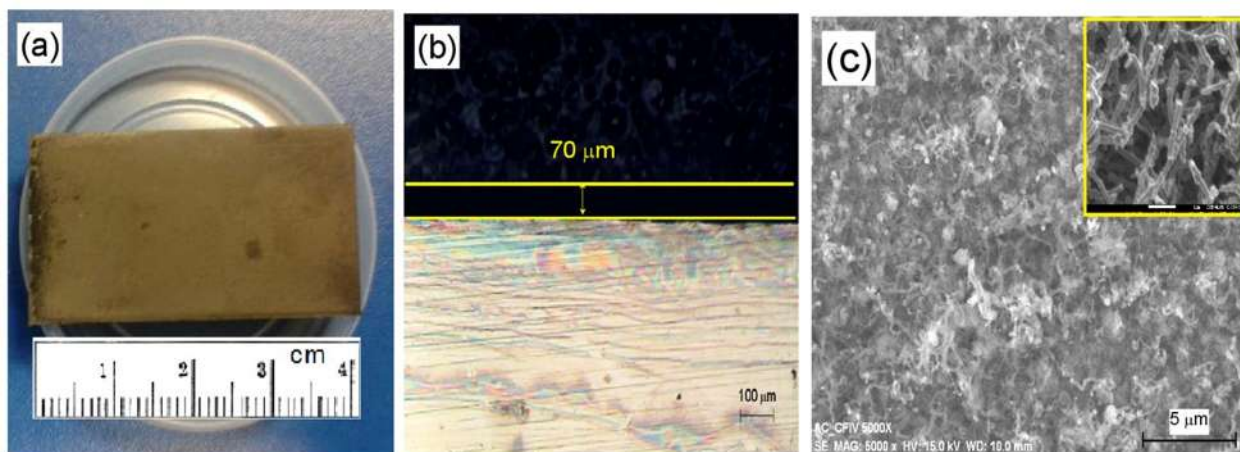


Fig. 4.44 Caracterización de NEC crecidas sobre AC1018 con ferroceno como catalizador externo. (a) Imagen óptica de la probeta luego del proceso de recubrimiento. (b) Imagen de la sección transversal de la probeta. (c) Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento

En la Fig. 4.15 (a), se ilustra una de las probetas recubierta con las NEC de manera uniforme en toda su superficie, con una capa de tonalidad gris que se observa a simple vista. La sección transversal de una de las probetas observada por microscopía óptica se muestra en la Fig 4.1 (b), determinándose que el espesor del recubrimiento fue de 70

μm . La imagen obtenida por MEB, de la Fig. 4.1 (c), revela el crecimiento aleatorio y enredado de nanoestructuras tubulares, distribuidas como un “bosque” sobre la superficie del acero al carbono. El recuadro de la esquina superior derecha permite apreciar más detalles de las NEC en el interior de las aglomeraciones.

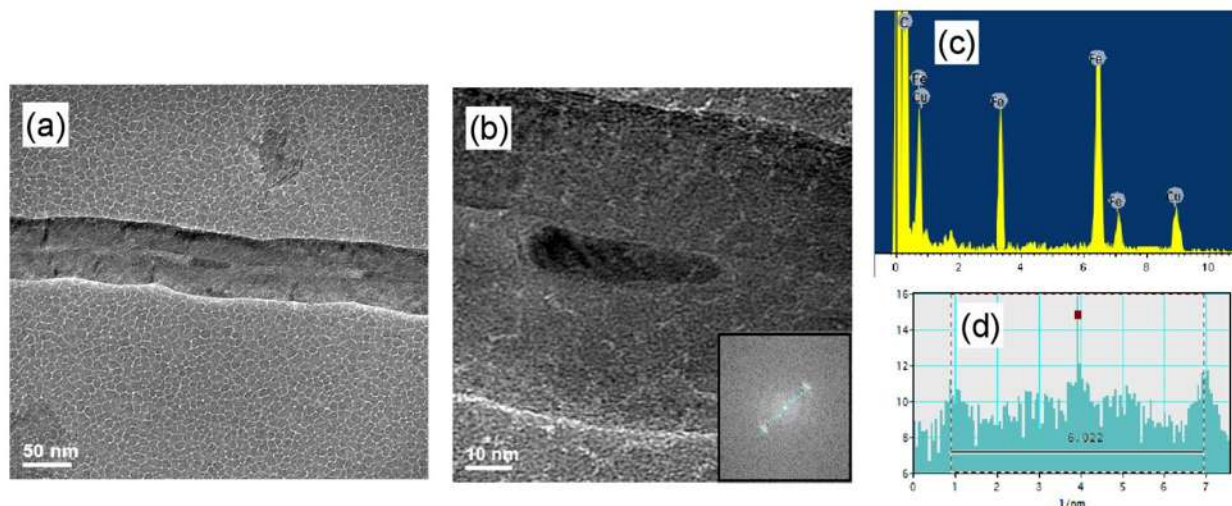


Fig. 4.45 Caracterización de NEC crecidas sobre AC1018 con ferroceno como catalizador externo. (a) y (b) Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis FFT. (c) Análisis EDS. (d) Línea de exploración del análisis FFT.

En las Fig. 4.16 (a) y (b) se identifica que las NEC que crecen son nanotubos de carbono de paredes múltiples, observándose de manera clara el orificio central dentro del que se encuentran partículas con contenido de hierro según el análisis de EDS de la Fig. 4.16 (c), donde también se observa la presencia de Cu, perteneciente a las rejillas en las que se preparan las muestras para ser observadas en la MET. Los diámetros interiores y exteriores de los NTC son respectivamente 10 y 70 nm, como promedio. El recuadro de la Fig. 4.16 (b) representa la distancia interplanar entre las capas de grafeno que componen los NTCPM la cual se determina por la separación de los puntos en la línea de exploración de análisis FFT de la Fig. 4.2 (d) y su valor es 0,332, lo que se aproxima bastante al 0,34 de distancia interplanar del grafito en su estructura.

Las figuras 4.17 y 4.18 representan los resultados obtenidos en la síntesis de NEC sobre el AC1018 sin la utilización del ferroceno como catalizador externo.

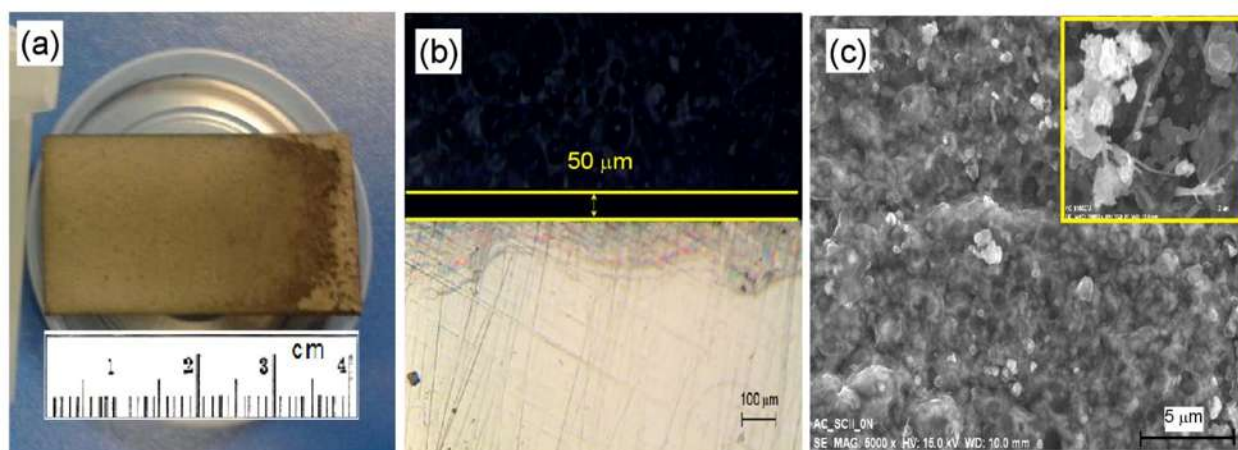


Fig. 4.46 Caracterización de NEC crecidas sobre AC1018 sin el uso de catalizador externo. (a) Imagen óptica de la probeta luego del proceso de recubrimiento. (b) Imagen de la sección transversal de la probeta. (c) Microscopía electrónica de barrido del recubrimiento

En este caso las probetas quedaron recubiertas también con una capa gris claro en la mayoría de su superficie (Fig. 4.17 a). La imagen obtenida por microscopía óptica de la sección transversal de las probetas (Fig. 4.3 b), permite determinar que el espesor obtenido fue de 50 μm . La Fig. 4.3 (c) ilustra que las NEC sintetizadas crecieron de manera desalineada y aleatoria sobre el metal, al igual que las crecidas con catalizador externo, llegaron a formar aglomeraciones. En el recuadro ampliado se observa que debajo de las aglomeraciones hay nanoestructuras de forma tubular.

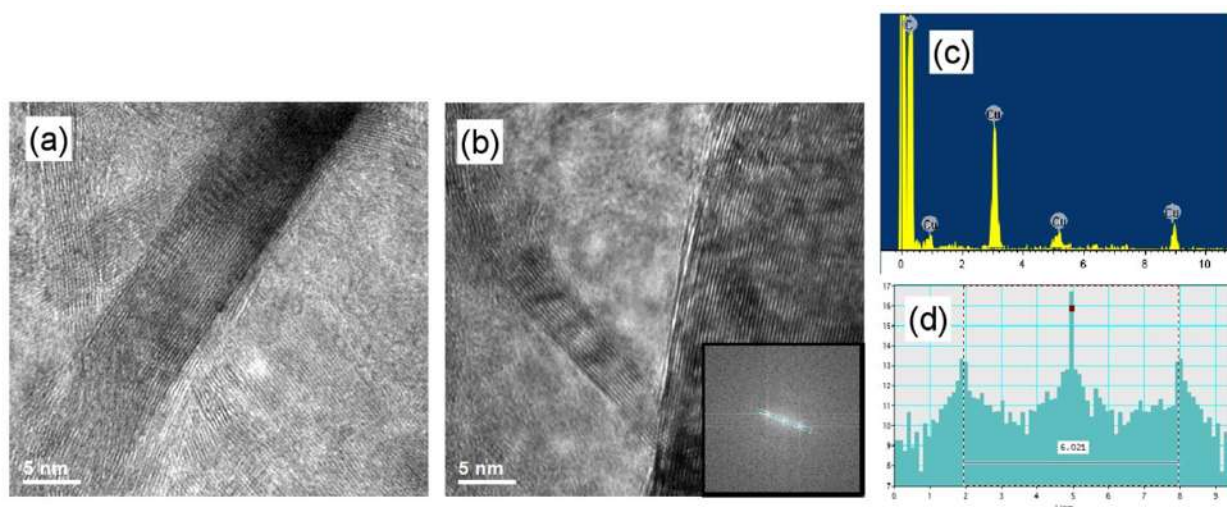


Fig. 4.47 Caracterización de NEC crecidas sobre AC1018 sin el uso de catalizador externo. (a) y (b) Microscopía Electrónica de Transmisión y análisis FFT. (c) Análisis EDS. (d) Línea de exploración del análisis FFT

Las figuras 4.18 (a) y (b) corresponden a imágenes de MET y muestran que hay diferencias entre las NEC crecidas sin el uso del ferroceno y las que se sintetizaron usando esta sustancia como catalizador. No hay presencia del orificio central, por lo tanto, no son nanotubos de carbono. De acuerdo a lo anteriormente explicado en el acápite 4.1 de este Capítulo, son igualmente NFC tipo Parallel o Ribbon. El rango de diámetros promedio de las nanofibras crecidas sobre el AC1018 está entre 7 y 25 nm. El análisis EDS de la Fig. 4.18 (c) indica que no hay rastros de Fe y solo hay presencia del carbono de las nanofibras y el Cu de las rejillas que se usan para preparar las muestras para MET. Esto se corresponde con el hecho de que no se utiliza el ferroceno como catalizador externo en la síntesis de las NFC. La distancia interplanar, entre las capas de grafeno que forman las nanofibras, calculada con los datos derivados de la Fig. 4.18 (d) fue de 0,332, muy similar a las del grafito.

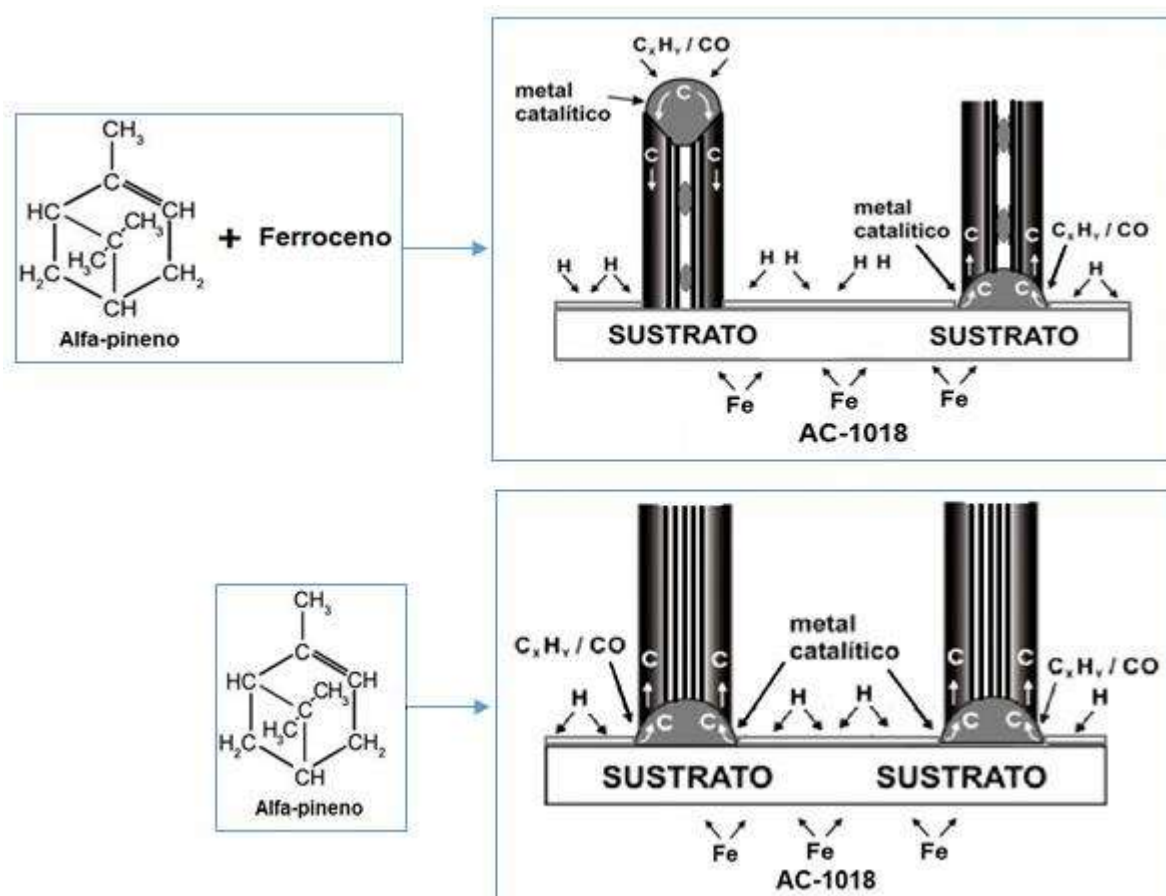


Fig. 4.48 Mecanismos de crecimiento de las NEC sobre el AC1018

El mecanismo de crecimiento de los NTCPM y las NFC sobre el 1018 es muy similar al que ocurre en el caso del acero inoxidable 316 y que fue explicado detalladamente en el acápite 4.1 de este Capítulo. Las diferencias radican en la composición del metal, que en este caso no tiene presente en su estructura metales tales como el Ni y el Cr, sin embargo, si está presente el Fe, que propicia el crecimiento de las NFC cuando no se usa el ferroceno como catalizador externo y contribuye a la formación de los NTCPM cuando si se usa el catalizador externo, tal como se muestra en la Fig. 4.19.

Es importante notar que los grosores de los recubrimientos obtenidos sobre el AC1018 son alrededor de tres veces menores que los obtenidos sobre el SS316. En este hecho influye la composición de ambos metales, en el SS316 hay más centros activos, que estimulan el crecimiento de las nanoestructuras en la superficie, pues en su composición están presentes el Ni y el Cr, además de Fe, mientras que en el AC1018 solo está presente este último. Es muy probable que esta diferencia en el espesor de los recubrimientos tenga un papel determinante en los resultados de la evaluación tribológica más adelante descrita.

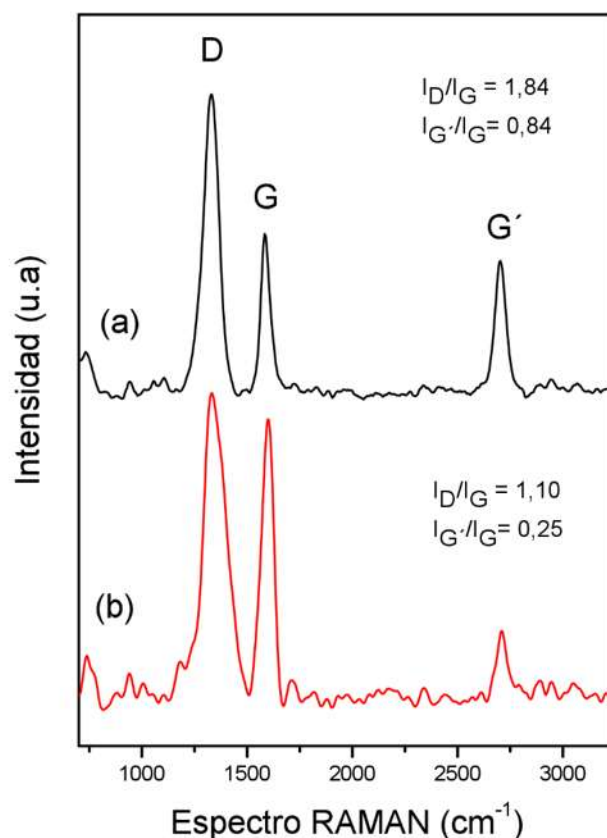


Fig. 4.49 Espectro RAMAN de las NEC sintetizadas sobre AC1018. (a) NTC (b) NFC

Para culminar con la caracterización de las NEC crecidas sobre el AC1018 se realizaron espectroscopias RAMAN y los resultados de las mismas se muestran en la figura 4.20. En ambos espectros se observan los picos D; G y G', característicos de estos tipos de NEC. Las relaciones de intensidades permiten indicar que las NFC son más cristalinas por tener una menor I_D/I_G y los NTC presentan una mejor alineación de largo alcance de las capas que conforman su estructura, al contar con una mayor I_G/I_G .

4.4 EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LAS NEC FORMADAS SOBRE EL AC 1018.

La evaluación tribológica de las NEC formadas sobre AC 1018 primeramente se realizó mediante pruebas de fricción en seco, utilizando un tribómetro recíprocante, durante 200 ciclos. Además, se estudió el material base sin recubrimientos y así poder confirmar si los materiales de recubrimiento mejoraban el comportamiento del AC 1018.

En la Fig. 4.21 se muestran las curvas de coeficiente de fricción del SS 316, los NTC y las NFC, cuando se aplican las cargas de 2; 3 y 5 N, por 200 ciclos. También se ensayaron tres probetas de cada material y las gráficas representan un promedio de las mediciones del CoF en estas. Un estudio estadístico que demuestra la reproducibilidad de estos experimentos debido a la similitud de los resultados obtenidos en cada probeta con respecto a las restantes de cada tipo de material ensayado, es presentado en el Anexo.

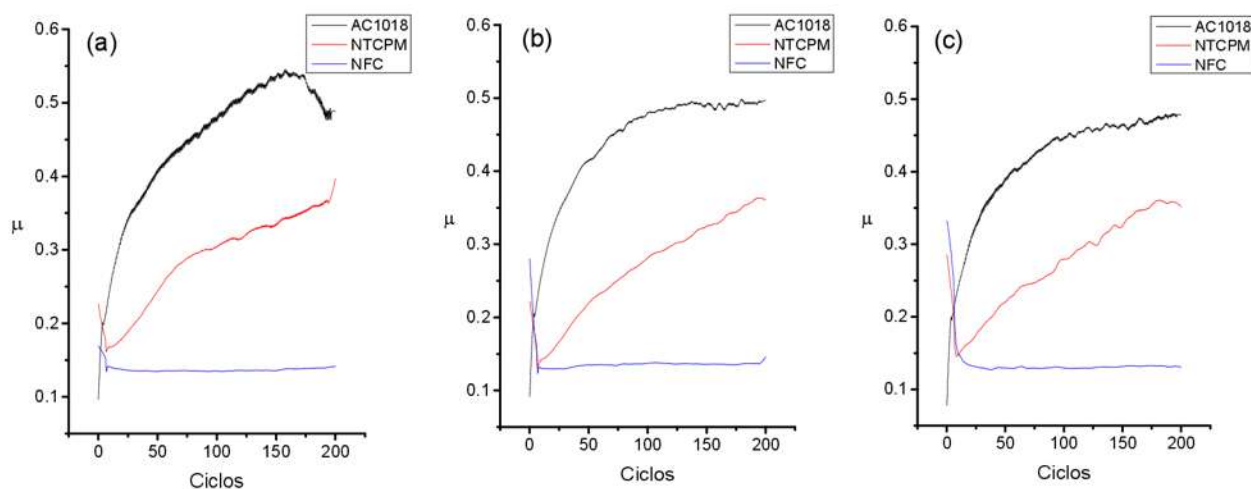


Fig. 4.50 Comportamiento del CoF para AC1018, NTCPM y NFC aplicando cargas de (a) 2N (b) 3N (c) 5N durante 200 Ciclos

Para el acero al carbono sin recubrimiento, el coeficiente de fricción muestra un rápido crecimiento en los primeros 10 ciclos hasta 0,35 y a partir de ahí un aumento paulatino hasta valores de 0,55 a los 150 ciclos y luego cae a 0,48 a los 200 ciclos para una carga de 2N. Cuando se aplican cargas de 3N y 5N, el CoF tiene un comportamiento similar alcanzando una estabilidad entre 0,45 y 0,50 luego de los 100 ciclos hasta que concluye la prueba.

El coeficiente de fricción de los NTCPM tiene un aumento progresivo para las tres cargas ensayadas hasta 0,35; mostrando indicios de comenzar a estabilizarse en ese valor a partir de los 180 ciclos aproximadamente.

En el caso de las NFC las pruebas comienzan con valores entre 0,25 y 0,35, pero caen rápidamente a partir de los 10 ciclos hasta 0,13 aproximadamente manteniéndose así hasta el final del ensayo, para las tres cargas aplicadas.

Los resultados muestran que los recubrimientos sintetizados directamente sobre el AC1018 aportan una reducción del coeficiente de fricción, en relación al sustrato sin recubrimiento, siendo más significativa en el caso de las nanofibras de carbono. Como en el caso de las nanoestructuras crecidas sobre el acero inoxidable, el hecho de que las NFC muestren un menor CoF que los NTCPM está relacionado con sus características estructurales. Las NFC tienen una mayor cristalinidad que los NTCPM y adicionalmente las partículas de Fe ó carburo de hierro presentes en los nanotubos se estima que participan en el contacto como partículas abrasivas, al quedar liberadas por la deformación de los NTC con el contacto. Las NFC crecidas sobre el AC 1018 son más cristalinas que las crecidas sobre el SS 316, lo que está directamente relacionado con la obtención de coeficientes de fricción más bajos.

En la figura 4.22 se observan las huellas de desgaste, para una carga aplicada de 3N, sobre el AC1018 sin recubrimiento y sobre los recubrimientos de NTCPM y NFC. Sobre el acero al carbono (Fig. 4.22 a) se observan líneas marcadas en la huella que demuestran la existencia de un desgaste adhesivo, la huella está bien definida y su ancho es aproximadamente de 200 μm . Sobre los recubrimientos (Fig. 4.22 a y b) las huellas tienen características diferentes con respecto a la registrada en el sustrato, principalmente el ancho es menor y las huellas presentan zonas de diferente altura en su interior, como si con el contacto el material no fuera eliminado sino reacomodado

formando zonas de “built-up”, como también aconteció en los recubrimientos sobre SS 316.

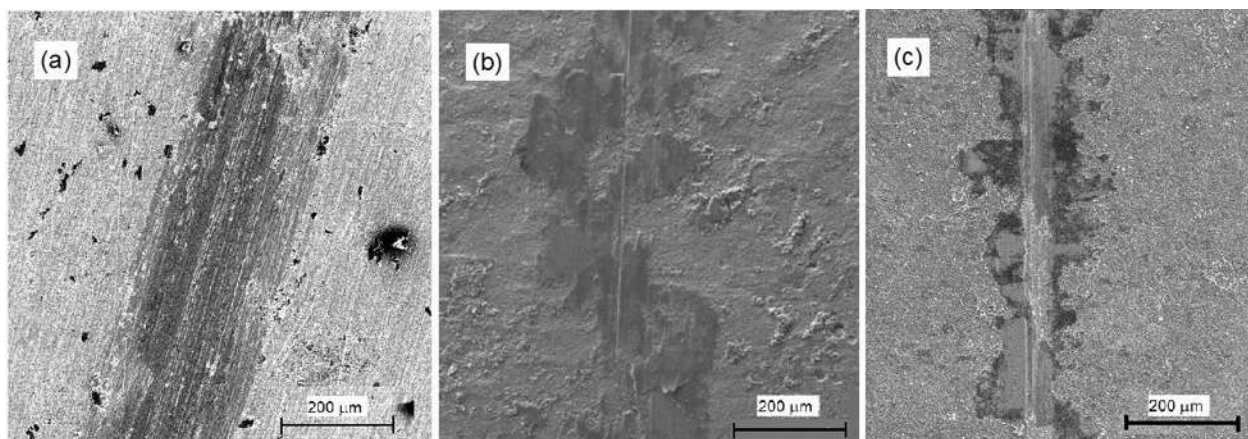


Fig. 4.51 Microscopías Electrónicas de Barrido de las Huellas de Desgaste a 3N y 200 ciclos. (a) AC1018 (b) NTCPM (c) NFC

El ancho de la huella sobre NFC, de 80 μm como promedio, es menor que el de la marca registrada sobre los NTCPM de 130 μm aproximadamente, lo que se corresponde con los menores valores del coeficiente de fricción obtenidos en el caso de las NFC.

En la Fig. 4.23 se presentan Imágenes de MEB magnificadas, junto con análisis RAMAN en varios puntos de las huellas sobre los NTCPM y las NFC. En ambos casos la zona 1 se ubica fuera de las huellas de desgaste con espectros RAMAN similares a los tomados antes del desgaste. Las zonas 2 y 3 son áreas de “built-ups” planos y lisos en el interior de la huella de desgaste, consecuencia de los cambios estructurales que se producen en las NEC con el contacto.

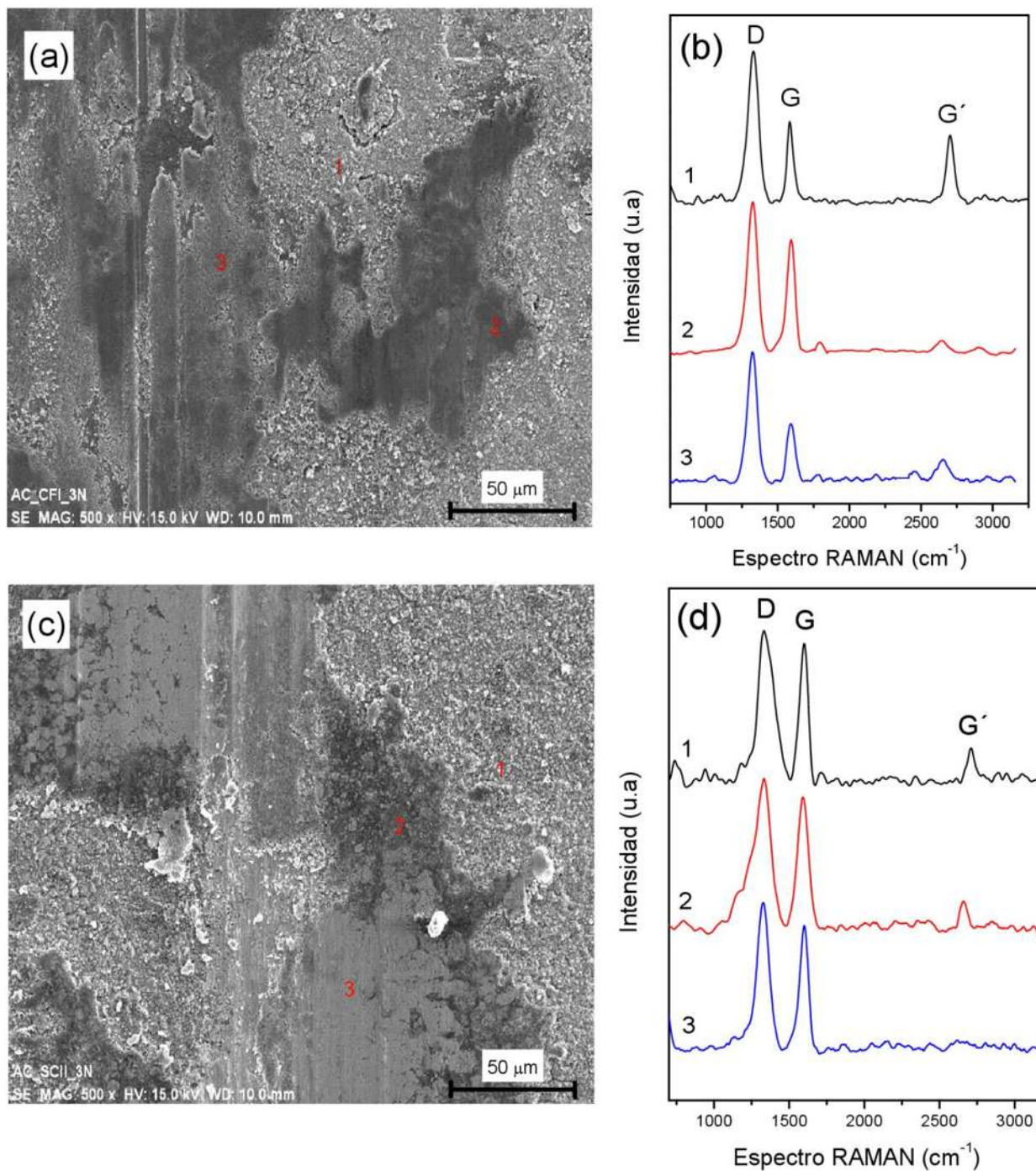


Fig. 4.52 Imágenes magnificadas de MEB y Análisis RAMAN en varias zonas de las huellas de desgaste para 3N y 200 ciclos (a) y (b) NTCPM sobre AC1018; (c) y (d) NFC sobre AC1018

Es significativo que para el caso de las NFC en las zonas 2 y 3, donde hay cambios estructurales por el contacto, la cristalinidad no varía mucho con respecto a la zona 1, según los valores de las relaciones de intensidades en los espectros RAMAN que se

muestran en la tabla 4.3. Esto soporta los bajos valores del coeficiente de fricción registrados sobre este recubrimiento.

En el caso de los NTCPM la cristalinidad varía en los puntos interiores de la huella aumentando para la zona 2, pero disminuyendo considerablemente para la zona 3, lo que evidencia la existencia de zonas con comportamientos muy diferentes en el interior de las marcas, lo cual no contribuye precisamente a alcanzar valores muy bajos de coeficiente de fricción.

Tabla 4.3 Análisis de las relaciones de intensidades obtenidas por espectroscopia RAMAN en las Zonas de las huellas de desgaste para NTCPM y NFC sobre AC1018 a 5N y 200 ciclos.

	Zona	$\frac{I_D}{I_G}$	$\frac{I_{G'}}{I_G}$
NTCPM	1	1,84	0,84
	2	1,32	0,13
	3	2,22	0,39
NFC	1	1,10	0,25
	2	1,13	0,24
	3	1,18	0

De igual manera se realizó el análisis por espectroscopia RAMAN de las bolas contracaras (Fig. 4.24) utilizadas en los ensayos de desgaste de las NEC y en una usada en el ensayo del AC1018 sin recubrimiento. Las bolas empleadas en los ensayos de las NEC que recubren el AC1018 muestran espectros con la presencia de los picos D y G, y ausencia del pico G'. Esto indica que se produce una transferencia de material hacia las bolas contracaras, pero con defectos estructurales de pérdida de linealidad entre las capas de los NTCPM y las NFC. Sin embargo, el material transferido es suficiente para que el contacto pase de ser metal-NEC, en un inicio, a ser NEC-NEC, lo que produce la disminución del coeficiente de fricción con respecto al comportamiento del AC1018 sin recubrimiento. Precisamente el espectro de la bola usada en la prueba con AC1018 no muestra signos de NEC y es evidente que en este caso el contacto fue metal-metal.

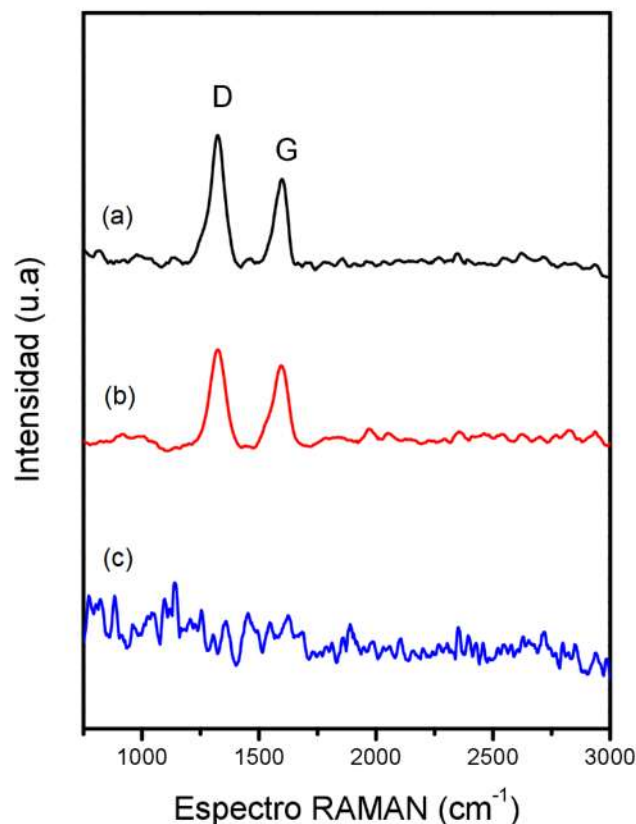


Fig. 4.53 Estudio RAMAN a las bolas contracara de los ensayos tribológicos. (a) NTCPM sobre AC1018 (b) NFC sobre AC1018 (c) AC1018 sin recubrimiento

Las características de las huellas producidas sobre las NEC crecidas en el AC1018 son similares a las huellas sobre las NEC sintetizadas sobre el SS316. Determinar sus dimensiones exactas e incluso aproximadas se hace difícil y por lo tanto estimar o calcular el desgaste también. Se considera que no se efectúa un desgaste en sí de estos recubrimientos sino un reacomodo de material dentro de las huellas, propiciando desniveles y diferencias de profundidades en estas.

La Fig. 4.25 representa estudios por perfilometría óptica que soportan la explicación anterior, debido a que se observa claramente la diferencia de profundidades en el interior de las huellas de desgaste y la no uniformidad de las mismas.

Una mejor manera de apreciar la forma y cualitativamente las dimensiones de las huellas es realizar el análisis de perfilometría óptica por intensidad de reflexión de la luz, mostrado en la Fig. 4.26.

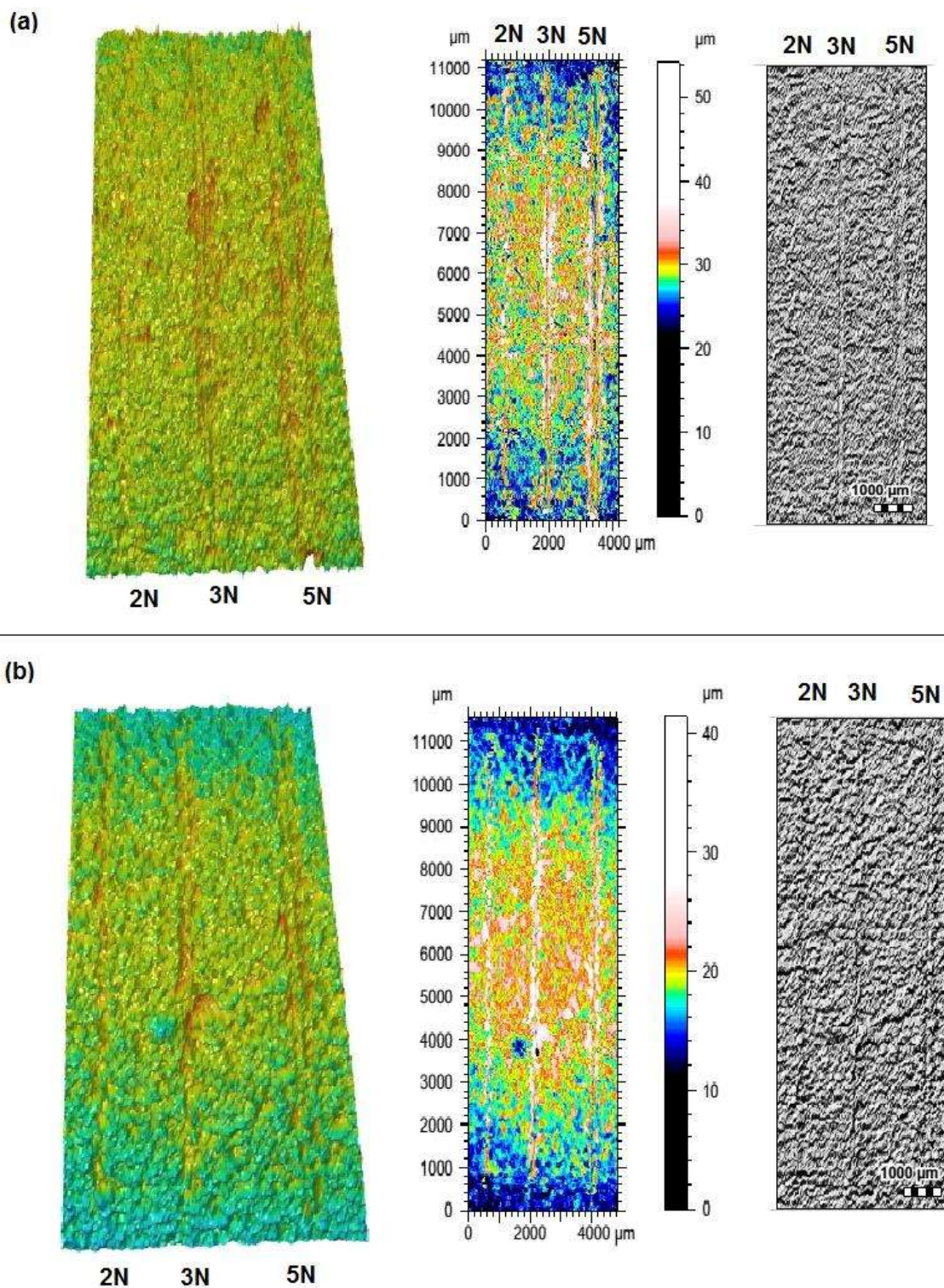


Fig. 4.54 Análisis de Perfilometría Óptica por altura de las huellas de desgaste a 200 ciclos (a) NTCPM sobre AC1018 (b) NFC sobre AC1018

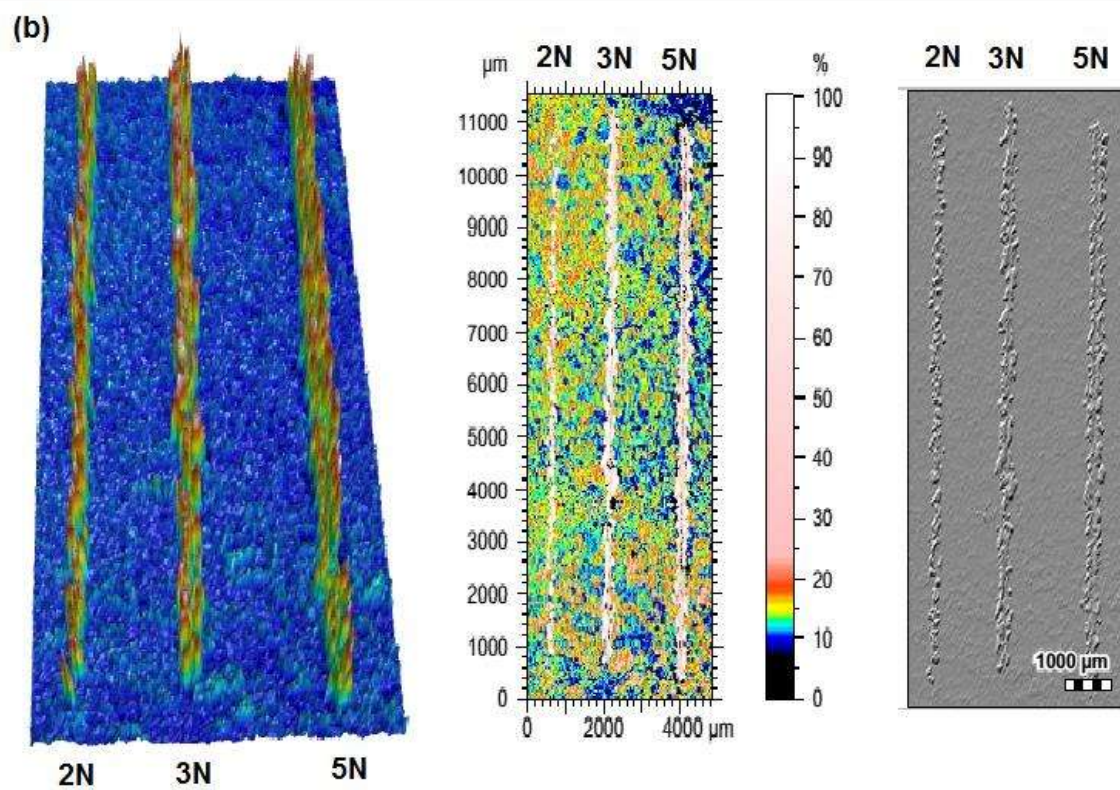
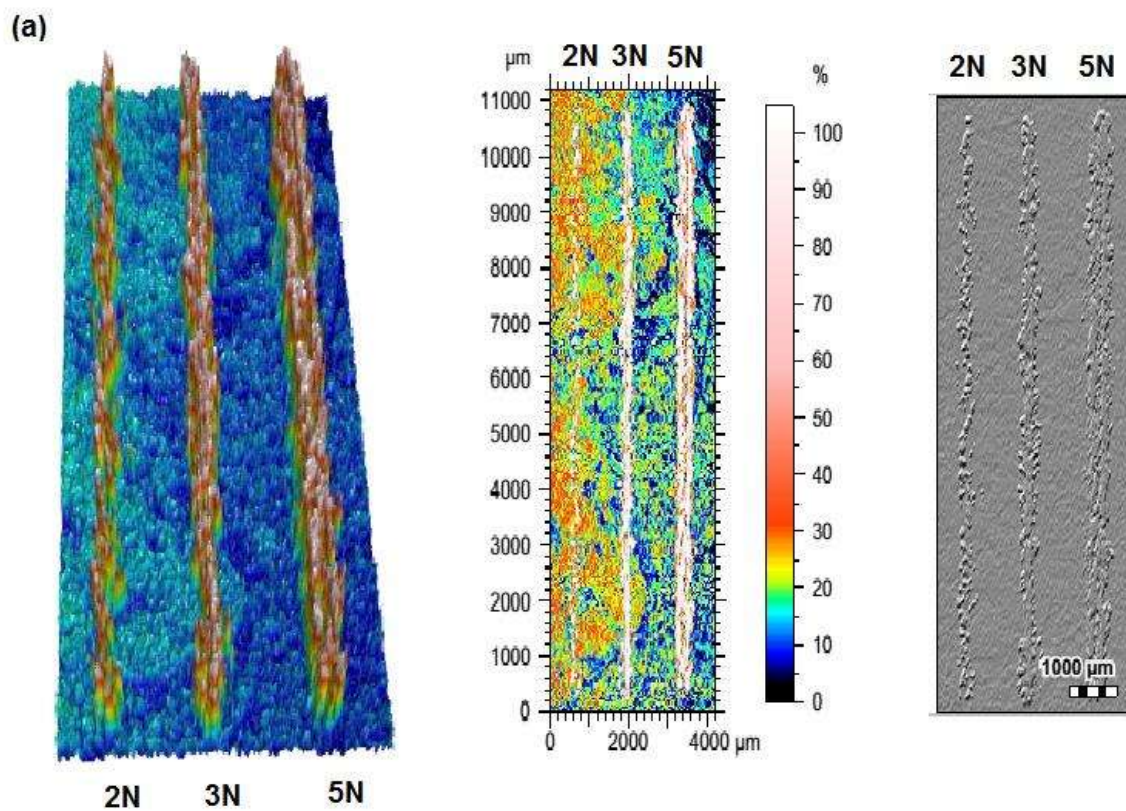


Fig. 4.55 Análisis de Perfilometría Óptica por intensidad de reflexión de la luz de las huellas de desgaste a 200 ciclos (a) NTCPM sobre AC1018 (b) NFC sobre AC1018.

Se observa que las huellas sobre los NTCPM son de mayor tamaño que sobre las NFC, hecho que puede estar relacionado con las características del contacto y la presencia de las partículas de Fe y carburo de hierro en el interior de los nanotubos y su influencia como posibles terceros cuerpos en el contacto.

Hasta ahora se puede afirmar que los recubrimientos de NEC sobre el AC1018 cumplen con el objetivo de proteger al material base de la fricción y el desgaste, pero también es necesario realizar otro experimento en condiciones más severas para comprobar la durabilidad de esta protección. Se realizaron ensayos tribológicos de resistencia utilizando la mayor carga 5N y aumentando 10 veces el número de ciclos hasta 2000 y los resultados del coeficiente de fricción se observan en la Fig. 4.27.

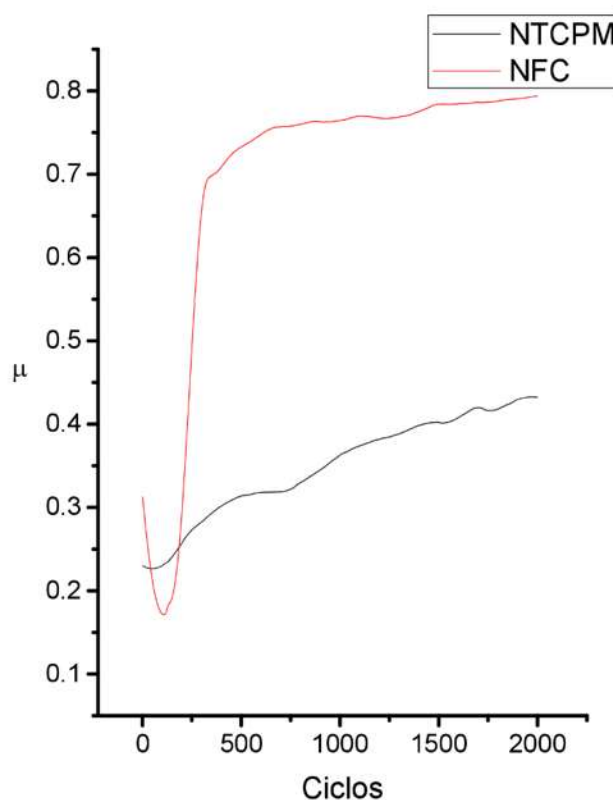


Fig. 4.56 Comportamiento del CoF aplicando una carga de 5N y 2000 ciclos sobre (negro) NTCPM sobre AC1018 (rojo) NFC sobre AC1018

Los resultados de la prueba de resistencia del recubrimiento para los NTCPM son similares a los que se obtuvieron cuando los ensayos se corrieron hasta 200 ciclos. El coeficiente de fricción fue aumentando gradualmente y en este caso alcanzaron valores entre 0,4 y 0,45 a los 2000 ciclos. No son valores bajos, pero son menores que los valores registrados para el AC1018 hasta los 200 ciclos. En estas condiciones puede decirse que aún los nanotubos están protegiendo al acero al carbono, pero se encuentran al límite de sus posibilidades y probablemente continuar la prueba más allá de 2000 ciclos lleve a la pérdida parcial de la capa y a un incremento del coeficiente de fricción.

En el caso de las NFC, en los primeros 200 ciclos los resultados son casi exactos a los obtenidas en la prueba corrida para ese número de ciclos pero a partir de los 220 ciclos aproximadamente el CoF comienza a subir aceleradamente hasta alcanzar el valor de 0,7 a los 350 ciclos y a partir de ahí aumenta paulatinamente hasta llegar a 0,8 al terminar la prueba en los 2000 ciclos. Esto indica que la capa de NFC cede en gran medida y se produce un contacto metal-metal que eleva el coeficiente de fricción bruscamente, hasta que existe un acomodamiento de dicho contacto y la velocidad de aumento del CoF disminuye. Este análisis puede ser soportado por la Fig. 4.28, donde se muestra las huellas de desgaste y análisis RAMAN en varios de los puntos o zonas de estas.

La huella sobre los nanotubos (Fig. 4.28 a) tiene un aspecto similar a la obtenida para 200 ciclos, con diferencias de altura en su interior, pero en el centro se notan líneas que indican el inicio de un desgaste adhesivo y da la impresión de que la capa comienza a ceder.

La huella sobre las NFC (Fig. 4.28 c) ya muestran una zona, a la derecha, en la que se observa un cambio de tonalidad y que probablemente signifique que gran parte del material base ha quedado descubierto y desprotegido. Observándose rasgos del típico desgaste adhesivo con agarramiento entre materiales metálicos similares, en el contacto bola contracara-acero al carbono.

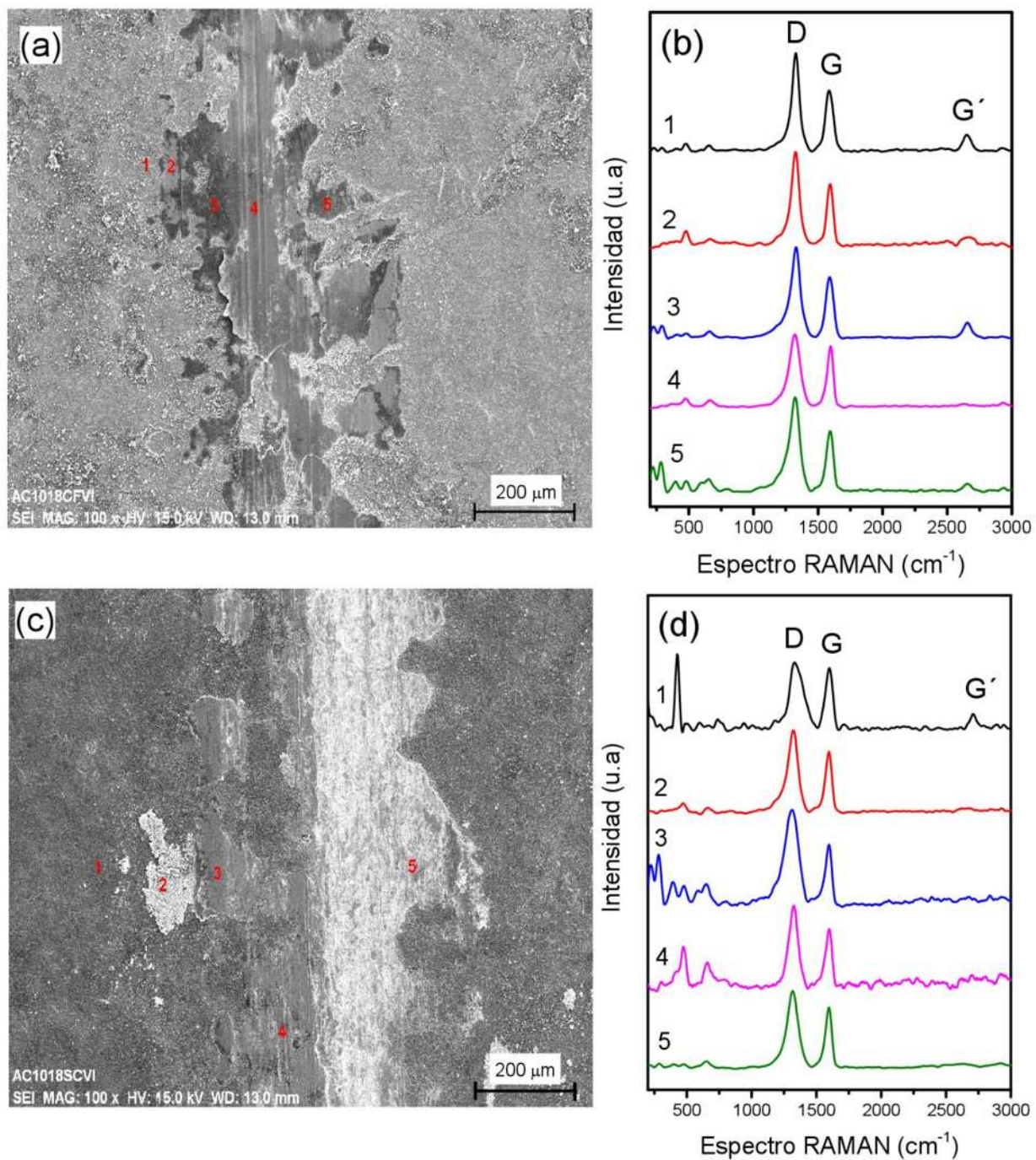


Fig. 4.57 Imágenes magnificadas de MEB y Análisis RAMAN en varias zonas de las huellas de desgaste para 5N y 2000 ciclos (a) y (b) NTCPM sobre AC1018; (c) y (d) NFC sobre AC1018

En la tabla 4.4 se muestran las relaciones de intensidades deducidas de las Fig. 4.28 (b) y (d), representativas de las diversas zonas en el interior de las huellas de desgaste.

Tabla 4.4 Análisis de las relaciones de intensidades obtenidas por espectroscopia RAMAN en las Zonas de las huellas de desgaste para NTCPM y NFC sobre AC1018 a 5N y 2000 ciclos.

	Zona	$\frac{I_D}{I_G}$	$\frac{I_{G'}}{I_G}$
NTCPM	1	1,62	0,3
	2	1,52	0,14
	3	1,49	0,27
	4	1,19	0
	5	1,56	0,15
NFC	1	1,10	0,25
	2	1,35	0
	3	1,57	0
	4	1,39	0
	5	1,27	0

En ambos materiales de recubrimiento hay modificaciones estructurales detectadas a partir de estos valores de relaciones de intensidades.

Los NTCPM varían su cristalinidad y alineación de largo alcance dependiendo de la zona donde fue tomado el RAMAN encontrándose los mayores defectos en las zonas 2, 4 y 5. En la zona 4 llega a perderse totalmente el pico G' indicando una pérdida total de linealidad de largo alcance, mientras que en las zonas 2 y 5 la cristalinidad es baja al igual que en la zona 1. No hay una tendencia definida y las propiedades estructurales son variadas en dependencia de la zona de la huella analizada.

En el caso de las NFC la zona 1 tiene características similares a las registradas luego de la síntesis. En las zonas desde la 2 a la 5 se pierde la linealidad de largo alcance ilustrando una degradación de las nanoestructuras que aún quedan en estas áreas, pero que, dados los valores de coeficiente de fricción, ya no son suficientes para proteger el material base. Podría esperarse que en estas zonas ya no hubiera presencia de señales de los picos D y G pero por las características de las mediciones RAMAN, pequeños rastros de material son suficientes para dar una señal de su existencia. Como quiera,

esos pequeños rastros indican que el material aún presente está dañado estructuralmente y ha sido en gran parte removido con el contacto.

Estos resultados están estrechamente ligados con los espesores de los recubrimientos de nanoestructuras obtenidos sobre el AC1018, que son alrededor de tres veces menores que los obtenidos para el SS316. Podemos afirmar que las capas son suficiente para proteger al AC1018 en la prueba hasta 200 ciclos, e incluso las NFC muestras los menores valores de CoF de los recopilados en todas las pruebas, pero, cuando las condiciones del contacto pasan a ser más severas sobre todo por la duración del experimento, los nanotubos resisten, pero en una condición al límite de sus posibilidades, mientras que las nanofibras dan señales de haber cedido y desprotegido al material base.

CONCLUSIONES

1. Sobre las superficies de los dos metales, se forman nanotubos de carbono de pared múltiple cuando se realiza la síntesis con la mezcla de alfa-pineno y ferroceno, es decir con catalizador en el flujo.
2. Ambas superficies son capaces de catalizar por sí solas el crecimiento de nanoestructuras, obteniéndose en los dos casos nanofibras de carbono, cuando se realiza la síntesis solo con el alfa-pineno, es decir sin catalizador externo.
3. Los espesores de los recubrimientos formados sobre acero inoxidable 316 con y sin catalizador son aproximadamente 230 y 180 μm respectivamente mientras que los obtenidos sobre el acero al carbono 1018 son 70 y 50 μm . Estas diferencias están vinculadas a la composición de los metales bases y su efecto en el crecimiento de las nanoestructuras.
4. Las capas formadas sobre los dos metales reducen los coeficientes de fricción respecto a los metales limpios en los ensayos con duración de 200 ciclos. Las nanofibras de carbono presentan valores promedio de 0,23; 0,18 y 0,15 para las cargas de 2N, 3N y 5N, aplicadas sobre el acero inoxidable y de 0,13 aproximadamente sobre el acero al carbono. En los nanotubos se observan valores de 0,3; 0,25 y 0,2 respectivamente sobre acero inoxidable y un aumento progresivo hasta estabilizarse en valores alrededor de 0,35 sobre el acero al carbono. En los menores valores obtenidos en el caso de las nanofibras, influyen la cristalinidad de las capas y la presencia Fe o carburo de hierro en las estructuras de los nanotubos de carbono.
5. Es difícil estimar o calcular el desgaste debido a las características de las huellas producidas sobre las capas de nanoestructuras de carbono. Las nanoestructuras no se remueven del área de contacto, sino se reacomodan sobre ella variando sus características estructurales a medida que se va produciendo el deslizamiento

cíclico, lo que quedó demostrado a través del análisis de las espectroscopias RAMAN tomadas en diferentes puntos del interior de las marcas de desgaste.

6. Las nanoestructuras formadas sobre el acero inoxidable mostraron una mayor resistencia y durabilidad ante condiciones extremas de contacto, debido a que no se rompieron al aplicar una carga de 5 N durante 2000 ciclos en la evaluación de la resistencia de los recubrimientos, como sí ocurrió con las capas formadas sobre el acero al carbono 1018, de acuerdo con el aumento del coeficiente de fricción con el tiempo, sobre todo en el caso de la nanofibras de carbono. En estos resultados fue determinante el espesor de los recubrimientos.

RECOMENDACIONES

- Realizar el procedimiento necesario para dopar los recubrimientos de nanoestructuras de carbono con Nitrógeno y/o Boro directamente desde la síntesis, utilizando el acero inoxidable 316 y el acero al carbono 1018 como materiales bases, así como, el α -pineno en función de precursor de carbono.
- Hacer pruebas tribológicas para determinar el efecto que podrían causar estos elementos agregados a las nanoestructuras en el comportamiento de las películas depositadas sobre el acero inoxidable 316 y el acero al carbono 1018.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Díez Tascón, Juan Manuel. "Materiales De Carbono: Estructuras Y Formas." (2007).
- [2] Dresselhaus, Mildred S, Gene Dresselhaus, and Peter C Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes: Their Properties and Applications*. Academic press, 1996.
- [3] Boehm, HP. "Surface Oxides on Carbon and Their Analysis: A Critical Assessment." *Carbon* 40 2 (2002): 145-49.
- [4] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. "C60: Buckminsterfullerene." *Nature* 138 (1985): 162-63.
- [5] Kratschmer, W, et al. "Solid C60: A New Form of Carbon." *Nature* 347 (1990): 27.
- [6] Rao C.N.R, Sood Aek, Subrahmanyam Kes, Govindaraj A. "Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial." *Angewandte Chemie International Edition* 48 42 (2009): 7752-77.
- [7] Serp, Philippe, Massimiliano Corrias, and Philippe Kalck. "Carbon Nanotubes and Nanofibers in Catalysis." *Applied Catalysis A: General* 253 2 (2003): 337-58.
- [8] Martin-Gullon, Ignacio, et al. "Differences between Carbon Nanofibers Produced Using Fe and Ni Catalysts in a Floating Catalyst Reactor." *Carbon* 44 8 (2006): 1572-80.
- [9] Boehm, HP. "The First Observation of Carbon Nanotubes." *Carbon* 35 4 (1997): 581-84.
- [10] Monthieux, Marc, and Vladimir L Kuznetsov. "Who Should Be Given the Credit for the Discovery of Carbon Nanotubes?" *Carbon* 44 9 (2006): 1621-23.
- [11] Iijima, Sumio. "Helical Microtubules of Graphitic Carbon." *nature* 354 6348 (1991): 56-58.
- [12] Harris, Peter JF, and Peter John Frederick Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century*. Cambridge university press, 2001.
- [13] Radushkevich, LV, and VM Lukyanovich. "About the Structure of Carbon Formed by Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on Iron Substrate." *J. Phys. Chem.(Moscow)* 26 (1952): 88-95.
- [14] Davis, WR, RJ Slawson, and GR Rigby. "An Unusual Form of Carbon." (1953).
- [15] Baird, T, JR Fryer, and B Grant. "Structure of Fibrous Carbon." (1971).
- [16] Oberlin, Agnes, M Endo, and T Koyama. "Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition." *Journal of crystal growth* 32 3 (1976): 335-49.
- [17] Hamada, Noriaki, Shin-ichi Sawada, and Atsushi Oshiyama. "New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules." *Physical Review Letters* 68 10 (1992): 1579.
- [18] Abrahamson, John, Peter G Wiles, and Brian L Rhoades. "Structure of Carbon Fibres Found on Carbon Arc Anodes." *Carbon* 11 37 (1999): 1873-74.

- [19] Bethune, DS, et al. "Cobalt-Catalysed Growth of Carbon Nanotubes with Single-Atomic-Layer Walls." (1993).
- [20] Kuhn, W, et al. "Reversible Dilation and Contraction by Changing the State of Ionization of High-Polymer Acid Networks." (1950).
- [21] Li, Fengkui, et al. "Shape Memory Effect of Ethylene–Vinyl Acetate Copolymers." *Journal of Applied Polymer Science* 71 7 (1999): 1063-70.
- [22] Calvert, Paul. "Nanotube Composites: A Recipe for Strength." *Nature* 399 6733 (1999): 210-11.
- [23] Baughman, Ray H, et al. "Carbon Nanotube Actuators." *Science* 284 5418 (1999): 1340-4.
- [24] De Heer, Walt A, A Chatelain, and D Ugarte. "A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source." *Science* 270 5239 (1995): 1179-80.
- [25] Dillon, AC, M Yudasaka, and MS Dresselhaus. "Employing Raman Spectroscopy to Qualitatively Evaluate the Purity of Carbon Single-Wall Nanotube Materials." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 4 7 (2004): 691-703.
- [26] Tománek, David, et al. "Introduction to the Important and Exciting Aspects of Carbon-Nanotube Science and Technology." *Carbon Nanotubes*. Springer, 2007. 1-12.
- [27] Nguyen, Cattien V, Qi Ye, and M Meyyappan. "Carbon Nanotube Tips for Scanning Probe Microscopy: Fabrication and High Aspect Ratio Nanometrology." *Measurement Science and Technology* 16 11 (2005): 2138.
- [28] Zhang, Mei, et al. "Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets." *Science* 309 5738 (2005): 1215-19.
- [29] Martin, Charles R, and Punit Kohli. "The Emerging Field of Nanotube Biotechnology." *Nature Reviews Drug Discovery* 2 1 (2003): 29-37.
- [30] Che, Guangli, et al. "Carbon Nanotubule Membranes for Electrochemical Energy Storage and Production." *Nature* 393 6683 (1998): 346-49.
- [31] Bachtold, Adrian, et al. "Logic Circuits with Carbon Nanotube Transistors." *Science* 294 5545 (2001): 1317-20.
- [32] Planeix, JM, et al. "Application of Carbon Nanotubes as Supports in Heterogeneous Catalysis." *Journal of the American Chemical Society* 116 17 (1994): 7935-36.
- [33] Dresselhaus, MS, G Dresselhaus, and Ph Avouris. "Carbon Nanotube: Synthesis, Properties, Structure, and Applications." Springer Verlag, 2001.
- [34] Ebbesen, TW, and PM Ajayan. "Large-Scale Synthesis of Carbon Nanotubes." *Nature* 358 6383 (1992): 220-22.
- [35] Guo, Ting, et al. "Catalytic Growth of Single-Walled Nanotubes by Laser Vaporization." *Chemical physics letters* 243 1 (1995): 49-54.

- [36] Oberlin, Agnes, M Endo, and T Koyama. "Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition." *Journal of crystal growth* 32 3 (1976): 335-49.
- [37] Baker, RTK, et al. "Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene." *Journal of catalysis* 26 1 (1972): 51-62.
- [38] López F. V. "Nanomateriales Basados en Carbono" Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Química por la Universidad Autónoma de Madrid, 2009.
- [39] Blas, E Sánchez, et al. "Materiales Nanocarbonosos: Nanotubos Y Nanofibras De Carbono, Aspectos Básicos Y Métodos De Producción." *Ingeniería química* 417 (2004): 200-08.
- [40] Oberlin, Agnes, M Endo, and T Koyama. "Filamentous Growth of Carbon through Benzene Decomposition." *Journal of crystal growth* 32 3 (1976): 335-49.
- [41] Baker, RTK, et al. "Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene." *Journal of catalysis* 26 1 (1972): 51-62.
- [42] Baker, RTK. "Catalytic Growth of Carbon Filaments." *Carbon* 27 3 (1989): 315-23.
- [43] Kanzow, Henning, and Adalbert Ding. "Formation Mechanism of Single-Wall Carbon Nanotubes on Liquid-Metal Particles." *Physical Review B* 60 15 (1999): 11180.
- [44] Dupuis, Anne-Claire. "The Catalyst in the Ccvd of Carbon Nanotubes—a Review." *Progress in Materials Science* 50 8 (2005): 929-61.
- [45] Talapatra, S, et al. "Direct Growth of Aligned Carbon Nanotubes on Bulk Metals." *Nature nanotechnology* 1 2 (2006): 112-16.
- [46] Park, Seok Joo, and Dong Geun Lee. "Performance Improvement of Micron-Sized Fibrous Metal Filters by Direct Growth of Carbon Nanotubes." *Carbon* 44 10 (2006): 1930-35.
- [47] Parthangal, Prahalad M, Richard E Cavicchi, and Michael R Zachariah. "A Generic Process of Growing Aligned Carbon Nanotube Arrays on Metals and Metal Alloys." *Nanotechnology* 18 18 (2007): 185605.
- [48] Abad, Manuel D, et al. "Catalytic Growth of Carbon Nanotubes on Stainless Steel: Characterization and Frictional Properties." *Diamond and Related Materials* 17 11 (2008): 1853-57.
- [49] Su, Chih-Chung, and Shuo-Hung Chang. "Effective Growth of Vertically Aligned Carbon Nanotube Turfs on Flexible Al Foil." *Materials Letters* 65 17 (2011): 2700-02.
- [50] Camilli, Luca, et al. "The Synthesis and Characterization of Carbon Nanotubes Grown by Chemical Vapor Deposition Using a Stainless Steel Catalyst." *Carbon* 49 10 (2011): 3307-15.

- [51] Ionescu, Mihnea Ioan, et al. "Hydrogen-Free Spray Pyrolysis Chemical Vapor Deposition Method for the Carbon Nanotube Growth: Parametric Studies." *Applied surface science* 257 15 (2011): 6843-49.
- [52] Hordy, Nathan, et al. "The Effect of Carbon Input on the Morphology and Attachment of Carbon Nanotubes Grown Directly from Stainless Steel." *Carbon* 63 (2013): 348-57.
- [53] Pattinson, Sebastian W, et al. "Mechanism and Enhanced Yield of Carbon Nanotube Growth on Stainless Steel by Oxygen-Induced Surface Reconstruction." *Chemistry of Materials* 27 3 (2015): 932-37.
- [54] Sano, Noriaki, Suguru Yamamoto, and Hajime Tamon. "Cr as a Key Factor for Direct Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes on Industrial Alloys." *Chemical Engineering Journal* 242 (2014): 278-84.
- [55] Zhuo, Chuanwei, et al. "Oxidative Heat Treatment of 316L Stainless Steel for Effective Catalytic Growth of Carbon Nanotubes." *Applied Surface Science* 313 (2014): 227-36.
- [56] Kar, R, et al. "Effect of Substrate Heating and Microwave Attenuation on the Catalyst Free Growth and Field Emission of Carbon Nanotubes." *Carbon* 94 (2015): 256-65.
- [57] Olivares, Jimena, et al. "Growth of Carbon Nanotube Forests on Metallic Thin Films." *Carbon* 90 (2015): 9-15.
- [58] Romero, Pablo, et al. "Simultaneous Synthesis of Vertically Aligned Carbon Nanotubes and Amorphous Carbon Thin Films on Stainless Steel." *Carbon* 82 (2015): 31-38.
- [59] Ashraf, Ali, et al. "Robust Carbon Nanotube Membranes Directly Grown on Hastelloy Substrates and Their Potential Application for Membrane Distillation." *Carbon* 106 (2016): 243-51.
- [60] Hashempour, Mazdak, et al. "Direct Growth of MWCNTS on 316 Stainless Steel by Chemical Vapor Deposition: Effect of Surface Nano-Features on CNT Growth and Structure." *Carbon* 63 (2013): 330-47.
- [61] Hashempour, Mazdak, et al. "Effects of CVD Direct Growth of Carbon Nanotubes and Nanofibers on Microstructure and Electrochemical Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel." *Materials Characterization* 92 (2014): 64-76.
- [62] Benito, S Pacheco, and L Lefferts. "The Production of a Homogeneous and Well-Attached Layer of Carbon Nanofibers on Metal Foils." *Carbon* 48 10 (2010): 2862-72.
- [63] Joly-Pottuz, L, et al. "Ultralow Friction and Wear Behaviour of Ni/Y-Based Single Wall Carbon Nanotubes (Swnts)." *Tribology International* 37 11 (2004): 1013-18.
- [64] Peng, Yitian, Yuanzhong Hu, and Hui Wang. "Tribological behavior of Surfactant-Functionalized Carbon Nanotubes as Lubricant Additive in Water." *Tribology Letters* 25 3 (2007): 247-53.

- [65] Lu, Hai Feng, et al. "Synthesis and Lubricating Performance of a Carbon Nanotube Seeded Miniemulsion." *Carbon* 45 5 (2007): 936-42.
- [66] Pei, Xiaowei, et al. "Synthesis of Water-Soluble Carbon Nanotubes Via Surface Initiated Redox Polymerization and Their Tribological Properties as Water-Based Lubricant Additive." *European Polymer Journal* 44 8 (2008): 2458-64.
- [67] Arai, Susumu, et al. "Excellent Solid Lubrication of Electrodeposited Nickel-Multiwalled Carbon Nanotube Composite Films." *Materials Letters* 62 20 (2008): 3545-48.
- [68] Al-Qutub, AM, et al. "Wear and Friction Behavior of Al6061 Alloy Reinforced with Carbon Nanotubes." *Wear* 297 1 (2013): 752-61.
- [69] Suarez, Sebastian, et al. "Enhanced Tribological Properties of Mwcnt/Ni Bulk Composites—Influence of Processing on Friction and Wear Behaviour." *Carbon* 66 (2014): 164-71.
- [70] Anand, E Edward, and S Natarajan. "Effect of Carbon Nanotubes on Corrosion and Tribological Properties of Pulse-Electrodeposited Co-W Composite Coatings." *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 1 (2015): 128-35.
- [71] Xu, Zengshi, et al. "Comparison of Tribological Properties of Nial Matrix Composites Containing Graphite, Carbon Nanotubes, or Graphene." *Journal of Materials Engineering and Performance* 24 5 (2015): 1926-36.
- [72] Gandhi, R Ashok, et al. "Role of Carbon Nanotubes (Cnts) in Improving Wear Properties of Polypropylene (Pp) in Dry Sliding Condition." *Materials & Design* 48 (2013): 52-57.
- [73] Ryu, Byung-Hoon, et al. "Tribological Properties of Carbon Nanotube–Polyethylene Oxide Composite Coatings." *Composites Science and Technology* 101 (2014): 102-09.
- [74] Wang, Huaiyuan, et al. "Anisotropy in Tribological Performances of Long Aligned Carbon Nanotubes/Polymer Composites." *Carbon* 67 (2014): 38-47.
- [75] Zhang, Xianfeng, et al. "Carbon Nanotube–Mos2 Composites as Solid Lubricants." *ACS applied materials & interfaces* 1 3 (2009): 735-39.
- [76] Werner, Philipp, et al. "Tribological Behaviour of Carbon-Nanofibre-Reinforced Poly (Ether Ether Ketone)." *Wear* 257 9 (2004): 1006-14.
- [77] Li, Zhuan, et al. "Preparation and Tribological Properties of C/C–Sic Brake Composites Modified by in Situ Grown Carbon Nanofibers." *Ceramics International* 41 9 (2015): 11733-40.
- [78] Spence, John CH, and Peter W Hawkes. *Science of Microscopy*. Springer, 2007.
- [79] Egerton, Ray F. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to Tem, Sem, and Aem*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [80] Raman, Chandrasekhara Venkata, and Kariamanikkam Srinivasa Krishnan. "A New Type of Secondary Radiation." *Nature* 121 (1928): 501-02.

- [81] Ferrari, Andrea C, and Jf Robertson. "Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon." *Physical review B* 61 20 (2000): 14095.
- [82] Dresselhaus, MS, et al. "Raman Spectroscopy on One Isolated Carbon Nanotube." *Physica B: Condensed Matter* 323 1 (2002): 15-20.
- [83] Dresselhaus, Mildred S, et al. "Raman Spectroscopy of Carbon Nanotubes." *Physics reports* 409 2 (2005): 47-99.
- [84] Malard, LM, et al. "Raman Spectroscopy in Graphene." *Physics Reports* 473 5 (2009): 51-87.
- [85] Donato, MG, et al. "Optimisation of Gas Mixture Composition for the Preparation of High Quality Mwcnt by Catalytically Assisted Cvd." *Diamond and related materials* 16 4 (2007): 1095-100.
- [86] Donato, MG, et al. "Experiments on C Nanotubes Synthesis by Fe-Assisted Ethane Decomposition." *Diamond and Related Materials* 17 3 (2008): 318-24.
- [87] Khonsari, Michael M, and E Richard Booser. *Applied Tribology: Bearing Design and Lubrication*. Vol. 12: John Wiley & Sons, 2008.
- [88] Williams, John. *Engineering Tribology*. Cambridge University Press, 2005.
- [89] Kato, Koji y Adachi, K. *Modern Tribology Handbook*. Volume One: *Wear mechanics*. 2001
- [90] Stolarski, TA. *Tribology in Machine Design*. Butterworth-Heinemann, 1990.
- [91] Stachowiak, G. W. y Batchelor, A. W. *Engineering Tribology*. 3rd ed. Sidney: Buttterworth Heinemann. 2005.
- [92] Madsen, W. B. *ASTM Metals Handbook*. Volume 18: *Corrosive Wear*. 2004
- [93] Stachowiak, Gwidon, and Andrew W Batchelor. *Experimental Methods in Tribology*. Vol. 44: Elsevier, 2004.
- [94] Lara-Romero, J, et al. "Temperature Effect on the Synthesis of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Spray Pyrolysis of Botanical Carbon Feedstocks: Turpentine, A-Pinene and B-Pinene." *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures* 19 6 (2011): 483-96.
- [95] Alonso-Nunez, G, et al. "Temperature Optimisation of Cnt Synthesis by Spray Pyrolysis of Alpha-Pinene as the Carbon Source." *Journal of Experimental Nanoscience* 5 1 (2010): 52-60.
- [96] Ionescu, Mihnea Ioan, et al. "Hydrogen-Free Spray Pyrolysis Chemical Vapor Deposition Method for the Carbon Nanotube Growth: Parametric Studies." *Applied surface science* 257 15 (2011): 6843-49.

- [97] Lara-Romero, J, et al. "Growth of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Nebulized Spray Pyrolysis of a Natural Precursor: Alpha-Pinene." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 8 12 (2008): 6509-12.
- [98] Peterson, MB, and S Ramalingam. "Coatings for Tribological Applications." *Fundamentals of Friction and Wear of Materials* (1980): 331-72.
- [99] Friction Properties of Array Films of Amorphous Carbon Nanorods Prepared by Dual-Catalyst Growth on Porous Aao Membrane. World Tribology Congress III. 2005. American Society of Mechanical Engineers.
- [100] Tu, JP, et al. "Tribological Properties of Aligned Film of Amorphous Carbon Nanorods on Aao Membrane in Different Environments." *Wear* 259 1 (2005): 759-64.
- [101] Kim, YA, et al. "Annealing Effect on Disordered Multi-Wall Carbon Nanotubes." *Chemical Physics Letters* 380 3 (2003): 319-24.
- [102] Hu, JJ, et al. "Tribological Behavior and Graphitization of Carbon Nanotubes Grown on 440c Stainless Steel." *Tribology Letters* 19 2 (2005): 119-25.

ANEXOS

A continuación, se muestra el análisis estadístico de los resultados de las pruebas tribológicas efectuadas para evaluar el comportamiento del coeficiente de fricción para los metales usados como sustrato y los recubrimientos sintetizados sobre ellos.

En las tablas se muestran los valores del coeficiente de fricción para las tres probetas ensayadas en cada caso calculándose además los siguientes parámetros:

- Promedio
- Desviación estándar (s)
- Coeficiente de variación (CV)
- Límite Inferior de Confianza (LIC)
- Límite Superior de Confianza (LSC)
- Error Respecto al Promedio (ERP)
- % de Error Respecto al Promedio (% ERP)

Se obtuvieron cerca de 800 valores del coeficiente de fricción para cada probeta, pero basta con presentar los valores registrados aproximadamente cada 10 ciclos (10 segundos) y el correspondiente análisis con los parámetros antes citados para demostrar la fiabilidad del equipo empleado y la repetitividad lograda en los experimentos.

Análisis estadístico para el Acero Inoxidable 316 (SS316), sin recubrimiento:

SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	2N	2N	2N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.10	0.11	0.10	0.10	0.01	5.00	0.09	0.12	0.01	12.41
10.02	0.30	0.31	0.28	0.30	0.01	5.00	0.26	0.34	0.04	12.41
20.16	0.33	0.35	0.32	0.33	0.02	5.00	0.29	0.37	0.04	12.41
30.06	0.35	0.37	0.34	0.35	0.02	5.00	0.31	0.40	0.04	12.41
40.20	0.38	0.40	0.36	0.38	0.02	5.00	0.33	0.43	0.05	12.41
50.10	0.39	0.41	0.38	0.40	0.02	5.00	0.35	0.44	0.05	12.41
60.00	0.42	0.44	0.40	0.42	0.02	5.00	0.37	0.48	0.05	12.41
70.14	0.45	0.48	0.43	0.45	0.02	5.00	0.40	0.51	0.06	12.41
80.04	0.45	0.48	0.43	0.45	0.02	5.00	0.40	0.51	0.06	12.41
90.18	0.45	0.48	0.43	0.45	0.02	5.00	0.40	0.51	0.06	12.41
100.08	0.47	0.50	0.45	0.47	0.02	5.00	0.41	0.53	0.06	12.41
110.22	0.49	0.52	0.47	0.49	0.02	5.00	0.43	0.55	0.06	12.41
120.12	0.50	0.52	0.47	0.50	0.02	5.00	0.44	0.56	0.06	12.41
130.03	0.51	0.53	0.48	0.51	0.03	5.00	0.45	0.57	0.06	12.41
140.16	0.52	0.54	0.49	0.52	0.03	5.00	0.45	0.58	0.06	12.41
150.07	0.52	0.55	0.50	0.52	0.03	5.00	0.46	0.59	0.07	12.41
160.21	0.52	0.55	0.50	0.52	0.03	5.00	0.46	0.59	0.06	12.41
170.11	0.53	0.56	0.51	0.54	0.03	5.00	0.47	0.60	0.07	12.41
180.01	0.54	0.57	0.52	0.54	0.03	5.00	0.48	0.61	0.07	12.41
190.15	0.55	0.58	0.52	0.55	0.03	5.00	0.48	0.62	0.07	12.41
195.81	0.54	0.57	0.52	0.54	0.03	5.00	0.48	0.61	0.07	12.41

SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	3N	3N	3N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.10	0.10	0.09	0.10	0.01	5.35	0.08	0.11	0.01	13.29
10.02	0.28	0.30	0.27	0.28	0.02	5.35	0.24	0.32	0.04	13.29
20.16	0.31	0.33	0.30	0.31	0.02	5.35	0.27	0.35	0.04	13.29
30.06	0.34	0.35	0.32	0.34	0.02	5.35	0.29	0.38	0.04	13.29
40.20	0.37	0.39	0.35	0.37	0.02	5.35	0.32	0.42	0.05	13.29
50.10	0.38	0.40	0.36	0.38	0.02	5.35	0.33	0.43	0.05	13.29
60.00	0.40	0.42	0.38	0.40	0.02	5.35	0.35	0.46	0.05	13.29
70.14	0.42	0.44	0.39	0.42	0.02	5.35	0.36	0.47	0.06	13.29
80.04	0.43	0.46	0.41	0.43	0.02	5.35	0.38	0.49	0.06	13.29
90.18	0.45	0.47	0.42	0.45	0.02	5.35	0.39	0.51	0.06	13.29
100.08	0.44	0.47	0.42	0.44	0.02	5.35	0.39	0.50	0.06	13.29
110.22	0.45	0.48	0.43	0.45	0.02	5.35	0.39	0.51	0.06	13.29
120.12	0.46	0.48	0.44	0.46	0.02	5.35	0.40	0.52	0.06	13.29
130.03	0.46	0.49	0.44	0.46	0.02	5.35	0.40	0.52	0.06	13.29
140.16	0.47	0.49	0.44	0.47	0.02	5.35	0.40	0.53	0.06	13.29
150.07	0.47	0.49	0.44	0.47	0.03	5.35	0.41	0.53	0.06	13.29
160.21	0.48	0.51	0.46	0.48	0.03	5.35	0.42	0.55	0.06	13.29
170.11	0.47	0.50	0.45	0.47	0.03	5.35	0.41	0.54	0.06	13.29
180.01	0.49	0.51	0.46	0.49	0.03	5.35	0.42	0.55	0.06	13.29
190.15	0.49	0.52	0.47	0.49	0.03	5.35	0.43	0.56	0.07	13.29
195.81	0.49	0.51	0.46	0.49	0.03	5.35	0.42	0.55	0.06	13.29

SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	5N	5N	5N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.15	0.16	0.15	0.15	0.01	5.05	0.13	0.17	0.02	12.55
10.02	0.31	0.32	0.29	0.31	0.02	5.05	0.27	0.35	0.04	12.55
20.16	0.34	0.35	0.32	0.34	0.02	5.05	0.29	0.38	0.04	12.55
30.06	0.35	0.37	0.34	0.35	0.02	5.05	0.31	0.40	0.04	12.55
40.20	0.37	0.39	0.35	0.37	0.02	5.05	0.32	0.42	0.05	12.55
50.10	0.40	0.42	0.38	0.40	0.02	5.05	0.35	0.45	0.05	12.55
60.00	0.41	0.43	0.39	0.41	0.02	5.05	0.36	0.46	0.05	12.55
70.14	0.43	0.45	0.41	0.43	0.02	5.05	0.37	0.48	0.05	12.55
80.04	0.44	0.46	0.42	0.44	0.02	5.05	0.39	0.50	0.06	12.55
90.18	0.45	0.47	0.42	0.45	0.02	5.05	0.39	0.50	0.06	12.55
100.08	0.45	0.47	0.43	0.45	0.02	5.05	0.39	0.51	0.06	12.55
110.22	0.46	0.48	0.43	0.46	0.02	5.05	0.40	0.51	0.06	12.55
120.12	0.47	0.49	0.45	0.47	0.02	5.05	0.41	0.53	0.06	12.55
130.03	0.46	0.48	0.44	0.46	0.02	5.05	0.40	0.52	0.06	12.55
140.16	0.47	0.49	0.44	0.47	0.02	5.05	0.41	0.52	0.06	12.55
150.07	0.46	0.48	0.44	0.46	0.02	5.05	0.40	0.52	0.06	12.55
160.21	0.47	0.49	0.44	0.47	0.02	5.05	0.41	0.52	0.06	12.55
170.11	0.47	0.49	0.44	0.47	0.02	5.05	0.41	0.53	0.06	12.55
180.01	0.47	0.49	0.45	0.47	0.02	5.05	0.41	0.53	0.06	12.55
190.15	0.48	0.50	0.46	0.48	0.02	5.05	0.42	0.54	0.06	12.55
195.81	0.47	0.50	0.45	0.47	0.02	5.05	0.41	0.53	0.06	12.55

Análisis estadístico para los NTCPM crecidos sobre el Acero Inoxidable 316 (SS316):

NTCPM/SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	2N	2N	2N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.25	0.27	0.24	0.25	0.01	5.00	0.22	0.29	0.03	12.41
10.00	0.28	0.29	0.27	0.28	0.01	5.00	0.24	0.31	0.03	12.41
20.11	0.30	0.32	0.29	0.30	0.01	5.00	0.26	0.34	0.04	12.41
30.23	0.31	0.33	0.30	0.31	0.02	5.00	0.28	0.35	0.04	12.41
40.10	0.32	0.34	0.31	0.32	0.02	5.00	0.28	0.36	0.04	12.41
50.22	0.33	0.34	0.31	0.33	0.02	5.00	0.29	0.37	0.04	12.41
60.09	0.33	0.35	0.31	0.33	0.02	5.00	0.29	0.37	0.04	12.41
70.21	0.33	0.35	0.31	0.33	0.02	5.00	0.29	0.37	0.04	12.41
80.08	0.32	0.34	0.31	0.33	0.02	5.00	0.28	0.37	0.04	12.41
90.20	0.32	0.34	0.30	0.32	0.02	5.00	0.28	0.36	0.04	12.41
100.08	0.31	0.33	0.30	0.31	0.02	5.00	0.28	0.35	0.04	12.41
110.19	0.31	0.33	0.30	0.31	0.02	5.00	0.27	0.35	0.04	12.41
120.07	0.31	0.32	0.29	0.31	0.02	5.00	0.27	0.35	0.04	12.41
130.18	0.30	0.32	0.29	0.30	0.02	5.00	0.27	0.34	0.04	12.41
140.06	0.30	0.32	0.29	0.30	0.02	5.00	0.26	0.34	0.04	12.41
150.17	0.30	0.32	0.29	0.30	0.01	5.00	0.26	0.34	0.04	12.41
160.05	0.30	0.31	0.28	0.30	0.01	5.00	0.26	0.33	0.04	12.41
170.16	0.30	0.31	0.28	0.30	0.01	5.00	0.26	0.33	0.04	12.41
180.04	0.29	0.31	0.28	0.30	0.01	5.00	0.26	0.33	0.04	12.41
190.15	0.30	0.31	0.28	0.30	0.01	5.00	0.26	0.33	0.04	12.41
199.95	0.30	0.31	0.28	0.30	0.01	5.00	0.26	0.33	0.04	12.41

NTCPM/SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	3N	3N	3N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.25	0.26	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.28	0.03	13.29
10.00	0.25	0.27	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
20.11	0.26	0.27	0.24	0.26	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
30.23	0.26	0.27	0.25	0.26	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
40.10	0.26	0.28	0.25	0.26	0.01	5.35	0.23	0.30	0.03	13.29
50.22	0.26	0.28	0.25	0.26	0.01	5.35	0.23	0.30	0.04	13.29
60.09	0.26	0.28	0.25	0.26	0.01	5.35	0.23	0.30	0.04	13.29
70.21	0.26	0.28	0.25	0.26	0.01	5.35	0.23	0.30	0.03	13.29
80.08	0.26	0.27	0.25	0.26	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
90.20	0.26	0.27	0.24	0.26	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
100.08	0.25	0.27	0.24	0.26	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
110.19	0.25	0.27	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
120.07	0.25	0.27	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
130.18	0.25	0.27	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
140.06	0.25	0.26	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.28	0.03	13.29
150.17	0.25	0.26	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.28	0.03	13.29
160.05	0.25	0.26	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.28	0.03	13.29
170.16	0.25	0.26	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.28	0.03	13.29
180.04	0.25	0.26	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.28	0.03	13.29
190.15	0.25	0.27	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29
199.95	0.25	0.27	0.24	0.25	0.01	5.35	0.22	0.29	0.03	13.29

NTCPM/SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Peobeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	5N	5N	5N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.19	0.20	0.18	0.19	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
10.00	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
20.11	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
30.23	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
40.10	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
50.22	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
60.09	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
70.21	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
80.08	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
90.20	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
100.08	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.17	0.22	0.02	12.55
110.19	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
120.07	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
130.18	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
140.06	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
150.17	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
160.05	0.21	0.22	0.19	0.21	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
170.16	0.21	0.22	0.20	0.21	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
180.04	0.21	0.22	0.20	0.21	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
190.15	0.21	0.22	0.20	0.21	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55
199.95	0.21	0.22	0.20	0.21	0.01	5.05	0.18	0.23	0.03	12.55

Análisis estadístico para las NFC crecidas sobre el Acero Inoxidable 316 (SS316):

NFC/SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	2N	2N	2N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.26	0.25	0.28	0.26	0.01	5.14	0.23	0.30	0.03	12.78
10.00	0.25	0.23	0.26	0.25	0.01	5.14	0.22	0.28	0.03	12.78
20.11	0.23	0.22	0.25	0.23	0.01	5.14	0.20	0.26	0.03	12.78
30.23	0.22	0.21	0.24	0.23	0.01	5.14	0.20	0.25	0.03	12.78
40.10	0.23	0.22	0.24	0.23	0.01	5.14	0.20	0.26	0.03	12.78
50.22	0.23	0.21	0.24	0.23	0.01	5.14	0.20	0.26	0.03	12.78
60.09	0.23	0.21	0.24	0.23	0.01	5.14	0.20	0.26	0.03	12.78
70.21	0.22	0.21	0.24	0.22	0.01	5.14	0.20	0.25	0.03	12.78
80.08	0.22	0.21	0.24	0.22	0.01	5.14	0.20	0.25	0.03	12.78
90.20	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
100.07	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
110.19	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
120.07	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
130.18	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
140.06	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
150.17	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
160.05	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
170.16	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
180.04	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.25	0.03	12.78
190.15	0.22	0.21	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.24	0.03	12.78
199.95	0.22	0.20	0.23	0.22	0.01	5.14	0.19	0.24	0.03	12.78

NFC/SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	3N	3N	3N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.16	0.21	0.02	12.69
10.00	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.16	0.20	0.02	12.69
20.11	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.15	0.20	0.02	12.69
30.23	0.18	0.17	0.18	0.18	0.01	5.11	0.15	0.20	0.02	12.69
40.10	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.16	0.20	0.02	12.69
50.22	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.16	0.20	0.02	12.69
60.09	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.16	0.20	0.02	12.69
70.21	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.16	0.20	0.02	12.69
80.08	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.16	0.20	0.02	12.69
90.20	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.11	0.15	0.20	0.02	12.69
100.07	0.18	0.17	0.18	0.18	0.01	5.11	0.15	0.20	0.02	12.69
110.19	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
120.07	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
130.18	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
140.06	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
150.17	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
160.05	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
170.16	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
180.04	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
190.15	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69
199.95	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.11	0.15	0.19	0.02	12.69

NFC/SS316										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	5N	5N	5N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.18	0.17	0.19	0.18	0.01	5.20	0.16	0.20	0.02	12.91
10.00	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.20	0.15	0.19	0.02	12.91
20.11	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
30.23	0.15	0.15	0.16	0.15	0.01	5.20	0.13	0.17	0.02	12.91
40.10	0.16	0.15	0.16	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
50.22	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
60.09	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
70.21	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
80.08	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
90.20	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
100.07	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
110.19	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
120.07	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
130.18	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
140.06	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
150.17	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
160.05	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
170.16	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
180.04	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
190.15	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91
199.95	0.16	0.15	0.17	0.16	0.01	5.20	0.14	0.18	0.02	12.91

Análisis estadístico para el Acero al Carbono 1018 (AC1018), sin recubrimiento:

AC1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	2N	2N	2N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.10	0.10	0.09	0.10	0.01	5.26	0.08	0.11	0.01	13.06
10.02	0.25	0.26	0.24	0.25	0.01	5.26	0.22	0.28	0.03	13.06
20.16	0.32	0.34	0.30	0.32	0.02	5.26	0.28	0.36	0.04	13.06
30.06	0.36	0.38	0.34	0.36	0.02	5.26	0.31	0.40	0.05	13.06
40.20	0.38	0.40	0.36	0.38	0.02	5.26	0.33	0.43	0.05	13.06
50.10	0.41	0.43	0.39	0.41	0.02	5.26	0.36	0.46	0.05	13.06
60.00	0.43	0.45	0.41	0.43	0.02	5.26	0.37	0.48	0.06	13.06
70.14	0.44	0.46	0.42	0.44	0.02	5.26	0.38	0.50	0.06	13.06
80.04	0.46	0.48	0.43	0.46	0.02	5.26	0.40	0.52	0.06	13.06
90.18	0.47	0.49	0.44	0.47	0.02	5.26	0.41	0.53	0.06	13.06
100.08	0.48	0.51	0.46	0.48	0.03	5.26	0.42	0.54	0.06	13.06
110.22	0.50	0.52	0.47	0.50	0.03	5.26	0.43	0.56	0.06	13.06
120.12	0.51	0.53	0.48	0.51	0.03	5.26	0.44	0.57	0.07	13.06
130.03	0.52	0.54	0.49	0.52	0.03	5.26	0.45	0.58	0.07	13.06
140.16	0.52	0.55	0.50	0.52	0.03	5.26	0.46	0.59	0.07	13.06
150.07	0.54	0.56	0.51	0.54	0.03	5.26	0.47	0.61	0.07	13.06
160.20	0.54	0.57	0.51	0.54	0.03	5.26	0.47	0.61	0.07	13.06
170.11	0.54	0.56	0.51	0.54	0.03	5.26	0.47	0.61	0.07	13.06
180.01	0.52	0.54	0.49	0.52	0.03	5.26	0.45	0.58	0.07	13.06
190.15	0.48	0.51	0.46	0.48	0.03	5.26	0.42	0.55	0.06	13.06
199.97	0.49	0.51	0.46	0.49	0.03	5.26	0.42	0.55	0.06	13.06

SS1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t=	4.303			
t (seg)	3N	3N	3N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.09	0.10	0.09	0.09	0.00	4.95	0.08	0.10	0.01	12.29
10.02	0.26	0.27	0.25	0.26	0.01	4.95	0.23	0.29	0.03	12.29
20.16	0.32	0.34	0.31	0.32	0.02	4.95	0.28	0.36	0.04	12.29
30.06	0.36	0.38	0.34	0.36	0.02	4.95	0.32	0.41	0.04	12.29
40.20	0.39	0.41	0.37	0.39	0.02	4.95	0.35	0.44	0.05	12.29
50.10	0.41	0.43	0.39	0.41	0.02	4.95	0.36	0.46	0.05	12.29
60.00	0.43	0.45	0.41	0.43	0.02	4.95	0.38	0.48	0.05	12.29
70.14	0.45	0.47	0.43	0.45	0.02	4.95	0.39	0.50	0.06	12.29
80.04	0.46	0.48	0.43	0.46	0.02	4.95	0.40	0.51	0.06	12.29
90.18	0.47	0.49	0.45	0.47	0.02	4.95	0.41	0.53	0.06	12.29
100.08	0.48	0.50	0.46	0.48	0.02	4.95	0.42	0.54	0.06	12.29
110.22	0.48	0.51	0.46	0.48	0.02	4.95	0.42	0.54	0.06	12.29
120.12	0.48	0.51	0.46	0.48	0.02	4.95	0.43	0.54	0.06	12.29
130.03	0.49	0.52	0.47	0.49	0.02	4.95	0.43	0.55	0.06	12.29
140.16	0.49	0.52	0.47	0.49	0.02	4.95	0.43	0.55	0.06	12.29
150.07	0.49	0.52	0.47	0.49	0.02	4.95	0.43	0.55	0.06	12.29
160.20	0.49	0.51	0.47	0.49	0.02	4.95	0.43	0.55	0.06	12.29
170.11	0.49	0.52	0.47	0.49	0.02	4.95	0.43	0.55	0.06	12.29
180.01	0.50	0.52	0.47	0.50	0.02	4.95	0.44	0.56	0.06	12.29
190.15	0.49	0.52	0.47	0.49	0.02	4.95	0.43	0.55	0.06	12.29
199.97	0.50	0.52	0.47	0.50	0.02	4.95	0.44	0.56	0.06	12.29

AC1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t=	4.303			
t (seg)	5N	5N	5N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.08	0.08	0.07	0.08	0.00	5.30	0.07	0.09	0.01	13.17
10.02	0.24	0.26	0.23	0.24	0.01	5.30	0.21	0.28	0.03	13.17
20.16	0.30	0.32	0.29	0.30	0.02	5.30	0.26	0.34	0.04	13.17
30.06	0.34	0.36	0.33	0.34	0.02	5.30	0.30	0.39	0.05	13.17
40.20	0.37	0.39	0.35	0.37	0.02	5.30	0.32	0.41	0.05	13.17
50.10	0.39	0.41	0.37	0.39	0.02	5.30	0.34	0.44	0.05	13.17
60.00	0.40	0.43	0.38	0.40	0.02	5.30	0.35	0.46	0.05	13.17
70.14	0.41	0.44	0.39	0.41	0.02	5.30	0.36	0.47	0.05	13.17
80.04	0.43	0.45	0.41	0.43	0.02	5.30	0.37	0.49	0.06	13.17
90.18	0.44	0.47	0.42	0.44	0.02	5.30	0.38	0.50	0.06	13.17
100.08	0.45	0.47	0.42	0.45	0.02	5.30	0.39	0.51	0.06	13.17
110.22	0.45	0.47	0.42	0.45	0.02	5.30	0.39	0.51	0.06	13.17
120.12	0.46	0.48	0.44	0.46	0.02	5.30	0.40	0.52	0.06	13.17
130.03	0.46	0.48	0.43	0.46	0.02	5.30	0.40	0.52	0.06	13.17
140.16	0.46	0.49	0.44	0.46	0.02	5.30	0.40	0.52	0.06	13.17
150.07	0.46	0.49	0.44	0.46	0.02	5.30	0.40	0.53	0.06	13.17
160.20	0.46	0.49	0.44	0.46	0.02	5.30	0.40	0.52	0.06	13.17
170.11	0.47	0.49	0.44	0.47	0.02	5.30	0.40	0.53	0.06	13.17
180.01	0.48	0.50	0.45	0.48	0.03	5.30	0.41	0.54	0.06	13.17
190.15	0.48	0.50	0.45	0.48	0.03	5.30	0.41	0.54	0.06	13.17
199.97	0.48	0.50	0.45	0.48	0.03	5.30	0.41	0.54	0.06	13.17

Análisis estadístico para los NTCPM crecidos sobre el Acero al Carbono 1018 (AC1018):

NTCPM/AC1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	2N	2N	2N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.23	0.24	0.21	0.23	0.01	5.26	0.20	0.26	0.03	13.06
10.02	0.17	0.18	0.16	0.17	0.01	5.26	0.15	0.19	0.02	13.06
20.15	0.18	0.19	0.17	0.18	0.01	5.26	0.16	0.20	0.02	13.06
30.06	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.26	0.17	0.22	0.03	13.06
40.20	0.22	0.23	0.21	0.22	0.01	5.26	0.19	0.25	0.03	13.06
50.10	0.24	0.26	0.23	0.24	0.01	5.26	0.21	0.28	0.03	13.06
60.00	0.27	0.28	0.25	0.27	0.01	5.26	0.23	0.30	0.03	13.06
70.14	0.28	0.30	0.27	0.28	0.01	5.26	0.25	0.32	0.04	13.06
80.04	0.29	0.31	0.28	0.29	0.02	5.26	0.25	0.33	0.04	13.06
90.18	0.30	0.32	0.28	0.30	0.02	5.26	0.26	0.34	0.04	13.06
100.08	0.30	0.32	0.29	0.30	0.02	5.26	0.26	0.34	0.04	13.06
110.22	0.31	0.33	0.30	0.31	0.02	5.26	0.27	0.35	0.04	13.06
120.12	0.31	0.33	0.30	0.31	0.02	5.26	0.27	0.35	0.04	13.06
130.03	0.33	0.34	0.31	0.33	0.02	5.26	0.28	0.37	0.04	13.06
140.16	0.33	0.35	0.31	0.33	0.02	5.26	0.29	0.37	0.04	13.06
150.07	0.33	0.35	0.31	0.33	0.02	5.26	0.29	0.38	0.04	13.06
160.20	0.34	0.36	0.33	0.34	0.02	5.26	0.30	0.39	0.04	13.06
170.11	0.35	0.37	0.33	0.35	0.02	5.26	0.30	0.39	0.05	13.06
180.01	0.36	0.38	0.34	0.36	0.02	5.26	0.31	0.40	0.05	13.06
190.15	0.36	0.38	0.34	0.36	0.02	5.26	0.32	0.41	0.05	13.06
199.97	0.40	0.42	0.38	0.40	0.02	5.26	0.34	0.45	0.05	13.06

NTCPM/AC1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	3N	3N	3N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.22	0.23	0.21	0.22	0.01	4.95	0.19	0.25	0.03	12.29
10.02	0.14	0.15	0.14	0.14	0.01	4.95	0.12	0.16	0.02	12.29
20.15	0.16	0.16	0.15	0.16	0.01	4.95	0.14	0.18	0.02	12.29
30.06	0.18	0.19	0.17	0.18	0.01	4.95	0.16	0.20	0.02	12.29
40.20	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	4.95	0.18	0.23	0.02	12.29
50.10	0.22	0.23	0.21	0.22	0.01	4.95	0.19	0.25	0.03	12.29
60.00	0.23	0.24	0.22	0.23	0.01	4.95	0.20	0.26	0.03	12.29
70.14	0.24	0.26	0.23	0.24	0.01	4.95	0.21	0.28	0.03	12.29
80.04	0.26	0.27	0.24	0.26	0.01	4.95	0.23	0.29	0.03	12.29
90.18	0.27	0.28	0.26	0.27	0.01	4.95	0.24	0.30	0.03	12.29
100.08	0.28	0.29	0.27	0.28	0.01	4.95	0.25	0.32	0.03	12.29
110.22	0.29	0.30	0.28	0.29	0.01	4.95	0.25	0.33	0.04	12.29
120.12	0.30	0.31	0.28	0.30	0.01	4.95	0.26	0.33	0.04	12.29
130.03	0.30	0.32	0.29	0.30	0.02	4.95	0.27	0.34	0.04	12.29
140.16	0.32	0.33	0.30	0.32	0.02	4.95	0.28	0.36	0.04	12.29
150.07	0.32	0.34	0.31	0.32	0.02	4.95	0.29	0.36	0.04	12.29
160.20	0.33	0.35	0.31	0.33	0.02	4.95	0.29	0.37	0.04	12.29
170.11	0.34	0.36	0.33	0.34	0.02	4.95	0.30	0.38	0.04	12.29
180.01	0.35	0.37	0.33	0.35	0.02	4.95	0.31	0.39	0.04	12.29
190.15	0.36	0.38	0.34	0.36	0.02	4.95	0.32	0.40	0.04	12.29
199.97	0.36	0.38	0.34	0.36	0.02	4.95	0.32	0.41	0.04	12.29

NTCPM/AC1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	5N	5N	5N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.28	0.30	0.27	0.28	0.02	5.30	0.25	0.32	0.04	13.17
10.02	0.15	0.16	0.14	0.15	0.01	5.30	0.13	0.17	0.02	13.17
20.15	0.17	0.17	0.16	0.17	0.01	5.30	0.14	0.19	0.02	13.17
30.06	0.19	0.20	0.18	0.19	0.01	5.30	0.16	0.21	0.02	13.17
40.20	0.20	0.21	0.19	0.20	0.01	5.30	0.18	0.23	0.03	13.17
50.10	0.22	0.23	0.21	0.22	0.01	5.30	0.19	0.25	0.03	13.17
60.00	0.24	0.25	0.22	0.24	0.01	5.30	0.21	0.27	0.03	13.17
70.14	0.25	0.26	0.23	0.25	0.01	5.30	0.21	0.28	0.03	13.17
80.04	0.25	0.27	0.24	0.25	0.01	5.30	0.22	0.28	0.03	13.17
90.18	0.26	0.27	0.25	0.26	0.01	5.30	0.23	0.29	0.03	13.17
100.08	0.28	0.29	0.26	0.28	0.01	5.30	0.24	0.32	0.04	13.17
110.22	0.29	0.31	0.27	0.29	0.02	5.30	0.25	0.33	0.04	13.17
120.12	0.30	0.32	0.29	0.30	0.02	5.30	0.26	0.34	0.04	13.17
130.03	0.30	0.32	0.29	0.30	0.02	5.30	0.26	0.34	0.04	13.17
140.16	0.32	0.34	0.30	0.32	0.02	5.30	0.28	0.36	0.04	13.17
150.07	0.32	0.34	0.31	0.32	0.02	5.30	0.28	0.37	0.04	13.17
160.20	0.34	0.36	0.32	0.34	0.02	5.30	0.30	0.39	0.05	13.17
170.11	0.35	0.37	0.33	0.35	0.02	5.30	0.30	0.39	0.05	13.17
180.01	0.36	0.38	0.34	0.36	0.02	5.30	0.31	0.41	0.05	13.17
190.15	0.36	0.38	0.34	0.36	0.02	5.30	0.31	0.40	0.05	13.17
199.97	0.35	0.37	0.33	0.35	0.02	5.30	0.31	0.40	0.05	13.17

Análisis estadístico para las NFC crecidas sobre el Acero al Carbono 1018 (AC1018):

NFC/AC1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	2N	2N	2N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.17	0.16	0.18	0.17	0.01	5.25	0.15	0.19	0.02	13.04
10.02	0.14	0.13	0.15	0.14	0.01	5.25	0.12	0.16	0.02	13.04
20.16	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.16	0.02	13.04
30.06	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
40.20	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
50.10	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
60.00	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
70.14	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
80.04	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
90.18	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
100.08	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
110.22	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
120.12	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
130.03	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
140.17	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
150.07	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.25	0.12	0.15	0.02	13.04
160.21	0.14	0.13	0.15	0.14	0.01	5.25	0.12	0.16	0.02	13.04
170.11	0.14	0.13	0.15	0.14	0.01	5.25	0.12	0.16	0.02	13.04
180.01	0.14	0.13	0.15	0.14	0.01	5.25	0.12	0.16	0.02	13.04
190.15	0.14	0.13	0.15	0.14	0.01	5.25	0.12	0.16	0.02	13.04
199.97	0.14	0.13	0.15	0.14	0.01	5.25	0.12	0.16	0.02	13.04

NFC/AC1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	3N	3N	3N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.28	0.26	0.29	0.28	0.01	5.36	0.24	0.32	0.04	13.31
10.02	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.36	0.11	0.15	0.02	13.31
20.16	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.36	0.11	0.15	0.02	13.31
30.06	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.36	0.11	0.15	0.02	13.31
40.20	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
50.10	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
60.00	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
70.14	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
80.04	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
90.18	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
100.08	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.16	0.02	13.31
110.22	0.14	0.13	0.15	0.14	0.01	5.36	0.12	0.16	0.02	13.31
120.12	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
130.03	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
140.17	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
150.07	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
160.21	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
170.11	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
180.01	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
190.15	0.14	0.13	0.14	0.14	0.01	5.36	0.12	0.15	0.02	13.31
199.97	0.15	0.14	0.15	0.15	0.01	5.36	0.13	0.16	0.02	13.31

NFC/AC1018										
	CoF									
	Probeta 1	Probeta 2	Probeta 3			t =	4.303			
t (seg)	5N	5N	5N	Promedio	s	CV	LIC	LSC	ERP	% ERP
0.12	0.33	0.32	0.35	0.33	0.02	5.00	0.29	0.37	0.04	12.41
10.02	0.15	0.14	0.16	0.15	0.01	5.00	0.13	0.17	0.02	12.41
20.16	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.00	0.12	0.15	0.02	12.41
30.06	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
40.20	0.13	0.12	0.13	0.13	0.01	5.00	0.11	0.14	0.02	12.41
50.10	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
60.00	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
70.14	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
80.04	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
90.18	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
100.08	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
110.22	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
120.12	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
130.03	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
140.17	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
150.07	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.00	0.12	0.15	0.02	12.41
160.21	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.00	0.12	0.15	0.02	12.41
170.11	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.00	0.12	0.15	0.02	12.41
180.01	0.13	0.13	0.14	0.13	0.01	5.00	0.12	0.15	0.02	12.41
190.15	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41
199.97	0.13	0.12	0.14	0.13	0.01	5.00	0.11	0.15	0.02	12.41