

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ**

**FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA**



**Evaluación de características de recubrimientos de fases MAX,  
Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, para potencial uso como lubricante sólido a fin de  
reducir el desgaste y efecto *running-in* en implantes de rodilla y  
cadera**

**Tesis para obtener el título profesional de Ingeniera Biomédica**

**AUTORA:**

Andrea Giannella Lopez Anton

**ASESOR:**

Rolf Grieseler

Lima, noviembre, 2023

## Informe de Similitud

Yo, Prof. Dr.-Ing. Rolf Grieseler, docente de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor(a) de la tesis/el trabajo de investigación titulado ***Evaluación de características de recubrimientos de fases MAX, Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>, para potencial uso como lubricante sólido a fin de reducir el desgaste y efecto running-in en implantes de rodilla y cadera***

de la autora:

**Andrea Giannella Lopez Anton,**

El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 12%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 27/11/2023.

- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: Lima, 27/11/2023

Apellidos y nombres del asesor Grieseler, Rolf	
CE: 001660902	Firma 
ORCID: 0000-0001-5307-7755	

## RESUMEN

En la presente Tesis se muestra la evaluación de recubrimiento de fases MAX,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ , como una alternativa para uso en lubricante sólido de implantes de rodilla o cadera. Para esto se usó Silicio como base para recubrir; y se realizaron ensayos tales como espectroscopia de Raman, Espectroscopia de Energía Dispersiva, Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X, para caracterizar los elementos presentes en la muestra, su composición y enlaces. También se realizaron ensayos de caracterización tribológicos para cuantificar el coeficiente de fricción y mojabilidad de la muestra. El ensayo para la medición del coeficiente de fricción (COF) se realizó con un tribómetro mediante el método de *pin-on-plate* a velocidades de 2 y 10 mm/s, y a fuerzas normales aplicadas de 0.16 y 0.80 N. Adicionalmente se realizaron pruebas de ángulo de contacto con un goniómetro usando 2 tipos de líquido: agua desionizada, y agua desionizada con cloruro de sodio a una concentración de 3.5 %. Donde, a las muestras recubiertas, se les agregaron gotas del agua con NaCl para medir el COF y se usaron valores de fuerza de 0.16 y 0.80 N a velocidad de 2 mm/s, con el fin de evaluar su relación con la curva de Stribeck, la cual varía dependiendo de un cambio de fuerzas. Obteniéndose como resultados que el menor valor de COF para las pruebas en seco se alcanzó con la muestra con  $Ti_2AlC$  al aplicar la fuerza de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s. Además, esta misma, obtuvo el menor rango de fase *running-in* entre las muestras con recubrimiento para ensayos con velocidad de 2 mm/s. Por otro lado, la muestra recubierta con  $Ti_3AlC_2$  fue la que obtuvo mayor COF en las pruebas, y, su fase *running-in* fue la de menor rango entre las muestras recubiertas para las pruebas con velocidades a 10 mm/s. En las pruebas de mojabilidad, se obtuvo que el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  tienen comportamiento hidrofóbico. Por otro lado, en las pruebas con el líquido se obtuvo que la muestra recubierta con menor valor de COF fue la de  $Ti_2AlC$  con la fuerza de 0.80 N. Finalmente, el recubrimiento de  $Ti_2AlC$  es el que generó menos contaminaciones y no se rompió la capa de recubrimiento, logrando disminuir el valor de COF comparado al de Silicio. Siendo el  $Ti_2AlC$  el material que podría usarse para otras aplicaciones de recubrimiento en articulaciones que requieran de una velocidad y fuerzas parecidas a las usadas en los ensayos. Finalmente, se cumplió con los objetivos propuestos y se caracterizó la muestra en un ambiente sin líquido y con líquido. Adicionalmente, se puede evaluar el aumento de espesor en los recubrimientos para que se evite su extracción en las pruebas tribológicas y logren disminuir el COF; y con respecto al comportamiento hidrofóbico, este aporta como material bactericida ante aplicaciones en implantes, por lo que también se recomienda que se realicen ensayos con bacterias para evaluar su efectividad.



Dedicado a mis padres, Ronald y Janet, a mi hermana Diana, y a todos mis familiares.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por ayudarme en los momentos difíciles.

A mi asesor de Tesis, Rolf Grieseler, por ayudarme y guiarme pacientemente durante todo mi recorrido académico, e incluso antes de llevar el curso de Tesis.

Al laboratorio de caracterización de materiales (CAM-PUCP) por permitirme usar los equipos de Espectroscopia de Raman, Difracción de Rayos X, y Microscopia Electrónica de Barrido, para caracterizar mis muestras.

A Katherine Jamanca y Gianella Ccama por acompañarme mientras realizábamos las mediciones de muestras para nuestras Tesis.

Al Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Biomateriales de la Universidad de Chile por recibirme amablemente en su laboratorio de caracterización, y permitirme usar el tribómetro y goniómetro, con los que realicé la caracterización tribológicamente a la muestra.

Al Prof. Andreas Rosenkranz y al doctorado Jose Y. Aguilar-Hurtado por su ayuda durante mi estancia en la Universidad de Chile.

A la PUCP por el auspicio del viaje a Chile mediante el proyecto CAP PI0643, con el cual se pudo usar los equipos del laboratorio de caracterización de la Universidad de Chile.

## Contenido

RESUMEN.....	i
AGRADECIMIENTOS .....	iii
ÍNDICE DE TABLAS .....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
Lista de símbolos.....	xv
INTRODUCCIÓN .....	1
1. CAPÍTULO 1: Incidencia de artroplastias, retos y estado de arte de materiales para implantes de rodilla y cadera .....	3
1.1 Situación de artroplastias de rodilla y cadera a nivel nacional e internacional	3
1.1.1 Retos con respecto a la situación de artroplastias de rodilla y cadera	3
1.1.2 Incidencia de artroplastias a nivel nacional o internacional, en grupos etarios y por género.....	4
1.1.3 Importancia de recubrimientos en implantes .....	6
1.2 Marco teórico: Componentes tribológicos en los implantes de rodilla y cadera y métodos para su medición. ....	7
1.2.1 Definición y explicación de tribología.....	8
1.2.2 Definición y explicación del coeficiente de fricción .....	8
1.2.3 Definición de los diferentes tipos de desgaste .....	8
1.2.4 <i>Running-in</i> .....	9
1.2.5 Lubricación .....	11
1.2.6 Tipos de ensayos tribológicos.....	13
1.2.7 Ensayo de desgaste por deslizamiento.....	13
1.2.8 Ensayo de ángulo de contacto.....	15
1.3 Revisión de la literatura con respecto a los materiales usados en implantes de rodilla y cadera, y los ensayos para su caracterización .....	18
1.3.1 Análisis de las propiedades tribológicas y tipos de desgaste en implantes de rodilla y cadera .....	20
1.3.2 Mojabilidad y métodos para su medición con líquido sinovial y materiales de implantes de rodilla y cadera .....	21

1.4	Soluciones encontradas en la literatura sobre lubricantes en implantes y propiedades tribológicas de las fases MAX .....	22
1.4.1	Estudios de materiales para su uso como lubricantes sólidos de implantes de rodilla y cadera .....	22
1.4.2	Mediciones de coeficiente de fricción y desgaste en las fases MAX $Ti_3AlC_2$ y $Ti_2AlC$ .....	24
2.	Capítulo 2: Metodología de los ensayos experimentales en Silicio y Fases MAX ( $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ ) sobre Silicio .....	26
2.1	Materiales: .....	26
2.1.1	Preparación de la muestra de fases MAX $Ti_3AlC_2$ y $Ti_2AlC$ depositadas sobre Silicio 100 .....	26
2.1.2	Líquidos: Agua y agua con NaCl al 3.5 % .....	27
2.2	Caracterización de las muestras con respecto a su estructura, morfología, comportamiento tribológico, etc. ....	28
2.2.1	Microscopía electrónica de barrido .....	28
2.2.2	Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X .....	29
2.2.3	Difracción de rayos X .....	30
2.2.4	Espectroscopia de Raman .....	31
2.2.5	Analizador de ángulo de contacto: .....	31
2.2.6	Tribómetro multifuncional .....	32
2.3	Pruebas de caracterización después de ensayo tribológico .....	34
3.	Capítulo 3: Resultados de los ensayos de caracterización y tribológicos en las muestras de Silicio y Fases MAX ( $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ ) sobre Silicio. ....	34
3.1	Resultados de caracterización con SEM, EDS, Raman y DRX obtenidos antes de las pruebas de desgaste en las muestras .....	35
3.1.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS) .....	35
3.1.2	Espectroscopia de Raman .....	38
3.1.3	Difracción de Rayos X (DRX) .....	41
3.2	Resultados de caracterización con SEM, EDS, Raman y DRX obtenidos después de las pruebas de desgaste en las muestras en seco .....	42
3.3	Resultados de pruebas de ángulo de contacto en las muestras con Agua y Agua con NaCl (3.5 %) .....	71
3.4	Resultados de caracterización con SEM, EDS, Raman y DRX obtenidos después de las pruebas tribológicas en las muestras en Agua-NaCl (3.5 %) .....	72
4.	Conclusiones .....	90

5. BIBLIOGRAFÍA ..... 91



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1 Demografía de pacientes con artroplastia total de cadera (Abdelaal et al., 2020). .....	4
Tabla 1-2 Demografía de pacientes con artroplastia total de rodilla (Abdelaal et al., 2020). .....	5
Tabla 1-3 Materiales a los que se les realizaron pruebas tribológicas para comprobar su implementación como componente femoral o acetabular en implantes de rodilla o cadera. .....	18
Tabla 1-4 Coeficientes de fricción y desgaste medidos en ensayos a $Ti_3AlC_2$ y $Ti_2AlC$ . .....	25
Tabla 2-1 Composición química del AISI 52100(AZOMaterials, 2012; RGPBalls, 2022). .....	32
Tabla 2-2 Pruebas realizadas considerando las variaciones de condiciones, número de caminos y parámetros como fuerza y velocidad. ....	34
Tabla 3-1 Imágenes obtenidas con SEM antes y después de la prueba de desgaste en las muestras de Silicio y Silicio recubierto con $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ . ....	36
Tabla 3-2 Frecuencias de Raman encontradas en base a referencias.....	39

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1-1 Incidencia de artroplastia de cadera en Perú entre los años 2012 y 2021. Data conseguida de EsSalud. ....	5
Figura 1-2 Incidencia de artroplastia de rodilla en Perú entre los años 2012 y 2021. Data conseguida de EsSalud. ....	6
Figura 1-3 Componentes usados para la medición del coeficiente de fricción (H. Zhang, 2016). ....	8
Figura 1-4 Tipos de desgaste en los implantes de rodilla y cadera a) abrasivo, b) adhesivo, c) corrosivo, y d) fatiga (Kato, 2014). ....	9
Figura 1-5 Gráfica de desgaste volumétrico de running-in en implante total de cadera vs espesor teórico de la película elasto hidrodinámica. (Dowson & Neville, 2014). ....	10
Figura 1-6 Gráfica de coeficiente de fricción, pérdida de peso y rugosidad(R) vs distancia recorrida, la fase running-in se alcanza cuando alguna de estas propiedades se ha estabilizado con respecto a la distancia (Nečas et al., 2020). ....	10
Figura 1-7 Comportamiento de las asperezas en la superficie del material durante la fase de running-in.(K. Zhang et al., 2019). ....	11
Figura 1-8 Gráfica de Curva de Stribeck para un fluido sinovial (Jay & Waller, 2014). ....	11
Figura 1-9 Ensayo de desgaste por deslizamiento pin-on-disk (Ahmed & Dakre, 2022). ....	13
Figura 1-10 Configuración del pin-on-plate (Ahmed & Dakre, 2022). ....	14
Figura 1-11 Ensayo de desgaste por rodadura con 3 balones sobre un medio lubricado (Ahmed & Dakre, 2022). ....	14
Figura 1-12 Prueba de desgaste por rayado con indentadores pirámide de base cuadrado (Ahmed & Dakre, 2022). ....	15
Figura 1-13 Prueba de desgaste por abrasión con pines que generan rayones (Ahmed & Dakre, 2022). ....	15
Figura 1-14 Prueba de la gota sésil con 2 $\mu$ L insertados por una aguja, para luego medir el ángulo de la gota ( $\theta$ ) y cuantificar la mojabilidad con la muestra (Terpiłowski et al., 2016). ....	16
Figura 1-15 Técnica de burbuja cautiva (H. Chen et al., 2018). ....	16
Figura 1-16 Técnica de placa de Wilhelmy, (Wilhelmy Plate Method - DataPhysics Instruments, n.d.). ....	17

Figura 2-1 Sustrato de Silicio usado para los ensayos de evaluación de características antes del recubrimiento de fases MAX(1), fases MAX recubriendo el sustrato de Silicio(2)(Torres et al., 2021).....	27
Figura 2-2 Esquema de funcionamiento con componentes del microscopio electrónico de barrido (University of Cambridge, 2015).....	29
Figura 2-3 Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (Piccinotti, 2018).....	30
Figura 2-4 Componentes del equipo de difracción de Rayos X (Alper Koçak, 2018)....	30
Figura 2-5 Esquema de funcionamiento de equipo de espectroscopia de Raman (Downes & Elfick, 2010).....	31
Figura 2-6 Muestra con la posición de gotas que se usa para el ensayo de ángulo de contacto. ....	32
Figura 2-7 Muestra con la posición de la cantidad de líquido que se debe echar en la muestra para que se asegure que contenga al recorrido del camino; y la separación entre cada camino para una muestra de 2x2 cm con la variación de fuerzas y velocidades, donde el color verde se refiere a los caminos generados para velocidades de 10 mm/s; y el amarillo, a 2 mm/s.....	33
Figura 3-1 EDS para $Ti_2AlC$ , $Ti_3AlC_2$ y el sustrato de Silicio medidos con voltaje de aceleración de 15 kV.....	37
Figura 3-2 EDS para $Ti_2AlC$ , $Ti_3AlC_2$ medidos con voltaje de aceleración de 5 kV.....	37
Figura 3-3 Espectroscopia de Raman para fases MAX $Ti_3AlC_2$ y $Ti_2AlC$ (K.-G. Zhou et al., 2014).....	39
Figura 3-4 Gráfica de espectroscopia de Raman para $Ti_2AlC$ . ....	40
Figura 3-5 Gráfica de espectroscopia de Raman para $Ti_3AlC_2$ . ....	40
Figura 3-6 Gráfica de espectroscopia de Raman para Silicio. ....	40
Figura 3-7 Gráfica de DRX del $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ medidos con la técnica de Bragg Brentano, ubicación de picos obtenidos en base a referencias (Cai et al., 2017; Chi et al., 2017; X. Li et al., 2020). ....	41
Figura 3-8 Gráficas comparando el rango de COF para el ensayo con 0.16 N aplicados a 2 mm/s en pruebas en seco para las muestras de Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ .....	42
Figura 3-9 Gráfica de distancia recorrida vs COF para la prueba de fuerza aplicada de 0.16 N con velocidad de 2 mm/s para las muestras de Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ .....	42
Figura 3-10 Zonas de análisis para las mediciones por EDS, donde el cuadrado de azul muestra el sector analizado para la medida por escaneo de línea; y el círculo rojo, muestra	

el sector usado para las mediciones por desgaste externo (Abajo), Zonas usadas en el camino para el análisis por espectroscopia de Raman (Arriba). .....	43
Figura 3-11 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.....	44
Figura 3-12 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.....	45
Figura 3-13 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio bajo el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.....	46
Figura 3-14 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de $Ti_2AlC$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.....	46
Figura 3-15 Resultado de EDS en análisis por punto en la muestra de desgaste lateral para el camino con fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad 2 mm/s a la muestra de $Ti_2AlC$ . .	47
Figura 3-16 Gráfica de Raman para la muestra de $Ti_2AlC$ bajo el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.....	48
Figura 3-17 EDS con método de análisis por línea en la muestra de $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.....	48
Figura 3-18 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.....	49
Figura 3-19 Gráfica de Raman para la muestra de $Ti_3AlC_2$ bajo el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.....	50
Figura 3-20 Gráficas comparando el rango de COF para el ensayo con 0.16 N aplicados a 2 mm/s y 10 mm/s para las pruebas en seco en el Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ . .....	50
Figura 3-21 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.....	51
Figura 3-22 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.....	52
Figura 3-23 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 10 mm/s.....	52
Figura 3-24 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de $Ti_2AlC$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.....	53

Figura 3-25 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de $Ti_2AlC$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.....	54
Figura 3-26 Gráfica de Raman para la muestra de $Ti_2AlC$ en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 10 mm/s.....	55
Figura 3-27 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.....	55
Figura 3-28 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.....	56
Figura 3-29 Gráfica de Raman para la muestra de $Ti_3AlC_2$ en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 10 mm/s.....	57
Figura 3-30 Gráficas de comparativa del rango de COF para el ensayo con 0.80 N aplicados a 2 mm/s y 10 mm/s para las pruebas en seco en el Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ . .....	58
Figura 3-31 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.....	59
Figura 3-32 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.....	59
Figura 3-33 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.....	60
Figura 3-34 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.....	61
Figura 3-35 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.....	62
Figura 3-36 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 10 mm/s.....	63
Figura 3-37 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de $Ti_2AlC$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.....	63
Figura 3-38 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de $Ti_2AlC$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.....	64

Figura 3-39 Gráfica de Raman para la muestra recubierta con $Ti_2AlC$ en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.....	65
Figura 3-40 EDS con método de análisis por Línea en la muestra con recubrimiento de $Ti_2AlC$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s...65	65
Figura 3-41 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de $Ti_2AlC$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.....	66
Figura 3-42 Gráfica de Raman para la muestra recubierta con $Ti_2AlC$ en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 10 mm/s.....	67
Figura 3-43 EDS con método de análisis por Línea en la muestra recubierta con $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s. ....	67
Figura 3-44 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra recubierta con $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.....	68
Figura 3-45 Gráfica de Raman para la muestra de $Ti_3AlC_2$ en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.....	69
Figura 3-46 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.....	69
Figura 3-47 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra recubierta con $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.....	70
Figura 3-48 Gráfica de Raman para la muestra de $Ti_3AlC_2$ en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 10 mm/s.....	70
Figura 3-49 Resultado de prueba de ángulo de contacto de Agua desionizada en las muestras de Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ . ....	71
Figura 3-50 Resultado de prueba de ángulo de contacto de Agua con NaCl al 3.5 % en las muestras de Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ . ....	71
Figura 3-51 Gráfica de rango de COF entre la muestra de Silicio en seco y con gotas de NaCl (3.5 %), con dos fuerzas aplicadas, 0.16 y 0.80 N, y a velocidad de 2 mm/s.....	72
Figura 3-52 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.....	73

Figura 3-53 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con gota de NaCl (3.5 %) con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.....	74
Figura 3-54 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s. ....	74
Figura 3-55 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.....	75
Figura 3-56 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con gota de NaCl (3.5 %) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.....	76
Figura 3-57 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s. ....	77
Figura 3-58 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Ti <sub>2</sub> AlC con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra(izquierda). Curva de Stribeck (derecha). ....	77
Figura 3-59 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Ti <sub>2</sub> AlC con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.. ....	78
Figura 3-60 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Ti <sub>2</sub> AlC con gota de NaCl (3.5 %) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.....	79
Figura 3-61 Gráfica de Raman para la muestra de Ti <sub>2</sub> AlC con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s. ....	80
Figura 3-62 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de Ti <sub>2</sub> AlC con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.....	80
Figura 3-63 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Ti <sub>2</sub> AlC con gota de NaCl-(3.5 %) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.....	81
Figura 3-64 Gráfica de Raman para la muestra de Ti <sub>2</sub> AlC con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s. ....	82

Figura 3-65 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.....	82
Figura 3-66 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.....	83
Figura 3-67 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de $Ti_3AlC_2$ con gota de NaCl (3.5 %) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.....	84
Figura 3-68 Gráfica de Raman para la muestra de $Ti_3AlC_2$ con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.....	85
Figura 3-69 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de $Ti_3AlC_2$ con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.....	85
Figura 3-70 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de $Ti_3AlC_2$ con gota de NaCl (3.5%) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.....	86
Figura 3-71 Gráfica de Raman para la muestra de $Ti_3AlC_2$ con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.....	87
Figura 3-72 Resultado de COF de las muestras de Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ en la prueba tribológica con fuerzas de 0.16 y 0.80 N, y velocidades 2 y 10 mm/s.....	87
Figura 3-73 Resultado de COF de las muestras de Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ en la prueba tribológica con gotas de NaCl (3.5 %) diluido en agua desionizada, en la prueba con fuerzas de 0.16 y 0.80 N, y velocidad 2 mm/s.....	88
Figura 3-74 Gráficas con puntos de fin de fase running-in para las pruebas con velocidad 2 mm/s y fuerzas 0.16 y 0.80 N en las muestras de Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ . ....	89
Figura 3-75 Gráficas con puntos de fin de fase running-in para las pruebas con velocidad 10 mm/s y fuerzas 0.16 y 0.80 N en las muestras de Silicio, $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ . ....	89

## Lista de símbolos

$F_N$	: Fuerza normal [N]
$\theta$	: Ángulo de la gota en la muestra durante la prueba de mojabilidad [°]
$T$	: Intervalo de muestreo [s]
$V$	: Velocidad de ensayo [mm/s]
$\mu$	: Coeficiente de fricción
$P$	: Fuerza normal [N]
$F_{\perp}$	: Fuerza aplicada contigua a la placa [N]
$L$	: Perímetro de la placa [m]
$\cos \theta_c$	: Ángulo formado entre la placa y el líquido sobre el que es sumergida [°]



## INTRODUCCIÓN

La artroplastia es un procedimiento quirúrgico que consiste en la implantación de una prótesis para alguna articulación como la cadera o rodilla. De acuerdo a estimaciones al año 2030, se espera un aumento de artroplastias de rodilla y cadera entre el 43 % y 70 % con respecto al 2014, y se prevé un aumento sobre todo en la población mayor de 50 y menor de 70 años (Schwartz et al., 2020). Asimismo, la esperanza de vida de los peruanos ha aumentado, siendo así que en el 2020 fue 76.9 años y se espera que para el 2030 sea 78.1 años (INEI, 2020). Esto genera la necesidad de que la vida útil de este implante sea lo mayor posible, para evitar que el paciente se someta a una nueva cirugía, denominada también cirugía de revisión, que pueda poner en riesgo su salud.

Las cirugías de revisión se realizan después de que la prótesis implantada ya no es eficiente, esto puede deberse a una inflamación aséptica, inestabilidad, complicaciones mecánicas o desgaste (Quinlan et al., 2020).

Una técnica para aumentar el tiempo de vida útil de los materiales para implantes es agregar un recubrimiento usado como lubricante sólido, que ayude al líquido sinovial a reducir la fricción y desgaste generados en las articulaciones con implantes.

Entonces, si se busca encontrar un material cumpla esta función de lubricante, se deberá hacer un estudio tribológico considerando el fluido sinovial presente en estas articulaciones para evaluar la variación de desgaste antes y después de la implementación de este lubricante sólido en implantes de rodilla y cadera.

Un candidato para un recubrimiento funcional de implantes, que se investigó en los últimos años, son las fases MAX. Estas han demostrado sus propiedades mecánicas y químicas, como dureza, resistencia a la oxidación o fatiga, y poseen una estructura nano laminar. Esto permite que se pueda comportar como lubricante sólido para implantes (Gonzalez-Julian, 2021).

De esta manera, se trazaron objetivos en la presente tesis, la cual tiene como alcance ser un proyecto de investigación tecnológica que evalúa las características de recubrimientos de fases MAX,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ , para proponer su uso como lubricantes sólidos en implantes de rodilla y cadera. Para esto, se realizarán ensayos de laboratorio donde se espera obtener una reducción del desgaste y del efecto de *running-in* en el material de implante de cadera y rodilla.

**Objetivo general:**

Evaluar las características de recubrimientos de fases MAX,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ , para su potencial uso como lubricante sólido, con el fin de reducir el desgaste y el efecto de *running-in* en los implantes de rodilla y cadera.

**Objetivos específicos:**

1. Evaluar la literatura y normativa sobre el estado de lubricantes sólidos y su aplicación en implantes, cuantificando el efecto de *running-in* y la proporción de desgaste en implantes de rodilla y cadera.
2. Analizar la morfología y estructura de fases MAX,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ , mediante análisis por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X, espectroscopia por energía de dispersión de rayos X y espectroscopia Raman.
3. Medir las propiedades tribológicas del sistema fases MAX ( $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ )– agua o agua con NaCl al 3.5 % – implantes, usando un tribómetro multifuncional.
4. Investigar la interfaz entre el lubricante sólido y agua; y lubricante sólido y agua con NaCl al 3.5 %, mediante la medición del ángulo de contacto.

Dependiendo de los resultados de las pruebas tribológicas y de caracterización se podrían generar los siguientes impactos directos e indirectos:

**Impactos directos:**

Generación de primeros fundamentos en base a ensayos de laboratorio sobre posible uso de fases MAX,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ , como lubricante sólido en materiales para implantes de rodilla y cadera.

**Impactos indirectos:**

- Minimización del efecto de *running-in* y aumento en el tiempo de vida útil del implante debido al lubricante sólido.
- Mejoramiento de la calidad de vida en pacientes con implantes de cadera y rodilla.
- Disminución en el número de casos de falla en implantes de rodilla y cadera debido a defectos tribológicos.

## **1. CAPÍTULO 1: Incidencia de artroplastias, retos y estado de arte de materiales para implantes de rodilla y cadera**

En el presente capítulo, se explicará sobre la importancia del estudio, considerando la incidencia de personas con operaciones de artroplastias en cadera o rodilla, así como los principales retos presentes en estos implantes. Y, finalmente, los actuales materiales usados para contrarrestar dichos retos.

### **1.1 *Situación de artroplastias de rodilla y cadera a nivel nacional e internacional***

En esta sección se exponen los principales retos en artroplastias de cadera y rodilla, el tiempo de vida útil de los implantes, y las características demográficas de los pacientes con estos implantes en algunos países, la cantidad de personas con artroplastias a nivel nacional; y los tipos de desgaste y lubricación presentes en los implantes de rodilla y cadera.

#### **1.1.1 Retos con respecto a la situación de artroplastias de rodilla y cadera**

Las principales razones por las que un paciente requiere de un implante de rodilla son osteoartritis y artritis reumatoide de la rodilla (J. wen Li et al., 2019); mientras que las operaciones de implantes de cadera generalmente se dan por artrosis, artritis reumatoide y osteonecrosis (Abdelaal et al., 2020). Dichas patologías se dan con mayor frecuencia en paciente mayores de 65 años (Ackerman et al., 2018). La edad es un factor importante porque según un estudio realizado en Reino Unido, el riesgo de tener revisiones después de realizada la operación de implante de cadera o rodilla es inverso a la edad del paciente. Siendo así que, en pacientes menores a 70 años, este riesgo llegaría hasta 35 %, mientras que, para los mayores de 70 años, este riesgo sería del 5 % (Bayliss et al., 2017).

Las prótesis de rodilla y cadera tienen un tiempo de vida generalmente de 25 años. Esto se da en el 85 % de pacientes con prótesis de cadera (Evans, Evans, et al., 2019) y en el 82 % de pacientes con implantes de rodilla (Evans, Walker, et al., 2019). Este tiempo de vida se ve afectado por factores que dependen de la prótesis o del paciente, como edad, sexo, estilo de vida o desgaste en el implante. Por ejemplo, según una

encuesta realizada a un grupo de cirujanos, hay menos limitaciones de movimiento para los pacientes jóvenes (< 50 años) que quieran realizar actividades deportivas. Sin embargo, estas limitaciones dependerán de factores como la fijación del implante, el tipo de vástago, el diámetro de la cabeza femoral y la tribología de la superficie de apoyo. Estos a su vez tendrán riesgos asociados, como fracturas peri protésicas, luxación de cadera y desgaste de polietileno, el cual es uno de los materiales usados para minimizar el desgaste en los implantes (Vu-Han et al., 2021).

### 1.1.2 Incidencia de artroplastias a nivel nacional o internacional, en grupos etarios y por género

La población de personas que usan prótesis de rodilla y cadera ha aumentado a lo largo de los años, con lo que se prevé una demanda de 572 mil pacientes con artroplastia total de cadera y 3.4 millones en artroplastia total de rodilla para Estados Unidos en el 2030 (Kurtz et al., 2007). Otro factor por considerar en los pacientes son las características demográficas en implantes de cadera (Tabla 1-1) y rodilla (Abdelaal et al., 2020).

*Tabla 1-1 Demografía de pacientes con artroplastia total de cadera (Abdelaal et al., 2020).*

País	Estados Unidos	Australia	Nueva Zelanda	Reino Unido	Noruega	Suecia	Suiza
Hombres (% de pacientes con artroplastias)	43.7	45	46.6	40	32.9	41.2	48
Mujeres (% de pacientes con artroplastias)	56.3	55	53.4	60	67.1	58.8	52
Edad promedio (años)	66.6	67.7	67	68.8	69	69.5	68

Tabla 1-2 Demografía de pacientes con artroplastia total de rodilla (Abdelaal et al., 2020).

País	Estados Unidos	Australia	Nueva Zelanda	Reino Unido	Noruega	Suecia	Suiza
Hombres (% de pacientes con artroplastias)	40.2	43.9	48.5	44	36.5	43	39
Mujeres (% de pacientes con artroplastias)	60.8	56.1	51.5	56	63.5	57	61
Edad promedio (años)	67	68.5	68.2	69.4	68.1	68.8	69.2

Asimismo, según información solicitada a la base de datos de EsSalud, en Perú se han realizado 14,237 artroplastias de cadera, y 1,749 artroplastias de rodilla entre el año 2012 y 2021. De estas, se ha observado un decremento en la incidencia entre los años 2020 y 2021 para cadera (Figura 1-1) y rodilla (Figura 1-2). Esto, debido a la pandemia de COVID-19, la cual se priorizó en los centros de salud, dejando a pacientes pendientes de realizarse la operación de artroplastia.

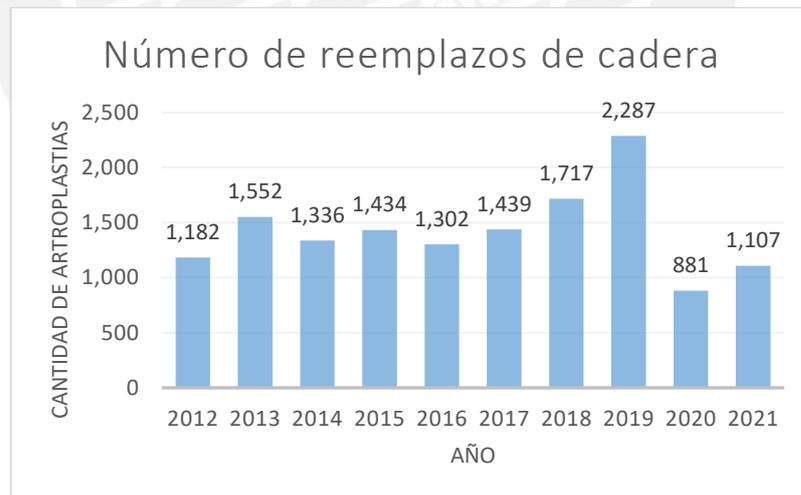


Figura 1-1 Incidencia de artroplastia de cadera en Perú entre los años 2012 y 2021. Data conseguida de EsSalud.

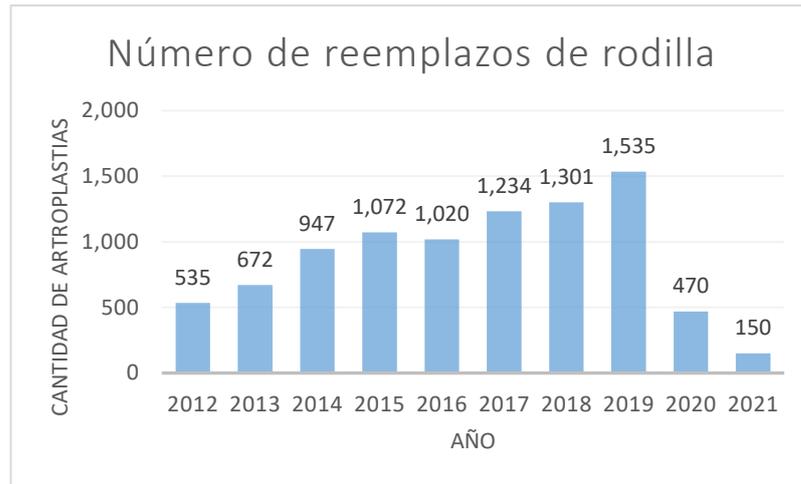


Figura 1-2 Incidencia de artroplastia de rodilla en Perú entre los años 2012 y 2021. Data conseguida de EsSalud.

De igual importancia, también se debe tener en cuenta las operaciones de revisión que se realizan a estos implantes, las cuales pueden ser por diversos motivos como inflamación aséptica, inestabilidad, complicaciones mecánicas o desgaste (Quinlan et al., 2020). En Estados Unidos se realizaron 50,220 revisiones de artroplastias total de cadera (rTHA) y 72,100 de artroplastia total de rodilla (rTKA) durante el 2014, previéndose un aumento entre 43 % y 70 % para la rTHA y entre 78 % y 182 % para rTKA para el año 2030. Igualmente, se espera un aumento en los grupos de edades entre 55 a 74 años, y una disminución en la incidencia del grupo de edad entre 75 a 84 años (Schwartz et al., 2020).

Estos datos indican que en los próximos años se generaría un incremento de pacientes con artroplastias mayores de 50, los cuales tienen mayor riesgo de realizarse cirugías de revisión para el cambio de sus implantes. Asimismo, la esperanza de vida aumenta, ocasionando que el tiempo de uso requerido del implante sea mayor. Por lo que, en la presente tesis, se buscará una solución para aumentar el tiempo de vida útil del implante mediante el uso de recubrimientos sólidos que disminuyan las complicaciones generadas por el uso de implante de rodilla o cadera.

### 1.1.3 Importancia de recubrimientos en implantes

Los implantes de articulaciones están expuesto a movimientos rotatorios que generan que las piezas se desgasten debido a la fricción generada. Como consecuencia, los pacientes padecen de patologías o dolores en articulaciones que dificultan su vida cotidiana, y para contrarrestarlo deberán realizarse cirugías de revisión para cambios de implantes.

Los recubrimientos son componentes de los implantes que se encargan de apaciguar esta consecuencia. Su principal función es proteger al implante para aumentar su tiempo de vida útil. Para ello, las principales propiedades a considerar en los materiales candidatos a recubrimientos son dureza, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, toxicidad, rugosidad en la superficie y adhesión (Skjöldebrand et al., 2022). Entonces, para aumentar el tiempo de vida útil de los implantes, e influir en el proceso de *running-in* se debe considerar a un material resistente al desgaste con características tribológicas que reduzcan la fricción y que sea biocompatible. Para lo cual, se tiene a los materiales como fases MAX, grafito,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , entre otros (Al-Hajjar et al., 2013; Choudhury et al., 2013; Injeti et al., 2018; Nakanishi et al., 2018; Ruggiero et al., 2015; X. Zhou et al., 2011). Las fases MAX son materiales compuestos por un metal de transición, elemento del grupo A, y Carbono o Nitrógeno. Se caracterizan por tener propiedades como ligereza; resistencia a la oxidación en temperaturas de hasta  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; resistencia a la corrosión; resistencia a la deformación (módulo de Young alrededor de  $300\text{ GPa}$ ); tolerancia al daño, donde en la prueba de Vickers, en lugar de la formación de grietas, las fases MAX activan mecanismos como la delaminación, retorcimiento y extracción de granos individuales; propiedades tribológicas, como disminuir el coeficiente de fricción y tasa de desgaste de los metales sobre el que se deposita (Gonzalez-Julian, 2021); y biocompatibilidad (Ke, 2018). Dichas características los hacen ideales para solucionar los problemas de desgaste y *running-in* en estos implantes.

## **1.2 Marco teórico: Componentes tribológicos en los implantes de rodilla y cadera y métodos para su medición.**

En esta sección se explicarán las propiedades tribológicas presentes en el sistema de implantes de rodilla o cadera con líquido sinovial, como el desgaste, lubricación y fricción. Asimismo, se detallarán los tipos de desgaste y lubricación que se encuentran en este sistema tribológico. También se explicarán las formas de cuantificarlos como los ensayos de *pin-on flat*, *pin-on disk* o ángulo de contacto. Finalmente, también se explicarán las gráficas resultantes de estas mediciones, la fase de *running-in* y la curva de Stribeck.

### 1.2.1 Definición y explicación de tribología

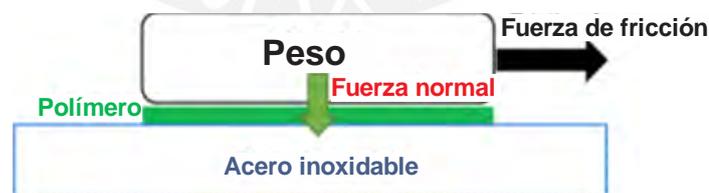
La tribología es la ciencia que estudia el comportamiento del movimiento relativo entre dos superficies (Uchiyama, 2016). Algunas características tribológicas son la fricción, el desgaste y rugosidad (Sahoo et al., 2019). Es usada en el estudio de materiales expuestos a estos movimientos, como los implantes ortopédicos, dentales u oftalmológicos (Yan, 2010). Por ejemplo, es importante minimizar la tasa de desgaste y el coeficiente de fricción, si se desea aumentar el tiempo de vida útil del dispositivo. Por ello, se realizan ensayos tribológicos a los materiales antes de su implementación en dispositivos médicos (Sahoo et al., 2019). Asimismo, cuando se analiza la tribología de un material, se debe tener en cuenta a la tribología como un sistema. Esto quiere decir que se deberán considerar más parámetros, a parte del material que se analiza, tales como el material de la contraparte con la que se realiza el ensayo, la velocidad y fuerza de la contraparte sobre el material, la temperatura, humedad, atmosfera, presión, rugosidad y lubricación (Gonzalez-Julian, 2021).

### 1.2.2 Definición y explicación del coeficiente de fricción

El coeficiente de fricción (COF) es una magnitud adimensional resultado de la división entre la fuerza de fricción y la fuerza normal ( Figura 1-3). Esto significa que mientras menor sea el COF, menor será la fuerza necesaria para que se pueda deslizar un material sobre otro. Se calcula mediante la Ecuación 1.

$$\mu = \frac{F_{\text{Fricción}}}{F_{\text{Normal}}}$$

*Ecuación 1* Calculo del coeficiente de fricción



*Figura 1-3* Componentes usados para la medición del coeficiente de fricción (H. Zhang, 2016).

### 1.2.3 Definición de los diferentes tipos de desgaste

El desgaste es la pérdida de material en una superficie y/o subsuperficie debido a un movimiento relativo en dicha superficie (Sierra, 2016). Este se divide en diferentes tipos: adhesivo, abrasivo, erosivo, desgaste por frotamiento inquietante (ingl. Fretting), fatiga, corrosivo, deformación y arado (Devaraju, 2015). De dichos tipos,

los que se encuentran en los implantes de rodilla y cadera son el abrasivo, adhesivo, corrosivo y fatiga (Merola & Affatato, 2019)(Fabry et al., 2015). El desgaste abrasivo se refiere al desgaste generado por deslizamiento de un material duro sobre una superficie más áspera. Mientras que el adhesivo, se da cuando las fuerzas de enlaces atómicos son tan fuertes que generan que los fragmentos de una superficie se adhieran a la otra superficie de la contraparte. El desgaste corrosivo, es un proceso químico que ocurre en la interfase de los componentes articulados y el entorno. Finalmente, el desgaste de fatiga, se genera por movimientos cíclicos de esfuerzo de corte o deformación que sobrepasan la resistencia a la fatiga del material, este genera grietas en la superficie y sub superficie (Fabry et al., 2015). En la Figura 1-4 se tiene ilustraciones esquemáticas de estos tipos de desgastes.

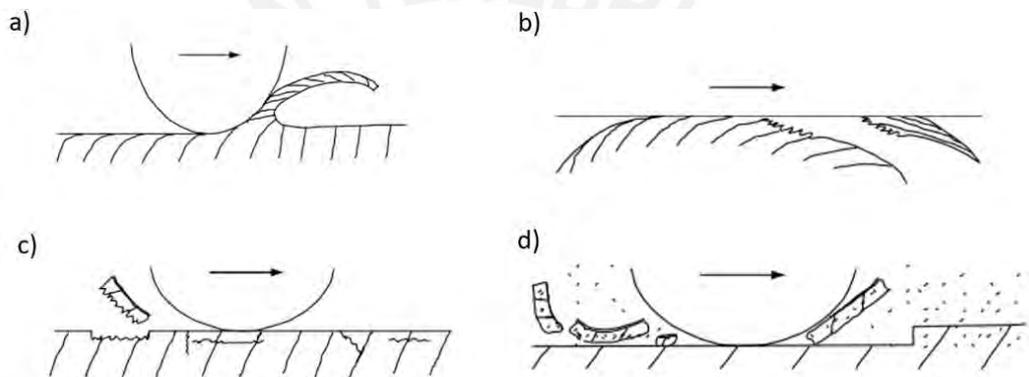


Figura 1-4 Tipos de desgaste en los implantes de rodilla y cadera a) abrasivo, b) adhesivo, c) corrosivo, y d) fatiga (Kato, 2014).

#### 1.2.4 *Running-in*

*Running-in* es el proceso inicial de deslizamiento entre dos superficies sólidas y que están juntas bajo una fuerza normal diferente a cero. Este se denomina también a una técnica que aplica procedimientos intencionales con el fin de generar superficies tribológicas y mejorar el rendimiento de rodamientos (Blau, 2013). Por ejemplo, al realizar una operación de implante de cadera o rodilla se hace un movimiento intencional del implante denominado fase de *running-in*, el cual puede ocurrir durante el primer periodo de un millón de ciclos, después de los cuales la película del lubricante aumenta (F. Liu, Z.M. Jin, C. Rieker, F. Hirt, P. Roberts, 2018). También, al aumentar el grosor de la película elasto-hidrodinámica, el desgaste volumétrico generado durante la fase *running-in* disminuye (Dowson & Neville, 2014), como se observa en la Figura 1-5. Siendo así, en los implantes de articulaciones, se busca que la fase de *running-in* tenga la menor duración posible, de manera que se llegue a la fase estable

en el menor tiempo posible y se evite la exposición innecesaria del paciente en cirugía de artroplastia.

En los ensayos tribológicos se simulan los ciclos de caminata con movimientos cíclicos bidireccionales o circular. En estos, al estabilizarse el coeficiente de fricción después de determinado número de ciclos, dependiendo del material, se alcanza la fase de *running-in* (Figura 1-6). Además, durante la fase de *running-in*, la pérdida de material aumenta, y la rugosidad disminuye (Figura 1-6). Esto se debe al aplanamiento de la superficie, donde se aplanan asperezas en la superficie y el material de las asperezas llena los huecos de las superficies (Figura 1-7) (K. Zhang et al., 2019) .

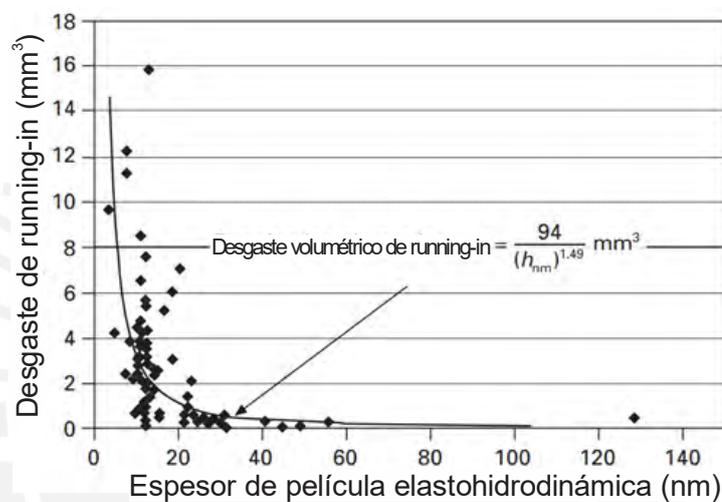


Figura 1-5 Gráfica de desgaste volumétrico de *running-in* en implante total de cadera vs grosor teórico de la película elasto hidrodinámica (Dowson & Neville, 2014).

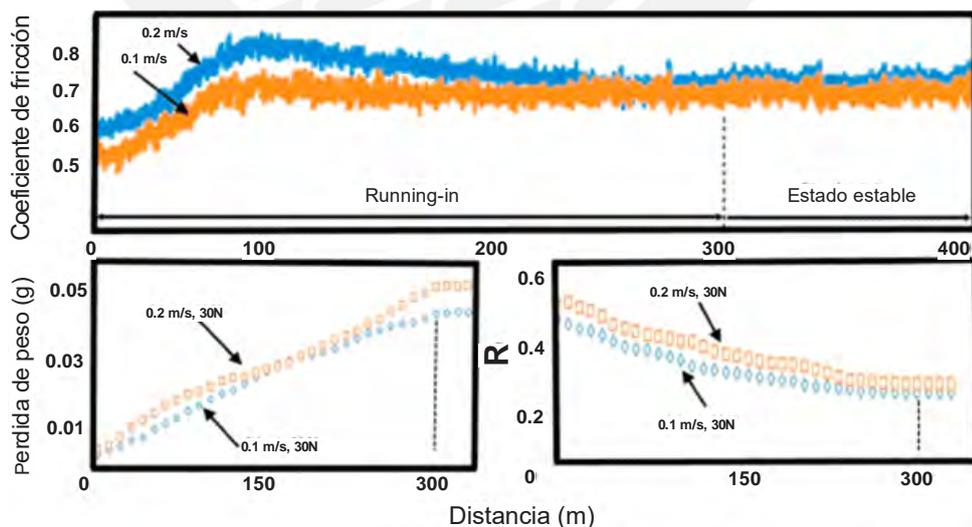


Figura 1-6 Gráfica de coeficiente de fricción, pérdida de peso y rugosidad ( $R$ ) vs distancia recorrida, la fase *running-in* se alcanza cuando alguna de estas propiedades se ha estabilizado con respecto a la distancia (Nečas et al., 2020).

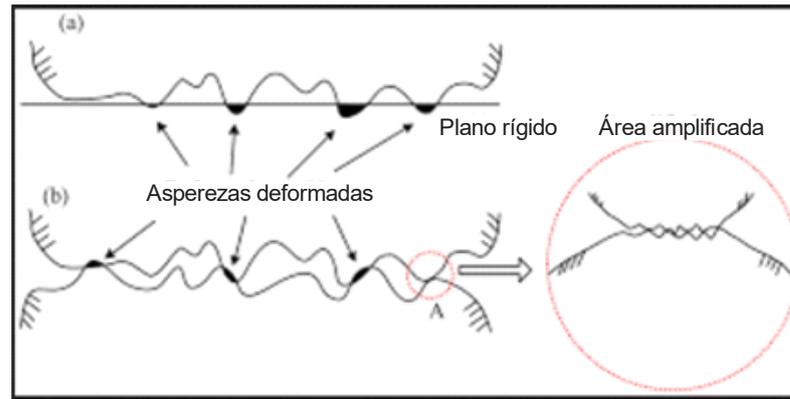


Figura 1-7 Comportamiento de las asperezas en la superficie del material durante la fase de running-in (K. Zhang et al., 2019).

### 1.2.5 Lubricación

Por otro lado, la lubricación es generada al insertar un lubricante entre superficies de contacto reduciendo la fricción entre estas (Devaraju, 2015), favoreciendo también al enfriamiento del sistema (Sierra, 2016). Además, se divide en tres niveles de lubricación, según la curva Stribeck: lubricación límite, mixta e hidrodinámica. El nivel en el que se encuentre dependerá de la relación entre el grosor del lubricante y la rugosidad de la superficie (Yan, 2010).

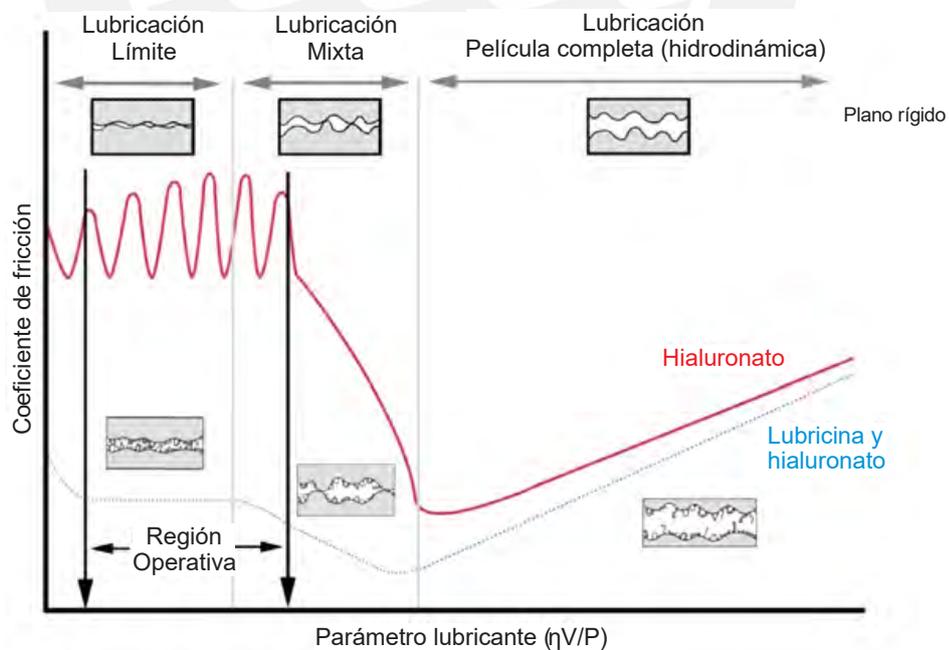


Figura 1-8 Gráfica de Curva de Stribeck para un fluido sinovial (Jay & Waller, 2014).

En la cadera y la rodilla existe un lubricante articular denominado líquido sinovial, el cual reduce el desgaste entre los huesos, pues amortigua y reduce la fricción entre

ellos. Este fluido está compuesto principalmente por albúmina, globulina, ácido hialurónico y lubricina, los cuales determinan el espesor de película, coeficiente de fricción y tasa de desgaste. De la misma forma, en interacción con los implantes, estas propiedades variarán dependiendo del material superficial, la humectabilidad, la temperatura y la presión del implante. Este líquido además se diferencia de otros fluidos en el cuerpo, por su alto contenido de proteínas y ácido hialurónico, los cuales tienen una gran influencia en la lubricación límite. Dichos factores se deben tomar en cuenta al evaluar la tribología del fluido sinovial, de hecho, en pacientes con osteoartritis, la concentración del ácido hialurónico disminuye, generando que el pH aumente, lo cual genera una reducción en la viscosidad a bajas velocidades de cizallamiento (Kung et al., 2015)(Ghosh et al., 2014).

En la Figura 1-8 se observa el comportamiento de la curva de Stribeck para un líquido sinovial. En este juega un rol importante la lubricina ya que esta proteína regula la proliferación y adhesión del líquido sinovial. Para el caso de la lubricación límite, la velocidad del fluido es baja, y el espesor de la película de lubricina es igual al de las asperezas de la superficie de la articulación. Sin embargo, en el caso que no tenga esta proteína, la velocidad será mayor e igual a la de la superficie de la articulación, por lo que, también generará mayor coeficiente de fricción. Finalmente, para el caso de lubricación hidrodinámica, el espesor de la rugosidad de las superficies de las articulaciones en contacto es ligeramente menor al del fluido sinovial. Entonces para el caso de pacientes con deficiencias en la producción de fluido sinovial como la osteoartritis, presentan menos espesor, generando un mayor coeficiente de fricción que daña la articulación y caminar de la persona. En un implante de rodilla o cadera, el comportamiento de esta curva dependerá de la viscosidad, velocidad de deslizamiento, radio del implante y la carga aplicada. Estos determinarán el valor del coeficiente de fricción y el desgaste.

En conclusión, al estudiar la tribología de un componente, se debe analizar al conjunto de las partes involucradas como un sistema. Esto, debido a que las propiedades tribológicas variarán dependiendo de factores como el contra material, componentes químicos, temperatura, líquido, mojabilidad o presión.

## 1.2.6 Tipos de ensayos tribológicos

### 1.2.7 Ensayo de desgaste por deslizamiento

En este tipo de pruebas las muestras se someten a diferentes formas de recorridos por un pin, como el unidireccional, oscilatorio, espiral y otros.

Uno de los tipos de pruebas más usado, es el unidireccional, también llamado *pin-on-disk*. Con esta técnica se puede medir las propiedades de desgaste y fricción del material, así como en ambientes controlados, como con lubricación. En este ensayo, se coloca un pin, que se desliza sobre un disco que está rotando a una velocidad constante como en la Figura 1-9 y así mismo, el pin, tendrá una carga y velocidad que dependerán del valor configurado para el ensayo. (Ahmed & Dakre, 2022)

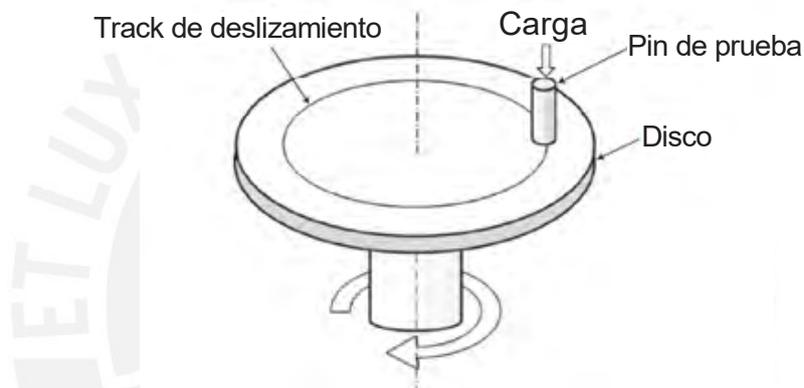


Figura 1-9 Ensayo de desgaste por deslizamiento pin-on-disk (Ahmed & Dakre, 2022).

El otro tipo de prueba, es el de deslizamiento recíproco, también llamado pin-on-plate, donde, generalmente, el plato con la muestra se mueve hacia atrás y adelante para generar el deslizamiento entre materiales como en la Figura 1-10; sin embargo, también existen otras configuraciones donde el pin es el que se mueve, y el plato permanece fijo. Los parámetros que pueden variar, son la carga del pin, y la velocidad de deslizamiento, y se puede aplicar en condiciones secas o con lubricante (Ahmed & Dakre, 2022). En este ensayo, se obtiene como resultados el coeficiente de fricción, con el cual se puede obtener la resistencia de la muestra al deslizamiento entre piezas, ante determinada fuerza normal y velocidad aplicada de la contraparte.

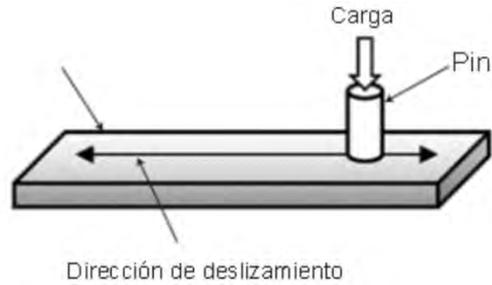


Figura 1-10 Configuración del pin-on-plate (Ahmed & Dakre, 2022).

### 1.2.7.1 Prueba de desgaste por rodadura

En esta prueba se tienen diversas configuraciones, como en la Figura 1-11, donde hay tres esferas en un plato. Esta técnica se puede usar en condiciones secas o lubricadas (Ahmed & Dakre, 2022). En este ensayo se obtiene como resultado la tasa de desgaste de la muestra, en el cual se evalúa la pérdida o cambio del material después de haberse sometido al ensayo.

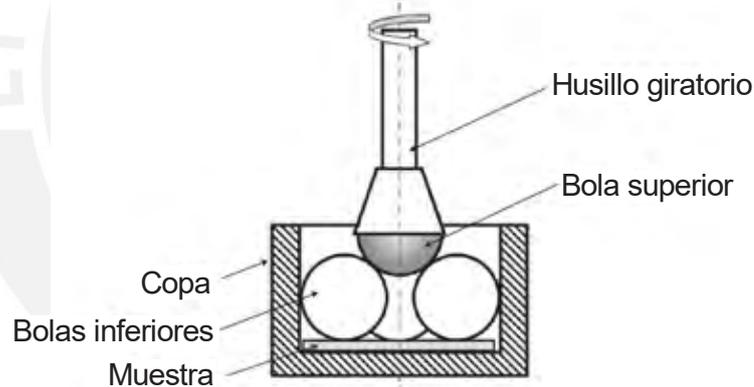


Figura 1-11 Ensayo de desgaste por rodadura con 3 balones sobre un medio lubricado (Ahmed & Dakre, 2022).

### 1.2.7.2 Prueba de desgaste por rayado

En esta prueba se realiza un rayón en una muestra a una velocidad, carga, número de rayones y longitud de recorrido. También se puede realizar ante condiciones secas o lubricadas, para esto puede usarse dos tipos de indentadores, pirámide de base cuadrado (Figura 1-12) o secciones transversales circulares (Ahmed & Dakre, 2022).

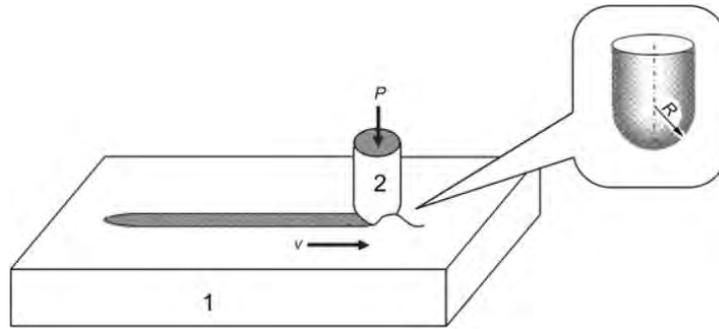


Figura 1-12 Prueba de desgaste por rayado con indentadores pirámide de base cuadrado (Ahmed & Dakre, 2022).

### 1.2.7.3 Prueba de desgaste por abrasión

La prueba de abrasión de dos cuerpos contiene un pin el cual tiene como contraparte una superficie áspera, como se muestra en la Figura 1-13. Esta genera indentaciones y rayones. El pin quita el material a estudiar por corte, deformación plástica y fractura superficial.

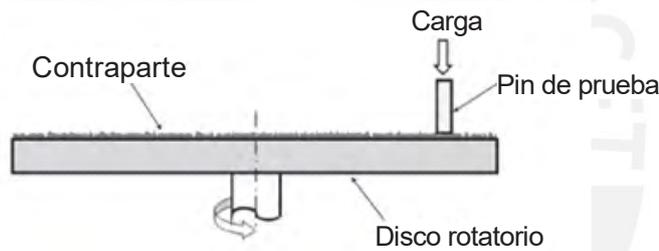


Figura 1-13 Prueba de desgaste por abrasión con pines que generan rayones (Ahmed & Dakre, 2022).

De estos ensayos, los más usados en pruebas tribológicas a materiales de implantes de articulaciones, son el pin-on-plate y pin-on-disk. En especial este último porque simula el movimiento rotacional de la cadera o rodilla; mientras que el pin-on-plate puede simular de manera general el desgaste en una caminata.

### 1.2.8 Ensayo de ángulo de contacto

El ángulo de contacto cuantifica la mojabilidad de la muestra. La mojabilidad es la propiedad de un líquido a mantener contacto con una superficie sólida, y depende de las interacciones moleculares de tipo adhesivo entre el líquido y la superficie; y del tipo cohesivo, del líquido (Moldoveanu & David, 2017). Además, si el ángulo es

mayor a  $90^\circ$ , significa que la superficie es hidrofóbica, mientras que si es menor a  $90^\circ$  significa que es hidrofílica (Sarkar et al., 2020).

Los tres métodos más usados son la gota sésil, la burbuja cautiva y la técnica de la placa de Wilhelmy. En el método de la gota sésil se mide la estática trifásica y ángulo de contacto dinámica, mediante la medición del ángulo, la cual puede realizarse con un goniómetro (Alghunaim et al., 2016). El procedimiento consta en colocar una gota de, generalmente,  $2 \mu\text{L}$  de un líquido sobre una superficie sólida mediante una aguja o micropipeta (Figura 1-14). El ángulo que se forma en la muestra se observa bajo un lente o cámara que lo enfoque, y la medición del ángulo se realiza con un goniómetro.

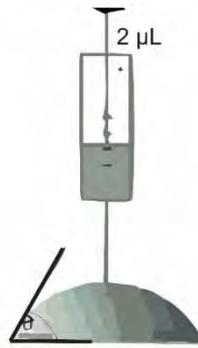


Figura 1-14 Prueba de la gota sésil con  $2 \mu\text{L}$  insertados por una aguja, para luego medir el ángulo de la gota ( $\theta$ ) y cuantificar la mojabilidad con la muestra (Terpiłowski et al., 2016).

La técnica de burbuja cautiva puede usar gota de aire o líquido sobre una superficie sumergida en un medio líquido. La gota será insertada por un tubo en forma de U, donde se medirán los ángulos de avance y retroceso, como se muestra en la Figura 1-15.

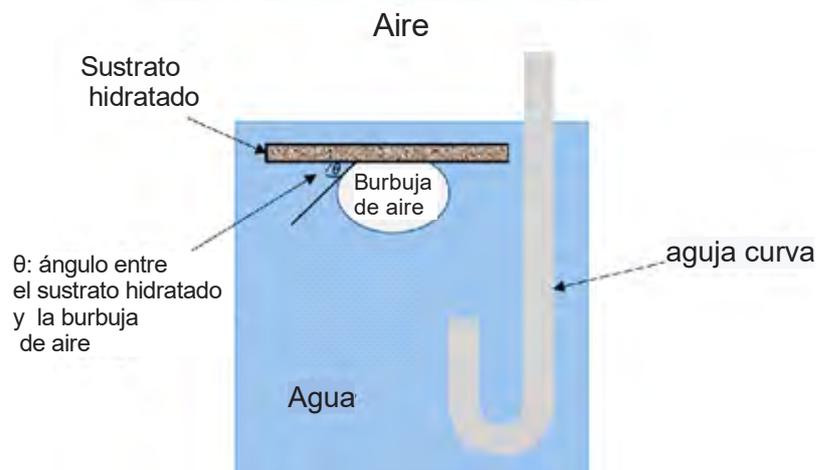
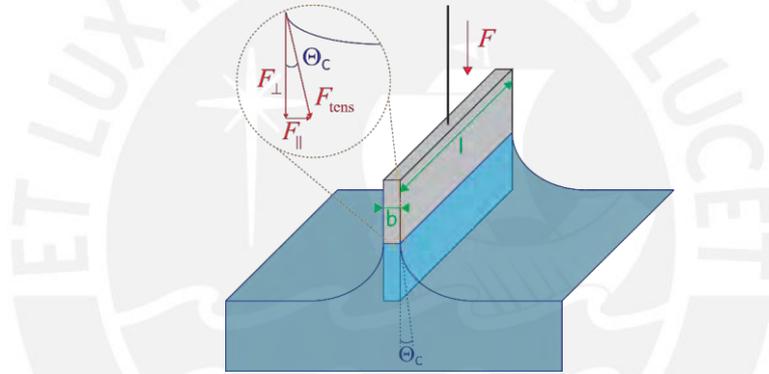


Figura 1-15 Técnica de burbuja cautiva (H. Chen et al., 2018).

En la técnica de placa de Wilhelmy se miden los ángulos generados por la fuerza ejercida mientras la muestra este inmersa o retirada de un medio líquido, como se muestra en la Figura 1-16. En este, para calcular la tensión superficial, se debe de a la fuerza aplicada contigua a la placa ( $F_{\perp}$ ), el perímetro de la placa ( $L$ ) y el ángulo formado entre la placa y el líquido sobre el que es sumergida ( $\cos \theta_c$ ). También se deberá medir el ángulo formado entre la muestra y el fluido, el cual es un ángulo tangencial a la curva formada entre estos dos. Finalmente, se tiene en cuenta al perímetro de la muestra. Con estos datos, se reemplaza en la Ecuación 2, y se obtiene la tensión superficial.

$$\sigma = \frac{F_{\perp}}{L \cdot \cos \theta_c}$$

*Ecuación 2. Tensión superficial usando la técnica de Wilhelmy.*



*Figura 1-16 Técnica de placa de Wilhelmy, (Wilhelmy Plate Method - DataPhysics Instruments, n.d.).*

De estos ensayos, el que se usa en implantes es el método de la gota sésil, mediante el cual se analizan líquidos como agua desionizada, suero o líquidos que simulen a fluidos corporales, para conocer el comportamiento hidrofílico o hidrofóbico de la muestra, mediante la medición del ángulo de contacto. Si se obtiene que el material es hidrofílico significa que tendrá un comportamiento de lubricación por hidratación que le permitirá reducir la fricción con otras superficies (Ghosh & Abanteriba, 2016). Por otro lado, si es hidrofóbico, el material es bactericida, al no generar un ambiente favorable para la formación de bacterias, reduciendo el riesgo de infección séptica por uso de implantes (Ching, Choudhury, Nine, & Abu Osman, 2014).

### **1.3 *Revisión de la literatura con respecto a los materiales usados en implantes de rodilla y cadera, y los ensayos para su caracterización***

En esta sección, se mostrarán los estudios que se han realizado para determinar la viabilidad o mejora en el uso de materiales para implantes de rodilla o cadera. Para esto se presenta en la Tabla 1-3 a los materiales de estudio, y algunas propiedades mecánicas como dureza, rugosidad, límite elástico. Además, también se muestra las contrapartes que se usaron para los ensayos tribológicos.



Tabla 1-3 Materiales a los que se les realizaron pruebas tribológicas para comprobar su implementación como componente femoral o acetabular en implantes de rodilla o cadera.

Material	Contraparte	Coefficiente de fricción	Densidad del material	Composición	Propiedades mecánicas	Autor
Ti6Al4V	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> esferas	~0.4	4.43 g/cm <sup>3</sup>	Al (6.4 %), V(3.8 %), C (0.01 %), Fe(0.23 %), O(0.12 %), N(0.02 %), H(0.0074 %), Ti	Límite elástico: ~880 MPa; Módulo de Young: ~110 GPa; Dureza de Vickers: 345.75 ± 5.15	(Injeti et al., 2018)
Ti24Nb4Zr8Sn	Esfera de acero 100Cr6	~0.6	-	Nb (24.2 %), Zr (3.96 %), Sn (8.10 %), O (0.13 %), Ti	Límite elástico: ~637 MPa; Módulo de Young: ~49 GPa; Dureza de Vickers: 226.17 ± 7.84	(Injeti et al., 2018)
UHMWPE	Acero inoxidable austenítico AISI 420C	0.11 - 0.14 (bajo condiciones secas), 0.03 - 0.08 (bajo condiciones lubricadas)	-	-	-	(Ruggiero et al., 2015)
UHMWPE	CoCrMo	0.05 - 0.3	0.935 g/cm <sup>3</sup>	Tipo gamma-N2-sterilized GUR 1020	Desgaste: 1.0 × 10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm a 8.1 × 10 <sup>-6</sup> mm <sup>3</sup> /Nm	(X. Zhou et al., 2011)

acero inoxidable con alto contenido de nitrógeno	UHMWPE	-	-	-	Desgaste: $2.25 \text{ E-}07 \pm 3.7 \text{ E-}08 \text{ mm}^3/\text{Nm}$	(X. Zhou et al., 2011)
UHMWPE	CoCrMo	~0.7	-	Co-28Cr-6Mo	Rugosidad: $0.001 \text{ }\mu\text{m}$ ; Desgaste: $0.4 \text{ mm}^3/\text{Nm}$	(Nakanishi et al., 2018)
CoCrMo	CoCrMo	0.04	-		Rugosidad: $3.6 \pm 0.5$ ; Potencial de contacto: 12 mV	(Choudhury et al., 2013)
Alumina	Alumina	-	-	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Desgaste: $0.74 \pm 1.73 \text{ mm}^3/\text{millón de ciclos}$	(Al-Hajjar et al., 2013)
ZTA	ZTA	-	-	$\text{Al}_2\text{O}_3(20 \%), \text{ZrO}_2(80 \%)$	Desgaste: $0.06 \pm 0.004 \text{ mm}^3/\text{millón de ciclos}$	(Al-Hajjar et al., 2013)

### 1.3.1 Análisis de las propiedades tribológicas y tipos de desgaste en implantes de rodilla y cadera

En los implantes de rodilla y cadera es necesario realizar estudios del comportamiento tribológico para poder determinar si se puede usar en personas, y tener un promedio de vida del implante de 25 años (Evans, Evans, et al., 2019; Evans, Walker, et al., 2019). De esta manera se reduce el riesgo de operaciones y se aumenta la calidad de vida de los pacientes. En las siguientes líneas, se presentarán algunos estudios que se realizaron a materiales de implantes de rodilla y cadera para determinar su viabilidad. En un estudio (Injeti et al., 2018) realizado a Ti6Al4V y Ti24Nb4Zr8Sn, se hicieron pruebas con un tribómetro *pin-on-disk* con el fin de encontrar los valores de propiedades tribológicas de estos materiales. Para dicho ensayo, se colocaron las muestras en un porta muestras lleno de con solución de fluido corporal simulado (SBF), cuyas concentraciones de iones son parecidas a las presentes en el plasma sanguíneo humano, y se giró a velocidades de deslizamiento de 50 rpm, 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm. Después, la fricción se obtuvo al medir la fuerza tangencial, y el desgaste fue medido mediante la aplicación de diferentes cargas y velocidades de deslizamiento. Dentro de los resultados se obtuvo que el desgaste en la aleación Ti6Al4V fue abrasivo, y en la otra fue adhesivo y abrasivo. En otro estudio (Ruggiero et al., 2015), la fricción y las propiedades de desgaste se midieron con prueba de *pin-on-flat* en temperatura ambiente y humedad controlada a diferentes cargas de contacto y frecuencias. En estos ensayos se obtuvo que durante la fricción de UHMWPE y metales, hay una adhesión en la zona de contacto y deformación del polímero.

Por otro lado, para la medición del desgaste existen normativas donde detallan los parámetros para los ensayos, como en la ISO 14242-1:2014, donde se describen los parámetros de carga y desplazamiento para máquinas de prueba de desgaste y las condiciones ambientales para implantes de cadera; mientras que en la ISO 142433:2014 se describen estos valores para los implantes de rodilla.

Por otra parte, los tipos de desgaste que se obtienen en los implantes de rodilla son adhesivo, abrasivo, fatiga y triboquímico (Fabry et al., 2015); mientras que, para los implantes de cadera, se obtienen los desgastes adhesivos, *ploughing*, abrasivo y corrosivo (Merola & Affatato, 2019; J. W. Wang et al., 2019). Cada tipo de desgaste

se caracteriza por su mecanismo, por ejemplo, la fatiga está relacionada a picaduras y delaminación; el desgaste abrasivo se diferencia por diferentes grados de pulido y rayado; y el desgaste corrosivo depende de la elección de materiales metálicos (Basri et al., 2019). Para la medición de estos, se deberá considerar el motivo del estudio; por ejemplo, si se quiere hacer una comparación de materiales, se deberá hacer una prueba por dispositivos que proporcionen una rotación unidireccional o movimiento alternativo. Asimismo, para el desgaste volumétrico, se considera el número de ciclos como tiempo de uso, siendo así que, un millón de ciclos es equivalente a un año de uso (Jin & Fisher, 2014).

Además, otro estudio (Battaglia et al., 2014) buscó comparar los efectos del tamaño y peso del paciente como factores en el comportamiento tribológico de una prótesis de rodilla, para lo cual se usó un simulador de rodilla con parámetros especificados en la ISO 14243 con el fin de obtener los parámetros tribológicos (Affatato et al., 2013), teniendo como resultado que el efecto más crítico se da en un paciente con aumento de peso corporal posterior a la operación, donde además el implante de rodilla sea de pequeña dimensión. También, para medir la fricción en otro estudio se usó un simulador funcional de fricción de cadera con carga dinámica y velocidad angular (Jin & Fisher, 2014).

### **1.3.2 Mojabilidad y métodos para su medición con líquido sinovial y materiales de implantes de rodilla y cadera**

La mojabilidad es la propiedad de un líquido a mantener contacto con una superficie sólida, y depende de las interacciones moleculares de tipo adhesivo entre el líquido y la superficie; y del tipo cohesivo, del líquido (Moldoveanu & David, 2017). Esta se puede medir mediante la técnica del ángulo de contacto, para lo cual el método más usado es el de la gota sésil, con el que se mide la estática trifásica y ángulo de contacto dinámica, mediante la medición del ángulo, la cual puede realizarse con un goniómetro (Alghunaim et al., 2016). Además, si el ángulo es mayor a  $90^\circ$ , significa menor mojabilidad o hidrofóbico en la superficie; mientras que si es menor a  $90^\circ$  significa mayor mojabilidad o hidrofílico (Sarkar et al., 2020). A continuación, se explicarán algunos métodos usados en materiales de implantes para medir su mojabilidad con el líquido sinovial. En un estudio (Visco et al., 2021) se usó el método de la gota colgante

con fluido sinovial simulado (SSF) y UHMWPE, midiendo diez veces la altura y el diámetro de la base de una gota de 1  $\mu\text{L}$  a temperatura y presión ambiente, y humedad relativa de 35 %. Además, el ángulo de contacto fue evaluado por el método de la gota sésil en base a la ASTM D7334, las pruebas se realizaron en muestras mojadas de SSF y sin mojar, obteniéndose un ángulo de contacto mayor a  $90^\circ$  antes de mojar en SSF, el cual aumentó después de mojar la muestra en SSF a  $20^\circ\text{C}$  y  $37^\circ\text{C}$ , estos cambios de temperatura se realizaron con el fin de evaluar los diferentes comportamientos a temperatura ambiental y corporal. En otro estudio (Catauro et al., 2020) se hicieron pruebas de mojabilidad a nanocompuesto de UHMWPE/CNF(*carbon nanofiller*) con SSF también siguiendo el estándar ASTM D7334, obteniéndose ángulos mayores a  $90^\circ$  antes de sumergir la muestra a SSF, el cual se mantuvo mayor a  $90^\circ$  por 14 días, después de los cuales el ángulo fue menor a  $90^\circ$  perdiendo su característica de repeler al SSF. Igualmente, en otra investigación (Hirwani et al., 2022) sobre compósitos de polímero epoxi con UHMPWE, se midió el ángulo de contacto con agua y suero bovino diluido usando un goniómetro con el método de la gota sésil. Entonces, en la mayoría de los ensayos mencionados se obtuvo ángulos mayores a  $90^\circ$  cuando se realizaron pruebas con líquido sinovial en materiales de implantes.

#### **1.4 Soluciones encontradas en la literatura sobre lubricantes en implantes y propiedades tribológicas de las fases MAX**

En la presente sección se presentan los estudios que se realizaron a materiales con potenciales usos como lubricantes sólidos en implantes de rodilla y cadera. Para ello, se muestran los ensayos y resultados obtenidos, y los valores de coeficiente de fricción y desgaste. Asimismo, también se presentan los ensayos con líquidos como simulaciones de líquido sinovial.

##### **1.4.1 Estudios de materiales para su uso como lubricantes sólidos de implantes de rodilla y cadera**

De la misma forma, también se encontraron estudios de lubricantes sólidos con aplicaciones en implantes de rodilla y cadera. Por ejemplo, en un estudio, (Zai et al.,

2019) se añadieron multicapas de grafeno al UHMWPE para actuar como lubricante sólido entre las superficies articuladas, obteniendo que la pérdida de masa por desgaste y el coeficiente de fricción se redujeron a la mitad del valor obtenido sin el lubricante, de 1.5 a 0.7 mg en pérdida de masa, y de 0.042 a 0.022 en coeficiente de fricción; también la resistencia de polarización, que es un valor que indica la resistencia contra la corrosión, subió de  $0.90 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$  a  $18.0 \text{ M}\Omega \text{ cm}^2$ . En otro estudio (Dong & Qi, 2015) se midió el potencial de los grafenos como materiales para bio superficies, y se obtuvo que para nano plaquetas de grafeno (GNP) en una matriz de TiAl el COF se reduce de 0.57 a 0.36, y el desgaste de  $3.12 \times 10^{-4}$  a  $0.33 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ . Además, la GNP con matriz de UHMWPE generó que un COF de 0.410 bajó a 0.255, y el desgaste bajó con respecto a la pérdida de volumen de 0.47 a  $0.11 \mu\text{m}^3$ . También en otro estudio, (Yousef et al., 2017) al adicionar nano relleno de carbono como lubricante sólido en UHMWPE con parafina se redujo la tasa de desgaste, comparado con solo UHMWPE, hasta en un 42 % (de  $65.4 \times 10^{-6}$  a  $37.9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ), 64 % (de  $25.5 \times 10^{-6}$  a  $9.2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ) y 83 % (de  $14.7 \times 10^{-6}$  a  $2.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ) en ensayos con aire, lubricante artificial y natural, respectivamente. Igualmente, en otro estudio (Sadeghi et al., 2019) al agregar un lubricante sólido de doble capa de óxido de grafeno (GO)-poli(vinilpirrolidona) (PVP) (PGO) en sustratos de Ti6Al4V se redujo el coeficiente de fricción de 0.5 a menos de 0.03. También, en otra investigación (Hukeri & Harsha, 2014) se propuso aplicar  $\text{MoS}_2$  para aumentar el tiempo de vida en las prótesis de rodilla, obteniendo que el coeficiente de fricción con este material es menor a 0.1 por lo que sería posible aumentar el tiempo de vida del implante hasta un 50 %. Otros lubricantes sólidos son el PTFE, el cual consigue coeficientes de fricción hasta 0.05. Los *diamond like carbon* (DLC) que presentan coeficientes de fricción (COF) desde 0.001 hasta 0.7 dependiendo si es hidrogenada o no, además en algunos casos este bajo valor en COF se relaciona a un bajo valor en la tasa de desgaste (hasta el orden de  $10^{-9} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ). Por otra parte, los MXene en sustrato de titanio recubiertos con DLC tienen un coeficiente de fricción entre 0.1 y 0.2 en su fase estable, mientras que níquel texturizado recubierto de plata a temperatura ambiente tiene un COF entre 0.3 y 0.4 en estado estable (Rosenkranz et al., 2021). En otro estudio (Chen et al., 2018), se usó al nitrato de boro hexagonal (h-BN) en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , con h-BN 20vol % (el 20 % del contenido es h-BN) desplazado contra aleación de titanio, y se obtuvo un COF de  $\sim 0.3$  y 0.4 en solución salina fisiológica (PS) y suero bovino (BS) respectivamente. En otro estudio

(Ghalme et al., 2016), evaluó también la carga aplicada, y encontraron que una carga de 15 N y 8 % h-BN en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  es adecuada para minimizar la pérdida por desgaste contra la superficie de contacto de alúmina. Además, según otra investigación (Tozar & Karahan, 2018) en implantes biomédicos de Ti6Al4V, se obtuvieron mejoras en las propiedades tribológicas al añadir lubricante sólido de h-BN a una concentración de  $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , para el cual se obtuvo un COF de 0.366 y una rugosidad superficial promedio de 373 nm. Otro estudio, utilizó politetrafluoroetileno (PTFE) como lubricante sólido obteniendo un COF menor a 0.1, además al agregar grafito se obtuvo un efecto sinérgico que generó una mejora en la micro dureza, capacidad de carga y propiedades antifricción (Liao et al., 2022). Asimismo, en otro estudio (Ng et al., 2020), la película residual de PTFE +  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sólido actúa como lubricante obteniendo un COF menor a 0.1. También (Ghosh et al., 2015) se realizaron ensayos en líquido sinovial orientado a la osteoartritis (OASF), donde se obtuvo que para la muestra recubierta de DLC con hoyuelos en la superficie, el COF era de 0.157; siendo una superficie con hoyuelos recubierta con DLC beneficiosa en implantes para pacientes con osteoartritis.

#### **1.4.2 Mediciones de coeficiente de fricción y desgaste en las fases MAX $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ y $\text{Ti}_2\text{AlC}$**

De igual importancia, las fases MAX tienen potencial como lubricante sólido debido a sus propiedades tribológicas. Un ejemplo de fases MAX son  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  y  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  para los cuales se han realizado varios estudios para encontrar sus valores de desgaste, fricción u otros parámetros tribológicos. Un estudio (Huang et al., 2007) realizó pruebas tribológicas deslizando el  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  en seco contra un disco de acero con bajo contenido de carbono en un arreglo de prueba para fricción de alta velocidad *block-on-disk* a velocidades de deslizamiento de 20 a 60 m/s y presión normal de 0.8 MPa, obteniendo como coeficiente de fricción valores entre 0.10 y 0.14, y una tasa de desgaste que va desde  $2.3$  a  $2.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  para las velocidades mencionadas. En otro estudio (Xiao & Lv, 2013), se realizó una prueba de  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  contra un disco de acero en un probador del tipo *pin-on-disk* a velocidad de deslizamiento entre 20 a 60 m/s, corrientes eléctricas de 0 a 100 A, y presiones normales de 0.1 a 0.6 MPa. En este se encontró que, al aumentar la corriente, presión y velocidad en los rangos mencionado, aumentan el coeficiente de fricción de 0.11 a 0.65 y la tasa de desgaste de  $2.13 \times 10^{-6}$  a  $7.75 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ; además el mínimo valor de COF se da a 0 A,

60 m/s y 0.6 MPa, y el máximo se da en 100 A, 60 m/s y 0.6 MPa. También en otro estudio (S. Wang et al., 2015) se realizaron pruebas tribológicas en aire deslizando  $Ti_3AlC_2$  contra SiC a temperaturas de 25 a 400 °C, generando que el coeficiente de fricción aumente casi linealmente dependiendo del aumento de temperatura. El coeficiente de fricción a 25 °C se mantuvo en 0.51, luego en 200 °C aumentó a 0.64, y en 400 °C a 0.77. Además, las tasas de desgaste fueron  $3.40 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ,  $9.89 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  y  $5.75 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  para las temperaturas mencionadas respectivamente.

Por otro lado, (Singh et al., 2019) en otra investigación, para encontrar los valores de las propiedades tribológicas en  $Ti_2AlC$  se realizaron pruebas de indentación con detección de profundidad usando un nano indentador bajo condiciones ambientales, aplicando 4 cargas, 1000, 2000, 3000 y 4000  $\mu\text{N}$ , obteniendo COF de 0.11, 0.15, 0.22 y 0.22, para las cargas respectivamente; y una profundidad de rayado de 27.06, 39.19, 46.20 y 63.59 nm para cada carga. Asimismo, otro estudio (Cai et al., 2017) realizó pruebas tribológicas deslizando en seco un acero con bajo contenido de carbono, con valores de carga normal entre 20 a 80 N, y velocidad de deslizamiento de 10 a 30 m/s, dando como resultado que el  $Ti_2AlC$  tiene un coeficiente de fricción que varía entre 0.3 a 0.45 y tasa de desgaste entre 1.64 y  $2.97 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ .

Tabla 1-4 Coeficientes de fricción y desgaste medidos en ensayos a  $Ti_3AlC_2$  y  $Ti_2AlC$ .

Fases MAX	Material de contraparte	Coefficiente de fricción	Desgaste	Referencia
$Ti_3AlC_2$	Disco de acero al carbono	0.1 a 0.14	(2.3 a 2.5) $\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	(Huang et al., 2007)
	Acero (GCr15)	0.11 a 0.65	(2.13 a 7.75) $\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	(Xiao & Lv, 2013)
	punta de diamante piramidal.	0.51 a 0.77	(3.40 a 9.89) $\times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	(S. Wang et al., 2015)
$Ti_2AlC$	SiC	0.11 a 0.22	-	(Singh et al., 2019)
	Acero bajo en carbono	0.3 a 0.45	(1.64 a 2.97) $\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$	(Cai et al., 2017)

## 2. Capítulo 2: Metodología de los ensayos experimentales en Silicio y Fases MAX ( $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ ) sobre Silicio

En el presente capítulo se presentan a los materiales y equipamientos usados en la muestra de fases MAX ( $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ ) depositadas sobre Silicio. Estos ensayos permiten caracterizar la morfología, composición, enlaces y estructura química; así como el coeficiente de fricción, fase *running-in* y mojabilidad de las muestras.

### 2.1 **Materiales:**

#### 2.1.1 Preparación de la muestra de fases MAX $Ti_3AlC_2$ y $Ti_2AlC$ depositadas sobre Silicio 100

La muestra está compuesta por fases MAX sobre sustrato de silicio, siendo las fases MAX que se usarán como lubricante sólido:  $Ti_3AlC_2$  y  $Ti_2AlC$ , y se eligió silicio como material sobre el que se realizará la deposición de fases MAX. Esto se consigue, según un estudio (Torres et al., 2021) con la técnica de pulverización catódica con magnetrón. Para ambas fases MAX, se obtiene la secuencia de Ti-Al-C, las cuales tienen un espesor de 14, 6 y 3.5 nm, para cada elemento, respectivamente. Estas multicapas se depositan en un *wafer* de Silicio, el cual ha sido depositado previamente con 20 nm de  $SiO_2$  (se depositó mediante crecimiento térmico seco) y 80 nm de Nitruro de Silicio (depositado por deposición de vapor químico). Estas capas sirvieron de barreras de difusión para la multicapa de fases MAX, como se observa en la Figura 2-1. La pulverización catódica se realiza a una potencia de 200 W para Ti y Al; y 500 W para el C. Finalmente esta secuencia de capas Ti, Al y C fue repetida 22 veces. Asimismo, se realizaron pruebas de tratamiento térmico rápido, donde se encontró que la fase  $Ti_2AlC$  se forma con temperaturas menores a 850 °C; mientras que, la de  $Ti_3AlC_2$  se forma desde 850 °C y alcanza su máxima pureza a 950 °C. Además, se suele agregar exceso de aluminio para favorecer formación de fases MAX por lo que los porcentajes de concentración no corresponderían necesariamente a la razón de 3:1 en  $Ti_3AlC_2$  o 2:1 en  $Ti_2AlC$  (Mathis et al., 2021) (Torres et al., 2021).

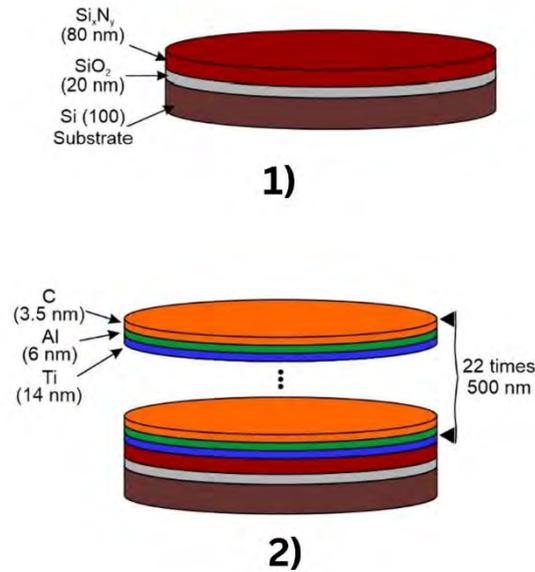


Figura 2-1 Sustrato de Silicio usado para los ensayos de evaluación de características antes del recubrimiento de fases MAX(1), fases MAX recubriendo el sustrato de Silicio(2)(Torres et al., 2021).

### 2.1.2 Líquidos: Agua y agua con NaCl al 3.5 %

Por otro lado, el ensayo de mojabilidad permite determinar la interacción entre la propuesta de lubricante sólido y el líquido sinovial. Por ese motivo, se deberá primero encontrar un elemento que pueda simular las características de un líquido sinovial humano. Para ello se consideró a dos tipos de líquido, agua desionizada y agua desionizada con cloruro de sodio a una concentración de 3.5 %. Este último es conocido también como agua de mar, y se indicará en adelante como agua-NaCl (3.5 %) o NaCl 3.5 %. Por otro lado, para las pruebas de tribología se usaron también gotas de 10  $\mu$ L de NaCl 3.5 % depositadas sobre cada área donde pasaría el camino durante el ensayo (Figura 2-7). Se usó esta concentración de NaCl porque es la que se usa para analizar corrosión de materiales usados como lubricantes en medios salinos (Mamani Alcahuaman & Meza Guzman, 2021)(Qiu et al., 2017). Además, siendo el suero fisiológico un medio salino que contiene 0.9 % de NaCl(Cao et al., 2018) (Rasool et al., 2020), se cumple con las características corrosivas en el cuerpo humano.

## **2.2 Caracterización de las muestras con respecto a su estructura, morfología, comportamiento tribológico, etc.**

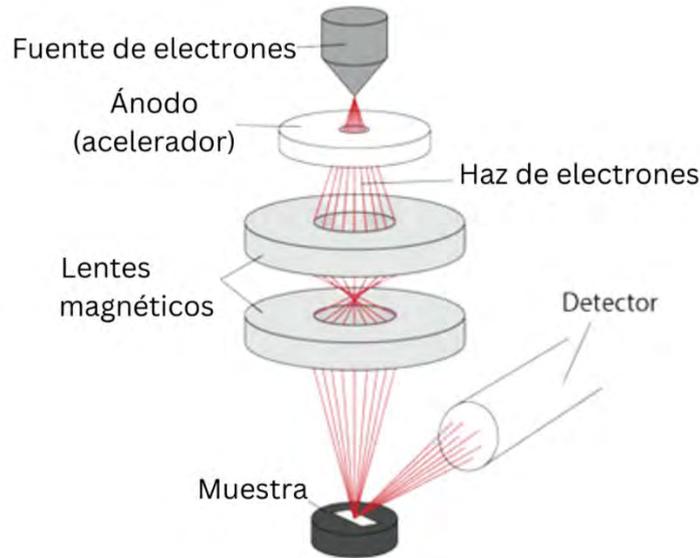
Para la caracterización las propiedades de las muestras se deberá hacer uso de equipos de laboratorio. La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés: *scanning electron microscope*) permitirá caracterizar la morfología. Mediante la Espectroscopia por energía de dispersión de rayos X (EDS por sus siglas en inglés: *energy dispersive spectrometer*), se conocerá la composición química. La Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés: *X-ray diffraction*) permitirá conocer la estructura química. Finalmente, la Espectroscopia de Raman nos dará información sobre los modos vibracionales de los enlaces químicos en la muestra. Los equipos para estos ensayos se encuentran en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM) de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP).

Por otro lado, también se requiere realizar ensayos para la caracterización de propiedades mecánicas como el coeficiente de fricción y fase *running-in*, o pruebas de adherencia con el ensayo de ángulo de contacto. Para estos, se requerirá de un tribómetro con la configuración de *pin-on-plate* y un goniómetro digital. Estos equipos se encuentran en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Universidad de Chile.

En las siguientes líneas se explicará en mayor detalle en qué consisten los ensayos y sus respectivos equipamientos.

### **2.2.1 Microscopia electrónica de barrido**

Para este ensayo se usó el QUANTA 650, para lo cual se colocaron las muestras con un voltaje alto para el haz de electrones de 15 kV y tamaño de spot de 5, y se usaron electrones secundarios. El equipo usa un haz de electrones, los cuales son lanzados sobre el material con la técnica de barrido, como se muestra en la Figura 2-2.



*Figura 2-2 Esquema de funcionamiento con componentes del microscopio electrónico de barrido (University of Cambridge, 2015).*

### 2.2.2 Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X

En esta prueba se usó Detector EDAX Octane Pro EDS con área activa de  $10 \text{ mm}^2$ , el cual estaba anclado al equipo de SEM. El voltaje de aceleración elegido fue de 15 kV para conocer la composición de toda la muestra, y 5 kV para obtener información más detallada del recubrimiento. Esto porque a mayor voltaje, se obtiene información de la composición de los elementos que se encuentran a mayor profundidad en la muestra. Para el EDS se usó el detector de rayos X característicos. Se realizaron las mediciones por análisis por puntos con un tiempo de permanencia de 50 segundos por punto; y exploración de línea o escaneo de línea con un tamaño de línea de, aproximadamente,  $225 \text{ }\mu\text{m}$  de largo. En la Figura 2-3 se observa el esquema de la técnica de EDS.

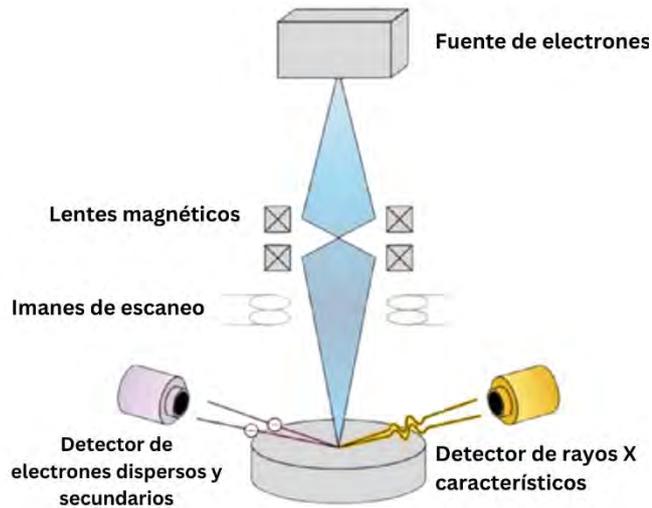


Figura 2-3 Espectroscopia por energía de dispersión de Rayos X (Piccinotti, 2018).

### 2.2.3 Difracción de rayos X

Se usó este ensayo para analizar la estructura de los materiales, donde para las mediciones se usaron los parámetros de Bragg Brentano. Para este ensayo se empleó el difractómetro D8 Discover de Bruker. Para las fases MAX se fue de 5 a 90 ° con un incremento de 0.02 °, y como el ánodo es de cobre se eligió un voltaje de 40 kV y corriente de 40 mA, también se consideró una ventana de salida de rayos X de 0.6, y se eligió 1 segundo/paso, considerando los valores tomados en otra investigación donde se midió el mismo tipo de muestra (Torres et al., 2021). En la Figura 2-4 se observa el principio de funcionamiento de la técnica de difracción de rayos X.

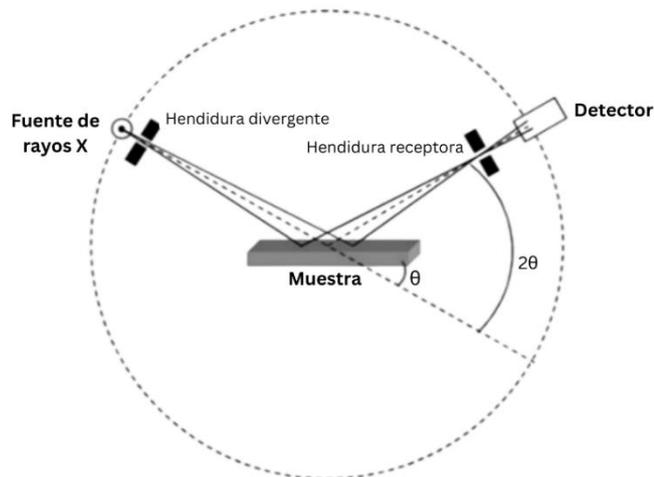


Figura 2-4 Componentes del equipo de difracción de Rayos X (Alper Koçak, 2018).

### 2.2.4 Espectroscopia de Raman

Se realizó este ensayo para la medición de la interacción de la luz con enlaces químicos del material, obteniendo información de la estructura química y dinámica molecular. Esto se hizo mediante lentes cilíndricos, láser, detector dispositivo de carga acoplada (CCD), un microscopio objetivo y espejos, como se observa en el esquema de funcionamiento en la Figura 2-5. Para ello se usó el microscopio in via Raman de Renishaw, donde la longitud de onda con la que se trabajó para las muestras con fases MAX fue de 633 nm, *extended* con *low* a 100 nm y *high* a 3200 nm, *grating name* de 1200 nm, tiempo de exposición de 10 s y *laser power* al 50 % con acumulación de 1. Se tomó de referencia el estudio de Torres et al., 2021. Además, se midieron las muestras usando la magnificación de 100 X.

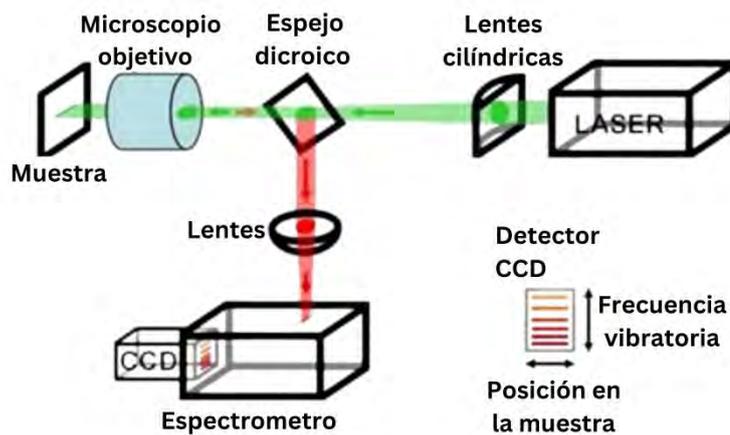


Figura 2-5 Esquema de funcionamiento de equipo de espectroscopia de Raman (Downes & Elfick, 2010).

### 2.2.5 Analizador de ángulo de contacto:

Con los diferentes líquidos mencionados arriba se realizarán pruebas de mojabilidad sobre la muestra de fases MAX sobre sustrato de silicio, mediante ensayos con el método de la gota sésil, donde 2  $\mu$ L de los líquidos se aplicaron sobre la superficie de la muestra, y se midió el ángulo obtenido con un analizador de ángulo de contacto DAS-25E de Kruss GmbH. Esto con el fin de obtener información sobre la interacción del líquido sinovial simulado con la energía superficial de la muestra (Ghosh et al., 2015).

En la Figura 2-6 se muestra la posición de gotas que se usó para el ensayo de ángulo de contacto, donde se realizó la deposición de gotas de 2  $\mu\text{L}$ , las cuales fueron 6 gotas por muestra, y en cada punto se midió 3 veces. Esto dio como resultado un total de 18 puntos, considerando que se aplicaron 6 gotas en una muestra de 1x1 cm.

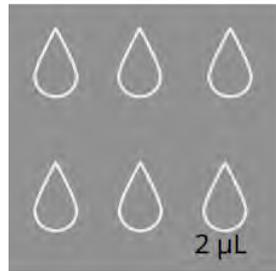


Figura 2-6 Muestra con la posición de gotas que se usa para el ensayo de ángulo de contacto.

### 2.2.6 Tribómetro multifuncional

Para estos ensayos se realizaron pruebas donde el material de lubricante sólido se expuso a condiciones de deslizamiento con otro material (contraparte). Para las pruebas se utilizaron esferas con diámetro de 4 mm de AISI 52100, cuya composición se muestra en la Tabla 2-1, las cuales se caracterizan por su resistencia al desgaste, permitiendo que se evalúe el desgaste y coeficiente de fricción en las muestras.

Tabla 2-1 Composición química del AISI 52100 (AZOmaterials, 2012; RGPballs, 2022).

%Fe	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo	%Cu
96.5-	0.95-	0.15-	0.25-	0.025	0.025	1.4-	0.3	0.08	0.2
97.32	1.05	0.35	0.45			1.65			

Los valores obtenidos de coeficiente de fricción están relacionados a factores como la resistencia al desgaste del material del lubricante sólido, el líquido usado como lubricante, la velocidad y la fuerza aplicada sobre la muestra por el pin. Asimismo, estos ensayos se realizaron con un tribómetro multifuncional MFT-500 de Rtec Instruments; y de acuerdo con las condiciones de trabajo para ensayos de implantes en rodilla y cadera, se usaron 0.16 y 0.80 N como valores de carga aplicada, y velocidades de deslizamiento de 2 y 10 mm/s, obteniéndose 3 caminos (ruta por la que pasa la esfera en la muestra, generando desgaste) por cada combinación. Los valores de fuerza y velocidad se calcularon en base a literatura, donde mencionan los valores de esfuerzo máximo cortante en la rodilla (Zhang et al., 2019) y cadera (Abraham et al., 2013).

Con estos datos se obtuvo que las fuerzas que se debían aplicar en el ensayo eran de 0.16 N y 0.8 N, las cuales fueron calculadas mediante una calculadora de contacto hertziana, considerando parámetros para un ensayo de cilindro vs plano, donde el cilindro representa a la esfera de diámetro 4 mm, con longitud de contacto de línea de 2.5 mm (camino recorrido por la esfera), para el cálculo también se consideraron los valores de modulo elástico y relación de Poisson para AISI 521000 (Guo & Liu, 2002) y fases MAX(Velasco et al., 2018). Asimismo, estas magnitudes de fuerza y velocidad, 2 y 10 mm/s, se vieron restringidas por los valores máximos permitidos por el tribómetro multifuncional.

Finalmente, se extrajeron los valores de coeficiente de fricción con respecto al tiempo de duración del ensayo, o distancia recorrida, la cual se obtuvo con la velocidad de la esfera y la duración del ensayo. Mientras que, para el caso de muestras con líquido, se consideró solo al que contenía NaCl (3.5 %) al hacer este ensayo. Esto debido a que al hacer mediciones de ángulo de contacto con agua desionizada y NaCl (3.5 %) se obtuvo que el agua desionizada se evaporaba con más rapidez que el que tenía agregado NaCl (3.5 %), lo cual afectaría el resultado de no conservarse el líquido en la muestra durante el ensayo. Entonces para el experimento con NaCl (3.5 %), primero se consideró el tamaño del camino para calcular la cantidad de gotas que debía ser aplicada en la muestra. Entonces, se usó el goniómetro para medir el tamaño aproximado que ocupaba la gota, y se encontró que con 10  $\mu\text{L}$  se podía cubrir toda la distancia del camino. En la Figura 2-7 se muestra la posición de los caminos con las gotas que se agregaron a cada uno de ellos.

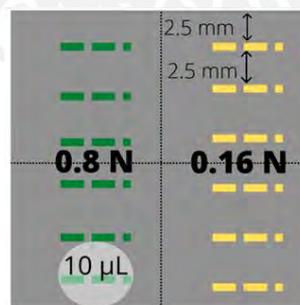


Figura 2-7 Muestra con la posición de la cantidad de líquido que se debe echar en la muestra para que se asegure que contenga al recorrido del camino; y la separación entre cada camino para una muestra de 2x2 cm con la variación de fuerzas y velocidades, donde el color verde se refiere a los caminos generados para velocidades de 10 mm/s; y el amarillo, a 2 mm/s.

En la Tabla 2-2, se observan las pruebas realizadas en las muestras de Silicio y Silicio con recubrimiento de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  y  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ .

Tabla 2-2 Pruebas realizadas considerando las variaciones de condiciones, número de caminos y parámetros como fuerza y velocidad.

Condiciones	Prueba	Fuerza y Velocidad	Número de caminos
En seco	Prueba 1	0.16 N a 2 mm/s	3
	Prueba 2	0.80 N a 2 mm/s	3
	Prueba 3	0.16 N a 10 mm/s	3
	Prueba 4	0.80 N a 10 mm/s	3
Prueba con NaCl (3.5%)	Prueba 5	0.16 N a 2 mm/s	3
	Prueba 6	0.80 N a 2 mm/s	3

### 2.3 Pruebas de caracterización después de ensayo tribológico

Después de haber usado el tribómetro se volvieron a realizar pruebas de caracterización en las muestras para saber qué elementos están presentes y el comportamiento de ellos. Entonces se obtuvieron imágenes por SEM para medir alguna información sobre la deformación generado. En el EDS, se usó la técnica de análisis por puntos para obtener los componentes generados en los bordes del camino; y el método de análisis por línea para obtener información de los elementos presentes en el camino. Finalmente, en la espectroscopia de Raman, se midieron 3 zonas en cada camino.

### 3. Capítulo 3: Resultados de los ensayos de caracterización y tribológicos en las muestras de Silicio y Fases MAX ( $Ti_2AlC$ y $Ti_3AlC_2$ ) sobre Silicio.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de caracterización (SEM, EDS, Raman, DRX) a las muestras de wafer de Silicio y fases MAX ( $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ ) sobre Silicio. Estas fases MAX serán representadas en el texto también como MAX\_700 y MAX\_950, de acuerdo con las temperaturas con las que se fueron formadas, 700 °C y 950 °C. Asimismo, se muestra el resultado de las pruebas tribológicas en estas muestras, y pruebas de mojabilidad mediante la medición de ángulo de contacto con agua desionizada, NaCl (3.5 %). Finalmente, se muestran

también los ensayos de caracterización en los caminos generados después de las pruebas tribológicas en las muestras.

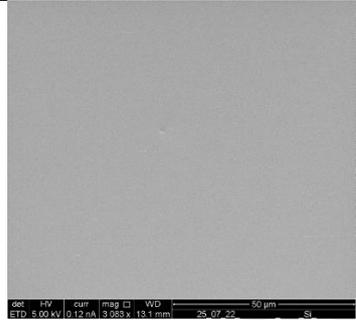
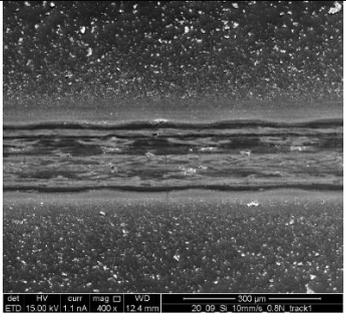
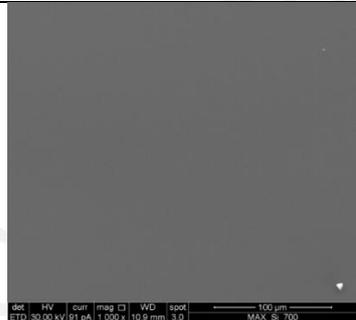
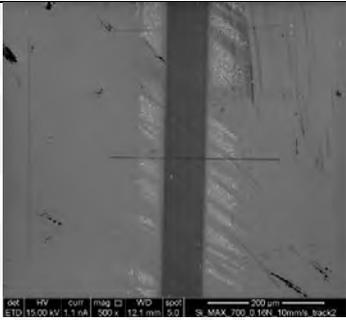
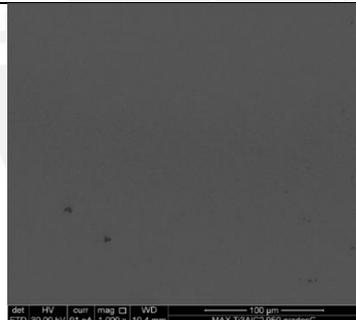
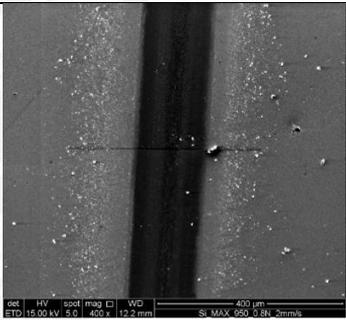
### **3.1 Resultados de caracterización con SEM, EDS, Raman y DRX obtenidos antes de las pruebas de desgaste en las muestras**

En esta sección se presentarán los resultados de las muestras antes de realizarse las pruebas de desgaste. Se analizará la composición de la muestra de Silicio y las muestras de Silicio recubiertas de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ . De esta manera se verificará su composición, enlaces y cristalinidad con las pruebas de caracterización EDS, Raman y DRX, respectivamente.

#### **3.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopia de rayos X por energía dispersiva (EDS)**

A continuación, se muestran los resultados obtenidos en el microscopio antes de realizar los ensayos tribológicos. En cada imagen, se muestran las configuraciones usadas, como la magnificación, voltaje de haz de electrones, nombre de la muestra, etc. En la Tabla 3-1 se observa el SEM para la muestra de Silicio, y Silicio recubierto de fases MAX  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ . En estas se observa que las muestras antes de la prueba tribológica eran lisas, y solo a magnificaciones de 1000 X se podían observar pequeñas estructuras cristalinas en la superficie para el  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ . Asimismo, se mostrarán los resultados de EDS, donde se obtienen el porcentaje de peso atómico para cada elemento presente en la muestra, con lo que se podrá obtener la relación entre elementos.

Tabla 3-1 Imágenes obtenidas con SEM antes y después de la prueba de desgaste en las muestras de Silicio y Silicio recubierto con  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ .

Muestra	Antes de prueba tribológica	Después de prueba tribológica
Silicio		
$Ti_2AlC$		
$Ti_3AlC_2$		

En la Tabla 3-1 se muestran las imágenes obtenidas antes y después de las pruebas tribológicas, donde las imágenes de la izquierda son las muestras sin prueba de desgaste, y las de la derecha muestran un camino magnificado en cada muestra.

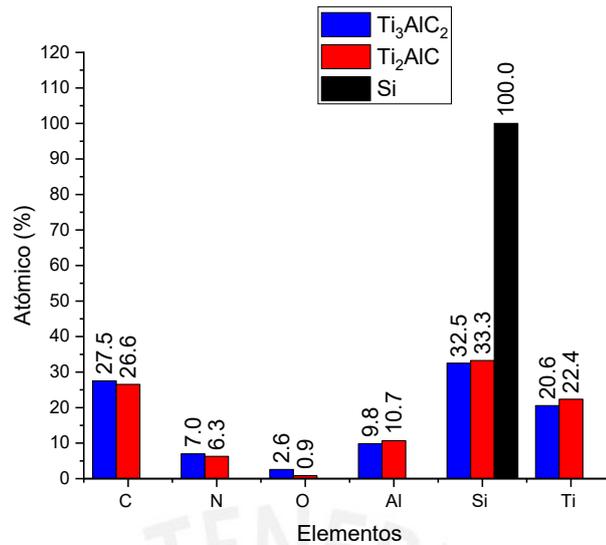


Figura 3-1 EDS para Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> y el sustrato de Silicio medidos con voltaje de aceleración de 15 kV.

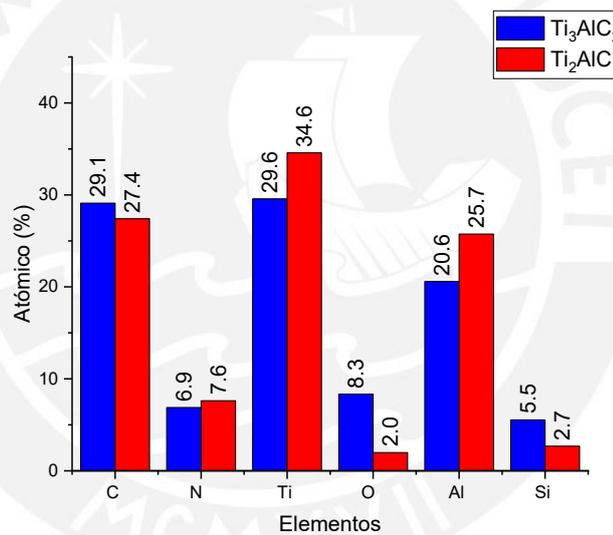


Figura 3-2 EDS para Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> medidos con voltaje de aceleración de 5 kV.

En la Figura 3-1 se tiene la composición de Ti<sub>2</sub>AlC, Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> y Silicio. La primera está representada en barras rojas tiene Titanio, Aluminio, Carbono, donde la relación Titanio: Aluminio sí guarda relación 2:1, pero la de Titanio: Carbono es mayor a la que debería ser, lo cual se puede deber a la presencia de un contaminante de origen humano durante la manipulación, además el carbono al ser un material liviano es difícil de leer su concentración mediante el %atómico con el EDS. La cantidad del Silicio es mayor porque es el material del sustrato; y el nitrógeno es mayor al oxígeno porque el wafer tiene 60 nm más de nitruro de silicio que de óxido de silicio.

El  $Ti_3AlC_2$  tiene ligeramente menos %atómico de Titanio y Aluminio, y similar valor al carbono comparado con los valores en  $Ti_2AlC$ ; sin embargo, tiene mayor cantidad de oxígeno, lo cual se deba probablemente a la formación de óxido de aluminio, durante el incremento de temperatura de 950 °C a la muestra para la formación de la nueva fase MAX. Finalmente, la muestra de Silicio está compuesta al 100 % de este.

Asimismo, para obtener resultados más acertados del recubrimiento, se realizaron mediciones con aceleración de voltaje de 5 kV (Figura 3-2). Se usó este voltaje porque la profundidad de penetración de los electrones depende del voltaje, entonces a menor voltaje, leerá más la capa de recubrimiento. De esta manera, se obtuvo el valor de peso atómico, concentración, para los elementos encontrados en el recubrimiento cercanos a la superficie. Esto se comprueba porque la cantidad de Silicio medida es menor al de la Figura 3-1. En esta medida los resultados de  $Ti_2AlC$  tienen valores aproximados a su relación 2:1:1, porque el Aluminio y el Carbono tienen concentraciones parecidas, y estos a su vez son menores por casi 10 % al de Titanio. Mientras, el  $Ti_3AlC_2$  como había formado  $Al_2O_3$  (proveniente de la oxidación del  $Ti_2AlC$ ), el cual puede seguir presente en la muestra, y explicaría por qué la concentración de oxígeno es mayor que en el  $Ti_2AlC$ . También, esto nos da un valor de Aluminio mayor al que se encuentra en el recubrimiento pudiendo obtener la relación 3:1 entre Titanio y Aluminio si no se considera el  $Al_2O_3$ .

### 3.1.2 Espectroscopia de Raman

En las siguientes figuras se muestran los resultados de la espectroscopia de Raman para las muestras de wafer de Silicio,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ . En estas se muestran los picos que coinciden con los encontrados en la literatura, para lo cual utilizaremos la Figura 3-3, donde se tiene a los modos vibraciones correspondientes a cada número de onda para los posibles enlaces encontrados en las muestras. Los modos vibracionales corresponden al tipo de movimiento que tienen las moléculas entre sí, en este caso, para el  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ ,  $Al_2O_3$  (por formación de residuos), y Silicio (wafer sobre el que se depositan los recubrimientos de fases MAX). Como se observa en la Figura 3-3, el modo  $E_{2g}$  nos da información sobre la tensión en el plano, mientras que la  $A_{1g}$ , sobre la calidad de contacto entre fases (K.-G. Zhou et al., 2014).

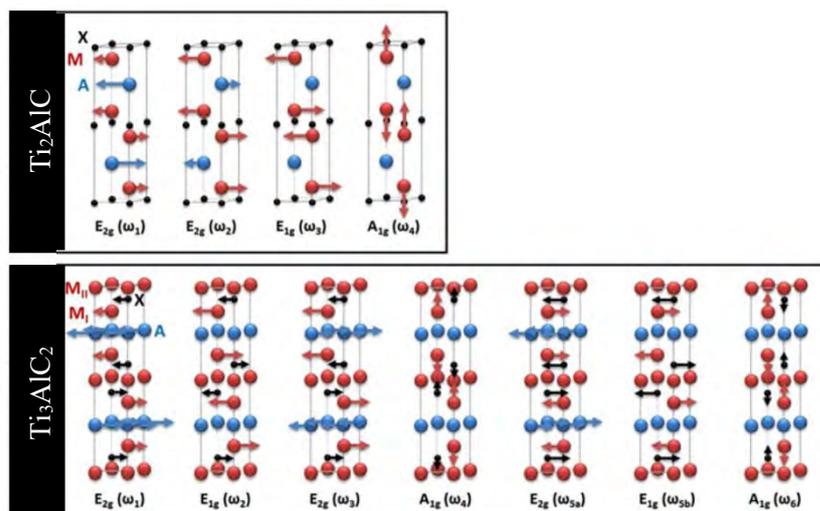


Figura 3-3 Espectroscopia de Raman para fases MAX  $Ti_3AlC_2$  y  $Ti_2AlC$  (K.-G. Zhou et al., 2014).

Tabla 3-2 Frecuencias de Raman encontradas en base a referencias

	Línea	Desplazamiento Raman ( $cm^{-1}$ )	Modo Vibracional	Referencia
$Ti_2AlC$	$\wedge$	149.9	$E_{2g}$	(Liu et al., 2016;
	$\wedge$	262.1	$E_{2g}$	Melchior et al., 2018;
	$\wedge$	268.1	$E_g$	Presser et al., 2012;
	$\wedge$	365.1	$A_g$	Spanier et al., 2005; Torres et al., 2021)
$Ti_3AlC_2$	+	125	$E_{2g}$	(Presser et al., 2012;
	+	183.4	$E_{1g}$	Torres et al., 2021;
	+	201.5	$E_{2g}$	Zhao et al., 2016)
	+	270.2	$A_{1g}$	
	+	623.2	$E_{2g}$	
	+	663.3	$A_{1g}$	
$Al_2O_3$	b	300	$A_{2g}$	(Thomas et al., 1989;
	b	381.1	$E_g$	Torres et al., 2021;
	b	567	$A_{2g}$	Vörsmann et al., 2013)
	b	711		
Silicio	*	301		(Lee & Chang, 2018)
	*	520		
	*	935 - 990		

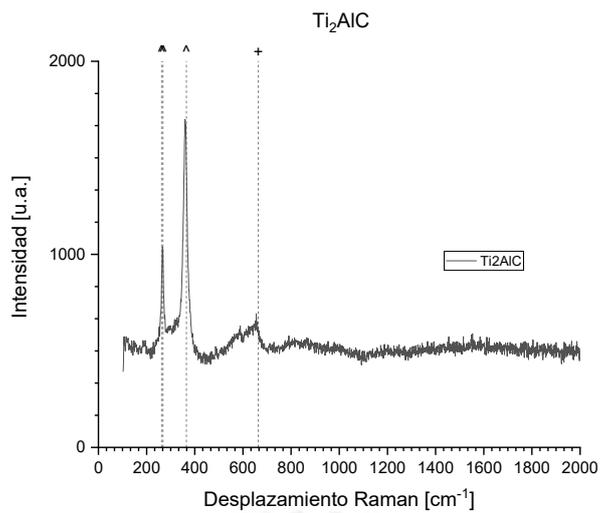


Figura 3-4 Gráfica de espectroscopia de Raman para  $Ti_2AlC$ .

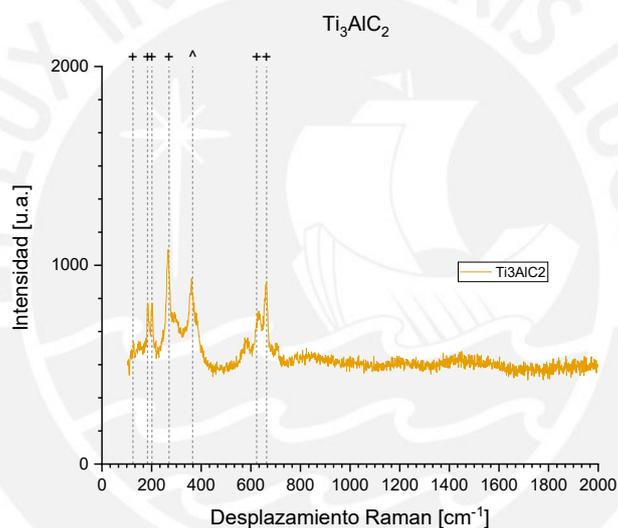


Figura 3-5 Gráfica de espectroscopia de Raman para  $Ti_3AlC_2$ .

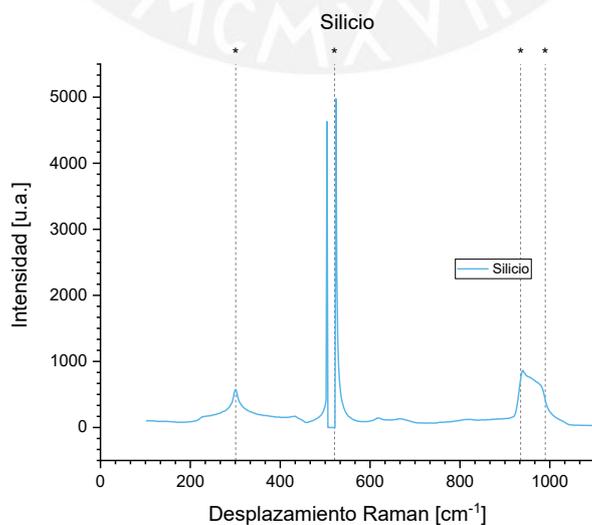


Figura 3-6 Gráfica de espectroscopia de Raman para Silicio.

Como se observa en la Figura 3-4, el resultado de Raman para el  $Ti_2AlC$ , se obtienen los mismo enlaces y modos vibracionales mencionados en la Tabla 3-2; sin embargo, se observa un pico en  $663.3\text{ cm}^{-1}$ , que encaja con el modo vibracional  $A_{1g}$  para  $Ti_3AlC_2$ ; así como en la gráfica de Raman para  $Ti_3AlC_2$  (Figura 3-5), el pico que se encuentra en  $365.1\text{ cm}^{-1}$  es correspondiente a un modo vibracional de  $Ti_2AlC$ . Esto se debe a que ambas fases MAX son generadas con un proceso similar de variación de temperatura, por lo que es difícil eliminar las impurezas de la generación de  $Ti_3AlC_2$  en  $Ti_2AlC$ , y las de  $Ti_2AlC$  en la muestra de  $Ti_3AlC_2$  (Cai et al., 2017). Con respecto al resultado de Silicio (Figura 3-6), el pico representativo de Silicio se da en  $521\text{ cm}^{-1}$ , el cual coincide con los picos de la Tabla 1 correspondientes a Silicio, comprobándose la pureza de este sustrato de Silicio.

### 3.1.3 Difracción de Rayos X (DRX)

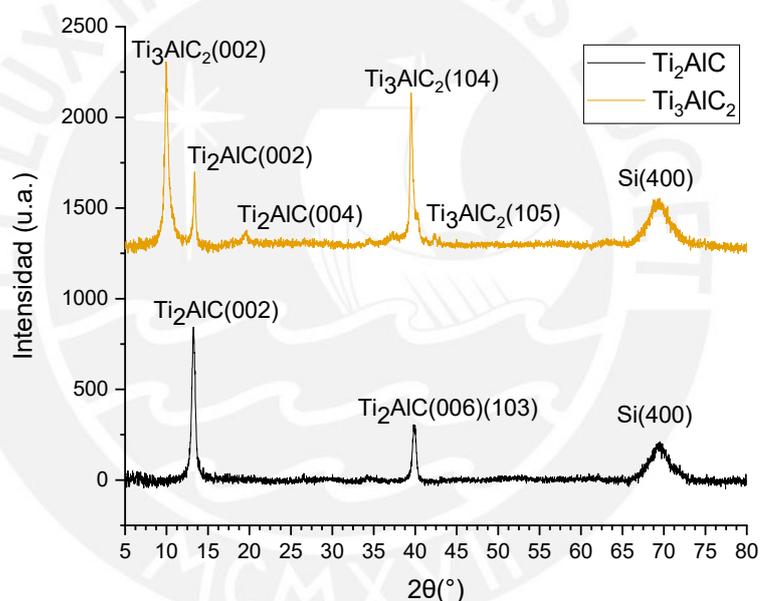


Figura 3-7 Gráfica de DRX del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  medidos con la técnica de Bragg Brentano, ubicación de picos obtenidos en base a referencias (Cai et al., 2017; Chi et al., 2017; X. Li et al., 2020).

En la Figura 3-7, se observa que los picos de  $Ti_2AlC$  obtiene estructuras cristalinas de 002, 006 y 400, tal como se indica en la literatura, donde los dos primeros son característicos del  $Ti_2AlC$ , y el último, al de Silicio. Finalmente, para  $Ti_3AlC_2$ , se obtienen las estructuras 002 con picos características para  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ , y un pequeño pico 004 de  $Ti_2AlC$ ; mientras que los siguientes picos 104 y 105 sí pertenecen al  $Ti_3AlC_2$ ; y, por último, al igual que el  $Ti_2AlC$ , también se obtiene un pico característico del wafer de Silicio. La presencia de picos de  $Ti_2AlC$  en la muestra de  $Ti_3AlC_2$ , como se mencionó para los resultados de Raman y EDS (Torres et al., 2021) se puede deber a contaminación, ya que las muestras de estas fases MAX siguen el mismo proceso para su síntesis.

Después de confirmar la correcta formación de fases MAX esperadas sobre el sustrato de wafer de Silicio, se realizaron las pruebas tribológicas, cuyos resultados se explican en la siguiente sección.

### 3.2 Resultados de caracterización con SEM, EDS, Raman y DRX obtenidos después de las pruebas de desgaste en las muestras en seco

En las pruebas tribológicas de las muestras se obtuvieron los siguientes gráficos, los cuales se separaron en base a la fuerza y velocidad usadas en la prueba. La diferencia entre distancias en las pruebas se debe a que todas las pruebas se realizaron en un rango de tiempo de 900 s. Entonces para las pruebas con velocidad de 2 mm/s la distancia máxima recorrida es de 1.8 m; mientras que para las pruebas con velocidad 10 mm/s, la distancia máxima es de 9 m.

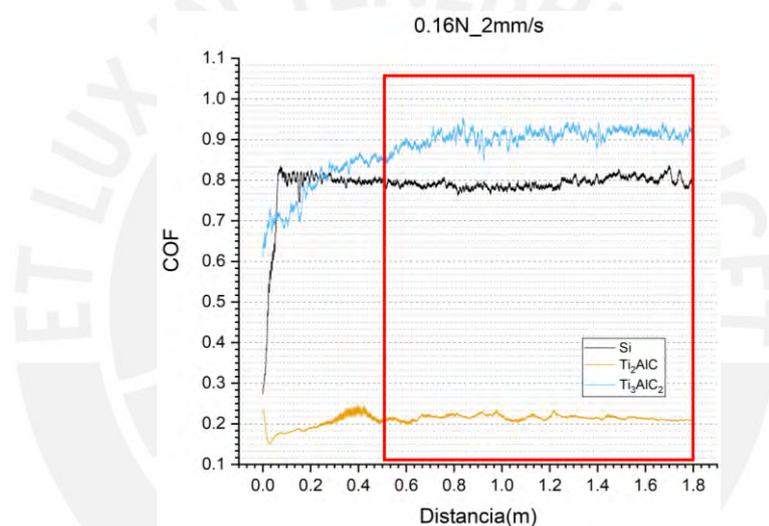


Figura 3-9 Gráfica de distancia recorrida vs COF para la prueba de fuerza aplicada de 0.16 N con velocidad de 2 mm/s para las muestras de Silicio, Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>.

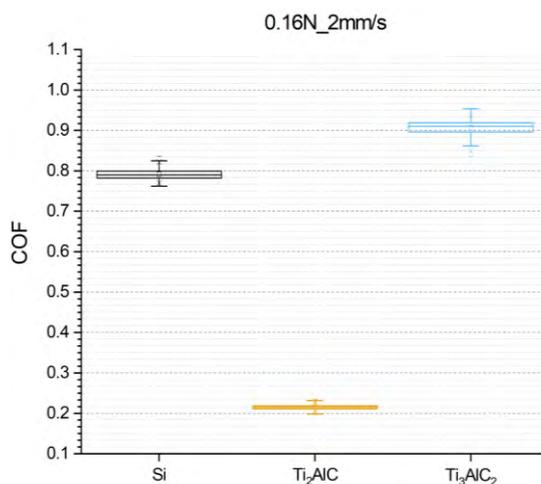


Figura 3-8 Gráficas comparando el rango de COF para el ensayo con 0.16 N aplicados a 2 mm/s en pruebas en seco para las muestras de Silicio, Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>.

El rango de distancia recorrida escogida para obtener los valores de COF en las pruebas será de acuerdo con los valores estables, los cuales son los valores obtenidos luego de que se haya superado la fase *running-in* como en la Figura 3-9, donde se observa la gráfica de COF vs distancia recorrida para los tres materiales. Los valores que se analizarán serán los que se encuentren dentro de la distancia recorrida de 0.5 a 1.8 m., esto porque en las distancias previas el valor de COF no es todavía estable en los tres materiales, donde estable significa que haya alcanzado un valor de COF donde no varía mucho con respecto a la distancia recorrida.

Entonces, en la prueba de 0.16 N con 2 mm/s (Figura 3-9) se seleccionó el sector con el COF de menor variación, desde 0.5 m hasta 1.8 m, para obtener las variaciones del rango de valores de COF en estas distancias recorridas en una gráfica de caja bigotes (Figura 3-8). En esa gráfica se tiene que el  $Ti_2AlC$  obtiene el menor valor de COF; mientras  $Ti_3AlC_2$  tiene un COF mayor al de la referencia de Silicio.

Para evaluar si este aumento en el valor de COF en el  $Ti_3AlC_2$  se debe a que ya no se encuentra recubrimiento en la zona de desgaste, se analizaron las muestras en EDS y Raman. En los ensayos de caracterización de EDS se aplicaron dos tipos de medidas: por escaneo de línea, donde esta línea se muestra de color rojo y pasa perpendicular a los caminos; y análisis por puntos, para el cual se toman tres puntos representativos en la parte del extremo, de inicio o fin, de cada camino (Figura 3-10). Y en las pruebas de Raman, se midió en tres zonas: en el lado extremo del camino (Lateral), en el interior del camino (Interior), y al borde del camino (Borde). Estos últimos se pueden ver en la Figura 3-10.

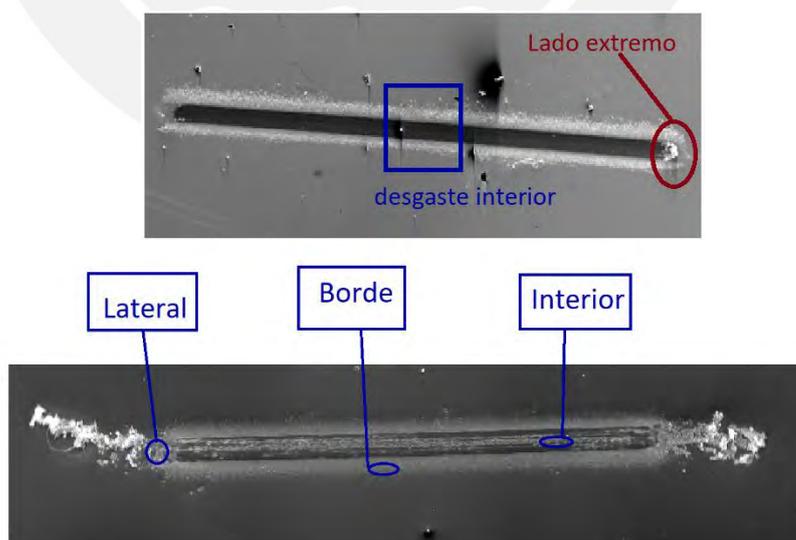


Figura 3-10 Zonas de análisis para las mediciones por EDS, donde el cuadrado de azul muestra el sector analizado para la medida por escaneo de línea; y el círculo rojo, muestra el sector usado para las mediciones por desgaste externo (Abajo), Zonas usadas en el camino para el análisis por espectroscopia de Raman (Arriba).

En las siguientes líneas se explicarán los resultados obtenidos con EDS y Raman para las muestras de Silicio, y  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  depositadas sobre Silicio para la prueba de 0.16 N a 2 mm/s.

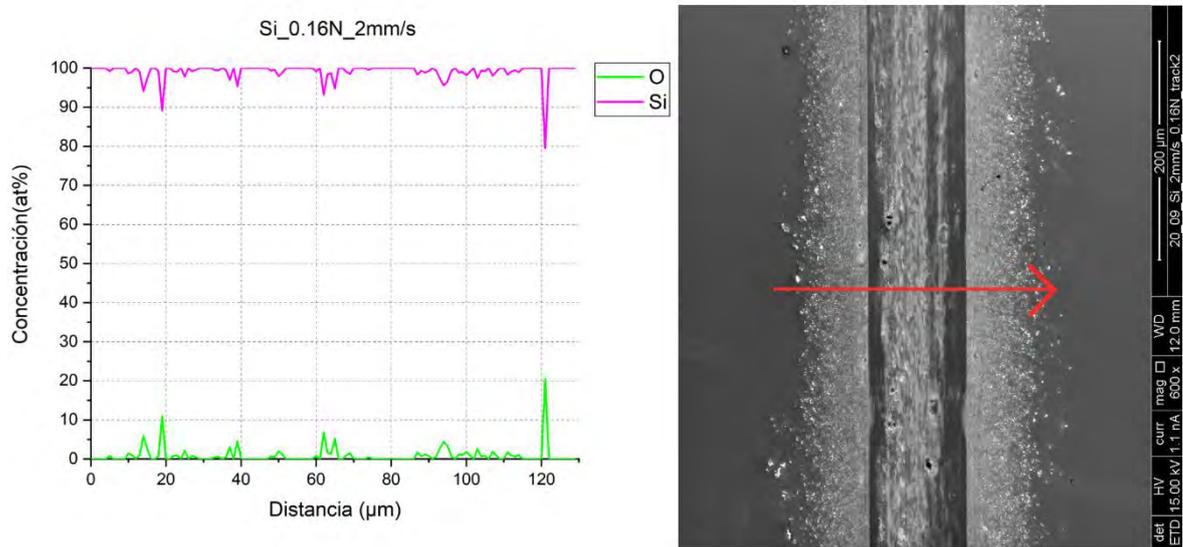


Figura 3-11 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-11 se observa el resultado de EDS por análisis de línea en la muestra de Silicio, donde se obtuvo que hay una mayor cantidad óxido en el borde exterior de la línea; mientras que, al interior del camino se tiene casi 100 % Silicio, excepto por algunos sectores donde hay presencia de óxido. La presencia de oxígeno se debe a la facilidad de la mayoría de los elementos a generar capas de oxígeno; siendo el Silicio es uno de los que tiende a generar esta capa de protección de oxígeno con mayor facilidad

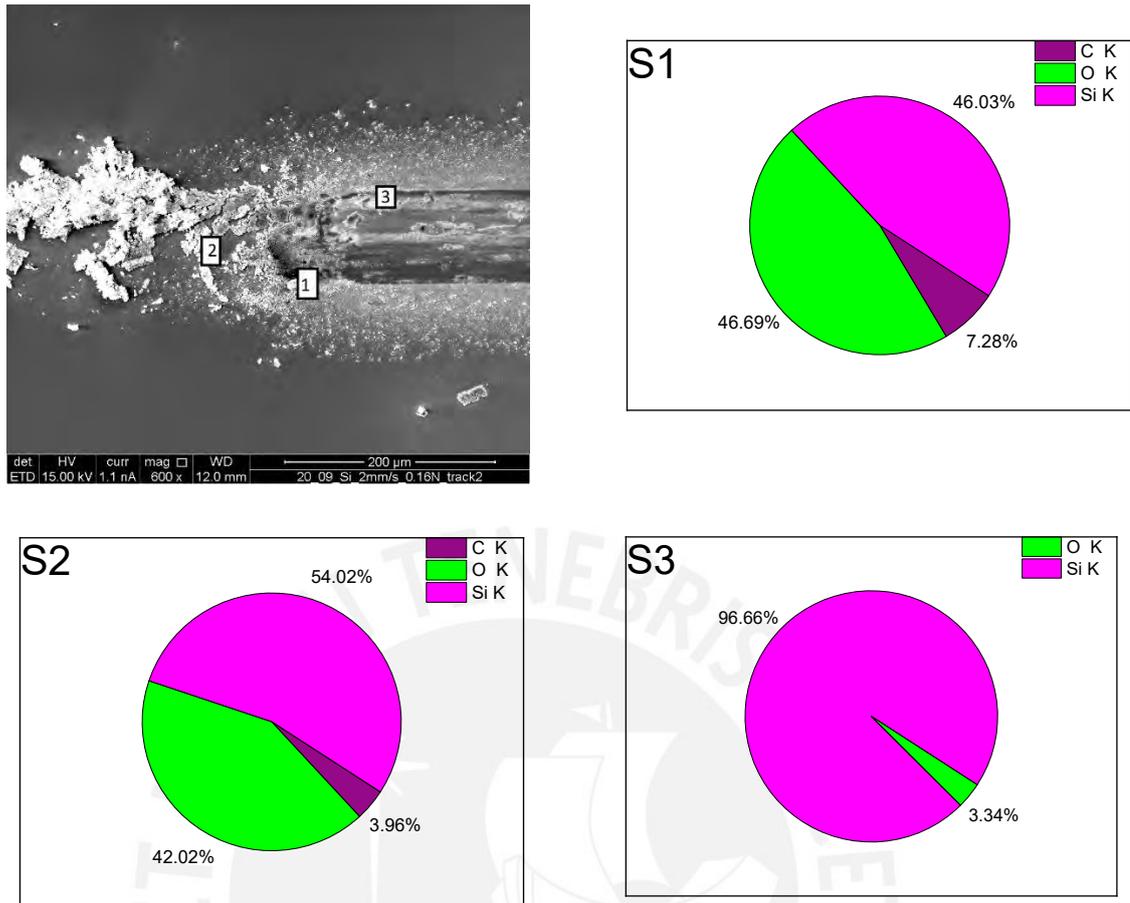


Figura 3-12 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-12 se observan los elementos presentes en el borde lateral del camino. En el punto 3(S3) se observa una mayor cantidad de Silicio comparada a las S2 y S1. Esto se debe a la forma de la esfera usada como contraparte en el ensayo, la cual tiene mayor contacto con el interior del camino y deja sus residuos en los extremos laterales; y en los bordes superior e inferior no hay tanto contacto con la esfera y llega con menor fuerza. Entonces por ese motivo hay más silicio en el punto 3. Asimismo, los porcentajes de carbono se deben a contaminación durante el traslado de las muestras.

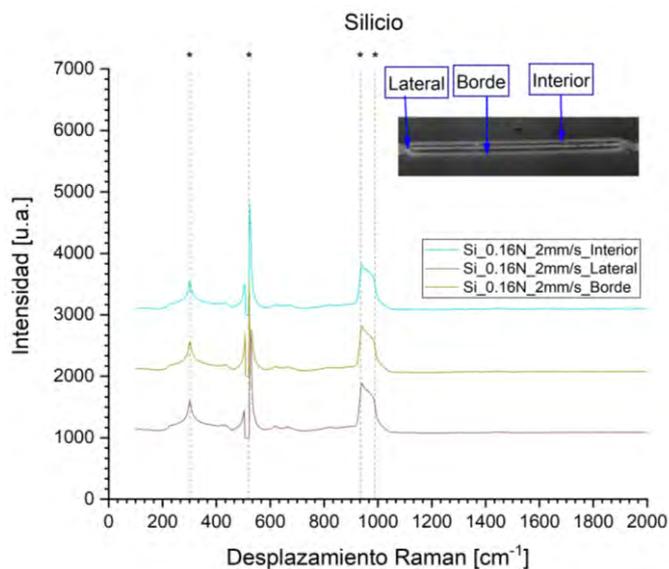


Figura 3-13 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio bajo el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-13 se observan los resultados de la espectroscopia de Raman, donde solo se midieron los picos de Silicio, indicando que los enlaces formados son los mismos que se tenían previo al ensayo tribológico en la muestra.

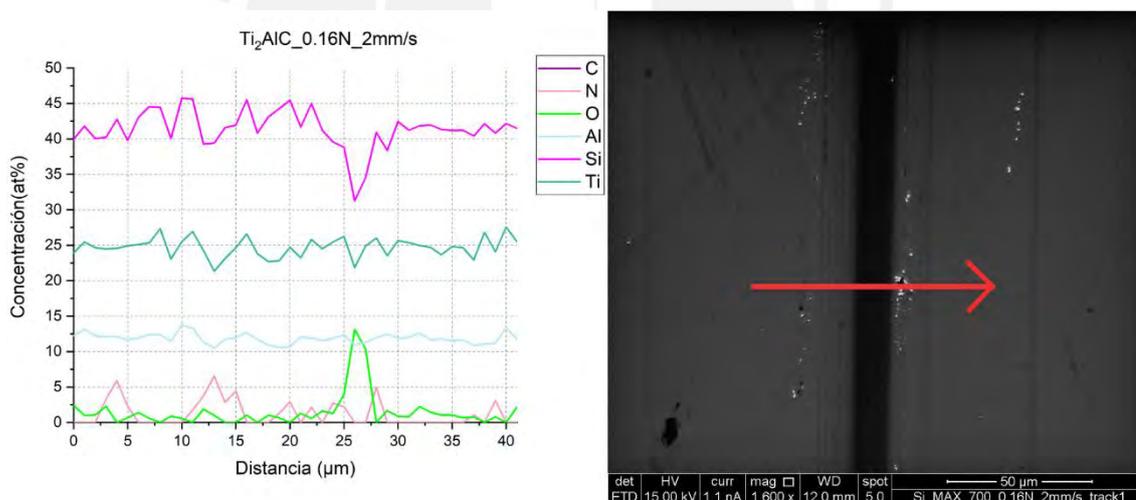


Figura 3-14 EDS con método de análisis por línea en la muestra de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.

Para la muestra de  $Ti_2AlC$  en la Figura 3-14 se observa que la concentración de Ti, Al y C no varía mucho en todo el camino, lo que quiere significar que la capa de recubrimiento no está comprometida en ese sector. Además, el Titanio y Aluminio mantienen la relación 2:1; sin embargo, también hay un pico de oxígeno que coincide con una disminución en la concentración de silicio, lo que indicaría formación de óxido de Silicio, el cual se pudo generar cuando se perdió el recubrimiento en algún otro sector del camino. Por otro lado, la línea que se muestra de color rojo en la figura del lado derecho mide más que la distancia mostrada en el

gráfico izquierdo. Esto se debería a que la muestra es un material no conductor, por lo que tiene carga negativa al igual que los electrones, generando un efecto de *drifting* o desvío del haz de electrones causado por la incidencia de este haz en los materiales no conductores.

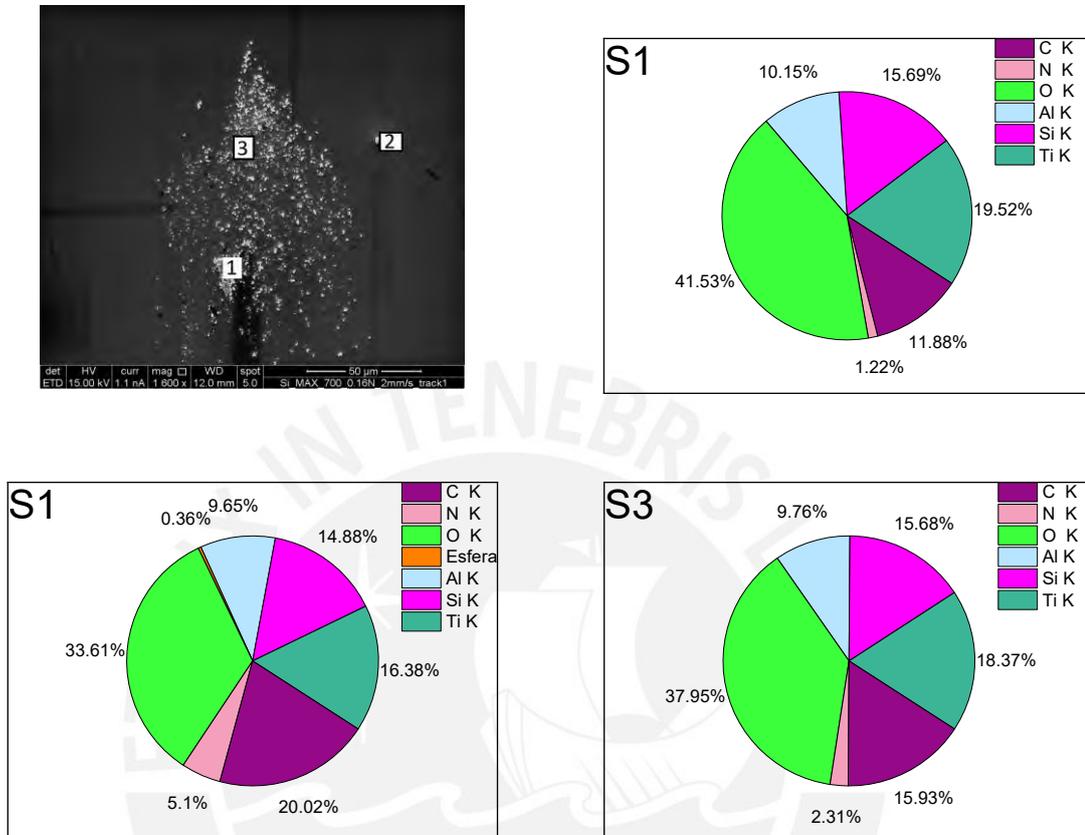


Figura 3-15 Resultado de EDS en análisis por puntos en la muestra de desgaste lateral para el camino con fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad 2 mm/s a la muestra de  $Ti_2AlC$ .

Como se observa en la Figura 3-15, los 3 puntos analizados en el extremo lateral del camino mantienen valores similares de composición, y no hay restos significativos que indiquen transferencia de material de la esfera.

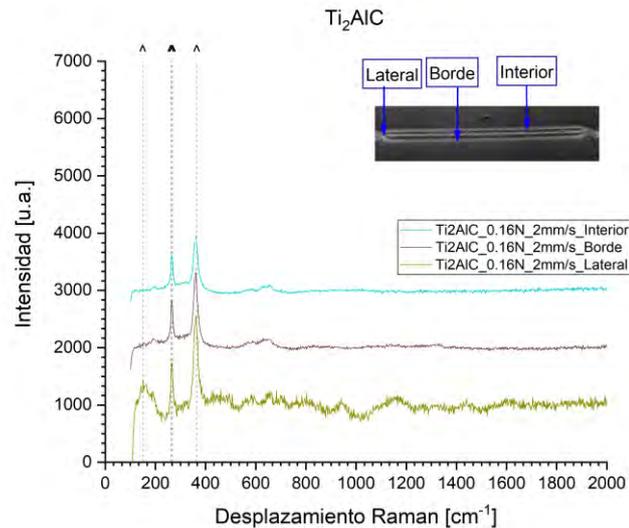


Figura 3-16 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_2AlC$  bajo el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-16 se observa que todos los modos vibracionales medidos corresponden a enlaces de  $Ti_2AlC$ , y a su vez ya no está el pico de  $Ti_3AlC_2$  medido en la muestra sin caminos de desgaste. Esto se puede deber a que los picos de  $Ti_3AlC_2$  medidos eran contaminantes, y al pasar la esfera sobre la muestra, se extrajeron. Por lo que ahora en los puntos por donde pasó la esfera solo hay picos correspondientes al  $Ti_2AlC$ .

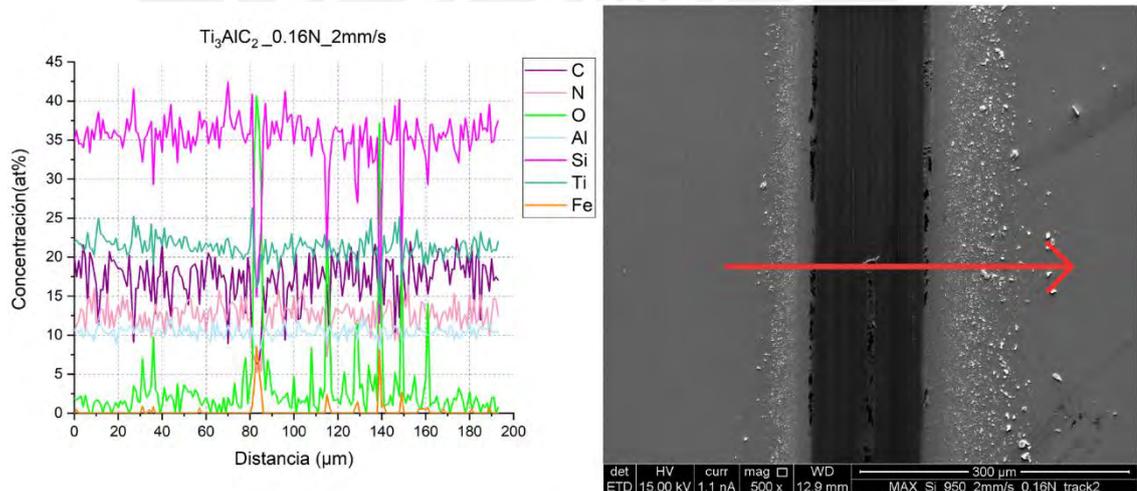


Figura 3-17 EDS con método de análisis por línea en la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.

Como se observa en la Figura 3-17 se tiene al camino del EDS con medición por escaneo de línea para  $Ti_3AlC_2$ , donde en la línea de desgaste interior hay transferencia de material por la contraparte de la esfera de AISI 52100, ya que se obtiene picos de hierro, que además coinciden con oxígeno. Esto indicaría que se está formado óxido del material de la esfera. En el resto del

camino, donde no existen estos picos mencionados, la relación entre elementos como Ti y Al permanece igual a la medida en la muestra antes del ensayo. Entonces, la medición del COF en la distancia recorrida puede haberse afectado por la transferencia de material de la esfera a la muestra.

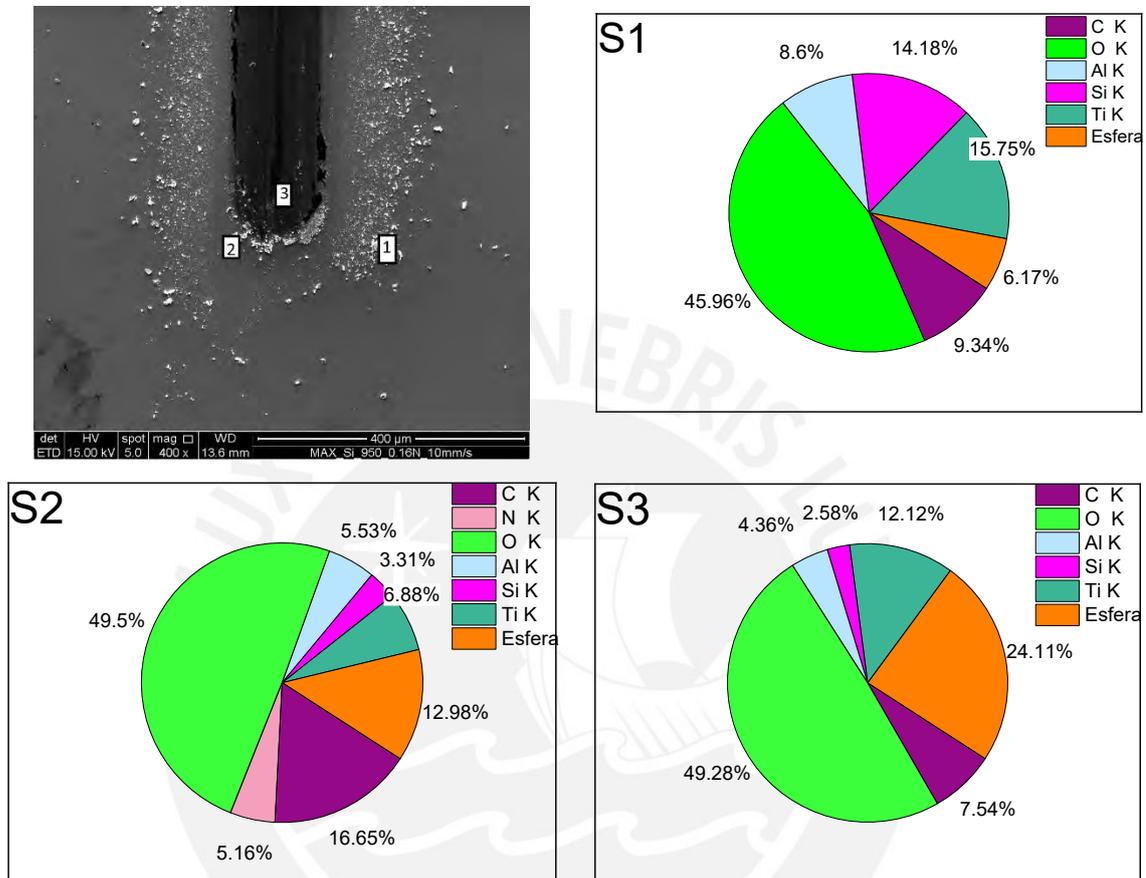


Figura 3-18 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-18 se observa que en los tres puntos hay oxidación y restos de la esfera, mientras que la concentración de Ti y Al varía, siendo así que tienen relación de 1:1, 2:1 o 3:1. Por lo que probablemente se ha perdido material de  $Ti_3AlC_2$ , habiéndose oxidado una parte de este y formado otro elemento. Además, en el punto 2 se mide nitrógeno el cual está después de todo el recubrimiento, lo que indicaría que en este punto hay menos recubrimiento.

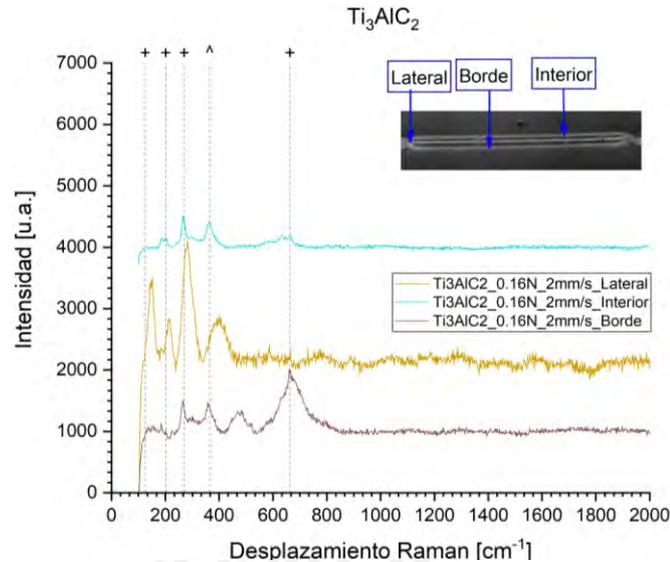


Figura 3-19 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_3AlC_2$  bajo el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.

Con respecto al Raman, se obtienen picos que encajan con los modos vibracionales del  $Ti_3AlC_2$ , pero también hay un pico que corresponde a un modo vibracional de los enlaces de  $Ti_2AlC$  (Figura 3-19); sin embargo, este es el mismo que se midió antes de hacer la prueba tribológica, por lo que no habría cambios.

Por otro lado, para las pruebas con velocidad mayor, 10 mm/s, se obtuvieron los siguientes gráficos, los cuales se compararán con la anterior gráfica de rango de coeficientes en la Figura 3-20.

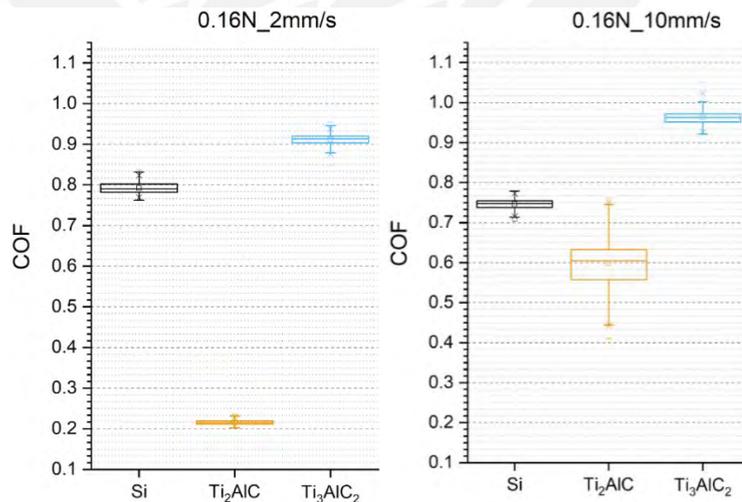


Figura 3-20 Gráficas comparando el rango de COF para el ensayo con 0.16 N aplicados a 2 mm/s y 10 mm/s para las pruebas en seco en el Silicio,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ .

En la Figura 3-20 se observa que, a una mayor velocidad, el COF de Silicio disminuye en  $\sim 0.05$ ; mientras que el de  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  aumenta en  $\sim 0.4$  y  $0.05$ , respectivamente; y el rango de

variación es mayor para el  $Ti_2AlC$ . Por otro lado, el valor de COF obtenido para el ensayo de  $Ti_2AlC$  en 0.16 N a 2 mm/s es menor a algunos de los reportados en la literatura (sección 1.4.1) como el níquel texturizado recubierto de plata (COF de 0.3 a 0.4), lubricante sólido de h-BN en  $Ti6Al4V$  (COF de 0.366), GNP con matriz de UHMWPE (COF de 0.255), y nano plaquetas de grafeno (GNP) en una matriz de  $TiAl$  (COF de 0.36).

En los siguientes ensayos de caracterización de EDS y Raman, se comprobará si a esta velocidad la capa de recubrimiento de fases MAX no se ha afectado y sigue en el sustrato de Silicio.

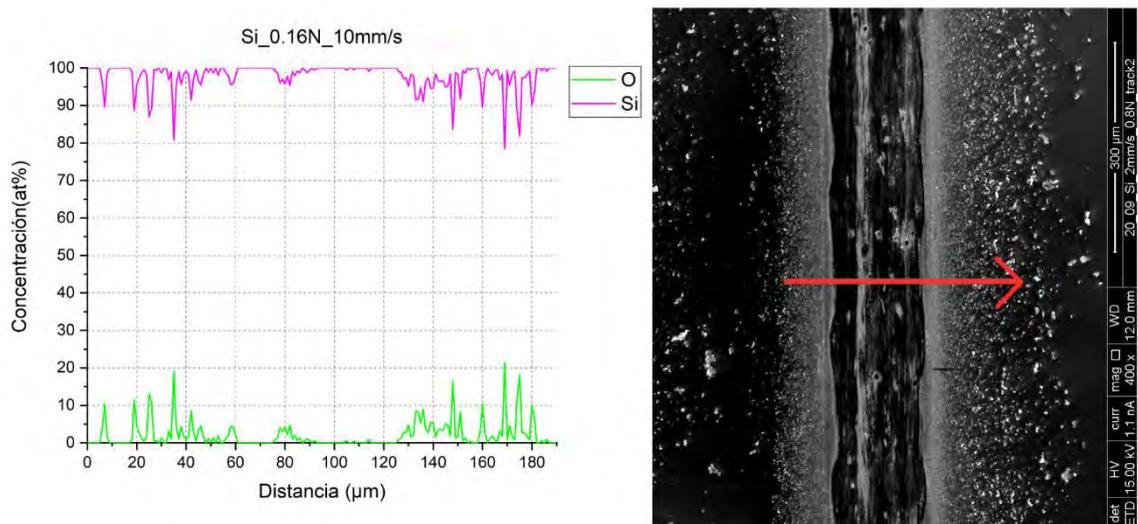


Figura 3-21 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-21, para la muestra de Silicio, se tiene que dentro del camino y en los bordes de este hay óxido, aunque dentro del camino también hay zonas donde se ha conservado el Silicio al 100 %. Estos picos de óxido son más pronunciados en los exteriores del camino debido a la acumulación de residuos de óxido de silicio en estos bordes, generados por el movimiento de la esfera en el camino analizado.

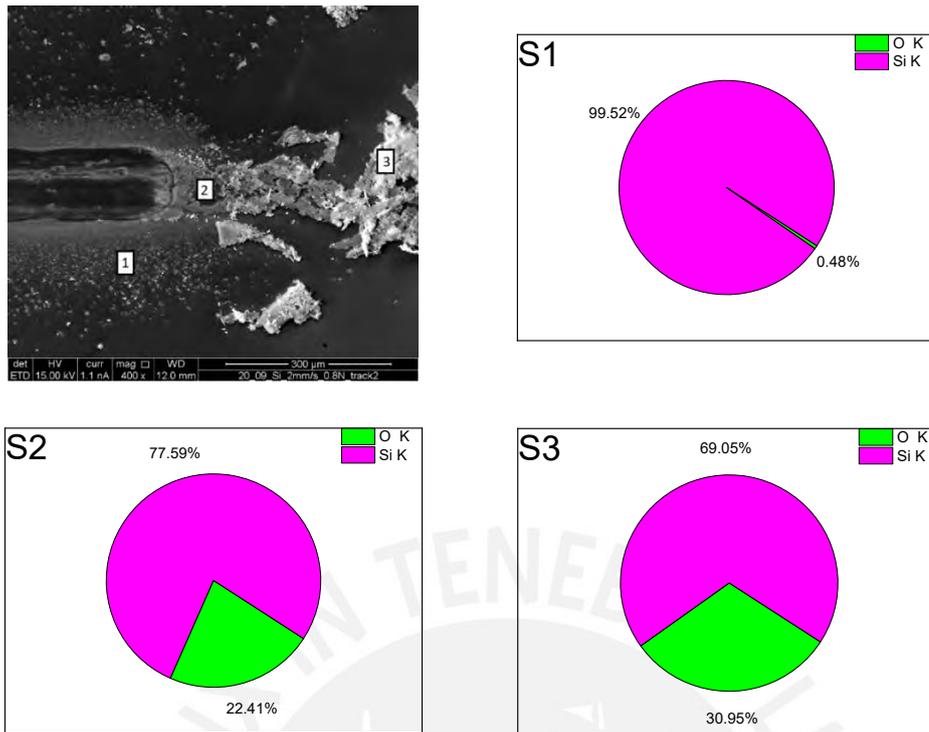


Figura 3-22 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-22 se observa que hay mayor porcentaje Silicio en el punto 1, donde no hay muchos residuos de oxígeno generados movimiento de la esfera; mientras que en los puntos donde se ha acumulado estos restos, 2 y 3, se tiene porcentajes mayores de óxido, los cuales corresponderían a la capa de protección del Silicio formada cuando se sustrae parte de este de la muestra por el movimiento de la esfera. Se obtienen resultados similares a los de la prueba en Silicio a 0.16 N y 2 mm/s, con la única diferencia de que no hay contaminantes de carbono medidos.

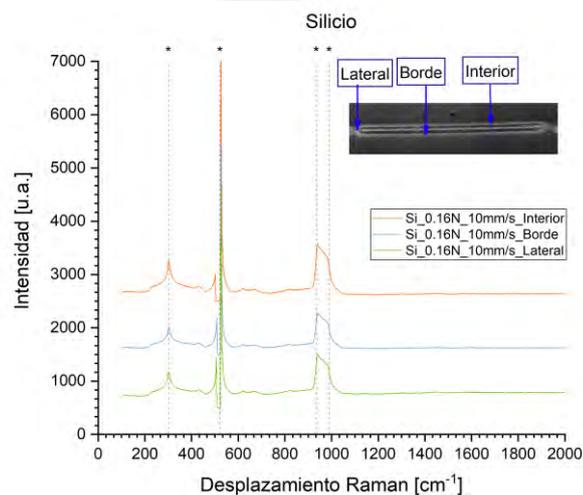


Figura 3-23 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 10 mm/s.

Con respecto al análisis por Espectroscopia de Raman (Figura 3-23), los picos obtenidos en el interior, borde y lateral del camino son correspondientes a modos vibracionales de los enlaces de Silicio.

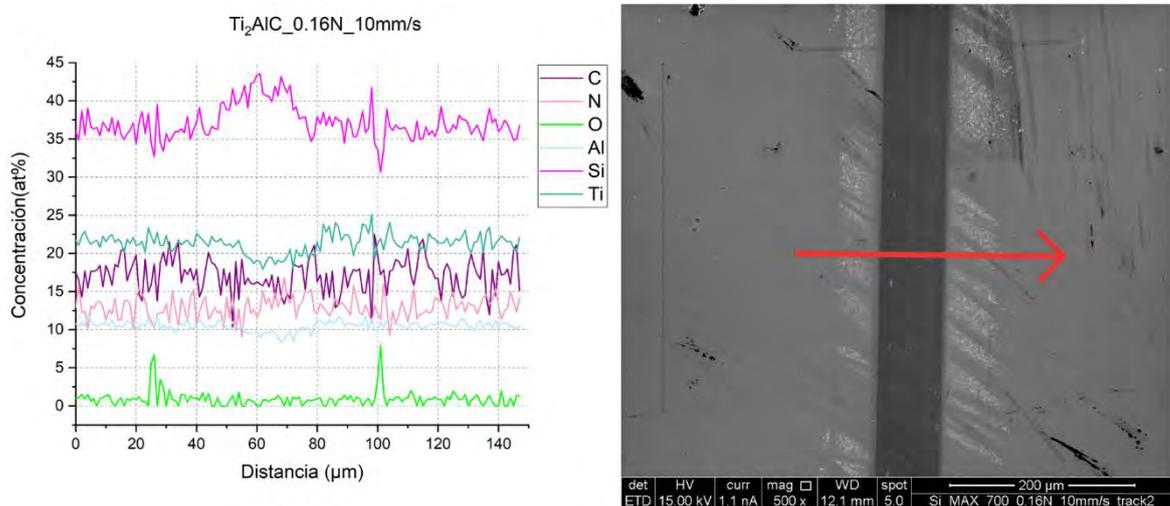


Figura 3-24 EDS con método de análisis por línea en la muestra de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-24, se observan los elementos del recubrimiento Titanio, Aluminio y Carbono y de la muestra base, Silicio y Nitrógeno; donde, dentro del camino, por donde pasó la esfera, el porcentaje de Silicio aumenta formando un pico, que se debería a la extracción de algunas capas del recubrimiento sólido, ya que también se observa que los porcentajes de Titanio y Aluminio disminuyen, dejando al Silicio a una menor distancia de la superficie. Además, hay óxido en los extremos del camino lo que significa que, los restos del recubrimiento que salieron se están oxidando y acumulando al exterior del camino.

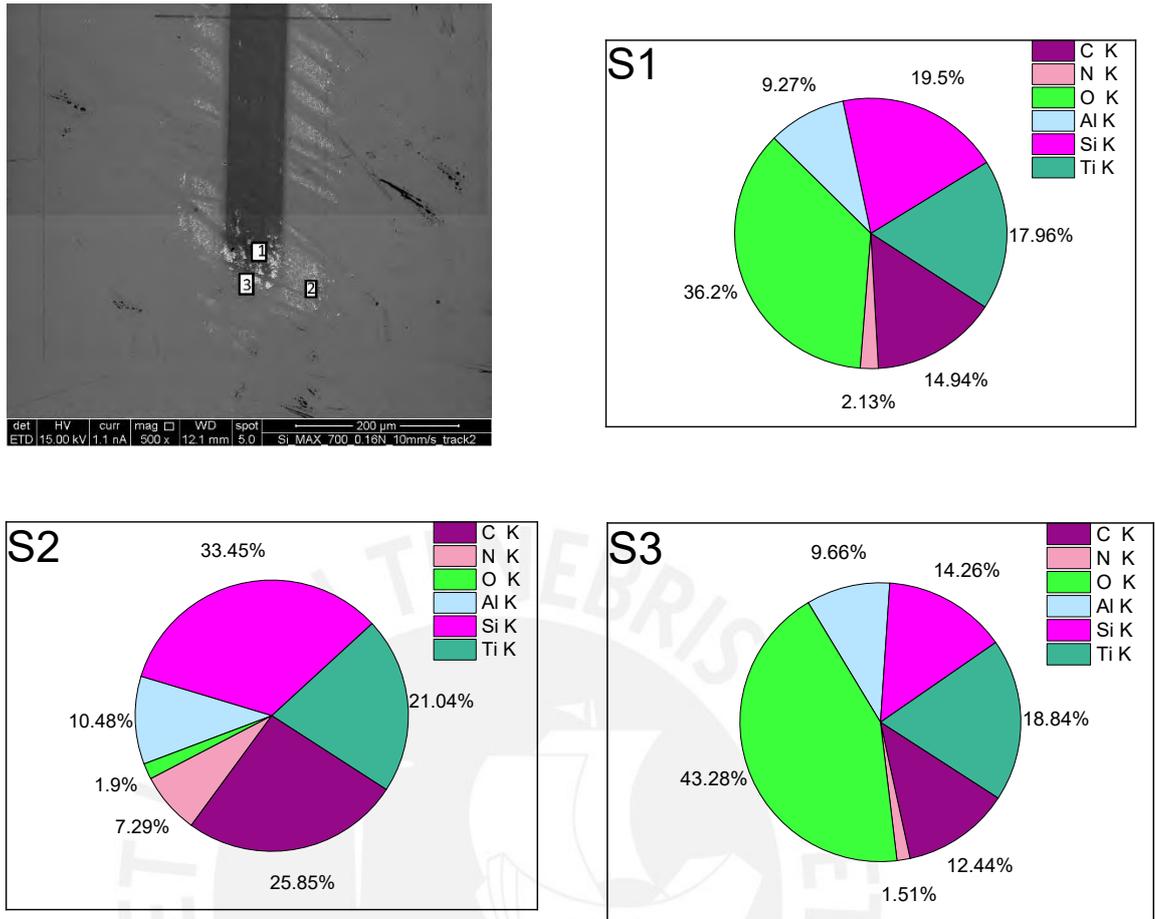


Figura 3-25 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.

Con respecto al resultado del análisis por puntos (Figura 3-25), en el área lateral del camino se tienen que en el punto 1 (interior del camino) y 3 (extremo del camino) hay mayor porcentaje de óxido, y se conserva la relación de Ti: Al de 2:1, por lo que este óxido podría resultar de las capas de recubrimiento oxidadas como fue mencionado en el párrafo anterior. Mientras que, al exterior del camino, en el punto 2, no se acumula mucho óxido y hay más contaminación de carbono, y porcentaje de Silicio; así como se conserva la relación inicial de los elementos en  $Ti_2AlC$ , indicando que no se ha afectado el recubrimiento en ese punto analizado.

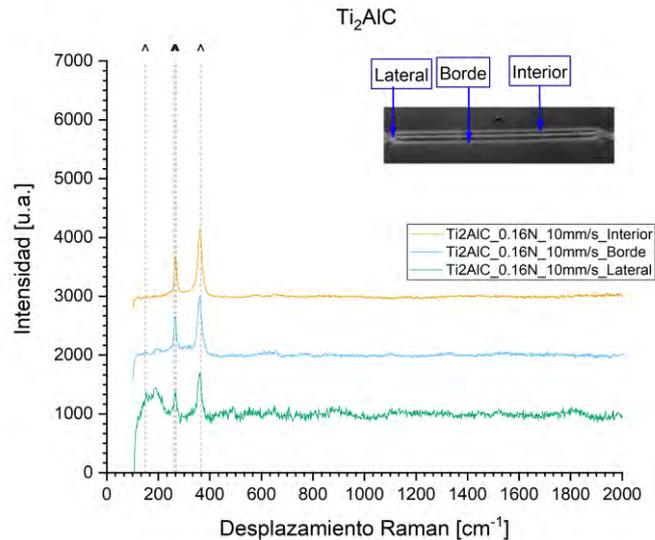


Figura 3-26 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_2AlC$  en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 10 mm/s.

Al igual que para el ensayo de 0.16 N con velocidad 2 mm/s, se obtuvieron solo los picos de modos vibracionales correspondientes al  $Ti_2AlC$  (Figura 3-26). Entonces, las capas que se han salido del recubrimiento no han afectado la estructura química de este, y se han eliminado los residuos que pudieron haberse generado al inicio de la muestra antes del ensayo tribológico, correspondientes a un pico de  $Ti_3AlC_2$  (Figura 3-4).

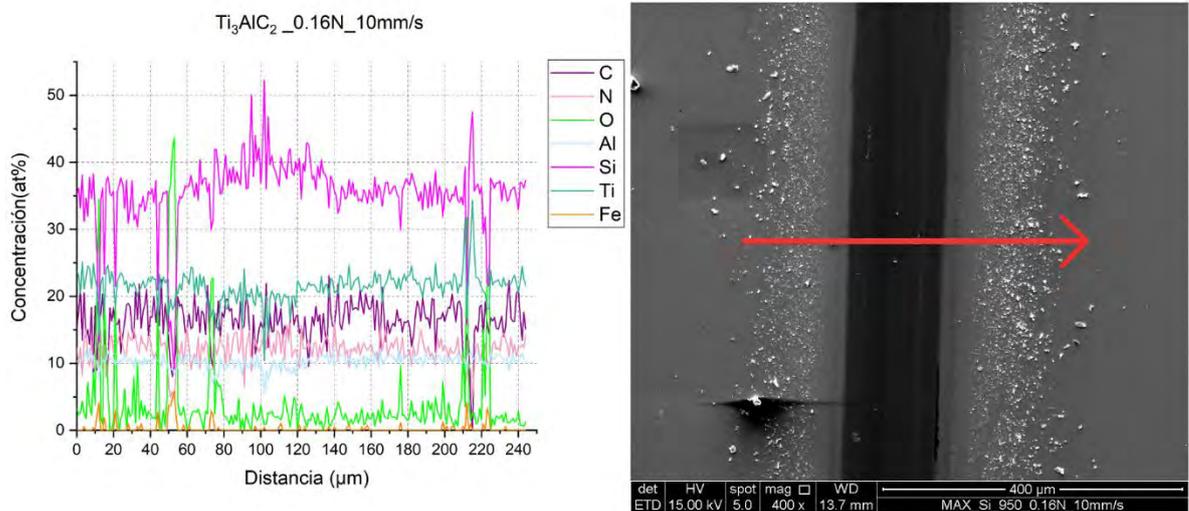


Figura 3-27 EDS con método de análisis por línea en la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-27 se tiene residuos de la esfera y recubrimiento en el borde del camino; mientras que al interior del camino hay picos de Silicio. Por lo que, se puede concluir que en esta zona se han salido algunos nanómetros del recubrimiento de fases MAX. Además, los picos de hierro encajan con los de oxígeno, por lo cual se concluye que el óxido generado en estos puntos correspondería a los restos de óxido generados del material transferido de la esfera. Por otro

lado, se observa un pico de Silicio, y una disminución de % atómico en Ti y Al en el interior del camino, generando que no mantengan la relación inicial medida antes de las pruebas tribológicas; y hay picos de titanio que indican la oxidación y acumulación de esto a los laterales exteriores al camino, ya que dichos picos coinciden también con los picos de oxígeno.

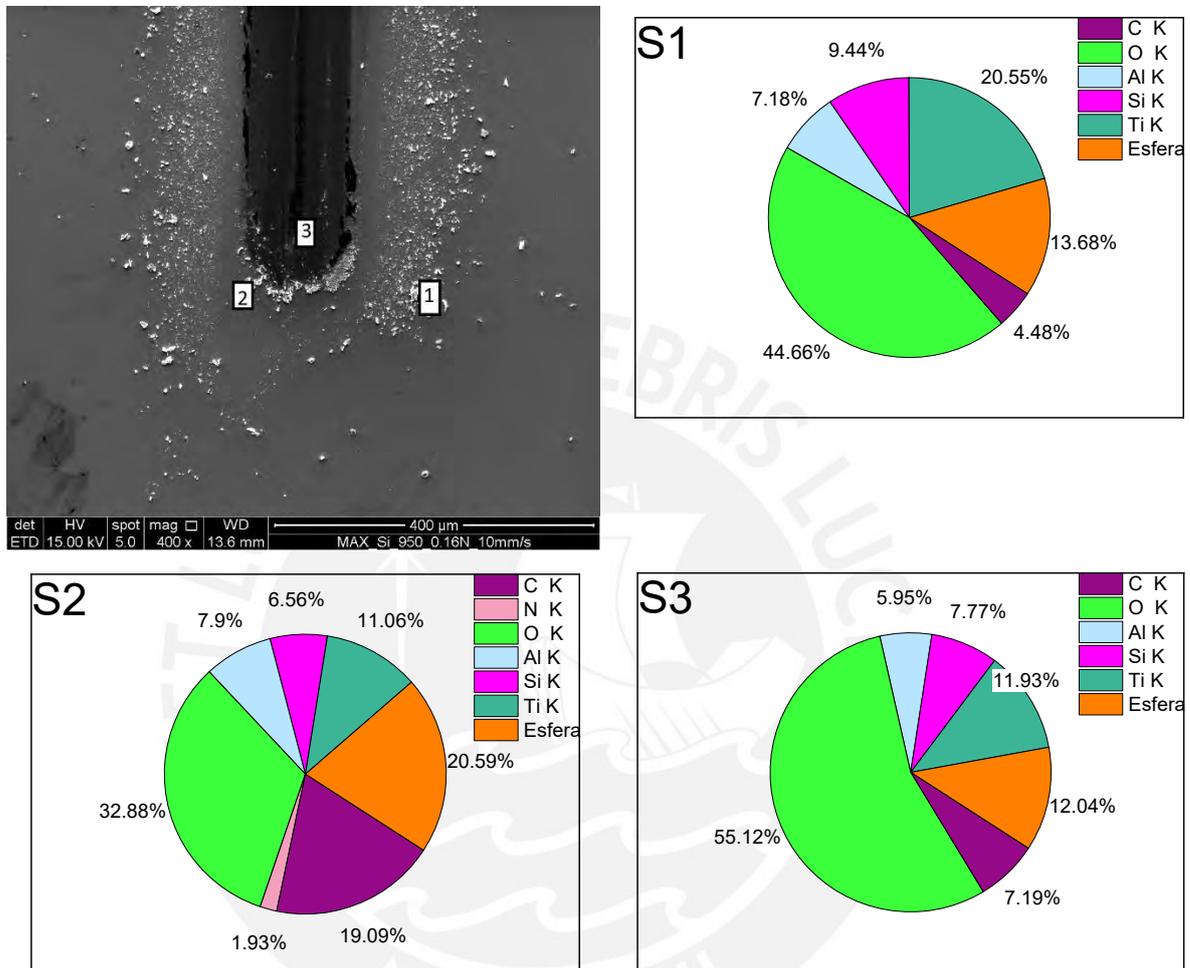


Figura 3-28 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-28 se observa que en el punto 1, donde no ha pasado la esfera, hay óxido del material de la esfera, además se conserva el recubrimiento porque se mantiene la relación inicial entre titanio y aluminio. Mientras que en el punto 2 hay más restos de la esfera que en el 1. Finalmente, en el punto que se encuentra al interior del camino(S3) hay más porcentaje de oxígeno.

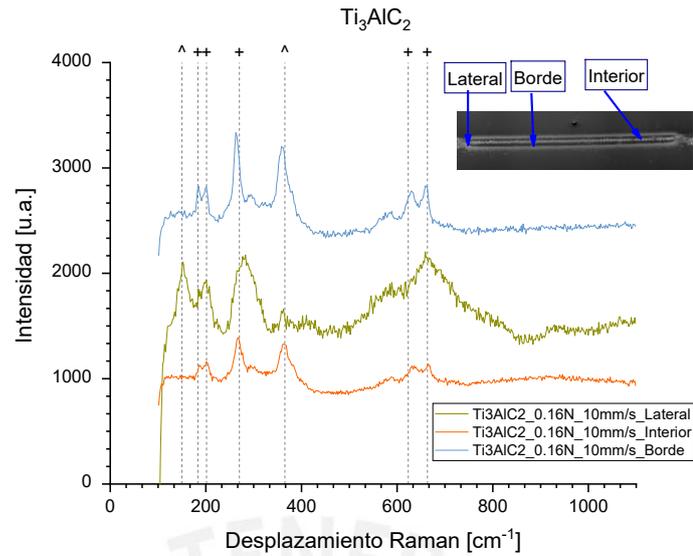


Figura 3-29 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_3AlC_2$  en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 10 mm/s.

En el análisis de Raman del  $Ti_3AlC_2$  (Figura 3-29) se obtuvieron picos de modos vibracionales correspondientes a  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ , y son similares a los medidos inicialmente en la muestra sin prueba tribológica, a excepción del pico en 149 correspondiente a  $Ti_2AlC$ , el cual se pudo haber formado luego de la oxidación del recubrimiento en la parte lateral del recorrido, o pueden ser restos de contaminación de la muestra de  $Ti_2AlC$ .

Finalmente se tiene que la muestra que obtuvo un menor valor de COF ( $\sim 0.2$ ) fue la de  $Ti_2AlC$  durante la prueba de 0.16 N a 2 mm/s. En esta se encontraron restos de óxido, pero el valor del recubrimiento de fases MAX de Titanio, Aluminio y Carbono se mantuvo estable, por lo que estos restos de óxido podrían corresponder al Silicio en sectores donde este se encuentre expuesto debido a que el recubrimiento se pudo salir en algunas otras zonas de la muestra. Además, en la prueba de Raman, los picos se mantuvieron igual a los medidos antes de las pruebas tribológicas en la muestra recubierta con  $Ti_2AlC$ , incluso aumentó un pico correspondiente a un modo vibracional de  $Ti_2AlC$  en la medición de espectroscopia Raman de la sección lateral.

A continuación, se presentan los resultados para la prueba con fuerza aplicada de 0.80 N a las mismas velocidades del anterior ensayo (2 y 10 mm/s). Primero se mostrarán los valores de COF obtenidos, y luego los análisis de caracterización a los caminos después de que la muestra se haya sometido a la prueba tribológica.

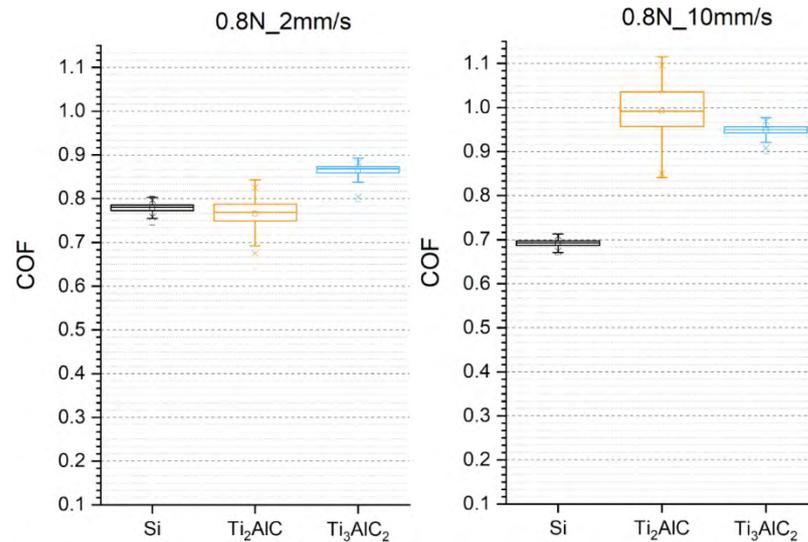


Figura 3-30 Gráficas de comparativa del rango de COF para el ensayo con 0.80 N aplicados a 2 mm/s y 10 mm/s para las pruebas en seco en el Silicio, Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>.

En la Figura 3-30, el valor de COF con menor variación fue el de Silicio, pero el que obtuvo menores valores para la velocidad de 2 mm/s fue Ti<sub>2</sub>AlC; así como el Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> obtuvo los mayores valores de COF durante la prueba para 2 mm/s. Al aumentar la velocidad de 2 a 10 mm/s, el COF de Silicio disminuyó en ~0.1; mientras que el COF del Ti<sub>2</sub>AlC aumentó en ~0.25 y aumentó su rango de variación; y el del Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> también aumentó en ~0.1. Por otro lado, el valor de COF de Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> es mayor a los encontrados en la literatura (sección 1.4.1)

A continuación, se mostrarán los resultados de análisis de caracterización (EDS y Espectroscopia de Raman) para cada muestra en cada prueba.

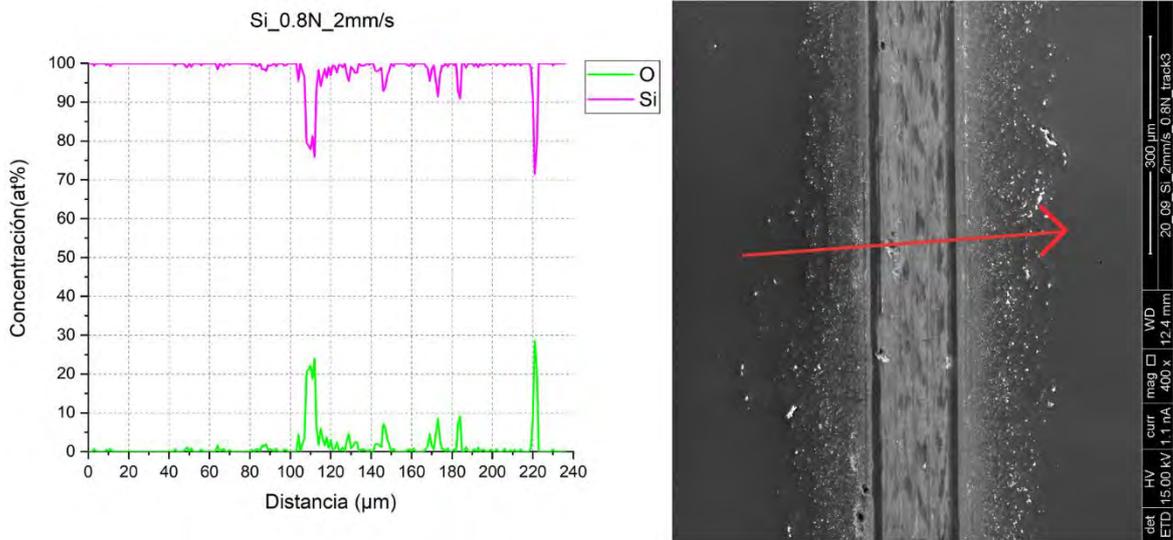


Figura 3-31 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-31 se observa que los principales elementos en el camino son silicio y oxígeno, habiéndose generado óxido de silicio en mayor cantidad en los bordes laterales del camino por donde pasó la esfera; además no hay transferencia de material de la esfera.

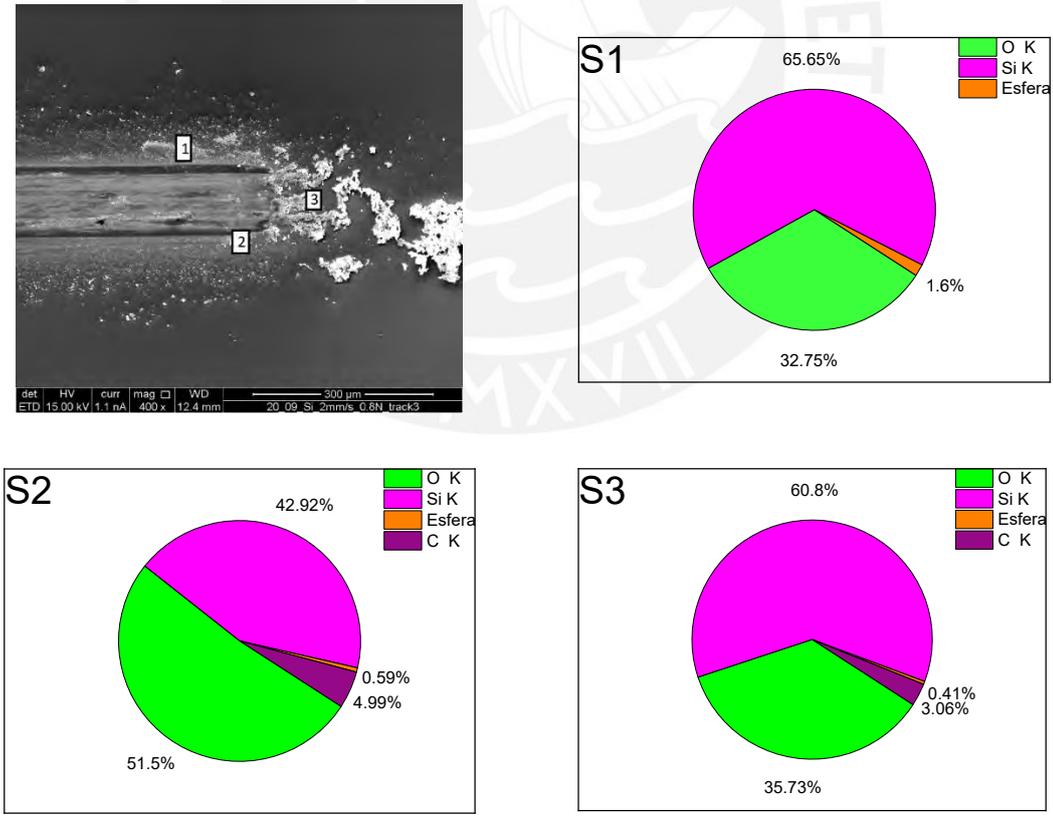


Figura 3-32 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-32 se observa que a diferencia de las anteriores pruebas con 0.16 N de fuerza, en esta sí hay transferencia de material de la esfera, aunque es menor al 2 % y se encuentra mayormente en los lados del camino, como en el punto 1. Además, en los otros dos puntos los mayores porcentajes corresponden a óxido, silicio y carbono, este último se puede haber generado a causa de contaminación durante el traslado de muestras; mientras que el óxido de silicio se generó porque el Si tiende a oxidarse con facilidad, acumulándose en mayor cantidad en los extremos laterales y de borde, debido a que la esfera los arrastra en esas zonas.

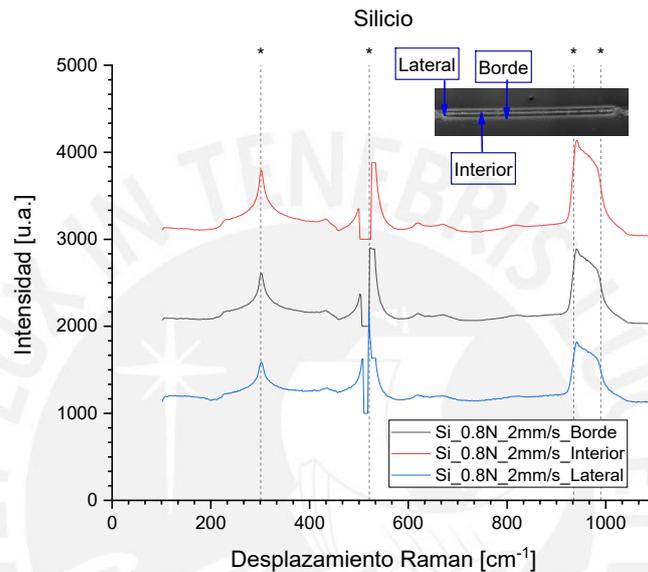


Figura 3-33 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.

La Figura 3-33 se muestra que los picos obtenidos en la espectroscopia de Raman solo corresponden a modos vibracionales de Silicio, y son los mismos que se obtuvieron al inicio, en las muestras sin ensayos tribológicos.

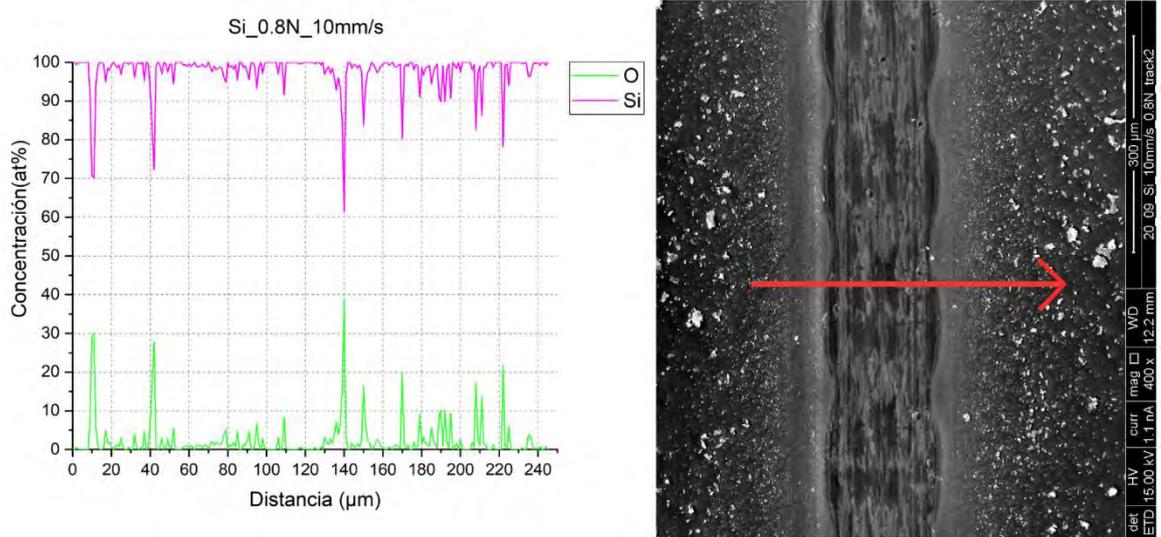


Figura 3-34 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-34 se tiene que la concentración de oxígeno es mayor al de los anteriores ensayos. lo que se debería a que se está aplicando una mayor velocidad en el ensayo y con ello, generaría un mayor recorrido de la esfera en la muestra, ya que tanto los ensayos de 2 mm/s y 10 mm/s se realizaron en el mismo periodo de tiempo (900 s).

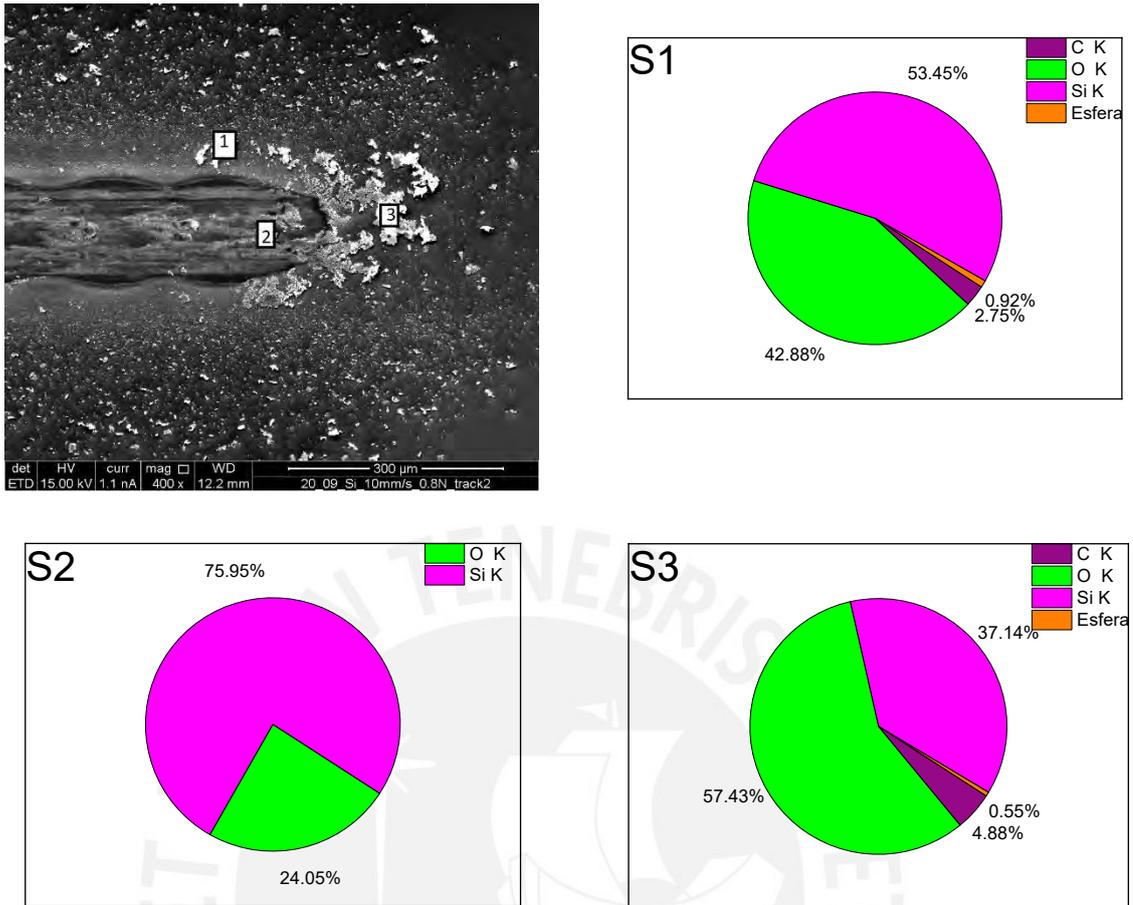


Figura 3-35 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-35 se observa que al igual que en el ensayo de 0.80 N a 2 mm/s, en este que es a 10 mm/s también hay transferencia de material de la esfera en los restos que se observan en el punto 1 y 3. Además, hay un mayor porcentaje de Silicio al interior del camino. Esto se debería a que en el interior del camino se generaron mayor cantidad de restos de Silicio por el arrastre de la esfera, de los cuales los más expuestos a la superficie están oxidados.

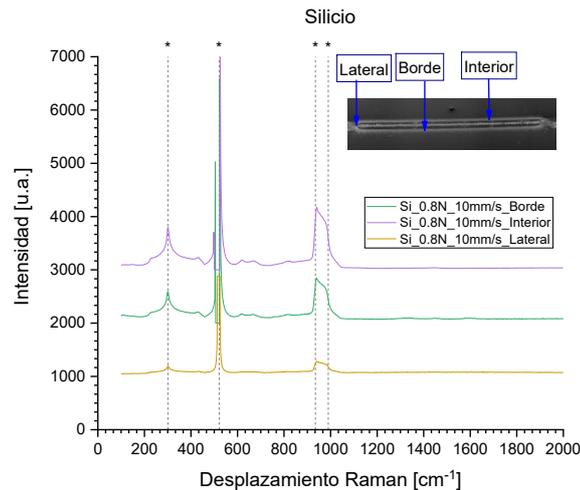


Figura 3-36 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-36 de la espectroscopia de Raman para esta prueba de Silicio, se obtuvieron solo picos correspondientes a los modos vibracionales de este, los mismos obtenidos en la muestra caracterizada al inicio, antes de la prueba tribológica.

Con respecto a las pruebas con recubrimiento de  $Ti_2AlC$ , se mostrarán los resultados en las siguientes líneas.

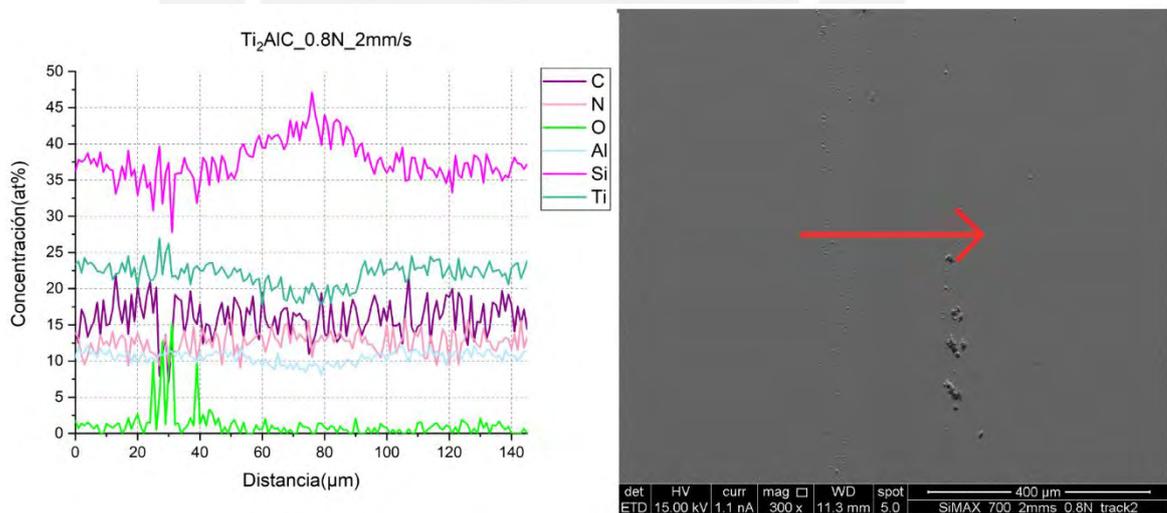


Figura 3-37 EDS con método de análisis por línea en la muestra de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-37 se tiene picos de óxido en el borde izquierdo, el cual puede ser óxido del recubrimiento arrastrado del recorrido de la esfera, porque en el medio del camino se observa que hay un pico de Silicio, y el porcentaje de Titanio y Aluminio disminuye, indicando que el espesor del recubrimiento se ha minimizado debido a la prueba. Además, los picos de óxido del

extremo izquierdo coinciden con los de Silicio, lo que indicaría la formación de óxido de Silicio y su acumulación a los bordes laterales. La formación de  $\text{SiO}_2$  sería consecuencia de la exposición de Silicio a la superficie ante la pérdida del recubrimiento de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ .

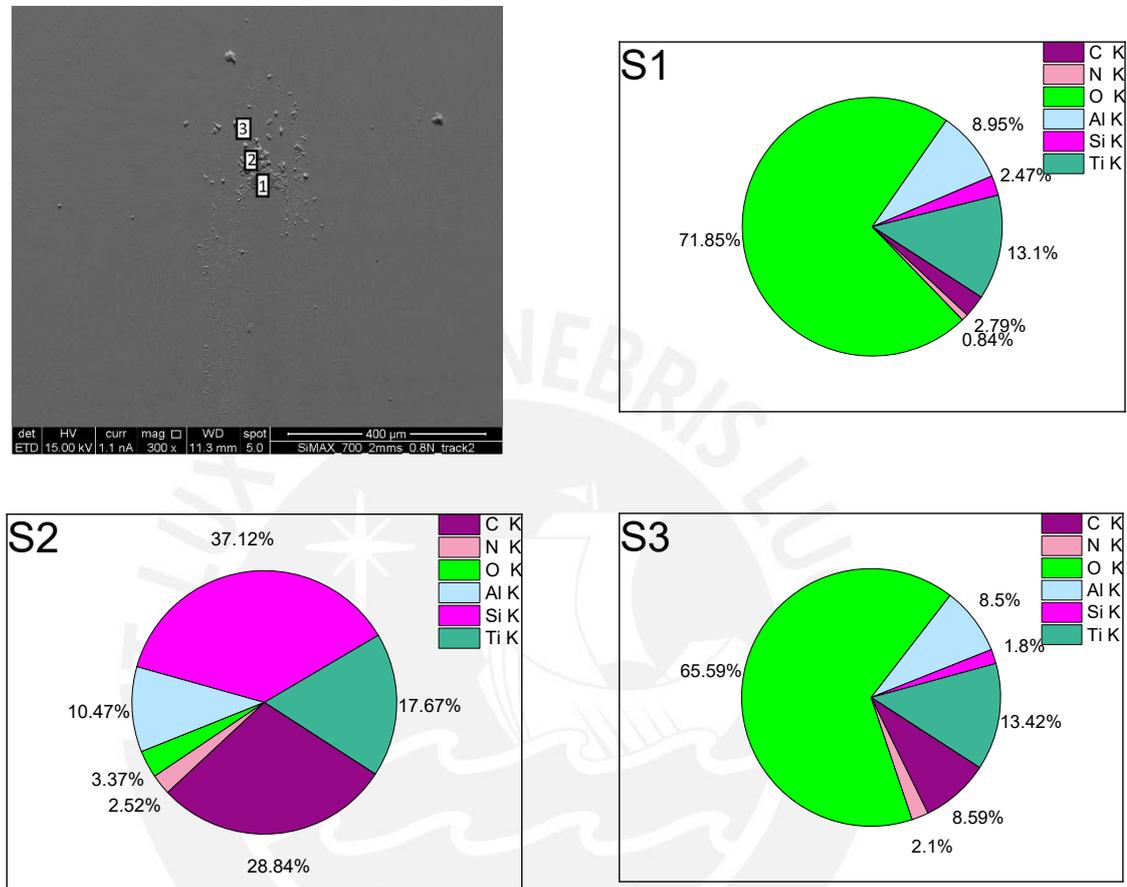


Figura 3-38 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-38 se observa que, si bien el punto 1 y 3 están en diferentes zonas, su composición es muy parecida, oxígeno en mayor cantidad y en menor cantidad, fases MAX y Silicio, habiéndose probablemente oxidado alguna de estas dos últimas mencionadas. Por el contrario, el punto 2, que se encuentra en medio de estas zonas, tiene un mayor porcentaje de Silicio. Esto se debería a que, en algunas partes del recorrido en el camino, se ha salido el recubrimiento, exponiendo el Silicio a la superficie, el cual ha sido arrastrado hasta los extremos superior e inferior del camino formado, donde se acumuló, generando que en el punto 2 se obtenga un mayor porcentaje de Si.

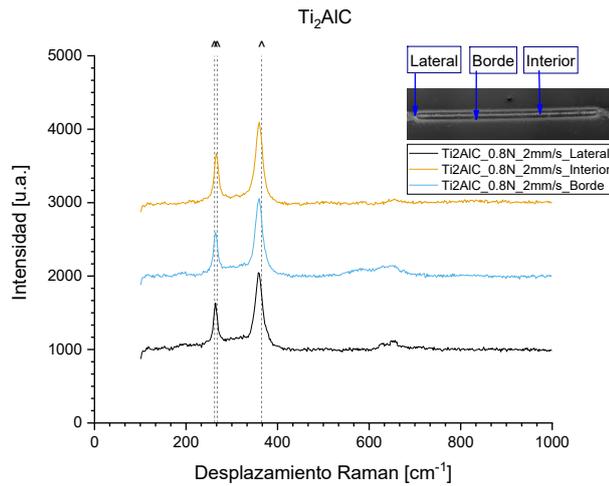


Figura 3-39 Gráfica de Raman para la muestra recubierta con  $Ti_2AlC$  en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-39 se observa que todos los picos son iguales a los obtenidos inicialmente, en la muestra sin prueba de desgaste (Figura 3-4).

En las siguientes líneas, se analizarán los resultados en la muestra para la misma fuerza, pero a velocidad de 10 mm/s.

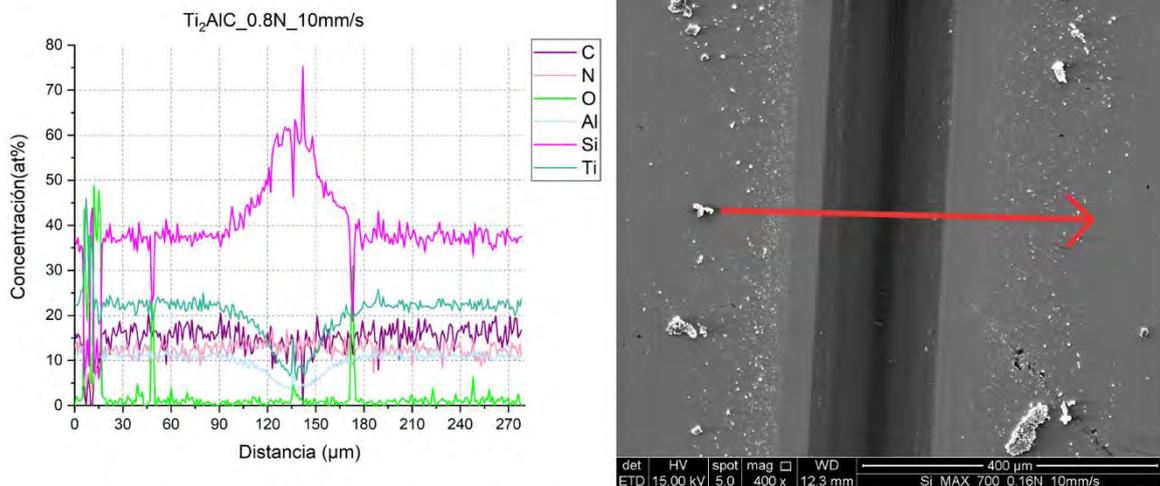


Figura 3-40 EDS con método de análisis por línea en la muestra con recubrimiento de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-40 se tiene que, en medio del camino se ha perdido material del recubrimiento porque hay un pico mayor de Silicio, mientras que el Titanio y Aluminio han disminuido. Además, al lado derecho e izquierdo del camino también se observa formación de óxido de Silicio, el cual se habría acumulado durante el ensayo, ya que la esfera pasaba el camino, arrastrando los restos hacia los laterales y extremos del camino. Además, al extremo izquierdo,

se observan picos altos de óxido y titanio, lo cual indicaría que los residuos en esta zona corresponden a los de la oxidación del recubrimiento, ya que si bien se mencionó que las fases MAX no suelen oxidarse, esto podría verse afectado por factores como tamaño de partícula, orientación, fases secundarias (carburos e inter metálicos, así como elementos Si, Fe o S en ppm), relación Al/Ti y rugosidad superficial (Gonzalez-Julian, 2021).

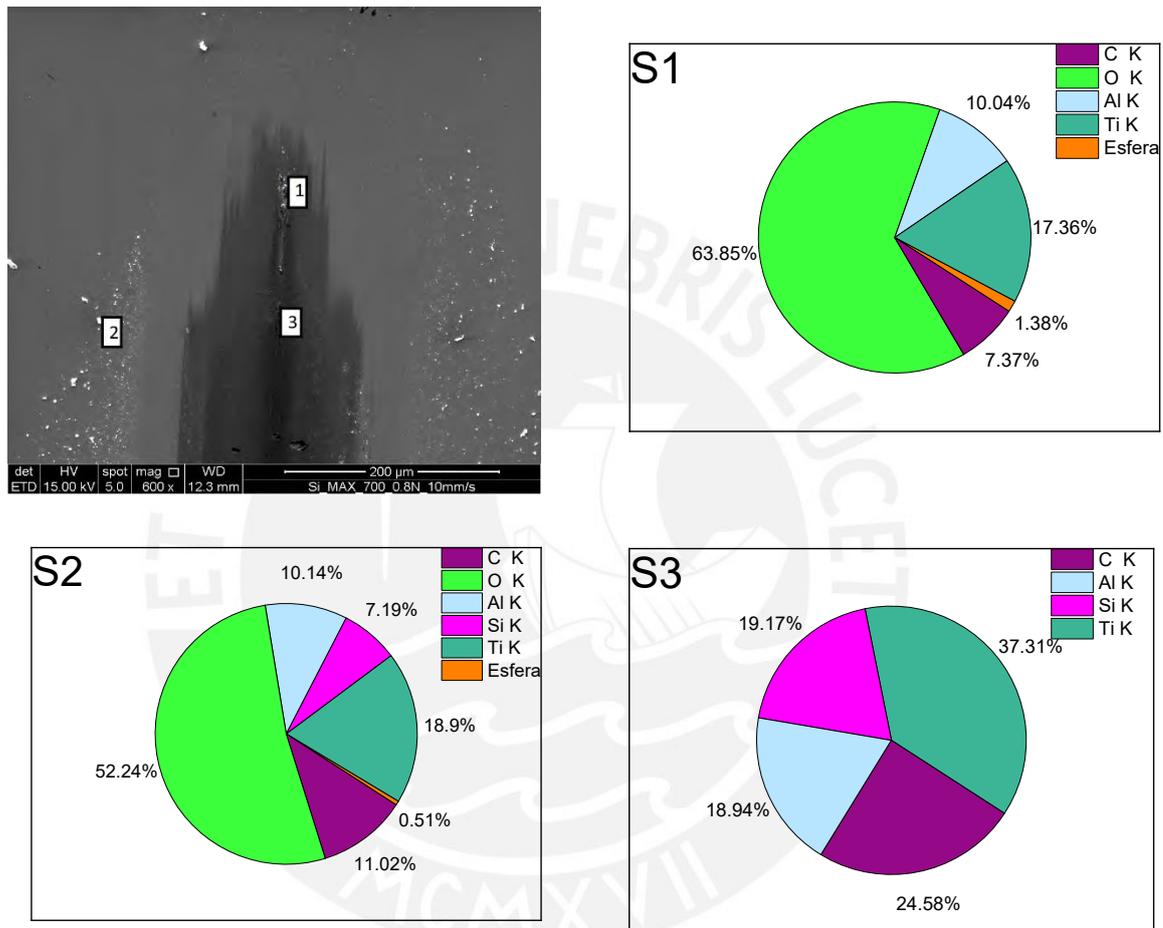


Figura 3-41 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-41 se tiene que en el punto 1 hay restos de óxido y transferencia de material de la esfera; al igual que en el punto 2, pero en este último punto se encuentran en menor cantidad debido a la posición alejada del camino recorrido por la esfera. Finalmente, en el punto 3, que se encuentra al interior del camino no hay presencia de óxido ni del material de la esfera.

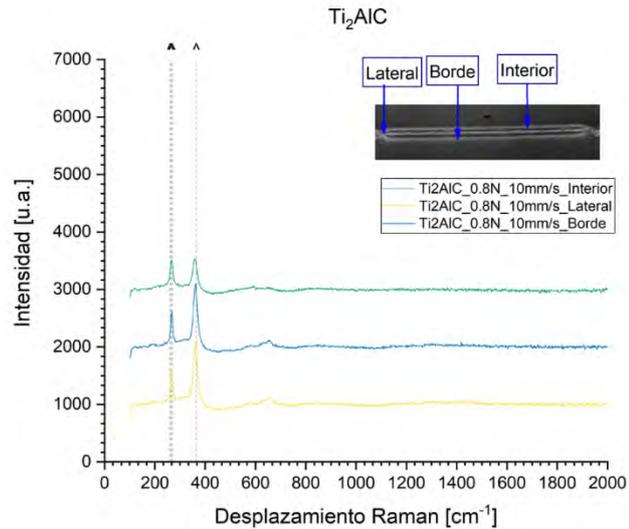


Figura 3-42 Gráfica de Raman para la muestra recubierta con  $Ti_2AlC$  en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 10 mm/s.

En el resultado de Espectroscopia de Raman se obtuvieron 3 picos, los cuales corresponden al  $Ti_2AlC$ ; y a diferencia del Raman medida antes de las pruebas de desgaste, en esta gráfica no hay picos correspondientes a  $Ti_3AlC_2$ .

Finalmente, los últimos resultados de las pruebas con el tribómetro sin líquido corresponden al  $Ti_3AlC_2$  para fuerza 0.80 N a velocidades de 2 y 10 mm/s.

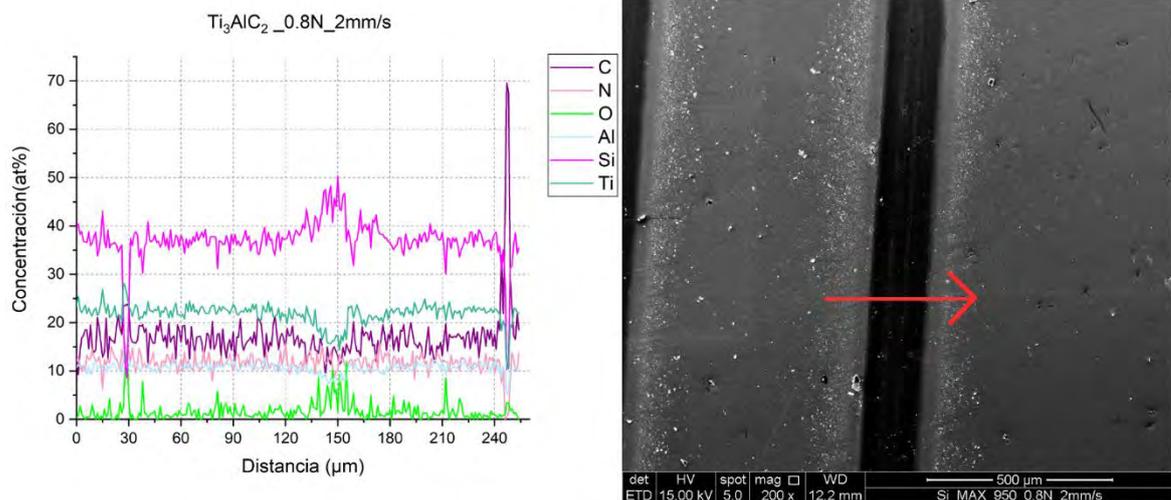


Figura 3-43 EDS con método de análisis por línea en la muestra recubierta con  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-43 se observa que hay formación de óxido de Silicio, el cual se pudo formar al salirse el recubrimiento en alguna zona del camino y arrastrarse los restos de silicio hacia esta zona, donde hay menos porcentaje de recubrimiento (Ti, Al y C). Además, al lado izquierdo hay residuos probablemente de óxido de los residuos de recubrimiento que se salieron, ya que hay

mayor porcentaje de óxido, titanio y aluminio en ese lado; mientras que en el lado derecho solo hay un pico de carbono, generado por contaminación en la muestra.

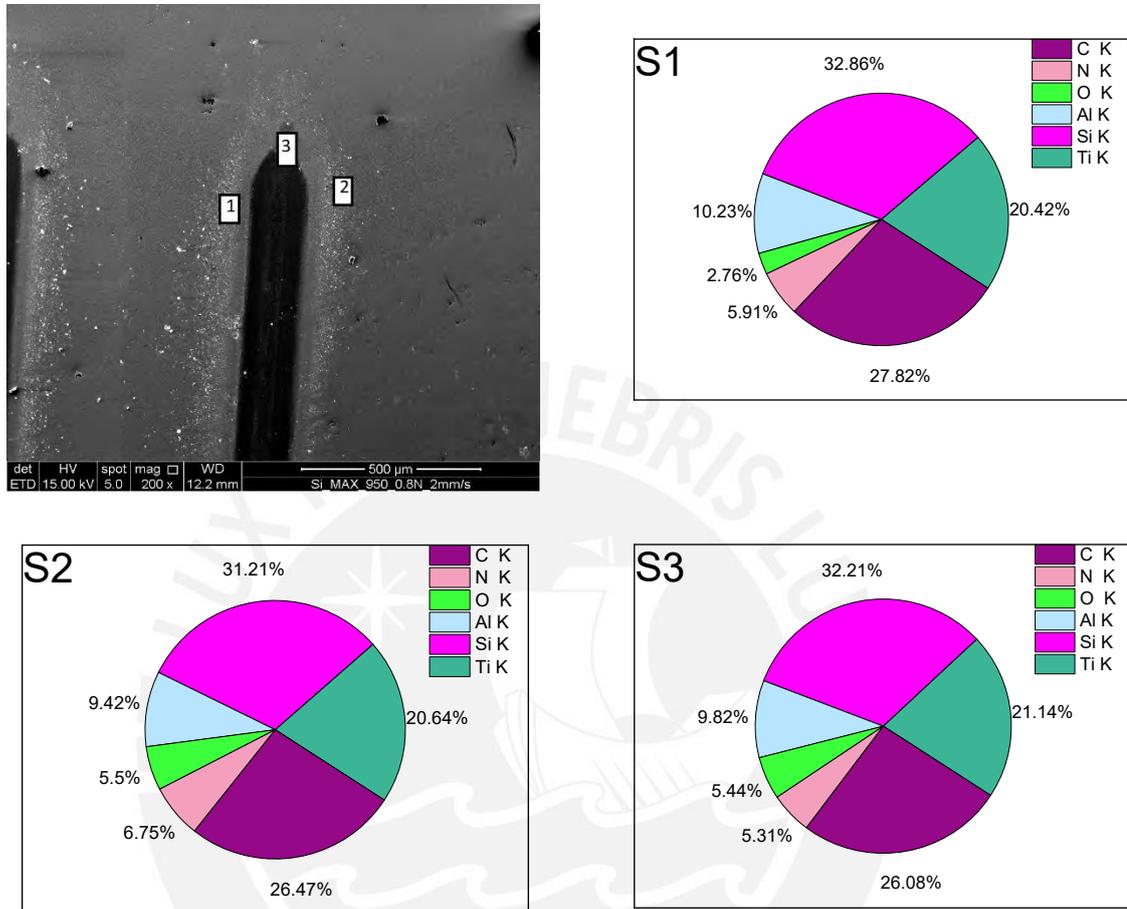


Figura 3-44 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra recubierta con  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

Al analizar el lado extremo del camino con análisis por punto en el EDS (Figura 3-44) se obtuvo que las concentraciones y elementos en los 3 puntos analizados son similares y conservan la relación de los elementos obtenidos antes de las pruebas con el tribómetro. Esto indicaría que no se generaron muchos residuos durante el ensayo.

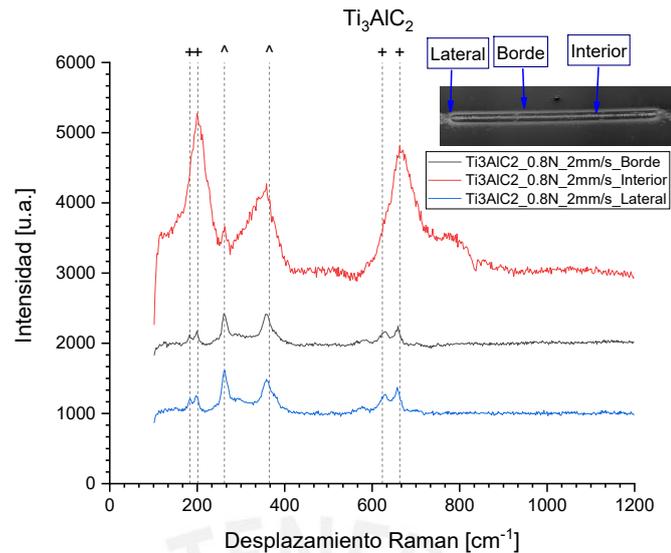


Figura 3-45 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_3AlC_2$  en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s

En la Figura 3-45, se tiene que hay dos picos obtenidos que no concuerdan con la espectroscopia de Raman del  $Ti_3AlC_2$  antes de la prueba con el tribómetro, y corresponden a los enlaces del  $Ti_2AlC$ , los cuales pueden ser producto de contaminación entre muestras.

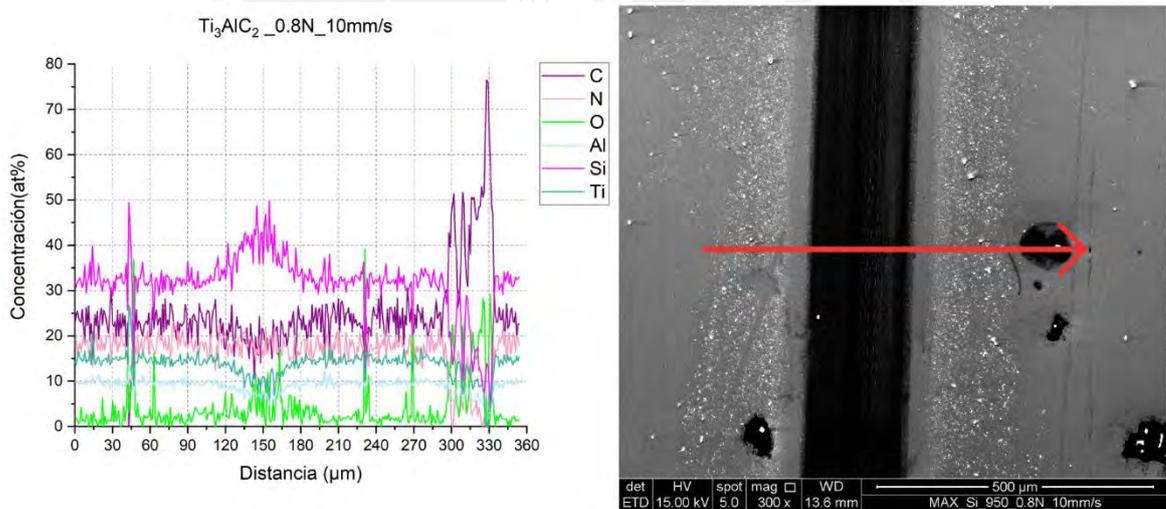


Figura 3-46 EDS con método de análisis por línea en la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-46 se observa pérdida del recubrimiento al centro del camino y formación de óxido de silicio, el cual puede ser de residuos generados donde, al salirse el recubrimiento, se quedó expuesto el Silicio y la esfera lo arrastró. Además, al lado izquierdo, también hay picos de los elementos del recubrimiento y óxido de silicio. Por otro lado, al extremo derecho se observa contaminación de carbono.

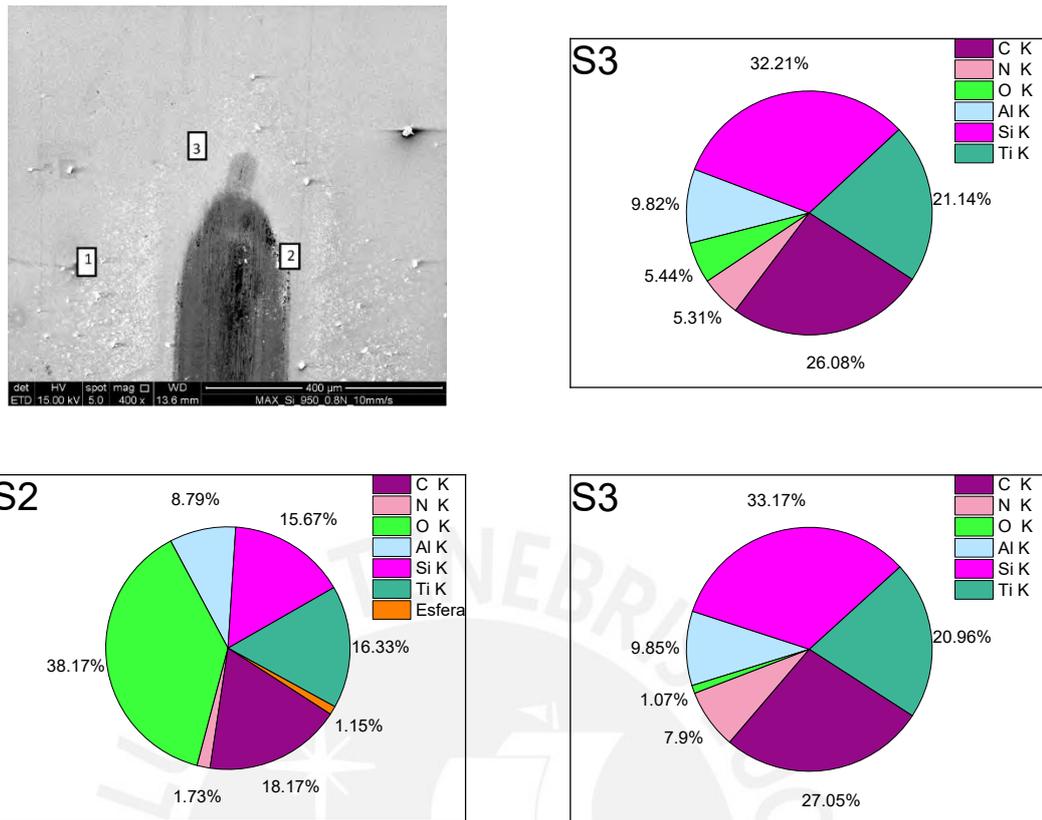


Figura 3-47 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra recubierta con  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 10 mm/s.

En la Figura 3-47 se tiene que fuera del camino, en el punto 1, hay un residuo del desgaste que está compuesto por Silicio, mientras que, dentro del camino, pero al extremo lateral, en el punto 2, el elemento con mayor porcentaje es el oxígeno, el cual pudo generar además óxido del recubrimiento, de Silicio o de los residuos de la esfera. Finalmente, en el punto 3 se obtienen los mismos resultados que se obtuvieron de la muestra antes de la prueba con el tribómetro.

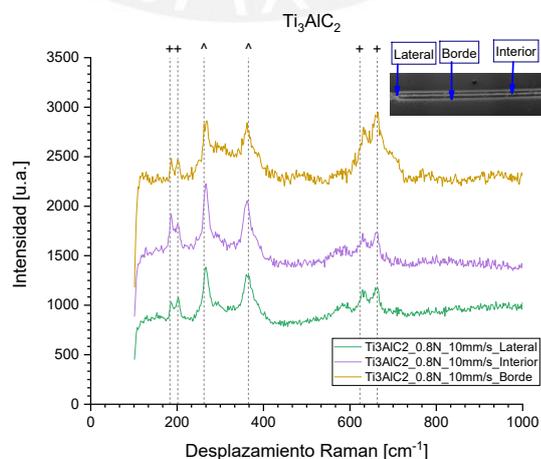
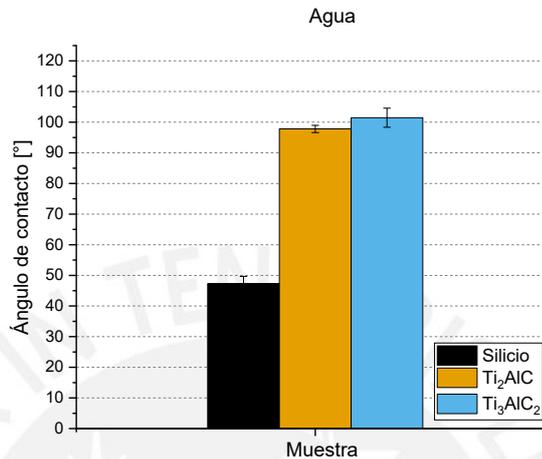


Figura 3-48 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_3AlC_2$  en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 10 mm/s

En la Figura 3-48 hay 4 picos correspondientes a modos vibracionales del  $Ti_3AlC_2$ , dos que corresponden a los modos vibracionales de tensión en capas entre los enlaces del  $Ti_2AlC$ .

### 3.3 Resultados de pruebas de ángulo de contacto en las muestras con Agua y Agua con NaCl (3.5 %)



c

Figura 3-49 Resultado de prueba de ángulo de contacto de Agua desionizada en las muestras de Silicio,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$

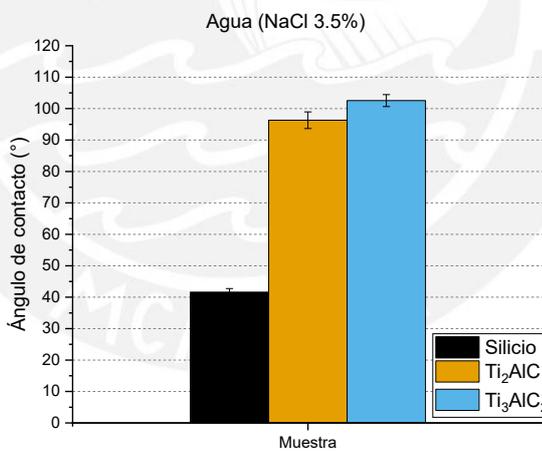


Figura 3-50 Resultado de prueba de ángulo de contacto de Agua con NaCl al 3.5 % en las muestras de Silicio,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$

Los resultados de mojabilidad para la muestra con gotas de agua desionizada y agua con NaCl al 3.5 % nos permitirá conocer las características hidrofóbicas o hidrofílicas de las muestras. Las muestras recubiertas de fases MAX en las pruebas de ángulo de contacto con NaCl (3.5 %) generaron ángulos mayores a 90 °, características de materiales hidrófobos. Esto a su vez, según un estudio(Ching, Choudhury, Nine, & Osman, 2014), generan beneficios en los materiales

utilizados en un componente de prótesis acetabular en el reemplazo de articulaciones, porque las películas con bajo contenido de hidrógeno y propiedades hidrofóbicas aumentan la tasa de actividad bactericida. De esta manera, se reduce el riesgo de infección generada por el implante.

Por otro lado, en el caso de las muestras de Silicio sin recubrimiento, se obtuvo un ángulo menor a  $50^\circ$  en ambos líquidos indicando un comportamiento hidrofílico, el cual tiene la propiedad de reducir la fricción entre superficies mediante el mecanismo de lubricación de hidratación (Ghosh & Abanteriba, 2016).

### 3.4 Resultados de caracterización con SEM, EDS, Raman y DRX obtenidos después de las pruebas tribológicas en las muestras en Agua-NaCl (3.5 %)

En esta sección se muestran los valores de COF obtenidos durante la fase estable para las pruebas tribológicas de las muestras lubricadas con gotas de agua-NaCl (3.5 %).

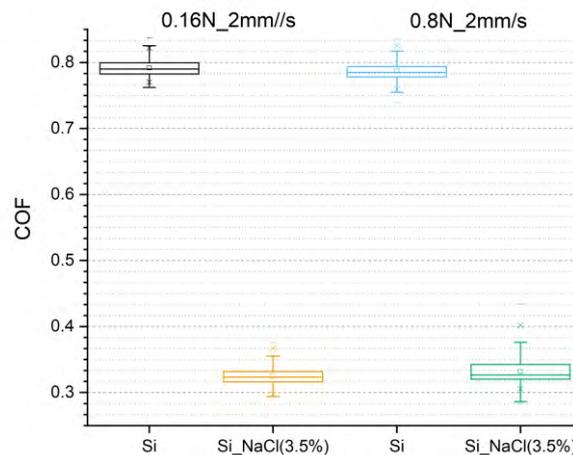


Figura 3-51 Gráfica de rango de COF entre la muestra de Silicio en seco y con gotas de NaCl (3.5 %), con dos fuerzas aplicadas, 0.16 y 0.80 N, y a velocidad de 2 mm/s

En la Figura 3-51 se observa que el COF ha disminuido en  $\sim 0.5$  al añadirle agua con NaCl (3.5 %). Esto se cumple para el ensayo con fuerza aplicada de 0.16 N y 0.80 N. La razón de ello es por el mecanismo de lubricación por hidratación el cual favorece y permite que se reduzca el COF con mayor diferencia en muestras hidrofílicas, como es el caso del Silicio.

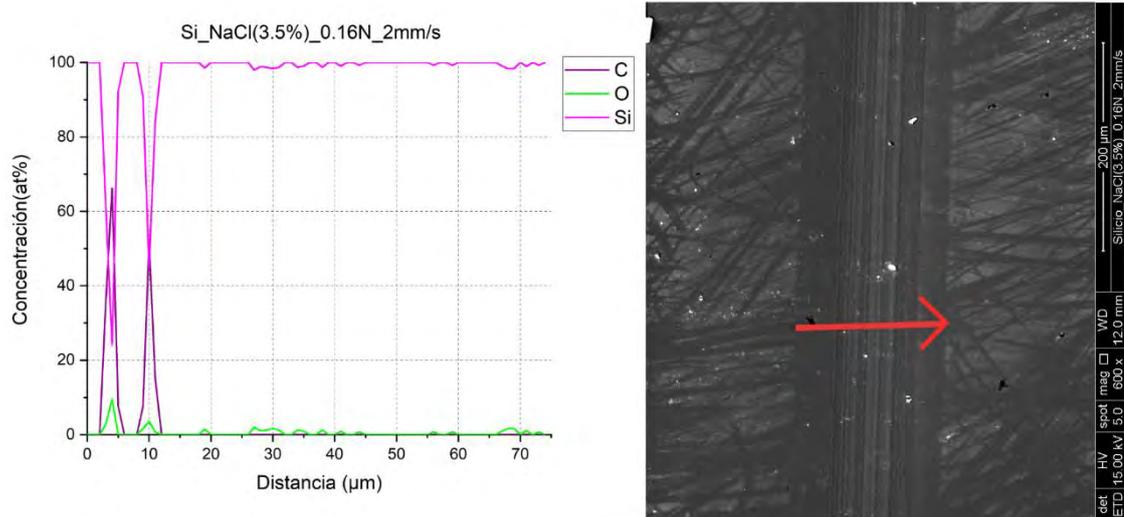


Figura 3-52 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.

En los resultados de EDS por escaneo de línea en el camino de la prueba de gota de agua con NaCl (3.5 %) en la muestra de Silicio (Figura 3-52) se tiene que al interior del camino casi el 100 % es Silicio, y no se formaron muchos óxidos comparados a la prueba en seco. Además, en el extremo izquierdo se observan picos de carbono que indicarían la presencia de contaminantes en esa zona.

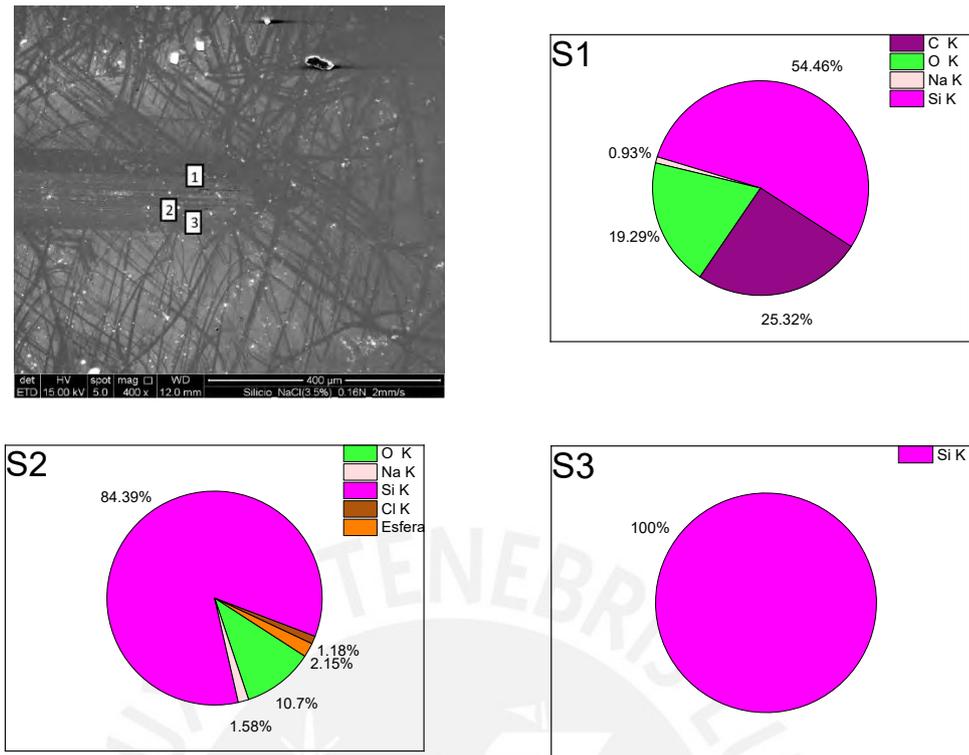


Figura 3-53 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con gota de NaCl (3.5 %) con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-53 se tiene en el punto 1 del extremo lateral del camino hay óxido y Silicio en mayor porcentaje. En el punto 2, al centro del camino se observa residuos generados por la esfera, restos de NaCl y óxido; mientras que en el punto 3, ubicado en el extremo lateral opuesto al punto 1, hay solo Silicio. Los restos de NaCl se formaron al evaporizarse el líquido, quedando sólidos de este esparcidos en el camino.

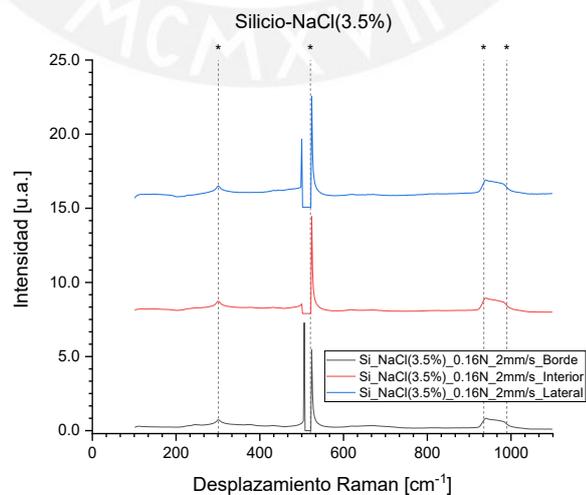


Figura 3-54 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.

En la gráfica de espectroscopia de Raman se obtuvieron solo los modos vibracionales correspondientes al Silicio.

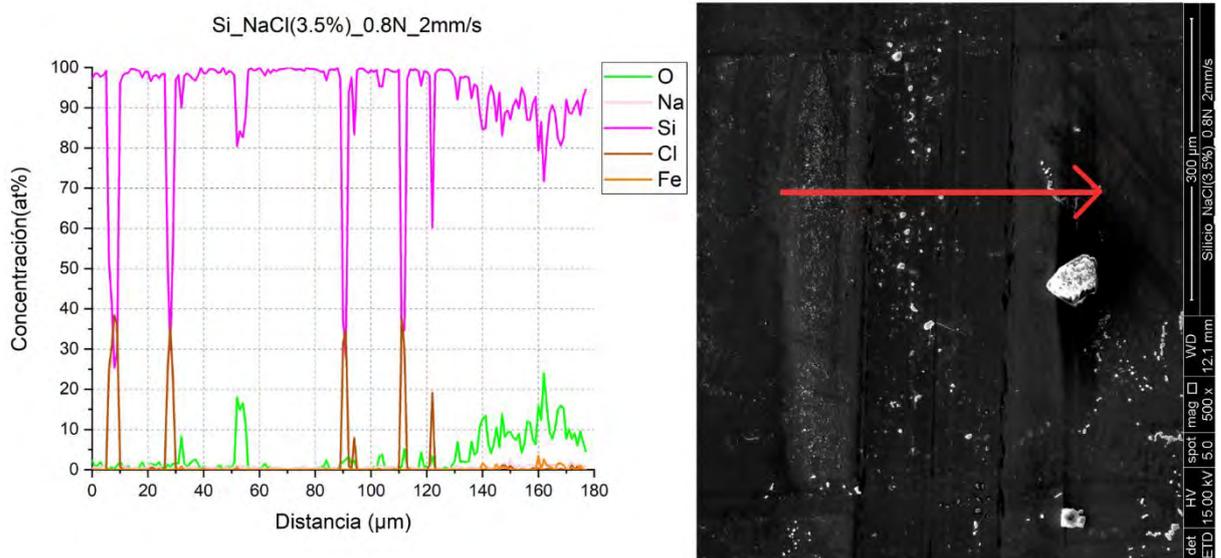


Figura 3-55 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Silicio con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.

Por otro lado, al aumentar la fuerza a 0.80 N y mantener la velocidad en 2 mm/s, se observan más residuos de Cloruro de Sodio y Silicio al interior del camino; mientras que, a los alrededores se obtienen residuos de esfera y cloruro de sodio. Esto indica que hay una mayor transferencia de material de la esfera al sustrato al aumentar la fuerza, además los picos de óxido coinciden con los de los residuos de la esfera, por lo que puede ser el óxido generado por estos residuos, al igual que al centro del camino se observa formación de óxido de silicio.

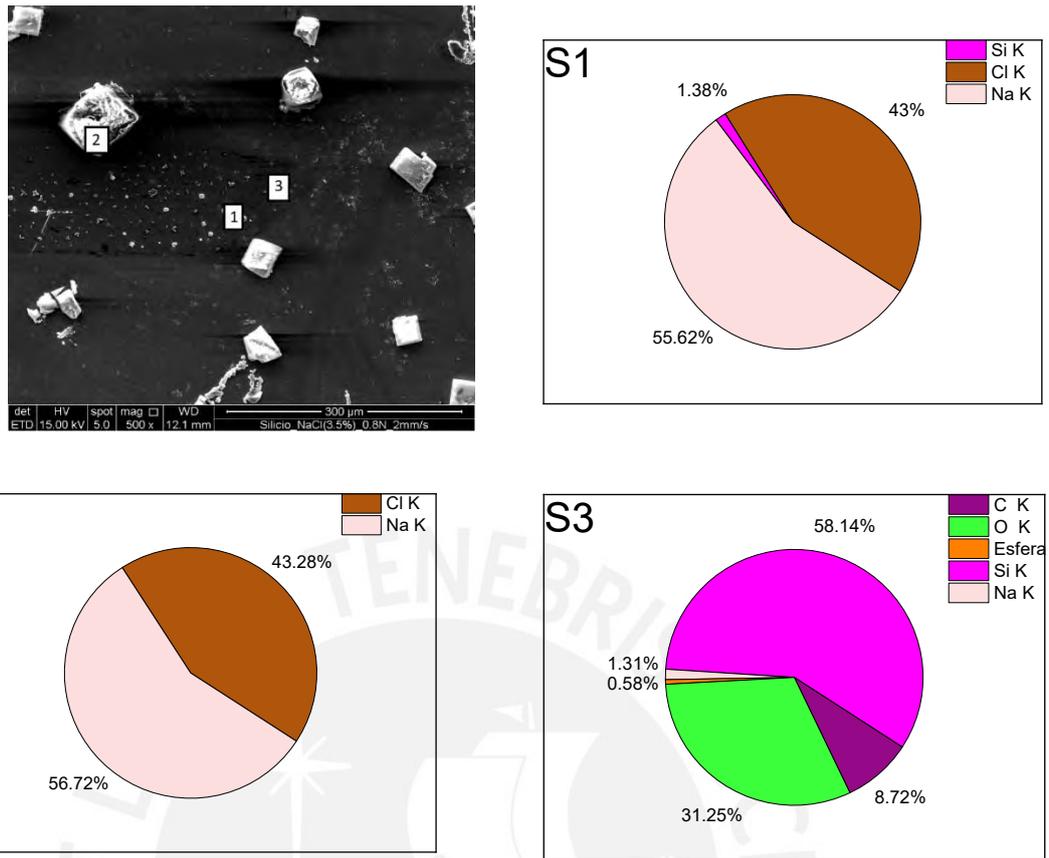


Figura 3-56 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de Silicio con gota de NaCl (3.5 %) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-56, el material señalado en el punto 2 es un NaCl en polvo luego de que se secó la disolución; el punto 1 son partículas pequeñas ya que todavía se puede medir Silicio; mientras que en el punto 3, al medio del camino, el mayor porcentaje corresponde al Silicio y oxígeno, este último puede ser producto de la oxidación del Silicio o de los restos de la esfera, ya que también se midió un pequeño porcentaje de Hierro, el principal componente de la esfera. Además, en este punto, también se midieron restos de sodio, indicando que estos se distribuyeron en todo el camino de desgaste.

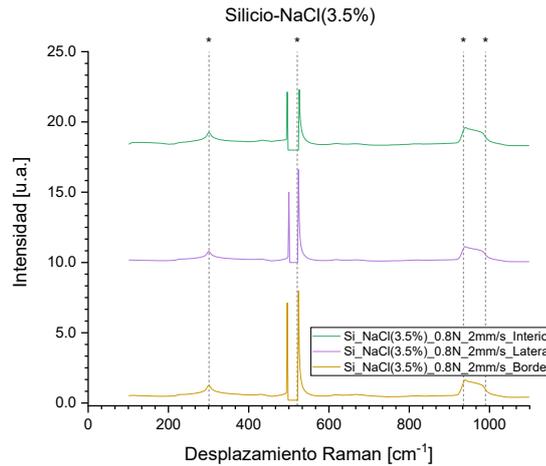


Figura 3-57 Gráfica de Raman para la muestra de Silicio con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.

Al igual que en las demás gráficas de espectroscopia de Raman para pruebas en Silicio, sólo se obtuvieron picos de los modos vibracionales de Silicio.

En las siguientes líneas, se explica el comportamiento de las muestras recubiertas con  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  en las pruebas del tribómetro con las gotas aplicadas de NaCl (3.5 %).

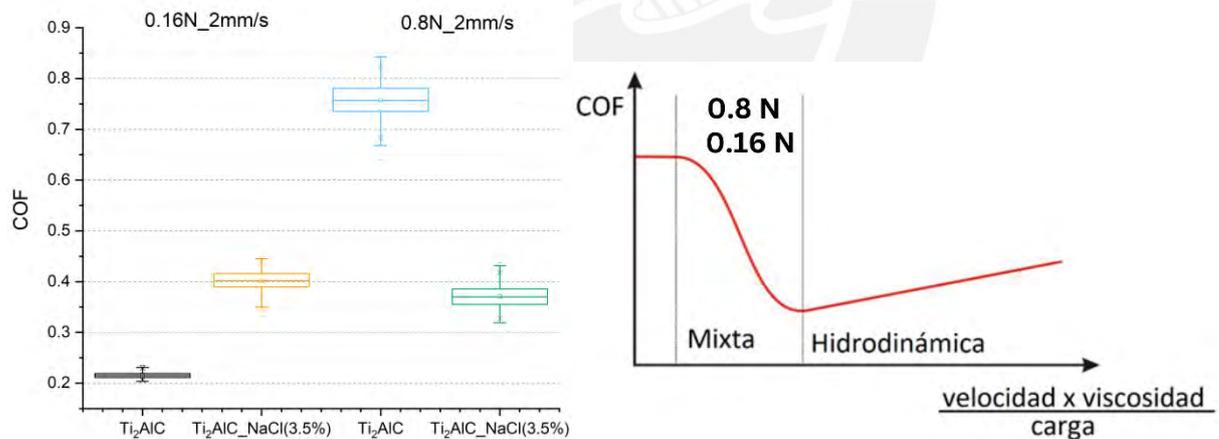


Figura 3-58 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra (izquierda). Curva de Stribeck (derecha).

En la Figura 3-58 se tiene que el valor de COF de  $Ti_2AlC$  ha aumentado en  $\sim 0.2$  al agregarle agua con NaCl (3.5 %) a la prueba de 0.16 N y 2 mm/s; mientras que, para la otra prueba, de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s, el COF disminuye en  $\sim 0.4$ . Por lo que el Silicio sigue siendo el que disminuye en mayor magnitud su COF con una disminución  $\sim 0.5$ , lo cual se debe a su comportamiento hidrofílico que permite una reducción en la fricción.

En la prueba de menor fuerza, se puede concluir, de acuerdo con la curva de Stribeck (Figura 3-58), que tanto para el 0.16 N como para el 0.80 N, el comportamiento de la muestra se encuentra en la zona mixta, ya que ambos, al tener el mismo lubricante, comparten la misma viscosidad de lubricación. Entonces, de acuerdo con el gráfico, el eje X es dependiente de la velocidad, siendo así que en la zona mixta de la curva de Stribeck el valor de COF disminuye, mientras mayor sea la fuerza aplicada, como es el caso de los resultados obtenidos, donde los COF medidos en 0.80 N con la solución salina son menores a los de 0.16 N. Por otro lado, los valores de COF encontrados en la literatura, para pruebas que se realizaron agregando líquidos en muestras, son de ~0.3 y 0.4 (sección 1.4.1), los cuales son similares a los encontrados en la Figura 3-58 para fases MAX.

A continuación, se mostrarán los resultados de análisis de caracterización (EDS y Espectroscopia de Raman) para cada muestra en cada prueba.

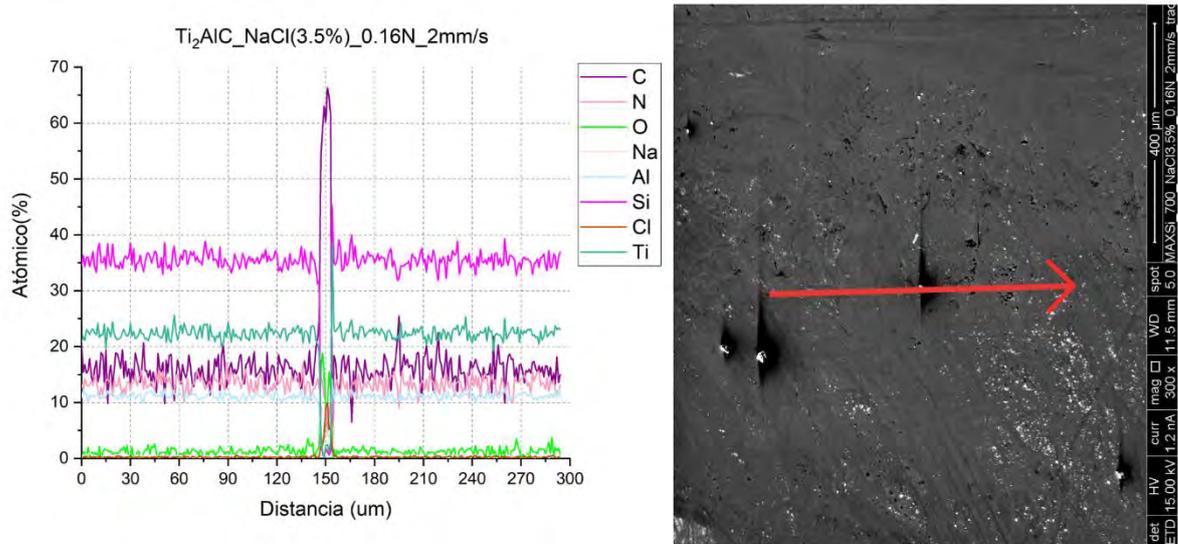


Figura 3-59 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.

En la Figura 3-59, se observa que, al centro de la línea de camino solo se mide %atómicos de NaCl, óxido y contaminación de carbono, esto debido a que estos residuos se acumularon en esta zona. Además, se debe considerar que el COF ha aumentado, comparado con la prueba en seco, por lo que se esperaba una mayor formación de residuos del lubricante de fases MAX; sin embargo, este se ha mantenido constante en todo el camino, menos en el residuo mencionado líneas arriba, indicando que la capa de recubrimiento de  $Ti_2AlC$  no se ha afectado durante el ensayo.

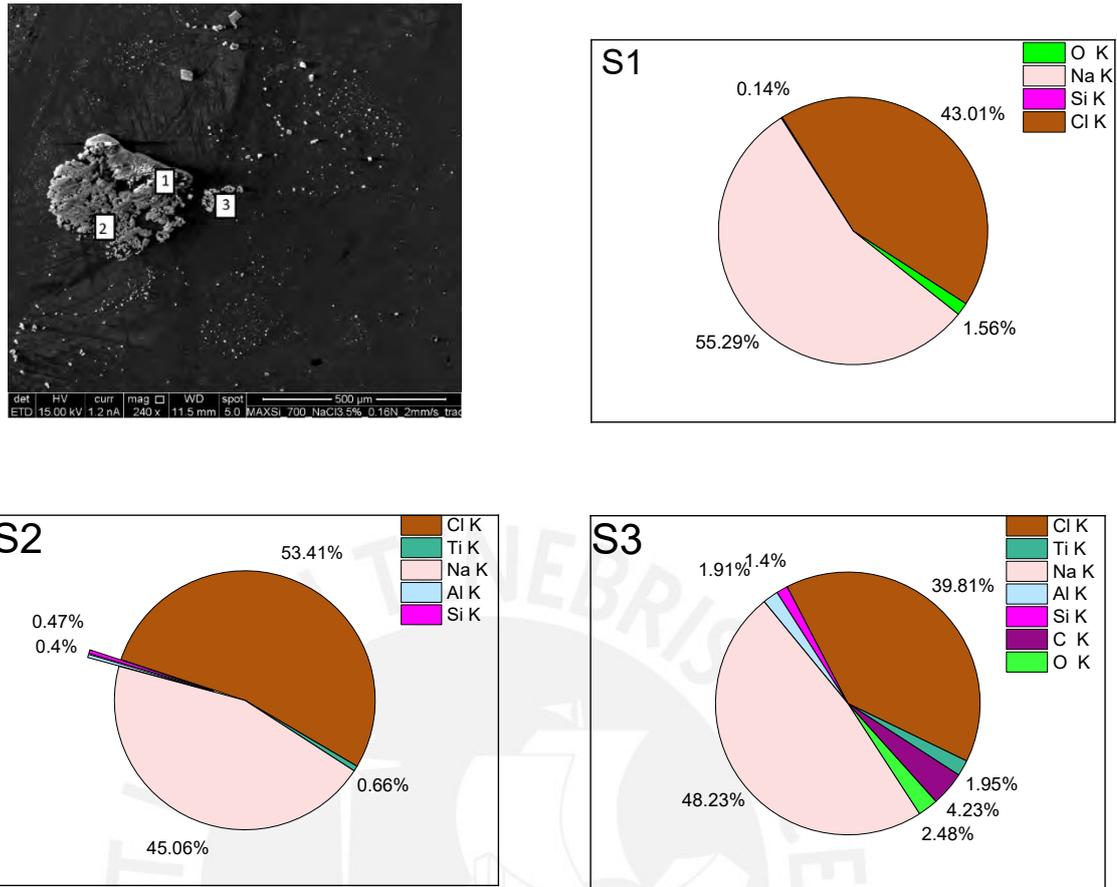


Figura 3-60 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $Ti_2AlC$  con gota de  $NaCl$  (3.5 %) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-60, donde se analiza la composición de los elementos al extremo del camino, se observan restos de  $NaCl$  en mayor cantidad en el punto 1, y menor cantidad en el punto 3, donde, en este último se mide también porcentajes del recubrimiento indicando que el grosor de los residuos es menor en esta zona, por lo que se llega a medir algunos valores del recubrimiento, así como en el punto 2. Además, en el punto 1 también se mide óxido en la superficie de la muestra.

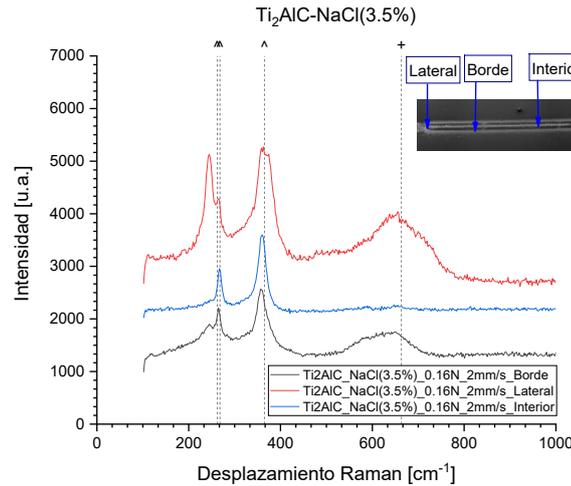


Figura 3-61 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_2AlC$  con gota de agua- $NaCl$  (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.

En la gráfica de espectroscopia de Raman (Figura 3-61) todos los picos obtenidos corresponden a los modos vibracionales obtenidos al inicio en la muestra antes de realizarle la prueba tribológica con la esfera, indicando así también que no se afectó el lubricante sólido durante este ensayo.

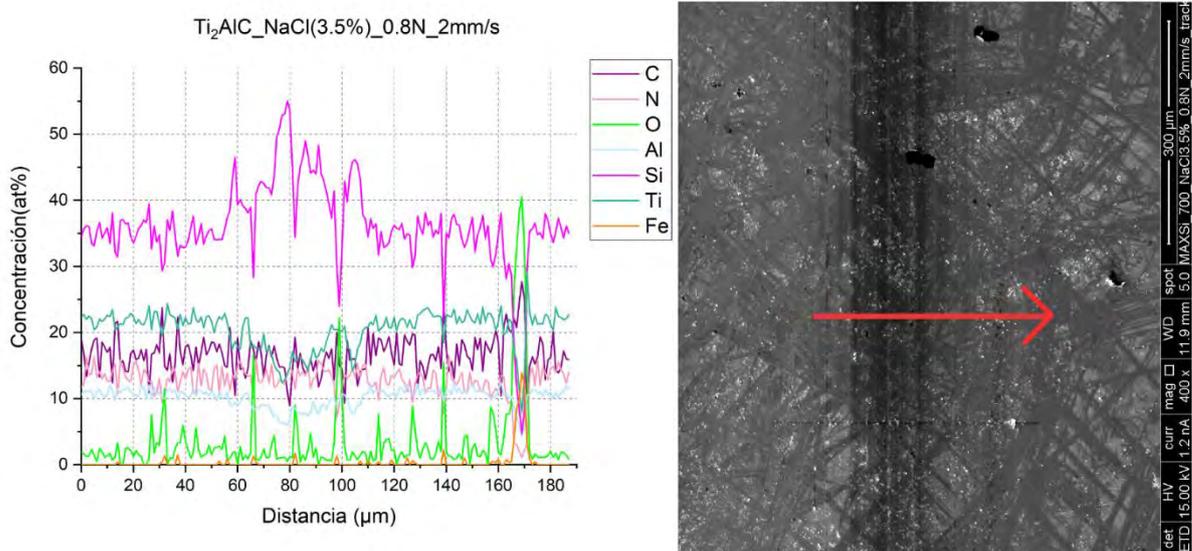


Figura 3-62 EDS con método de análisis por Línea en la muestra de  $Ti_2AlC$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con  $NaCl$  (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.

En la Figura 3-62 se obtiene que hay residuos de óxido de Silicio en el medio del camino, lo que indica que se ha salido el recubrimiento en algún sector del camino, dejando expuesto al silicio, el cual se óxido y dejó residuos productos de esto esparcidos en el camino; mientras que, al extremo derecho, se tiene restos de óxido de la esfera representado como pico de óxido y hierro.

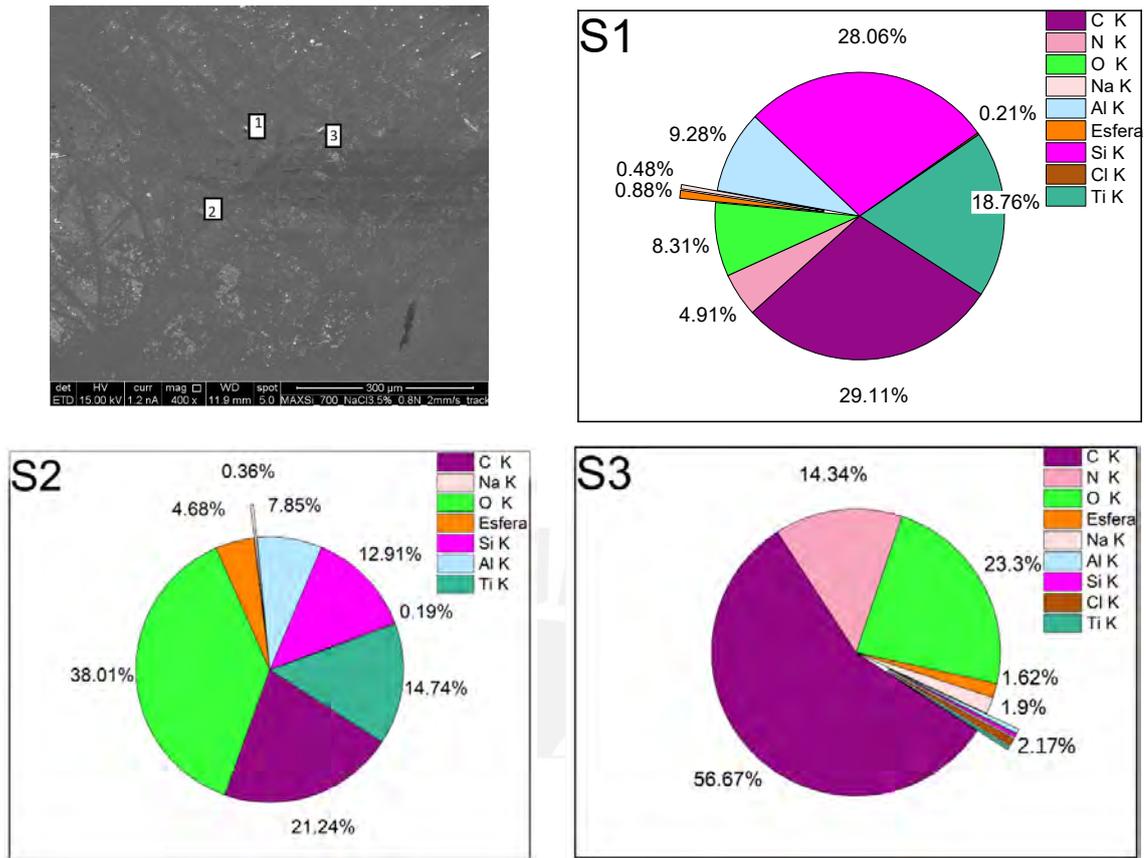


Figura 3-63 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $Ti_2AlC$  con gota de  $NaCl$ -(3.5 %) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

La Figura 3-63 muestra el EDS para un extremo del camino, donde en el punto 1 y 2 que están en zonas alejadas del camino se conserva la relación entre Titanio y Aluminio; mientras que en el punto 3 se mide contaminación generada por carbono, y en el punto 2 predomina el oxígeno, el cual puede ser de Silicio, fases MAX o de la esfera, siendo así que los 3 puntos indican oxidación en la superficie de la muestra.

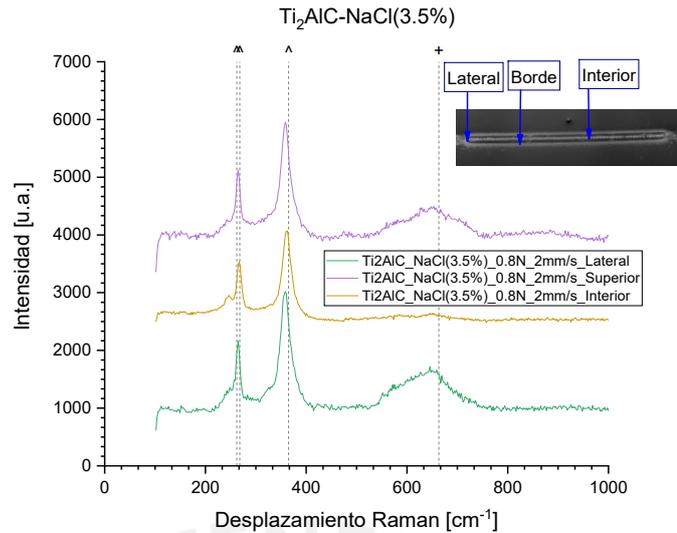


Figura 3-64 Gráfica de Raman para la muestra de Ti<sub>2</sub>AlC con gota de agua-NaCl (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-64 todos los picos corresponden a modos vibracionales obtenidos en la muestra inicial de Ti<sub>2</sub>AlC antes de los ensayos tribológicos.

Finalmente, se tiene a las pruebas realizadas con gotas de agua-NaCl (3.5 %) para la muestra de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>.

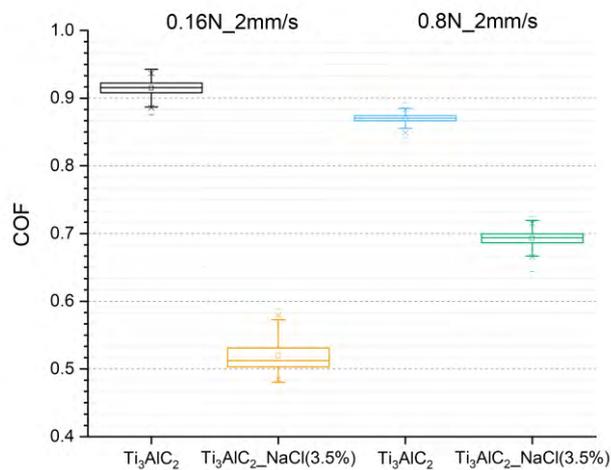


Figura 3-65 EDS con método de análisis por línea en la muestra de Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.

En la Figura 3-65 se observa que la muestra recubierta con Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> disminuye su valor de COF en ambos ensayos, teniendo el COF un comportamiento diferente al de la muestra recubierta con Ti<sub>2</sub>AlC. Además, esta variación entre la muestra con NaCl (3.5 %) y en seco, es menor a la

de la muestra recubierta con  $Ti_2AlC$ . Por otro lado, se observa que para el ensayo donde se aplicó una fuerza de 0.16 N, el COF disminuye en  $\sim 0.4$ ; mientras que para el ensayo con fuerza de 0.80 N el COF reduce en  $\sim 0.15$ . Por otro lado, de acuerdo a la curva de Stribeck, el  $Ti_3AlC_2$  con NaCl (3.5 %) tendría un comportamiento hidrodinámico, donde el COF aumenta al incrementarse la fuerza aplicada. (Figura 3-58). Asimismo, estos valores de COF serían mayores a los encontrados en la literatura (sección 1.4.1) para muestras en pruebas salinas.

En las siguientes líneas se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras de  $Ti_3AlC_2$  después de la prueba con gotas de NaCl (3.5 %).

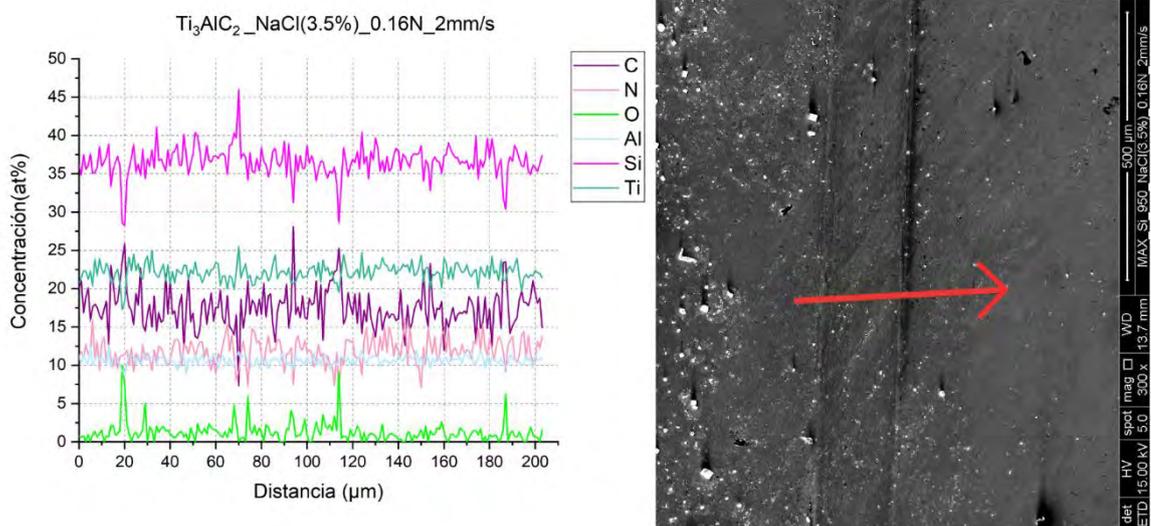


Figura 3-66 EDS con método de análisis por línea en la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con NaCl (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.

En la Figura 3-66, se observa que en la muestra de  $Ti_3AlC_2$ , el recubrimiento no se ha afectado en esa zona; sin embargo, se miden también restos de óxido de silicio, lo que indicaría que en algún sector de la muestra se ha salido el recubrimiento y se han arrastrado restos de silicio por algunas zonas del camino, generando óxido de silicio.

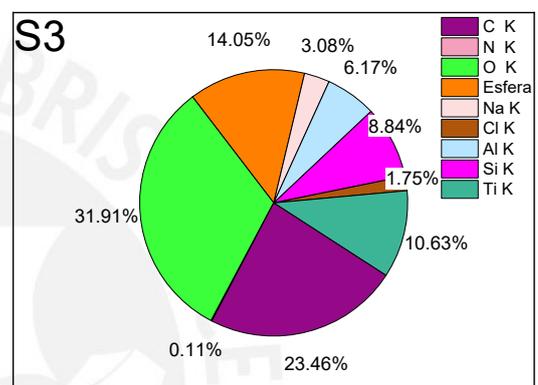
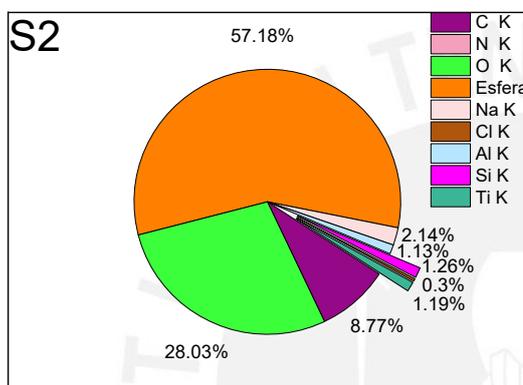
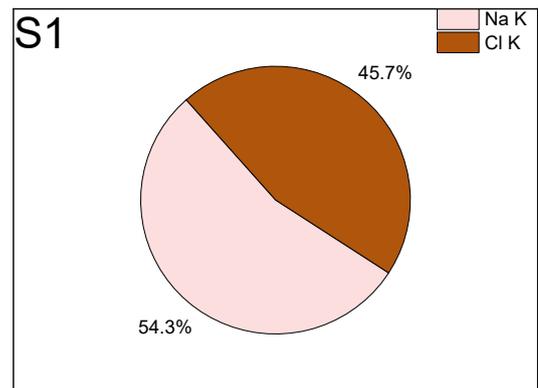
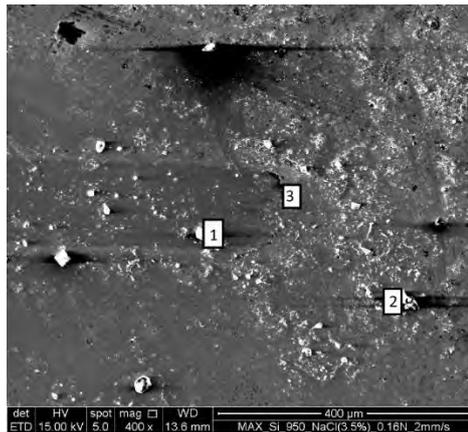


Figura 3-67 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con gota de NaCl (3.5 %) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.16 N a velocidad de 2 mm/s

En la Figura 3-67 se observa que al interior del camino hay material de NaCl, producto de la gota de su disolución aplicada a la muestra (punto 1); mientras que en el punto 2, que está al exterior del camino hay residuos de la esfera, los cuales representan un porcentaje mayor al antes medido en las pruebas en seco, y estas además están acompañadas por un porcentaje de óxido, el cual pudo generarse con mayor facilidad al estar en un ambiente salino. Además, en el punto 3, al extremo del camino también se mide óxido de los residuos de la esfera, pero en menor cantidad.

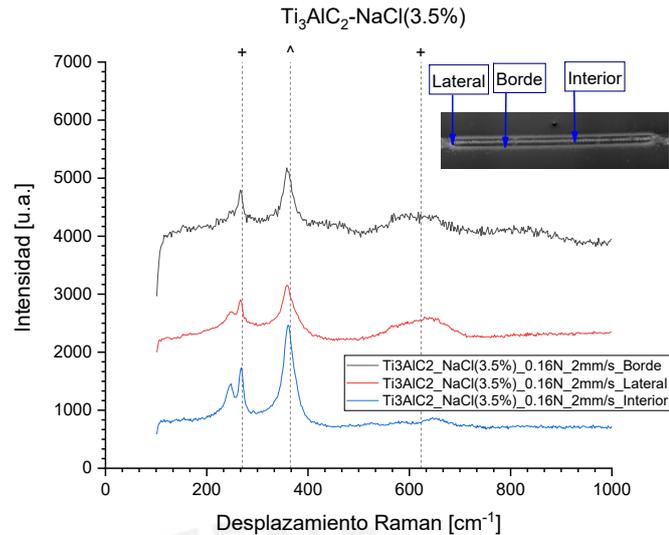


Figura 3-68 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con gota de agua- $NaCl$  (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.16 N y velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-68 solo se obtuvieron 3 picos, donde 2 de ellos corresponden al  $Ti_2AlC$ , y solo uno al  $Ti_3AlC_2$ .

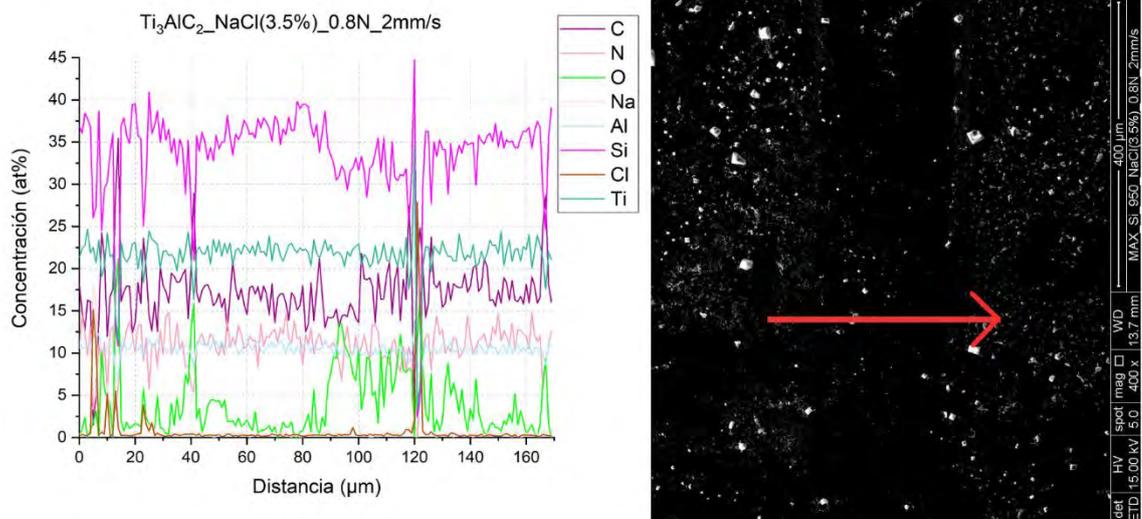


Figura 3-69 EDS con método de análisis por línea en la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s, y se le añadió gotas de agua con  $NaCl$  (3.5 %) para simular lubricación líquida en la muestra.

En la Figura 3-69 se tiene que al interior del camino se mantienen constantes las concentraciones de los elementos; y al borde derecho e izquierdo de este hay óxido y picos de hierro, el cual es el componente principal de la esfera. Esta se pudo haber oxidado con mayor facilidad al estar en un ambiente con agua y  $NaCl$ .

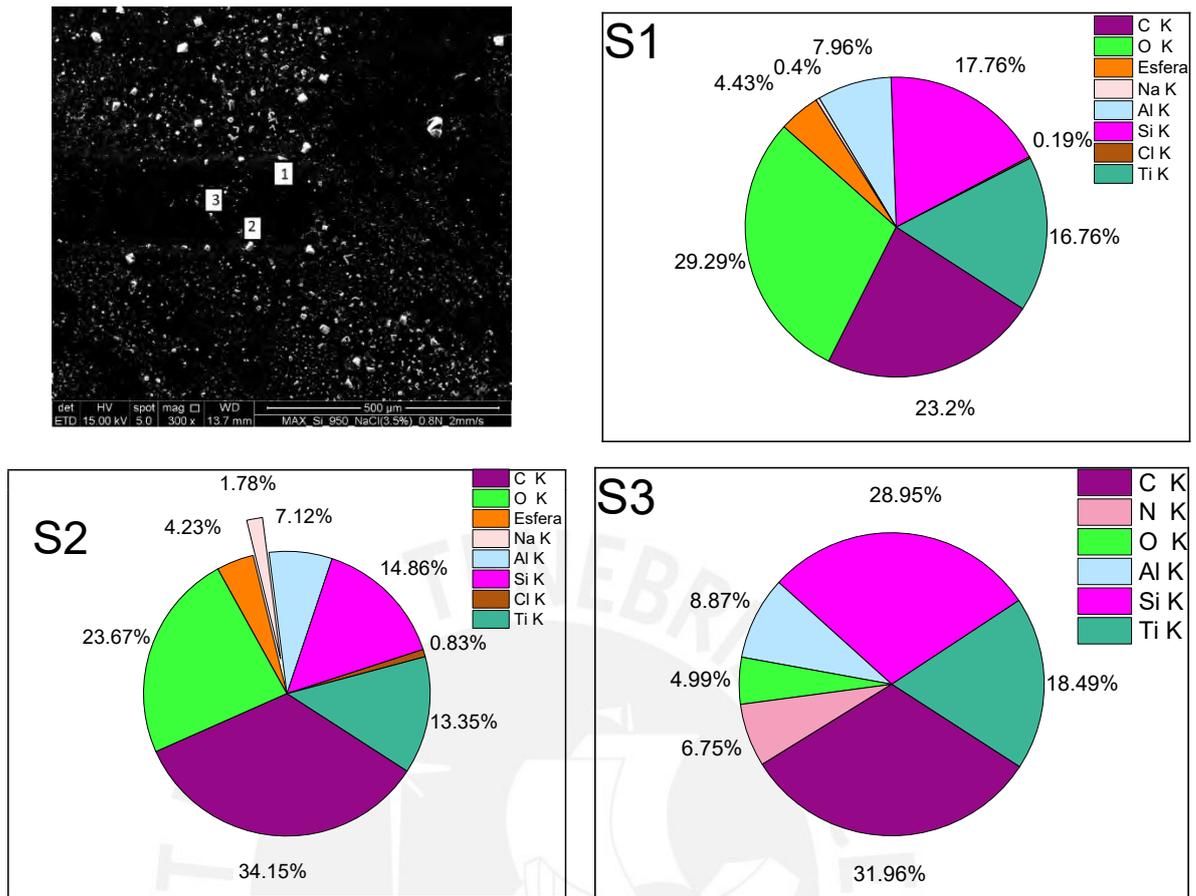


Figura 3-70 EDS con método de análisis por puntos en la parte lateral del camino de la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con gota de  $NaCl$  (3.5%) de camino al que se le aplicó una fuerza de 0.80 N a velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-70 se tienen restos de la esfera y composición similares de fase MAX, NaCl y Si en los puntos ubicados a los lados del camino, 1 y 2. Entonces, el material generado de la prueba tribológica se acumuló a los lados de igual manera, porque la concentración de los elementos es parecida. Por otro lado, en el punto 3, interior al camino, se tiene que no hay restos de NaCl, pero sí del recubrimiento de  $Ti_3AlC_2$ .

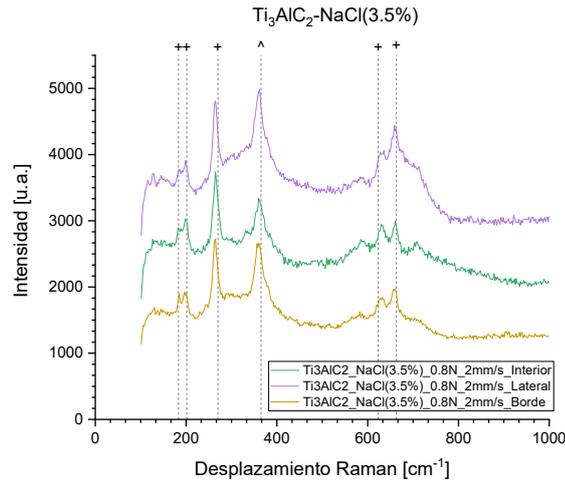


Figura 3-71 Gráfica de Raman para la muestra de  $Ti_3AlC_2$  con gota de agua- $NaCl$  (3.5 %) en el ensayo de fuerza aplicada de 0.80 N y velocidad de 2 mm/s.

En la Figura 3-71 se obtiene una gráfica de Raman similar a la muestra antes de pasar por la prueba tribológica, donde 5 picos corresponden al  $Ti_3AlC_2$ , y un pico al  $Ti_2AlC$ .

Finalmente, de todos los resultados de coeficiente de fricción, el que obtuvo el menor valor fue el  $Ti_2AlC$  en el ensayo de 0.16 N a 2 mm/s sin gotas de  $NaCl$  diluido en agua (en seco), donde se obtuvo un COF de  $\sim 0.2$ . Por otro lado, ambos recubrimientos aumentaron su valor de COF al aumentar la velocidad, pero el  $Ti_2AlC$  tuvo un comportamiento más variable abarcando un mayor rango de valores; mientras que el valor de COF de  $Ti_3AlC_2$  se mantuvo casi estable entre 0.9 y 0.95.

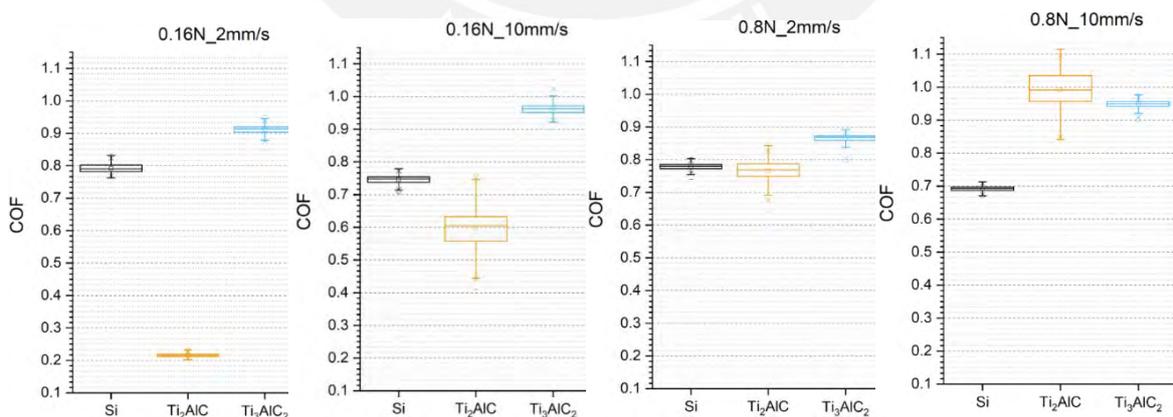


Figura 3-72 Resultado de COF de las muestras de Silicio,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  en la prueba tribológica con fuerzas de 0.16 y 0.80 N, y velocidades 2 y 10 mm/s.

Luego se obtuvo, al analizar el EDS en las muestras, que el recubrimiento del  $Ti_2AlC$  no se salió durante el ensayo de 0.16 N y 2 mm/s y se mantuvieron porcentajes parecidos a los de la muestra antes del ensayo tribológico.

Por otro lado, con respecto a los ensayos de mojabilidad, se obtuvo que tanto el  $Ti_2AlC$  como el  $Ti_3AlC_2$  son hidrofóbicos, lo cual les permite tener como ventaja en implantes un comportamiento bactericida. Con respecto a los resultados de las pruebas tribológicas con gotas de agua de mar, se obtuvo que la única prueba que aumentó el valor de COF al agregarle las gotas de NaCl (3.5 %) fue la de  $Ti_2AlC$  a 0.16 N y 2 mm/s. Todas las demás pruebas disminuyeron por el comportamiento del líquido como lubricante. Luego, el  $Ti_3AlC_2$  disminuyó su COF, pero aumentó también ligeramente en el rango de valores, siendo ligeramente menos estable a la prueba en seco. Además, de acuerdo a la curva de Stribeck, donde esta explica que la relación entre COF no tiene un comportamiento lineal dependiente de factores como el grosor, velocidad y fuerza aplicada, sino un comportamiento que se divide en zonas, mixta e hidrodinámica, se encontró que el  $Ti_2AlC$  tenía el comportamiento de la zona mixta, y el  $Ti_3AlC_2$ , de la zona hidrodinámica.

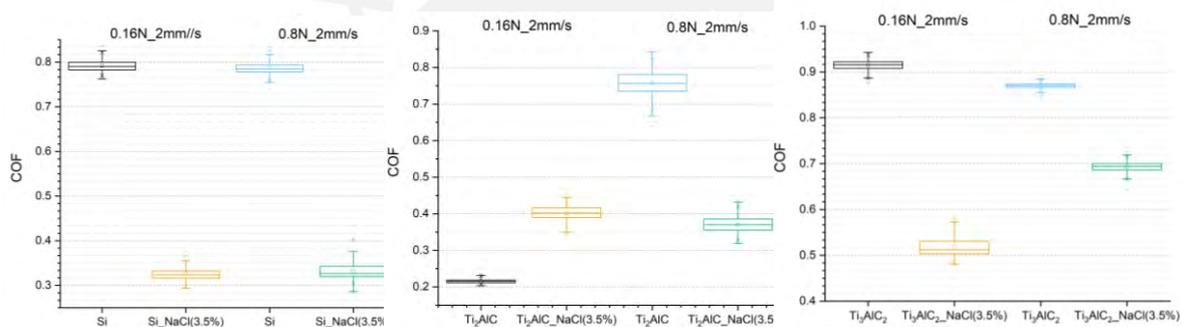


Figura 3-73 Resultado de COF de las muestras de Silicio,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  en la prueba tribológica con gotas de NaCl (3.5 %) diluido en agua desionizada, en la prueba con fuerzas de 0.16 y 0.80 N, y velocidad 2 mm/s.

Con respecto a las pruebas de caracterización, se obtuvo que se generó óxido en los bordes al lado del camino; mientras que, en los extremos, por donde la esfera iniciaba el recorrido, se acumulaba en mayor cantidad recubrimiento, óxido o material de la esfera. Además, en las pruebas a fuerza 0.16 N en seco se evidenció transferencia de material de la esfera hacia el  $Ti_3AlC_2$  al interior del camino; y en el  $Ti_2AlC$  el óxido generado al interior del camino es menor que el medido en el  $Ti_3AlC_2$ . Además, se evidencia pérdida del recubrimiento de fases MAX en todas las pruebas en seco, excepto en  $Ti_3AlC_2$  a 0.16 N y 2 mm/s, donde solo hay restos de óxido de la esfera.

En las pruebas de caracterización para los ensayos con gotas, se obtuvo que a 0.16 N el recubrimiento se mantiene para ambas fases MAX, pero para 0.80 N, solo se mantiene el recubrimiento en el  $Ti_3AlC_2$ , y se pierde un porcentaje de este en el  $Ti_2AlC$ .

Finalmente, en la medición de la fase *running-in*, se obtuvieron los siguientes resultados, en la Figura 3-74 para velocidad 2 mm/s y Figura 3-75 para velocidad 10 mm/s. Como se mencionó previamente, la fase *running-in* comprende el rango donde el COF no es estable con respecto a la distancia recorrida. En las siguientes figuras, se señala con una línea en las gráficas el final de la fase *running-in* y la distancia en la que ocurre esto.

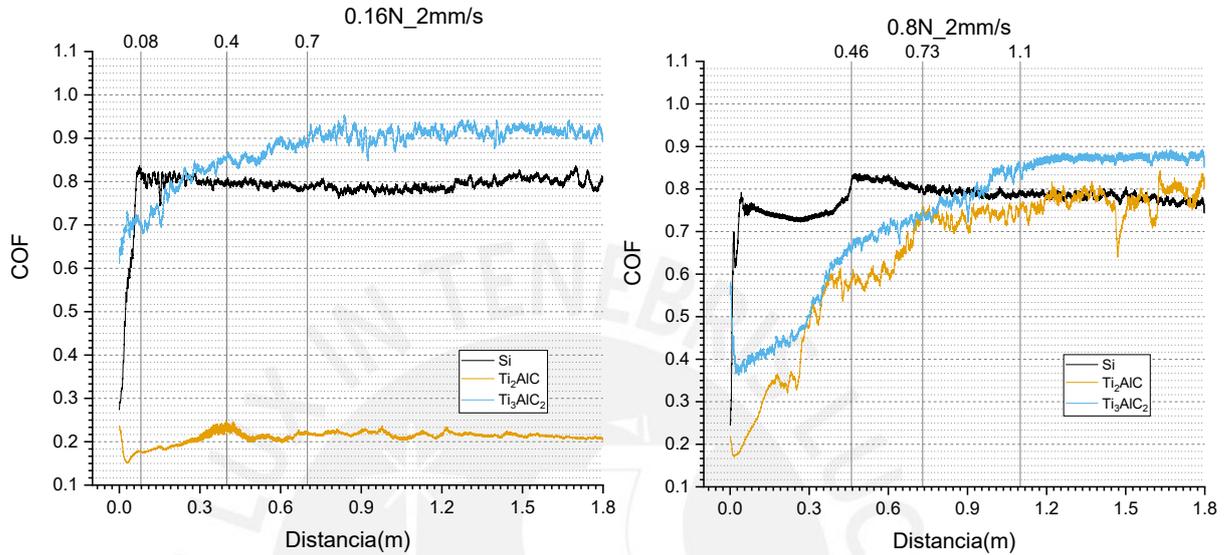


Figura 3-74 Gráficas con puntos de fin de fase *running-in* para las pruebas con velocidad 2 mm/s y fuerzas 0.16 y 0.80 N en las muestras de Silicio, Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

En la Figura 3-74, se observa que, entre las muestras con recubrimiento, la de Ti<sub>2</sub>AlC es la que termina antes la fase *running-in*, siendo que termina en 0.4 m para la prueba de 0.16 N y 2 mm/s; y 0.73 m para la muestra a 0.80 N y 2 mm/s.

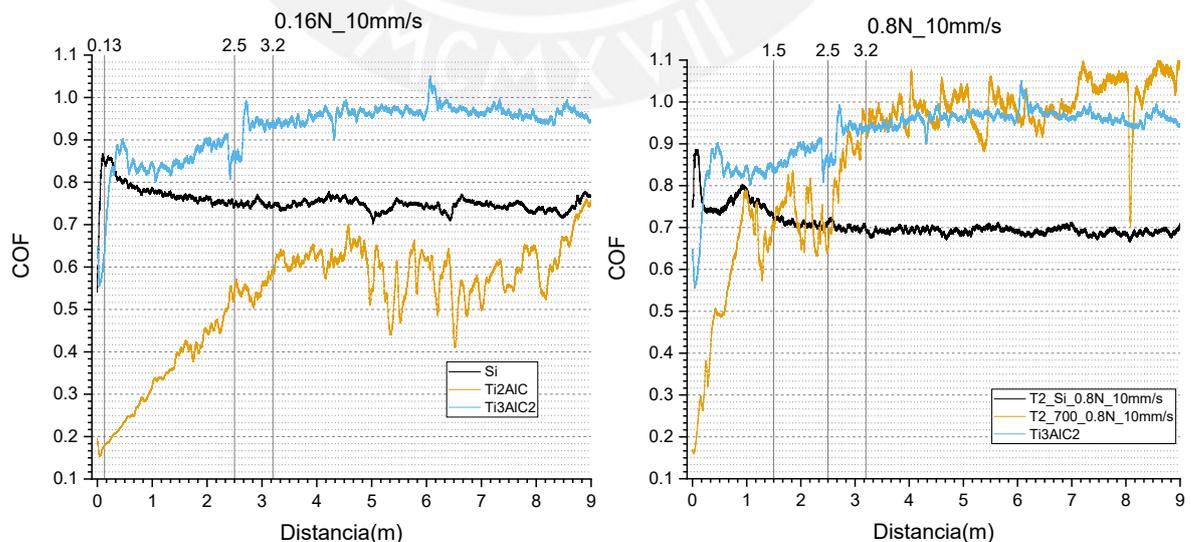


Figura 3-75 Gráficas con puntos de fin de fase *running-in* para las pruebas con velocidad 10 mm/s y fuerzas 0.16 y 0.80 N en las muestras de Silicio, Ti<sub>2</sub>AlC y Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

En la Figura 3-75 se tiene que entre las muestras con recubrimiento de fases MAX, la que terminó su fase *running-in* en la menor distancia, fue el  $Ti_3AlC_2$ , la cual además tuvo un comportamiento más estable comparado a  $Ti_2AlC$  en su fase después del *running-in*.

#### 4. Conclusiones

En conclusión, se evaluaron las características tribológicas del  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$  mediante el ensayo de *pin-on-plane* y ensayo de ángulo de contacto. Para lo cual, se consideraron parámetros de otros artículos donde mencionaban los valores de estrés de corte en las articulaciones de rodilla y cadera, así como, también se consideró el estándar ASTM D7334 para la medición de mojabilidad, donde la gota debía contener 2  $\mu$ L.

También se tuvo como resultado, que las muestras de Silicio, sustrato estándar, fueron recubiertos con fases MAX,  $Ti_2AlC$  y  $Ti_3AlC_2$ . Esto se comprobó con el EDS donde la relación entre Titanio y Aluminio era 2:1 para  $Ti_2AlC$ , y el  $Ti_3AlC_2$  tenía porcentajes mayores de Titanio. Mediante el SEM se observó la superficie lisa del recubrimiento. Además, en el DRX, los picos encajaron con la estructura cristalina de las fases MAX, al igual que en el Raman con sus modos vibracionales.

Con respecto a las pruebas tribológicas se obtuvo el menor valor de COF en la prueba a 0.16 N y 2 mm/s con  $Ti_2AlC$  sobre Si, el cual además presenta un valor estable con respecto a la distancia recorrida; y es parecido a los valores de COF encontrados de  $Ti_2AlC$  sobre Si en otro estudio (Quispe et al., 2022). Por otro lado, el  $Ti_3AlC_2$  mantuvo un comportamiento estable en todas las pruebas, pero el valor de COF fue mayor al del COF de Silicio sin recubrimiento.

En las pruebas de mojabilidad, se obtuvo que las fases MAX son hidrofóbicas y el Silicio hidrofílico. Los materiales hidrofóbicos tienen un comportamiento bactericida y los hidrofílicos reducen el COF por el mecanismo de lubricación por hidratación.

Con respecto a los resultados de *running-in*, el  $Ti_2AlC$  obtuvo la menor distancia de fase entre las muestras recubiertas, para las pruebas a 2 mm/s; mientras que el  $Ti_3AlC_2$  obtuvo la menor distancia de fase para las pruebas de 10 mm/s.

Entonces, se podría buscar una aplicación para el  $Ti_2AlC$ , donde se requiera disminuir el COF aplicable en bajas fuerzas y velocidades, en implantes que además requieran un comportamiento bactericida, para los cuales se debería hacer pruebas para evaluar con qué bacterias funciona esta característica. Así como el  $Ti_3AlC_2$  puede tener otras aplicaciones donde se requiera aumentar el COF, no necesariamente en implantes. Asimismo, se puede evaluar el aumento de grosor de recubrimiento, para evitar que este sea un factor en la disminución del COF.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- Abdelaal, M. S., Restrepo, C., & Sharkey, P. F. (2020). Global Perspectives on Arthroplasty of Hip and Knee Joints. *Orthopedic Clinics*, 51(2), 169–176. <https://doi.org/10.1016/J.OCL.2019.11.003>
- Abraham, C. L., Maas, S. A., Weiss, J. A., Ellis, B. J., Peters, C. L., & Anderson, A. E. (2013). A new discrete element analysis method for predicting hip joint contact stresses. *Journal of Biomechanics*, 46(6), 1121–1127. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2013.01.012>
- Ackerman, I. N., Pratt, C., Gorelik, A., & Liew, D. (2018). Projected Burden of Osteoarthritis and Rheumatoid Arthritis in Australia: A Population-Level Analysis. *Arthritis Care & Research*, 70(6), 877–883. <https://doi.org/10.1002/ACR.23414>
- Affatato, S., Grillini, L., Battaglia, S., Taddei, P., Modena, E., & Sudanese, A. (2013). Does knee implant size affect wear variability? *Tribology International, Complete*(66), 174–181. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2013.05.008>
- Ahmed, S., & Dakre, V. (2022). *Tribology and Characterization of Surface Coatings* | Wiley. <https://doi.org/ISBN: 978-1-119-81885-4>
- Al-Hajjar, M., Jennings, L. M., Begand, S., Oberbach, T., Delfosse, D., & Fisher, J. (2013). Wear of novel ceramic-on-ceramic bearings under adverse and clinically relevant hip simulator conditions. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, 101(8), 1456–1462. <https://doi.org/10.1002/JBM.B.32965>
- Alghunaim, A., Kirdponpattara, S., & Newby, B. M. Z. (2016). Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*, 287, 201–215. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.10.002>
- Alper Koçak. (2018). *Thin Film Preparation, Particle Size and Thickness Analysis Experimental Report*. Anadolu University. [https://www.researchgate.net/publication/323105896\\_MATERIALS\\_SCIENCE\\_AND\\_ENGINEERING\\_Thin\\_Film\\_PreparationParticle\\_Size\\_and\\_Thickness\\_Analysis\\_Experimental\\_Report](https://www.researchgate.net/publication/323105896_MATERIALS_SCIENCE_AND_ENGINEERING_Thin_Film_PreparationParticle_Size_and_Thickness_Analysis_Experimental_Report)
- AZOMaterials. (2012). *AISI 52100 Alloy Steel (UNS G52986)*. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6704>
- Basri, H., Syahrom, A., Prakoso, A. T., Wicaksono, D., Amarullah, M. I., Ramadhoni, T. S., & Nugraha, R. D. (2019). The Analysis of Dimple Geometry on Artificial Hip Joint to the Performance of Lubrication. *Journal of Physics: Conference Series*, 1198(4), 042012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1198/4/042012>

- Battaglia, S., Taddei, P., Tozzi, S., Sudanese, A., & Affatato, S. (2014). Toward the interpretation of the combined effect of size and body weight on the tribological performance of total knee prostheses. *International Orthopaedics*, 38(6), 1183–1190. <https://doi.org/10.1007/S00264-014-2297-Y/FIGURES/3>
- Bayliss, L. E., Culliford, D., Monk, A. P., Glyn-Jones, S., Prieto-Alhambra, D., Judge, A., Cooper, C., Carr, A. J., Arden, N. K., Beard, D. J., & Price, A. J. (2017). The effect of patient age at intervention on risk of implant revision after total replacement of the hip or knee: a population-based cohort study. *The Lancet*, 389(10077), 1424–1430. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30059-4](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30059-4)
- Blau, P. J. (2013). Running-in. *Encyclopedia of Tribology*, 2967–2969. [https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5\\_213](https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_213)
- Cai, L., Huang, Z., Hu, W., Hao, S., Zhai, H., & Zhou, Y. (2017a). Fabrication, mechanical properties, and tribological behaviors of {Ti<sub>2</sub>AlC} and {Ti<sub>2</sub>AlSn<sub>0</sub>}. {2C} solid solutions. *Journal of Advanced Ceramics*, 6(2), 90–99. <https://doi.org/10.1007/s40145-017-0221-9>
- Cao, L., Wan, Y., Yang, S., & Pu, J. (2018). The Tribocorrosion and Corrosion Properties of Thermally Oxidized Ti6Al4V Alloy in 0.9 wt.% NaCl Physiological Saline. *Coatings*, 8(8), 285. <https://doi.org/10.3390/coatings8080285>
- Catauro, M., Barrino, F., Scolaro, C., & Visco, A. (2020). Surface Modifications Induced in UHMWPE Based Nanocomposites during the Ageing in Simulated Synovial Fluid. *Macromolecular Symposia*, 389(1), 4–7. <https://doi.org/10.1002/masy.201900055>
- Chen, W., Shi, H., Xin, H., He, N. R., Yang, W., & Gao, H. (2018). Friction and wear properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-hBN ceramic composites using different synthetic lubricants. *Ceramics International*, 44(14), 16799–16808. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.06.113>
- Chi, T. T. K., Le, N. T., Hien, B. T. T., Trung, D. Q., & Liem, N. Q. (2017). Preparation of SERS Substrates for the Detection of Organic Molecules at Low Concentration. *Communications in Physics*, 26(3), 261. <https://doi.org/10.15625/0868-3166/26/3/8053>
- Ching, H. A., Choudhury, D., Nine, M. J., & Abu Osman, N. A. (2014). Effects of surface coating on reducing friction and wear of orthopaedic implants. *Science and Technology of Advanced Materials*, 15(1), 014402. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/1/014402>
- Choudhury, D., Walker, R., Roy, T., Paul, S., & Mootanah, R. (2013). Performance of honed surface profiles to artificial hip joints: An experimental investigation. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* 2013 14:10, 14(10), 1847–1853. <https://doi.org/10.1007/S12541-013-0247-Z>

- Devaraju, A. (2015). Article ID: IJMET\_06\_11\_009 : Dr. A. Devaraju. A Critical Review on Different Types of Wear of Materials. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 6(11), 77–83. <http://www.iaeme.com/IJMET/index.asp> <http://www.iaeme.com/IJMET/issues.asp?JType=IJMET&VType=6&IType=11> <http://www.iaeme.com/currentissue.asp?JType=IJMET&VType=6&IType=11>
- Dong, H. S., & Qi, S. J. (2015). Realising the potential of graphene-based materials for biosurfaces – A future perspective. *Biosurface and Biotribology*, 1(4), 229–248. <https://doi.org/10.1016/J.BSBT.2015.10.004>
- Downes, A., & Elfick, A. (2010). Raman spectroscopy and related techniques in biomedicine. *Sensors*, 10(3), 1871–1889. <https://doi.org/10.3390/S100301871>
- Dowson, D., & Neville, A. (2014). Tribology and corrosion in hip joint replacements: materials and engineering. *Joint Replacement Technology*, 401–442. <https://doi.org/10.1533/9780857098474.3.401>
- Evans, J. T., Evans, J. P., Walker, R. W., Blom, A. W., Whitehouse, M. R., & Sayers, A. (2019). How long does a hip replacement last? A systematic review and meta-analysis of case series and national registry reports with more than 15 years of follow-up. *The Lancet*, 393(10172), 647–654. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(18\)31665-9](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(18)31665-9)
- Evans, J. T., Walker, R. W., Evans, J. P., Blom, A. W., Sayers, A., & Whitehouse, M. R. (2019). How long does a knee replacement last? A systematic review and meta-analysis of case series and national registry reports with more than 15 years of follow-up. *The Lancet*, 393(10172), 655–663. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(18\)32531-5](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(18)32531-5)
- F. Liu, Z.M. Jin, C. Rieker, F. Hirt, P. Roberts, P. G. (2018). *RUNNING-IN WEAR AND LUBRICATION OF METAL-ON-METAL HIP IMPLANTS* | *Orthopaedic Proceedings*. [https://online.boneandjoint.org.uk/doi/abs/10.1302/0301-620X.88BSUPP\\_III.0880387a](https://online.boneandjoint.org.uk/doi/abs/10.1302/0301-620X.88BSUPP_III.0880387a)
- Fabry, C., Zietz, C., Dammer, R., & Bader, R. (2015). 12 Patterns of Wear in Total Knee Replacement. *The Unhappy Total Knee Replacement*, 135–145. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-08099-4\\_13](https://doi.org/10.1007/978-3-319-08099-4_13)
- Ghalme, S., Mankar, A., & Bhalerao, Y. J. (2016). Optimization of wear loss in silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)–hexagonal boron nitride (hBN) composite using DoE–Taguchi method. *SpringerPlus*, 5(1), 1–12. <https://doi.org/10.1186/S40064-016-3379-7/TABLES/6>
- Ghosh, S., & Abanteriba, S. (2016). Status of surface modification techniques for artificial hip implants. *Science and Technology of Advanced Materials*, 17(1), 715–735.

- <https://doi.org/10.1080/14686996.2016.1240575>
- Ghosh, S., Choudhury, D., Das, N. S., & Pinguan-Murphy, B. (2014). Tribological role of synovial fluid compositions on artificial joints — a systematic review of the last 10 years. *Lubrication Science*, 26(6), 387–410. <https://doi.org/10.1002/LS.1266>
- Ghosh, S., Choudhury, D., Roy, T., Bin Mamat, A., Masjuki, H. H., & Pinguan-Murphy, B. (2015). Tribological investigation of diamond-like carbon coated micro-dimpled surface under bovine serum and osteoarthritis oriented synovial fluid. *Http://Www.Tandfonline.Com/Action/JournalInformation?Show=aimsScope&journalCode=tsta20#.VmBmuzZFCUk*, 16(3). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/3/035002>
- Gonzalez-Julian, J. (2021). Processing of MAX phases: From synthesis to applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 104(2), 659–690. <https://doi.org/10.1111/JACE.17544>
- Guo, Y. B., & Liu, C. R. (2002). Mechanical Properties of Hardened AISI 52100 Steel in Hard Machining Processes. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 124(1), 1–9. <https://doi.org/10.1115/1.1413775>
- Hirwani, J. K., Nishimura, R., Shinmori, H., Morita, T., Sawae, Y., & Sinha, S. K. (2022). Epoxy (SU-8) polymer composites with Ultra-high molecular weight polyethylene and Hyaluronic acid fillers for hip prosthetic implant application. *Tribology International*, 167(September 2021), 107399. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.107399>
- Huang, Z., Zhai, H., Zhou, W., Liu, X., & Ai, M. (2007). Tribological behaviors and mechanisms of Ti-3AlC-2. *Tribology Letters*, 27(2), 129–135. <https://doi.org/10.1007/S11249-007-9202-4/FIGURES/10>
- Hukeri, M., & Harsha, S. (2014). *Evaluation of Molybdenum Disulphide as a Self Lubricating Layer in Artificial Knee Joint*. December, 462–466. <https://doi.org/10.13140/2.1.3255.4567>
- INEI. (2020). Población Peruana 2020. *Estado de La Población Peruana 2020*, 1–50. [https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones\\_digitales/Est/Lib1743/Libro.pdf](https://www.inei.gob.pe/media/MenuRecursivo/publicaciones_digitales/Est/Lib1743/Libro.pdf)
- Injeti, V. S. Y., Nune, K. C., Reyes, E., Yue, G., Li, S. J., & Misra, R. D. K. (2018). A comparative study on the tribological behavior of Ti-6Al-4V and Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloys in simulated body fluid. *Https://Doi.Org/10.1080/10667857.2018.1550138*, 34(5), 270–284. <https://doi.org/10.1080/10667857.2018.1550138>
- Jay, G. D., & Waller, K. A. (2014). The biology of Lubricin: Near frictionless joint motion. *Matrix Biology*, 39, 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.matbio.2014.08.008>

- Jin, Z., & Fisher, J. (2014). Tribology in joint replacement. *Joint Replacement Technology*, 31–61. <https://doi.org/10.1533/9780857098474.1.31>
- Kato, K. (2014). Classification of Wear Mechanisms/Models. *Wear - Materials, Mechanisms and Practice*, 9–20. <https://doi.org/10.1002/9780470017029.CH2>
- Ke, C. (2018). *SNU Open Repository and Archive: Biological and Mechanical Properties of MAX Phases and MXene/PLA Nanocomposites*. <https://space.snu.ac.kr/handle/10371/140610>
- Kung, M. S., Markantonis, J., Nelson, S. D., & Campbell, P. (2015). The Synovial Lining and Synovial Fluid Properties after Joint Arthroplasty. *Lubricants 2015, Vol. 3, Pages 394-412*, 3(2), 394–412. <https://doi.org/10.3390/LUBRICANTS3020394>
- Kurtz, S., Ong, K., Lau, E., Mowat, F., & Halpern, M. (2007). Projections of primary and revision hip and knee arthroplasty in the United States from 2005 to 2030. *The Journal of Bone and Joint Surgery. American Volume*, 89(4), 780–785. <https://doi.org/10.2106/JBJS.F.00222>
- Lee, W.-J., & Chang, Y.-H. (2018). Growth without Postannealing of Monoclinic VO<sub>2</sub> Thin Film by Atomic Layer Deposition Using VCl<sub>4</sub> as Precursor. *Coatings*, 8(12), 431. <https://doi.org/10.3390/coatings8120431>
- Li, J. wen, Ma, Y. shuo, & Xiao, L. kun. (2019). Postoperative Pain Management in Total Knee Arthroplasty. *Orthopaedic Surgery*, 11(5), 755–761. <https://doi.org/10.1111/os.12535>
- Li, X., Xie, X., Gonzalez-Julian, J., Malzbender, J., & Yang, R. (2020). Mechanical and oxidation behavior of textured Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX phase materials. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(15), 5258–5271. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.07.043>
- Liao, Y., Cao, L., Wang, Q., Li, S., Lin, Z., Li, W., Zhang, P., & Yu, C. (2022). Enhanced tribological properties of PEEK-based composite coatings reinforced by PTFE and graphite. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(13), 51878. <https://doi.org/10.1002/APP.51878>
- Liu, F., Zhou, A., Chen, J., Zhang, H., Cao, J., Wang, L., & Hu, Q. (2016). Preparation and methane adsorption of two-dimensional carbide Ti<sub>2</sub>C. *Adsorption*, 22(7), 915–922. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9795-8>
- Mamani Alcahuaman, J. N., & Meza Guzman, M. A. (2021). Estudio experimental de corrosión por inmersión alternativa en solución de NaCl 3.5% y agua potable de tres recubrimientos: zinc-cromato, epóxica y alquídica aplicado sobre acero estructural A-36

- de acuerdo a la norma ASTM G-0044. *Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa*.  
<http://repositorio.unsa.edu.pe/handle/20.500.12773/13520>
- Mathis, T. S., Maleski, K., Goad, A., Sarycheva, A., Anayee, M., Foucher, A. C., Hantanasirisakul, K., Shuck, C. E., Stach, E. A., & Gogotsi, Y. (2021). Modified MAX Phase Synthesis for Environmentally Stable and Highly Conductive  $Ti_3C_2$  MXene. *ACS Nano*, 15(4), 6420–6429. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c08357>
- Melchior, S. A., Raju, K., Ike, I. S., Erasmus, R. M., Kabongo, G., Sigalas, I., Iyuke, S. E., & Ozoemena, K. I. (2018). High-Voltage Symmetric Supercapacitor Based on 2D Titanium Carbide (MXene,  $Ti_2CT_x$ )/Carbon Nanosphere Composites in a Neutral Aqueous Electrolyte. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(3), A501–A511. <https://doi.org/10.1149/2.0401803jes>
- Merola, M., & Affatato, S. (2019). Materials for Hip Prostheses: A Review of Wear and Loading Considerations. *Materials 2019, Vol. 12, Page 495*, 12(3), 495. <https://doi.org/10.3390/MA12030495>
- Moldoveanu, S. C., & David, V. (2017). RP-HPLC Analytical Columns. In *Selection of the HPLC Method in Chemical Analysis*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-803684-6.00007-x>
- Nakanishi, Y., Nakashima, Y., Fujiwara, Y., Komohara, Y., Takeya, M., Miura, H., & Higaki, H. (2018). Influence of surface profile of Co-28Cr-6Mo alloy on wear behaviour of ultra-high molecular weight polyethylene used in artificial joint. *Tribology International*, 118, 538–546. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2017.06.030>
- Nečas, D., Usami, H., Niimi, T., Sawae, Y., Křupka, I., & Hartl, M. (2020). Running-in friction of hip joint replacements can be significantly reduced: The effect of surface-textured acetabular cup. *Friction*, 8(6), 1137–1152. <https://doi.org/10.1007/s40544-019-0351-x>
- Ng, C. H., Rao, J., & Nicholls, J. (2020). The role of PVD sputtered PTFE and  $Al_2O_3$  thin films in the development of damage tolerant coating systems. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1), 675–686. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2019.11.009>
- Piccinotti, D. (2018). *Chalcogenide platforms for photonic metamaterials*.
- Presser, V., Naguib, M., Chaput, L., Togo, A., Hug, G., & Barsoum, M. W. (2012). First-order Raman scattering of the MAX phases:  $Ti_2AlN$ ,  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ ,  $Ti_2AlC$ ,  $(Ti_{0.5}V_{0.5})_2AlC$ ,  $V_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$ , and  $Ti_3GeC_2$ . *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(1), 168–172. <https://doi.org/10.1002/jrs.3036>
- Qiu, S., Li, W., Zheng, W., Zhao, H., & Wang, L. (2017). Synergistic Effect of Polypyrrole-

- Intercalated Graphene for Enhanced Corrosion Protection of Aqueous Coating in 3.5% NaCl Solution. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(39), 34294–34304. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08325>
- Quinlan, N. D., Werner, B. C., Brown, T. E., & Browne, J. A. (2020). Risk of Prosthetic Joint Infection Increases Following Early Aseptic Revision Surgery of Total Hip and Knee Arthroplasty. *The Journal of Arthroplasty*, 35(12), 3661–3667. <https://doi.org/10.1016/J.ARTH.2020.06.089>
- Quispe, R., Torres, C., Eggert, L., Ccama, G. A., Kurniawan, M., Hopfeld, M., Zárate, J. L., Camargo, M. K., Rosenkranz, A., Acosta, J. A., Bund, A., Schaaf, P., & Grieseler, R. (2022). Tribological and Mechanical Performance of Ti 2 AlC and Ti 3 AlC 2 Thin Films. *Advanced Engineering Materials*, 24(10). <https://doi.org/10.1002/adem.202200188>
- Rasool, G., El Shafei, Y., & Stack, M. M. (2020). Mapping Tribo-Corrosion Behaviour of Ti-6AL-4V Eli in Laboratory Simulated Hip Joint Environments. *Lubricants*, 8(7), 69. <https://doi.org/10.3390/lubricants8070069>
- RGPBalls. (2022). *BOLAS DE ACERO AL CROMO AISI 52100 100CR6*. <https://www.rgpballs.com/es/bolas-de-acero-al-cromo-aisi-52100-100cr6/>
- Rosenkranz, A., Costa, H. L., Baykara, M. Z., & Martini, A. (2021). Synergetic effects of surface texturing and solid lubricants to tailor friction and wear – A review. *Tribology International*, 155, 106792. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2020.106792>
- Ruggiero, A., D'Amato, R., & Gómez, E. (2015). Experimental analysis of tribological behavior of UHMWPE against AISI420C and against TiAl6V4 alloy under dry and lubricated conditions. *Tribology International*, 92, 154–161. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2015.06.005>
- Sadeghi, M., Kharaziha, M., & Salimijazi, H. R. (2019). Double layer graphene oxide-PVP coatings on the textured Ti6Al4V for improvement of frictional and biological behavior. *Surface and Coatings Technology*, 374, 656–665. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2019.06.048>
- Sahoo, P., Das, S. K., & Paulo Davim, J. (2019). Tribology of materials for biomedical applications. *Mechanical Behaviour of Biomaterials*, 1–45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102174-3.00001-2>
- Sarkar, M., Hasanuzzaman, M., Gulshan, F., & Rashid, A. (2020). Surface, Mechanical and Shape Memory Properties of Biodegradable Polymers and Their Applications. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*.

- <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-820352-1.00050-x>
- Schwartz, A. M., Farley, K. X., Guild, G. N., & Bradbury, T. L. (2020). Projections and Epidemiology of Revision Hip and Knee Arthroplasty in the United States to 2030. *The Journal of Arthroplasty*, 35(6), S79–S85. <https://doi.org/10.1016/J.ARTH.2020.02.030>
- Sierra, P. (2016). Desgaste en sistemas protésicos de cadera. *REVISTA. Cirugía Reconstructiva de Cadera y Rodilla*, 2.
- Singh, J., Wani, M. F., Bandy, S., Shekhar, C., & Singh, G. (2019). Nano scratch and Nanoindentation: An Approach to Understand the Tribological Behaviour of Max Phase Material Ti<sub>2</sub>AlC. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 561(1), 012111. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/561/1/012111>
- Skjöldebrand, C., Tipper, J. L., Hatto, P., Bryant, M., Hall, R. M., & Persson, C. (2022). Current status and future potential of wear-resistant coatings and articulating surfaces for hip and knee implants. *Materials Today Bio*, 15, 100270. <https://doi.org/10.1016/J.MTBIO.2022.100270>
- Spanier, J. E., Gupta, S., Amer, M., & Barsoum, M. W. (2005). Vibrational behavior of the Mn<sub>1</sub>AX<sub>n</sub> phases from first-order Raman scattering (M=Ti, V, Cr, A=Si, X=C, N). *Physical Review B*, 71(1), 012103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.012103>
- Terpilowski, K., Hołysz, L., Rymuszka, D., & Banach, R. (2016). Comparison of contact angle measurement methods of liquids on metal alloys. *Annales Universitatis Mariae Curie-Skłodowska, Sectio AA – Chemia*, 71(1), 89. <https://doi.org/10.17951/AA.2016.71.1.89>
- Thomas, P. V., Ramakrishnan, V., & Vaidyan, V. K. (1989). Oxidation studies of aluminum thin films by Raman spectroscopy. *Thin Solid Films*, 170(1), 35–40. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(89\)90619-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90619-6)
- Torres, C., Quispe, R., Calderón, N. Z., Eggert, L., Hopfeld, M., Rojas, C., Camargo, M. K., Bund, A., Schaaf, P., & Grieseler, R. (2021a). Development of the phase composition and the properties of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX-phase thin films – A multilayer approach towards high phase purity. *Applied Surface Science*, 537(August 2020), 147864. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147864>
- Tozar, A., & Karahan, İ. H. (2018). A comprehensive study on electrophoretic deposition of a novel type of collagen and hexagonal boron nitride reinforced hydroxyapatite/chitosan biocomposite coating. *Applied Surface Science*, 452, 322–336. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.04.241>
- UCHIYAMA, Y. (2016). Tribology (The Science and Technology of Friction, Wear and

- Lubrication) -The Elementary Knowledge to Application, and the Latest Progress-. *NIPPON GOMU KYOKAISHI*, 89(9), 281–286. <https://doi.org/10.2324/GOMU.89.281>
- Velasco, B., Gordo, E., Hu, L., Radovic, M., & Tsipas, S. A. (2018). Influence of porosity on elastic properties of Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> MAX phase foams. *Journal of Alloys and Compounds*, 764, 24–35. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.027>
- Visco, A., Richaud, E., & Scolaro, C. (2021). Ageing of UHMWPE in presence of simulated synovial fluid. *Polymer Degradation and Stability*, 189, 109605. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109605>
- Vörsmann, H., Groeber, F., Walles, H., Busch, S., Beissert, S., Walczak, H., & Kulms, D. (2013). Development of a human three-dimensional organotypic skin-melanoma spheroid model for in vitro drug testing. *Cell Death and Disease*, 4(7). <https://doi.org/10.1038/cddis.2013.249>
- Vu-Han, T., Hardt, S., Ascherl, R., Gwinner, C., & Perka, C. (2021). Recommendations for return to sports after total hip arthroplasty are becoming less restrictive as implants improve. *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery*, 141(3), 497–507. <https://doi.org/10.1007/S00402-020-03691-1/FIGURES/8>
- Wang, J. W., Yang, H., Wang, C. T., Jin, Z. M., & Dai, K. R. (2019). Wear and Diagnostic Analysis of Clinical Failures of Artificial Hip Joints. *Springer Series in Biomaterials Science and Engineering*, 13, 317–339. [https://doi.org/10.1007/978-981-13-6924-7\\_10](https://doi.org/10.1007/978-981-13-6924-7_10)
- Wang, S., Ma, J., Zhu, S., Cheng, J., Qiao, Z., Yang, J., & Liu, W. (2015). High temperature tribological properties of {Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>} ceramic against {SiC} under different atmospheres. *Materials and Design*, 67, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.11.043>
- Xiao, Q. D., & Lv, Z. L. (2013). Current carrying friction and wear characteristics of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> by novel method of infiltration sintering. *Http://Dx.Doi.Org/10.1179/1743676111Y.0000000066*, 111(4), 202–207. <https://doi.org/10.1179/1743676111Y.0000000066>
- Yan, Y. (2010). Tribology and tribo-corrosion testing and analysis of metallic biomaterials. *Metals for Biomedical Devices*, 178–201. <https://doi.org/10.1533/9781845699246.2.178>
- Yousef, S., Visco, A., Galtieri, G., Nocita, D., & Espro, C. (2017). Wear behaviour of UHMWPE reinforced by carbon nanofiller and paraffin oil for joint replacement. *Materials Science and Engineering: C*, 73, 234–244. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.11.088>
- Zai, W., Wong, M. H., & Man, H. C. (2019). Improving the wear and corrosion resistance of

- CoCrMo-UHMWPE articulating surfaces in the presence of an electrolyte. *Applied Surface Science*, 464, 404–411. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.09.027>
- Zhang, H. (2016). Surface characterization techniques for polyurethane biomaterials. In *Advances in Polyurethane Biomaterials* (pp. 23–73). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100614-6.00002-0>
- Zhang, K., Li, G., Gong, J. Z., & Zhang, M. (2019). Normal contact stiffness of rough surfaces considering oblique asperity contact. *Advances in Mechanical Engineering*, 11(1), 168781401882447. <https://doi.org/10.1177/1687814018824471>
- Zhang, K., Li, L., Yang, L., Shi, J., Zhu, L., Liang, H., Wang, X., Yang, X., & Jiang, Q. (2019). Effect of degenerative and radial tears of the meniscus and resultant meniscectomy on the knee joint: a finite element analysis. *Journal of Orthopaedic Translation*, 18, 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.jot.2018.12.004>
- Zhao, C., Wang, Q., Zhang, H., Passerini, S., & Qian, X. (2016). Two-Dimensional Titanium Carbide/RGO Composite for High-Performance Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(24), 15661–15667. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04767>
- Zhou, K.-G., Withers, F., Cao, Y., Hu, S., Yu, G., & Casiraghi, C. (2014). Raman Modes of MoS<sub>2</sub> Used as Fingerprint of van der Waals Interactions in 2-D Crystal-Based Heterostructures. *ACS Nano*, 8(10), 9914–9924. <https://doi.org/10.1021/nn5042703>
- Zhou, X., Galvin, A. L., Jin, Z., Yan, X., & Fisher, J. (2011). The influence of concave dimples on the metallic counterface on the wear of ultra-high molecular weight polyethylene. *Http://Dx.Doi.Org/10.1177/1350650111425439*, 226(6), 455–462. <https://doi.org/10.1177/1350650111425439>