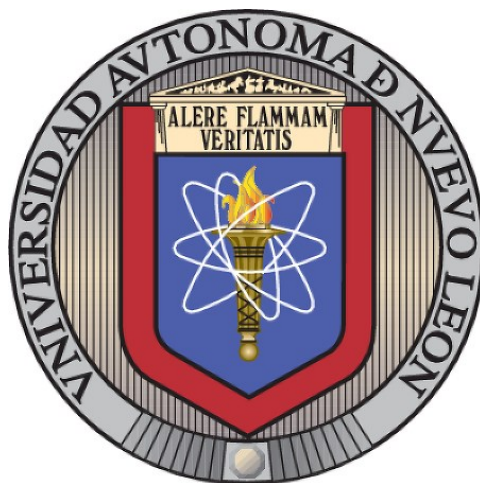


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO
DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO Y CARBURO DE BORO OBTENIDAS
POR ABLACIÓN LASER.**

POR

ERNESTO LORENZO BONET

1836862

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

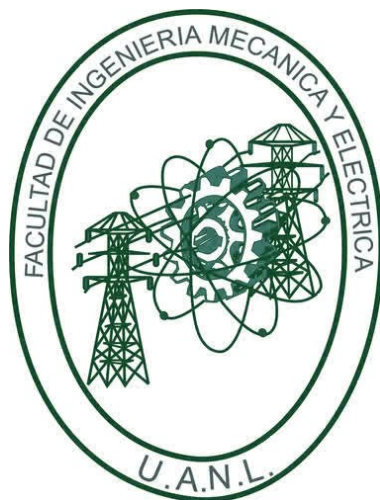
SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

ENERO DE 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO
DE NANOPARTÍCULAS DE CARBONO Y CARBURO DE BORO OBTENIDAS
POR ABLACIÓN LASER.**

POR

ERNESTO LORENZO BONET

1836862

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

ENERO DE 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Comportamiento tribológico de nanopartículas de carbono y carburo de boro obtenidas por ablación laser.", realizada por el estudiante Ernesto Lorenzo Bonet, con número de matrícula 1836862, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Marco Antonio Ludovic Hernández Rodríguez
Director

Dr. Sadasivan Shaji
Co-director

Dr. Edgar Omar García Sánchez
Revisor

Dr Arturo Juárez Hernández
Revisor

Dra. Laura Peña Parás
Revisor

Dr. Demófilo Maldonado Cortés
Revisor

Dra. Lizangela Guerra Fuentes
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simon Martinez Martinez
Subdirector de Estudios de Posgrado



Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 340

Ciudad Universitaria, a 15 de marzo de 2024.

“Recuerda siempre que tu propia
resolución de triunfar es más
importante que cualquier otra cosa”.

Abraham Lincoln

AGRADECIMIENTOS

A México por la maravillosa oportunidad de realizar mis estudios de posgrado aquí. La riqueza cultural, la hospitalidad y la calidad educativa de este país han sido fundamentales en mi experiencia académica.

Quiero expresar mi gratitud al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías (Conahcyt) por su valioso respaldo durante la realización de este proyecto. Asimismo, agradezco profundamente a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL por su colaboración y apoyo continuo.

A la coordinación del Programa Doctoral y la Subdirección de Posgrado.

A los Doctores Marco Antonio Ludovic Hernández Rodríguez y Dr Sadasivan Shaji por su crucial papel en el desarrollo de este trabajo, por asumir la responsabilidad de mi formación doctoral brindándome sus vastas experiencias, conocimientos y habilidades, así como por su confianza y aliento constante, pero por sobre todas las cosas por compartir su amistad.

A los doctores del CIDET por sus grandes enseñanzas en especial el Dr Edgar García, Dr Arturo Juárez, Dr Alberto Pérez, Dr David Avellaneda, Dra Bindu Krishnan, Dr Rene Cienfuegos, Dr Domingo Garcia, Dr Josué Aguilar, Dra Ana María Guzmán, entre muchos otros.

A los Doctores Demófilo Maldonado, Dra Laura Peña, Dr Javier Ortega y Dr Melvyn Álvarez por su incondicional apoyo en parte de la experimentación de la tesis.

A los Doctores de la FIC, la Dra Milena Mesa y el Dr José Álvarez por todos sus consejos, soporte y oportunidades de colaboración

A Osmel, Luisito, Jeidy, Yordano, Loraine, Arturo y Juan Luis, les dedico mi agradecimiento profundo por su gran amistad, su apoyo incondicional en momentos cruciales, así como son invaluable tesoro en mi camino.

DEDICATORIA

Dedico este logro a mis amados padres, cuyo amor y sacrificio han sido mi faro constante.

A mi querida esposa, mi compañera en cada etapa, cuyo apoyo y comprensión han sido muy importante para mi

A mi familia, cimiento de mi existencia, les agradezco por su constante aliento.

También, a mis entrañables amigos, quienes han compartido risas, desafíos y triunfos, su amistad ha enriquecido mi viaje.

Este éxito es un reflejo del respaldo inquebrantable de quienes han sido mi pilar fundamental: a mí, a todos, a la vida.

ABREVIATURAS

BE: Energía de Enlace

DMF: Dimetilformamida

ETG: Etilenglicol

UV: Ultravioleta

B₄C: Carburo de boro

UHMWPE: Polietileno de ultra alto peso molecular.

GO: Óxido de Grafeno

HRTEM: TEM de Alta Resolución

JCPDS: Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo

Nd:YAG: Neodimio Dopado con Ytrio y Aluminio

NPs: Nanopartículas

PLAL: Ablación Láser Pulsada en Líquido

rGO: Óxido de Grafeno Reducido

Vis: Visible (Visible)

SERS: Espectroscopía Raman Mejorada por Superficies

MEMS: Sistemas Microelectromecánicos

NEMS: Sistemas Nanoelectromecánicos

AFM: Microscopio de Fuerza Atómica

USD: Deposición por spray ultrasónico

EDS: Espectroscopía de Dispersión de Energía

ICCD: Dispositivo de Acoplamiento de Carga Intensificada

XPS: Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

FTIR: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

BOD: Ball on Disc

INDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	3
ÍNDICE DE TABLAS.....	7
RESUMEN	8
CAPÍTULO 1.....	10
INTRODUCCIÓN A LOS NANOMATERIALES POR ABLACIÓN E IRRADIACIÓN LÁSER EN MEDIO LÍQUIDO, COMPUESTOS DE UHMWPE Y PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS.	10
1.1 OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS POR ABLACIÓN E IRRADIACIÓN CON LÁSER PULSADO	10
1.1.1. <i>Introducción</i>	10
1.1.2. <i>Fundamentos de la síntesis de nanopartículas mediante ablación e irradiación con láser pulsado.</i> 10	
1.1.2.1 Ablación con láser pulsado en medio líquido.	10
1.1.2.2 Irradiación en medio líquido con láser pulsado.	12
1.1.3. <i>Efecto de los parámetros del láser en la morfología y tamaño de las nanopartículas producidas.</i> 13	
1.1.3.1 La longitud de onda del rayo láser.	14
1.1.3.2 Fluencia láser	15
1.1.3.3 Duración del Pulso	17
1.1.3.4 Influencia del Medio Líquido	19
1.1.4. <i>Aplicaciones de las nanopartículas generadas por láser en el campo de la medicina.</i>	21
1.1.4.1 Carbono y Grafeno: Aplicaciones en Medicina y Nano-toxicología	21
1.2 DESEMPEÑO TRIBOLÓGICO.....	25
1.2.1. <i>Introducción</i>	25
1.2.2. <i>Comportamiento Tribológico de Polímeros Reforzados</i>	26
1.2.3. <i>Desarrollo de Recubrimientos Tribológicos con Nanopartículas para Aplicaciones médicas</i>	29
1.2.3.1. Grafeno	30
1.2.3.2. Recubrimientos de Óxido de Grafeno Reducido (rGO):	31
1.3 DESEMPEÑO TRIBOLÓGICO DEL COMPUESTO UHMWPE CON NANOPARTÍCULAS Y MICROPARTÍCULAS:	31
1.3.1. <i>Introducción</i>	31
1.3.2. <i>Incremento de la resistencia al desgaste y reducción de la fricción en UHMWPE a través de refuerzos de escala nanométrica y microscópica.</i>	33
HIPÓTESIS:	36
OBJETIVO GENERAL:	36
OBJETIVO ESPECÍFICOS:	36
CAPÍTULO 2.....	38
DETALLES EXPERIMENTALES DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS BASE CARBONO	38
2.1. INTRODUCCIÓN.....	38
2.2. SÍNTESIS LASER DE NPS DE CARBONO	38
2.3. DEPOSICIÓN POR PULVERIZACIÓN ULTRASÓNICA (USD)	40
2.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MÉTODOS DE ANÁLISIS.	43
2.4.1. <i>Técnicas empleadas en los sustratos metálicos</i>	43
2.4.2. <i>Técnicas empleadas en la caracterización de las NPs obtenidas</i>	44
2.4.3. <i>Técnicas empleadas para la evaluación tribológica de los recubrimientos.</i>	46
2.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	50
2.5.1. <i>Caracterización los sustratos metálicos de CoCrMo</i>	50
2.5.1.1. <i>Análisis mediante EDS</i>	50

2.5.1.2.	Microdureza Vickers.....	51
2.5.2.	<i>Caracterización de los nanocoloides obtenidos por PLAL.....</i>	51
2.5.2.1.	Análisis por I técnica de UV-VIS.....	51
2.5.2.2.	Análisis por XPS -Composición y estados químicos.....	54
2.5.2.3.	Análisis por Raman.....	55
2.5.2.4.	Análisis mediante TEM.....	57
2.5.3.	<i>Caracterización superficial y tribológica de los recubrimientos obtenidos.....</i>	63
2.5.3.1.	Morfología de los recubrimientos mediante análisis SEM y microscopia confocal.....	63
2.5.3.2.	Análisis tribológico mediante micro scratch test y nanoindentacin.....	65
2.6.	CONCLUSIONES.....	71
CAPÍTULO 3.....		73
DETALLES EXPERIMENTALES DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS CARBURO DE BORO		73
3.1.	INTRODUCCIÓN.....	73
3.2.	SÍNTESIS LASER DE NPS DE B ₄ C.....	74
3.2.1.	<i>Material.....</i>	74
3.2.2.	<i>Síntesis de nanopartículas de carburo de boro mediante irradiación láser.....</i>	74
3.2.3.	<i>Caracterización.....</i>	75
3.3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	75
3.3.1.	<i>Morfología mediante análisis SEM.....</i>	75
3.3.2.	<i>Análisis mediante TEM.....</i>	76
3.3.3.	<i>Análisis mediante XRD.....</i>	79
3.3.4.	<i>Análisis por Raman.....</i>	80
3.3.5.	<i>Análisis por XPS -Composición y estados químicos.....</i>	80
3.3.6.	<i>Espectros de reflectancia difusa.....</i>	82
3.4.	CONCLUSIONES.....	84
CAPÍTULO 4.....		85
SÍNTESIS, PREPARACIÓN Y EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS NANOCOMPUESTOS DE UHMWPE Y B₄C.....		85
4.1.	INTRODUCCIÓN.....	85
4.2.	PREPARACIÓN DE LOS COMPUESTOS POLIMÉRICOS DE UHMWPE/B ₄ C.....	86
4.2.1.	<i>Materiales y preparaciones de muestras.....</i>	87
4.3.	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MÉTODOS DE ANÁLISIS.....	88
4.3.1.	<i>Técnicas de caracterización empleadas en los compuestos poliméricos.....</i>	88
4.3.2.	<i>Resultados de la caracterización química y mecánica.....</i>	89
4.4.	EVALUACIÓN TRIBOLÓGICA DE LOS COMPUESTOS UHMWPE/B ₄ C.....	95
4.4.1.	<i>Pruebas tribológicas utilizadas.....</i>	95
4.4.2.	<i>Resultados del comportamiento tribológico.....</i>	97
4.5.	CONCLUSIONES.....	104
CAPÍTULO 5.....		106
CONCLUSIONES GENERALES Y RECOMENDACIONES		106
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		109
ANEXOS		135
LISTADO DE PUBLICACIONES Y PRESENTACIÓN EN CONFERENCIAS.....		135
<i>Publicaciones</i>		135
<i>Conferencias</i>		136

Índice de figuras

Figura 1.1: Componentes de un arreglo experimental para ablación por láser en configuración vertical _____	12
Figura 1.2: Componentes de un arreglo experimental para irradiación por láser en configuración horizontal _	13
Figura 1.3: Esquema de la ablación láser en líquidos a diferentes longitudes de onda en ausencia (a) y presencia (b) de partículas coloidales. _____	15
Figura 1.4: Ilustración de la ablación por láser en líquidos con diferentes fluencias que varían según la energía del pulso (a) y la distancia de trabajo (b). _____	17
Figura 1.5: Las pérdidas térmicas de la ablación por láser en líquidos con diferentes duraciones de pulso ignorando los efectos no lineales. _____	18
Figura 1.6: Consecuencia de la velocidad del caudal de líquido (a) y de la altura de la capa de líquido (b) sobre la productividad en la ablación láser en medio líquidos. _____	21
Figura 1.7: Evolución de la tribología desde la uni hasta la nanotribología. Reproducido de Matthews, A., Franklin, S., Holmberg, K., 2007. Recubrimientos tribológicos: Mecanismos de contacto y selección. J. Phys. D. Appl. Phys. 40, 5463–5475. _____	26
Figura 1.8: Comparativa de publicaciones en los últimos 14 años bajo criterios de búsqueda de palabras “wear” AND “UEMWPE” AND “Microparticles” AND “nanoparticles” _____	35
Figura 2.1: Esquema de la configuración experimental de la síntesis de NPs de carbono mediante PLAL. _____	39
Figura 2.2: Imágenes de los nanocoloides obtenidos en diferentes solventes _____	40
Figura 2.3: Representación esquemática de un sistema automatizado de pirólisis por pulverización ultrasónica. _____	41
Figura 2.4: El equipo de pirólisis por pulverización ultrasónica (CY-USP130-A) para la deposición de películas delgadas. _____	42
Figura 2.5: Muestras de CoCrMo antes y después de los recubrimientos. _____	43
Figura 2.6: Microdurómetro digital HVM-2 Shimadzu _____	43
Figura 2.7: El espectrofotómetro UV-Visible/NIR Jasco V770. _____	44
Figura 2.8: Equipo Thermo Scientific K-alpha. _____	45
Figura 2.9: DXR Raman Microscope by Thermo Fisher Scientific. _____	45
Figura 2.10: TEM FEI Titan G2 80-300 _____	46
Figura 2.11: SEM Hitachi SU8020 _____	46
Figura 2.12: Dispositivo óptico de medición 3D Alicona Edgemaster _____	47

Figura 2.13: Scratch tester con penetrador de diamante (ángulo de vértice 120°)	48
Figura 2.14: Curva característica de ensayo de nanoindentación [125,126]	48
Figura 2.15: Indentador con geometría de berkovich	49
Figura 2.16: Nanoindentador RTec	50
Figura 2.17: Análisis por EDS de los sustratos metálicos de CoCrMo	50
Figura 2.18: Mapeo de las muestras metálicas por microdureza Vickers.	51
Figura 2.19: Espectroscopia UV-Vis de GO y rGO obtenido con diferentes porcentajes de DMF-ETG	52
Figura 2.20: Determinación de la banda prohibida según mediciones de absorción usando el método grafico de Tauc.	53
Figura 2.21: Espectros XPS de nanocoloides obtenidos en diferentes medios líquidos. (identificación de los nanocoloides en la figura A) DMF, B) ETG 25%, C) ETG 50%, D) ETG 75% y E) ETG	54
Figura 2.22: Espectros Raman de las muestras. (identificación de los nanocoloides en la figura a) blanco de grafito, b) DMF, c) ETG 25%, d) ETG 50%, e) ETG 75% y e) ETG	56
Figura 2.23: Análisis TEM de las NPs obtenidas en 100% de DMF	58
Figura 2.24: Análisis TEM de las NPs obtenidas en ETG 25%	59
Figura 2.25: Análisis TEM de las NPs obtenidas en ETG 50%	60
Figura 2.26: Análisis TEM de las NPs obtenidas en ETG 75%	61
Figura 2.27: Análisis TEM de las NPs obtenidas en 100% de ETG	62
Figura 2.28: Imágenes SEM de los diferentes recubrimientos a) blanco de grafito, b) DMF, c) ETG 25%, d) ETG 50%, e) ETG 75% y e) ETG	63
Figura 2.29: Caracterización superficial de las diferentes muestras después de la deposición por USP a) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF, c) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-25, d) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-50, e) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-75, f) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en ETG	64
Figura 2.30: Microscopía confocal de la huella de scratch test para la muestra de CoCrMo sin recubrimiento.	65
Figura 2.31: Microscopía confocal de la huella de scratch test para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas en DMF.	65
Figura 2.32: Microscopía confocal de la huella de scratch test para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-25.	66

Figura 2.33: Microscopía confocal de la huella de scratch test para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-50.	66
Figura 2.34: Microscopía confocal de la huella de scratch test para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-75.	66
Figura 2.35: Microscopía confocal de la huella de scratch test para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas ETG	67
Figura 2.36: Grafica comparativa de los parámetros de desgastes obtenidos en la prueba de scratch test	68
Figura 2.37: Grafica comparativa de los parámetros de desgastes obtenidos en la prueba de scratch test	69
Figura 2.38: Caracterización superficial de las diferentes muestras después de la deposición por USP a) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF, c) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-25, d) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-50, e) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-75, f) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en ETG	70
Figura.3 1: Configuración experimental esquemática utilizada para sintetizar nanopartículas esféricas de B ₄ C.	74
Figura.3.2: Imágenes SEM de (a) NP B ₄ C antes de la irradiación con láser, (b) NP B ₄ C después de 30 minutos de irradiación, (c) NP B ₄ C después de 60 minutos de irradiación y (d) NP B ₄ C después de 90 minutos de irradiación. (e-g) distribución del tamaño de las nanopartículas de B ₄ C después de 30, 60 y 90 minutos de irradiación respectivamente.	76
Figura 3.3: Imagen TEM de las partículas obtenidas mediante irradiación láser, a) Patrón de difracción de la muestra de B ₄ C Nps- O, b) Patrón de difracción de la muestra de B ₄ C Nps- I 60 min, c) Imagen HRTEM del B ₄ C Nps-O d) Imagen HRTEM del B ₄ C Nps-I 60 min, e) Nanopartículas esféricas de B ₄ C Nps-I 60 min y f) distribución del tamaño de las nanopartículas de B ₄ C después de 60 min de irradiación láser.	78
Figura 3.4: XRD de B ₄ C con diferente tiempo de irradiación láser.	79
Figura 3.5: Espectros Raman de B ₄ C antes y después de la irradiación con láser.	80
Figura 3.6: Los espectros XPS de muestras originales e irradiadas. a) B1 de B ₄ C NP originales, b) B1 de B ₄ C NP irradiadas, c) C1 de B ₄ C NP originales, d) C1 de B ₄ C NP irradiadas, e) O1 de B ₄ C NP originales, f) O1 de B ₄ C NP irradiadas.	82
Figura 3.7: a) Espectros de reflectancia difusa para B ₄ C con diferente tiempo de irradiación láser y gráfico de Tauc para NP de B ₄ C utilizando el método de Kubelka-Munk b) 30, c) 60 y d) 90 min de irradiación.	83
Figura4.1: Ruta esquemática del proceso de obtención de compuestos poliméricos de UHMWPE/B ₄ C	87
Figura 4.2: Espectrómetro Thermo Nicolet 6700.	88
Figura 4.3: (a) Los espectros FTIR se obtuvieron mediante el método ATR, las muestras evaluadas fueron UHMWPE puro y compuestos de micropartículas B ₄ C para evaluar el fenómeno de oxidación. (b) Los espectros	

FTIR se obtuvieron mediante el método ATR, las muestras evaluadas fueron UHMWPE puro y compuestos de nanopartículas B₄C para evaluar el fenómeno de oxidación. (c) Los espectros FTIR se obtuvieron mediante el método ATR, las muestras evaluadas fueron compuestos de partículas nanoirradiadas de UHMWPE puro y B₄C para evaluar el fenómeno de oxidación. (d) Curva TGA de los compuestos, (e) Porcentaje de cristalinidad de los compuestos y (f) Microdureza Vickers de los compuestos. _____ 91

Figura 4.4: Dureza al rayado (HSp) de compuestos (indentador de diamante con ángulo de vértice de 120°; carga de 10 N; movimiento alternativo; longitud de carrera de 10 mm). _____ 95

Figura 4.5: Esquema de medición del desgaste _____ 96

Figura 4.6: Imágenes confocales de la huella de desgaste mediante la prueba de rayado de todos los compuestos evaluados. _____ 97

Figura 4.7: Imágenes confocales de la trayectoria de desgaste mediante la prueba BOD de todos los compuestos evaluados. a) UHMWPE puro, (b) micro-0,1, (c) micro 0,3, (d) micro 0,5, (e) NP 0,1, (f) NP 0,3, (g) NP 0,5, (h) NPsi 0,1, (i) NPsi 0,3 y (j) NPsi 0,5 _____ 98

Figura 4.8: Variaciones del coeficiente de fricción de los composites UHMWPE/ B₄C. _____ 100

Figura 4.9: Variación de la tasa de desgaste de los compuestos UHMWPE/B₄C. _____ 101

Figura 4.10: SEM a 40X de las huellas de desgaste en compuestos UHMWPE/B₄C: (a) UHMWPE puro, (b) micro-0,1, (c) micro 0,3, (d) micro 0,5, (e) NP 0,1, (f) NP 0,3, (g) NP 0,5, (h) NPsi 0,1, (i) NPsi 0,3 y (j) NPsi 0,5 _____ 102

Figura 4.11: Imágenes SEM con diferentes aumentos para observar defectos de desgaste en pistas de desgaste en compuestos UHMWPE/B₄C: (a) pista de desgaste del compuesto de micropartículas, (b) zona de delaminación y escamas onduladas, (c) Relleno - Matriz, separación por desgaste por fatiga, (d) microfisuras y surcos, y (e) escombros _____ 104

Índice de tablas

Tabla 2.1: Relación de mezcla para los diferentes medios líquidos.	39
Tabla 2.2: Parámetros físicos importantes obtenidos de los espectros Raman.	57
Tabla 2.3: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en DMF.....	58
Tabla 2.4: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en ETG 25%	59
Tabla 2.5: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en ETG 50%	60
Tabla 2.6: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en ETG 75%	61
Tabla 2.7: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en ETG	62
Tabla 2.8: Resumen de parámetros de medición de huella de prueba de rallado.	67
Tabla 2.9: Resumen de parámetros de la prueba de nanoindentación.....	71
Tabla 4.1: $T_5(^{\circ}\text{C})$, $T_{\text{max}}(^{\circ}\text{C})$ y $T_{\text{deg}}(^{\circ}\text{C})$ de los datos TGA de los compuestos de UHMWPE.....	90
Tabla 4.2: Datos DSC y perfil de temperatura de cristalización. Velocidad de escaneo 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	92
Tabla 4.3: Datos DSC y perfil de temperatura de fusión. Velocidad de escaneo 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	92
Tabla 4.4: Promedio de los valores de rugosidad (R_a) posteriores a la prueba en la pista de desgaste.	99
Tabla 4.5: Promedio de parámetros utilizados para calcular el Volumen perdido.	99
Tabla 4.6: Promedio de mediciones relativas (Δz) posteriores a la prueba en la pista de desgaste mediante microscopía confocal.	99

RESUMEN

La investigación aborda dos temas principales: la aplicación de las nanopartículas de carbono obtenidas por ablación láser en medio líquido (PLAL) aplicadas como recubrimientos para mejorar el rendimiento tribológico en aplicaciones médicas y la síntesis de nanopartículas de carburo de boro (B_4C) por fragmentación láser para mejorar las propiedades tribológicas del polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE).

En cuanto al grafeno, se destaca su utilidad en aplicaciones biomédicas, especialmente en dispositivos médicos. Se evaluó el rendimiento tribológico de muestras de aleación CoCrMo no recubiertas y recubiertas con grafeno y rGO mediante la técnica de recubrimiento por spray ultrasónico (USP). Por otro lado, se aborda la síntesis de nanopartículas de B_4C mediante irradiación láser en líquido para mejorar la tribología del UHMWPE. Se destacan las limitaciones de las técnicas convencionales de producción de B_4C y se propone el método de fragmentación láser como una solución. Se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para examinar la morfología de las nanopartículas, y las propiedades ópticas y químicas se midieron mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), Raman y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Los recubrimientos resultantes fueron analizados mediante microscopía confocal, prueba de micro-scratch y nano-indentación. En el caso de los compuestos poliméricos se realizaron diversas pruebas, incluyendo espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), micro dureza, microscopía confocal y pruebas de desgaste. La evaluación tribológica se desarrolló mediante usando técnicas de scratch test y ball o disk (BOD).

Las NPs de carbono obtenidas por PLAL para recubrimientos tribológicos mostraron cambios en su estructura grafitica, confirmados por análisis ópticos, XPS y espectroscopía Raman. Las partículas presentaron morfología esférica y romboédrica característica del grafito. Los recubrimientos exhibieron variaciones en la rugosidad superficial, siendo mayor para los obtenidos en DMF. Se observaron diferencias en ductilidad y parámetros tribológicos, con delaminación más pronunciada en recubrimientos con ETG 25% y DMF. La dureza varió, siendo mayor para nanopartículas de ETG 50%. La nanoindentación reveló mayor resistencia al desgaste en el recubrimiento con NPS de ETG 50% según las relaciones H/E, H/E² y

H3/E2. Se destaca que el carburo de boro mejora significativamente las propiedades del polímero incluso en concentraciones bajas, y el proceso de irradiación láser reduce el tamaño de las nanopartículas de B_4C y cambia su morfología a esférica. En conjunto, la investigación presenta avances significativos en la mejora de propiedades tribológicas en materiales biomédicos mediante la aplicación de grafeno y nanopartículas de B_4C .

Capítulo 1

Introducción a los nanomateriales por ablación e irradiación láser en medio líquido, compuestos de UHMWPE y propiedades tribológicas.

1.1 Obtención de Nanopartículas por ablación e Irradiación con Láser Pulsado

1.1.1. Introducción

Las propiedades intrínsecas de las nanopartículas (NPs), posiblemente combinadas con otros materiales, ofrecen diversas aplicaciones, como cambio en la toxicidad y propiedades tribológicas, reducción de peso y mejoras en funcionalidades de los materiales [1,2]. Las propiedades ajustables por tamaño de los nanomateriales producidos por la interacción láser-materia los convierten en un tema destacado en la ciencia de materiales, con aplicaciones que van desde computadoras cuánticas hasta tratamientos contra el cáncer. Se emplean enfoques bottom-up y top-down para la síntesis de nanomateriales, abarcando desde el autoensamblaje hasta la manipulación externa de estructuras macroscópicas.

La interacción láser con diversos materiales, tanto duros como blandos, abre un campo muy relevante en el ámbito de la biomedicina [3]. La síntesis de coloides mediante láser se presenta como un proceso clave, limpio y respetuoso con el medio ambiente, con aplicaciones potenciales en áreas como la generación de hidrógeno, almacenamiento de hidrógeno, catálisis heterogénea, investigación anticancerígena y antimicrobiana, monitoreo de medicamentos, aplicaciones de fabricación aditiva y recubrimientos tribológicos.

1.1.2. Fundamentos de la síntesis de nanopartículas mediante ablación e irradiación con láser pulsado.

1.1.2.1 Ablación con láser pulsado en medio líquido.

La técnica PLAL emerge como una vanguardista metodología para la obtención de átomos, iones y moléculas diminutas a partir de sólidos, destacando por su alta producción energética, la configurable regulación de la potencia láser y la alta pureza de su producto final [4,5]. A pesar de las ventajas inherentes al procedimiento PLAL, como la facultad para generar

películas delgadas con la misma composición que los materiales objetivo y la obtención de metales semiconductores y cerámicas de elevado punto de fusión a temperaturas más bajas, se identifican ciertos desafíos a resolver. Entre estos, se destaca la irregularidad en el tamaño de las partículas en las películas delgadas, la presencia de partículas grandes en la superficie y el encarecimiento del proceso en un entorno de alto vacío. Adicionalmente, sobresale la dificultad de obtener películas delgadas que abarquen extensas áreas mediante el método PLAL [6–8].

El proceso implica la focalización de la radiación láser en un sólido sumergido en un líquido, asumiendo la transparencia del líquido a la longitud de onda del láser para evitar complicaciones derivadas de la absorción de la radiación en el medio líquido. La modalidad más simple consiste en trabajar con la superficie libre del líquido, eludiendo así reflexiones adicionales en la interfaz (ver figura 1.1). Un sólido (objetivo) se coloca bajo una fina capa de líquido, siendo expuesto a la radiación láser a través de esta capa. Se emplean diversas fuentes de láser pulsado, como el láser Nd:YAG, siendo los láseres de excímero ultravioleta (UV) menos comunes debido a la absorción predominante en esta región por parte de la mayoría de los líquidos y nanopartículas. La condición necesaria que debe cumplirse es que el haz láser sea lo suficientemente potente para provocar la fusión local del sólido. Generalmente, se focaliza el haz láser en el objetivo mediante el uso de ópticas apropiadas hasta alcanzar un tamaño predefinido del punto láser.

Durante el experimento, el objetivo puede moverse (traslación /rotación) bajo el haz láser para evitar la exposición repetida de una misma área, también puede utilizarse una celda hermética durante el experimento para prevenir la oxidación de las nanopartículas por exposición al oxígeno atmosférico. La densidad de energía láser, denominada fluencia, dictamina la temperatura del sólido y la capacidad de generar fusión superficial y, eventualmente, la formación de nanopartículas [9,10]. Estas partículas permanecen en el líquido circundante al sólido, dando origen a lo que se conoce como solución coloidal. Es importante resaltar que diversos parámetros láser ejercen diferentes efectos en la eficiencia del proceso.

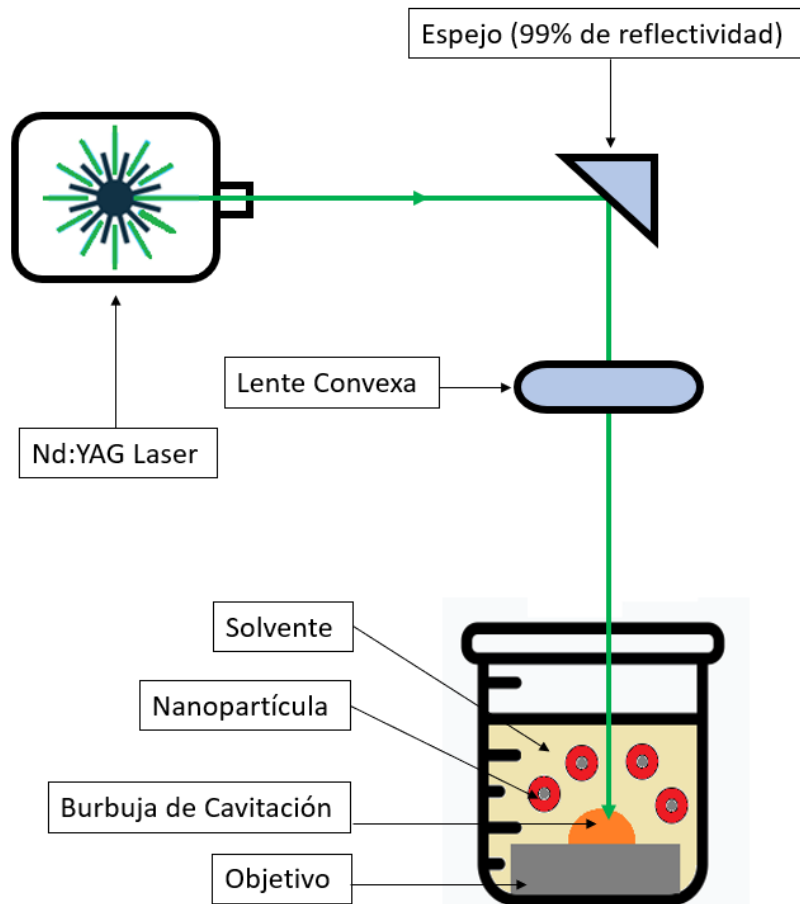


Figura 1.1: Componentes de un arreglo experimental para ablación por láser en configuración vertical

1.1.2.2 Irradiación en medio líquido con láser pulsado.

La Irradiación (fragmentación) laser de nanopartículas (NPs) es un proceso se manifiesta como una disminución gradual en el tamaño de las NPs durante su exposición a un has láser, Lo que lleva a una modificación en la distribución del tamaño de partícula hacia dimensiones más pequeñas. (figura1.2). Existe dependencia del tamaño de las NPs respecto a las longitudes de onda del láser, lo que revela la influencia espectral del proceso de fragmentación. [11,12]

Entre las causas que conduce a la reducción en el tamaño de las NPs se encuentra la inestabilidad que se desarrolla en la interfaz de las NPs fundidas con los vapores del líquido circundante. De hecho, las NPs pueden absorber suficiente energía del haz láser para experimentar una transición de fase hacia un estado líquido. En este momento, la temperatura de las NPs supera la temperatura de ebullición del líquido circundante, lo que provoca su vaporización y la formación de una capa alrededor de las NPs. La presión de los vapores en

esta capa es del orden de 10^8 Pa, y su posible asimetría resultaría en la fragmentación de las NPs fundidas en partes más pequeñas. El proceso más frecuente es la división de las NPs fundidas en dos partículas iguales, ya que, en primer lugar, esto corresponde al valor más bajo de la energía superficial total y, en segundo lugar, es el modo más bajo de perturbación de la superficie de las NPs fundidas [13,14]. Esta hipótesis concuerda cualitativamente con el hecho de que el tamaño promedio de las NPs expuestas a la radiación láser en varios líquidos disminuye con la disminución de la temperatura de ebullición.

El tamaño promedio de las NPs bajo su exposición al láser es inversamente proporcional a la intensidad máxima del haz del láser dentro del líquido. El tamaño de las NPs disminuye durante la exposición hasta que se vuelven tan pequeñas que la energía absorbida del pulso láser no es suficiente para la fusión [15]. Finalmente, las NPs pequeñas formadas mediante fragmentación de las más grandes no absorben suficiente energía del haz láser para fundirse, y el conjunto de NPs alcanza su límite superior de tamaño.

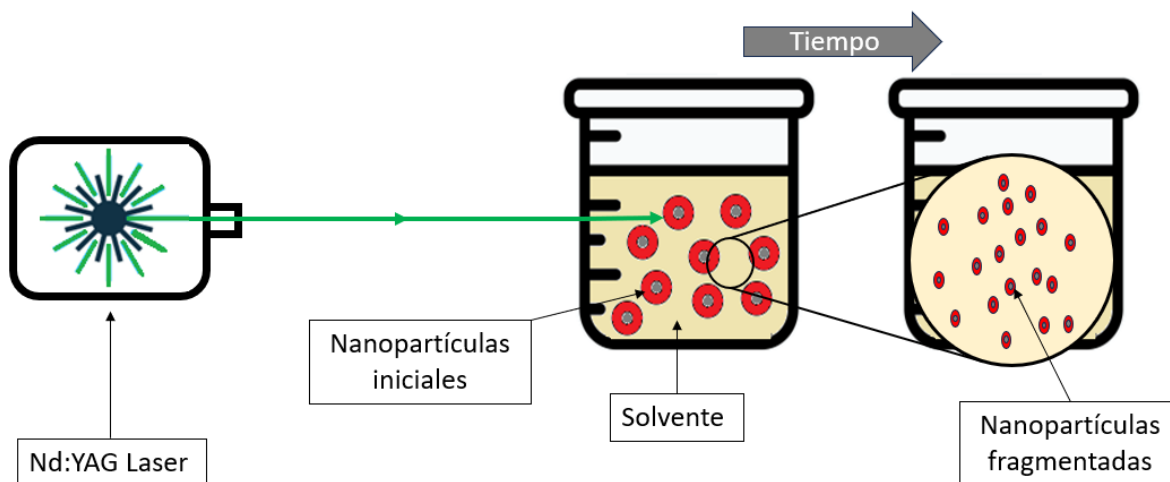


Figura 1.2: Componentes de un arreglo experimental para irradiación por láser en configuración horizontal

1.1.3. Efecto de los parámetros del láser en la morfología y tamaño de las nanopartículas producidas.

Las fuentes láser disponibles comercialmente se caracterizan por parámetros como potencia pico, potencia media, longitud de onda de emisión y frecuencia de repetición del pulso. Si el

propósito final de la ablación de un objetivo sumergido en algún líquido es la síntesis de NPs con propiedades deseadas, como su composición química, distribución de tamaño y concentración, entonces los parámetros láser mencionados anteriormente son de diferente importancia para las propiedades de las NPs deseadas. Además, la naturaleza del líquido desempeña un rol significativo en las propiedades finales de las NPs generadas mediante ablación láser.

1.1.3.1 La longitud de onda del rayo láser.

Varias investigaciones examinaron el impacto de la longitud de onda del pulso láser en la síntesis de nanopartículas y su tasa de ablación. A pesar de otros factores del láser, solventes y propiedades del objetivo, se observó que las nanopartículas más grandes se producen a una velocidad de ablación más alta en longitudes infrarrojas (IR) en comparación con ultravioleta (UV) y longitudes de onda visibles [16]. A menor longitud de onda se generan energías de fotones más elevadas contribuyendo a una mayor fragmentación, mientras que longitudes de onda largas ofrecen una mayor penetración en el objetivo, produciendo una mayor masa de ablación. Sin embargo, para objetivos metálicos, se mejora la tasa de ablación con láseres visibles o UV debido a la absorción inter-banda en el rango UV. Las nanopartículas metálicas sintetizadas absorben el pulso láser debido a la resonancia plasmónica de superficie, resultando en fragmentación y nanopartículas más pequeñas, aunque esto reduce la energía para la ablación, disminuyendo la eficiencia de la formación.

La longitud de onda del láser es esencial en la relación de ablación en la ablación láser líquida (PLAL). A pesar de que la productividad generalmente es mayor con luz láser IR en comparación con UV o visible (Vis), factores como la duración del pulso, la concentración de nanopartículas (NP) y el blindaje inducido por NP afectan las diferencias en productividad entre diferentes longitudes de onda [16,17]. Se observa una mayor tasa de ablación para la mayoría de los metales al cambiar de longitudes de onda IR a Vis y luego de Vis a UV, alineándose con las propiedades de absorción entre bandas. Sin embargo, propiedades específicas del material, condiciones de la superficie y otros factores influyen en la elección óptima de la longitud de onda para lograr la máxima productividad en PLAL.

La relación existente entre la tasa de ablación y la longitud de onda del láser es compleja y depende de múltiples variables. Aunque, en general, se obtienen tasas de ablación más altas para metales con láseres UV debido a la absorción inter-banda, la productividad en longitudes de onda Vis e IR puede ser comparable [18]. La elección de la longitud de onda más eficiente experimenta una alteración por la concentración coloidal, la absorbancia de las partículas y las propiedades específicas del material sometido a ablación. Estas complejas relaciones se resumen en la figura 1.3 para ofrecer una visión general de los factores involucrados.

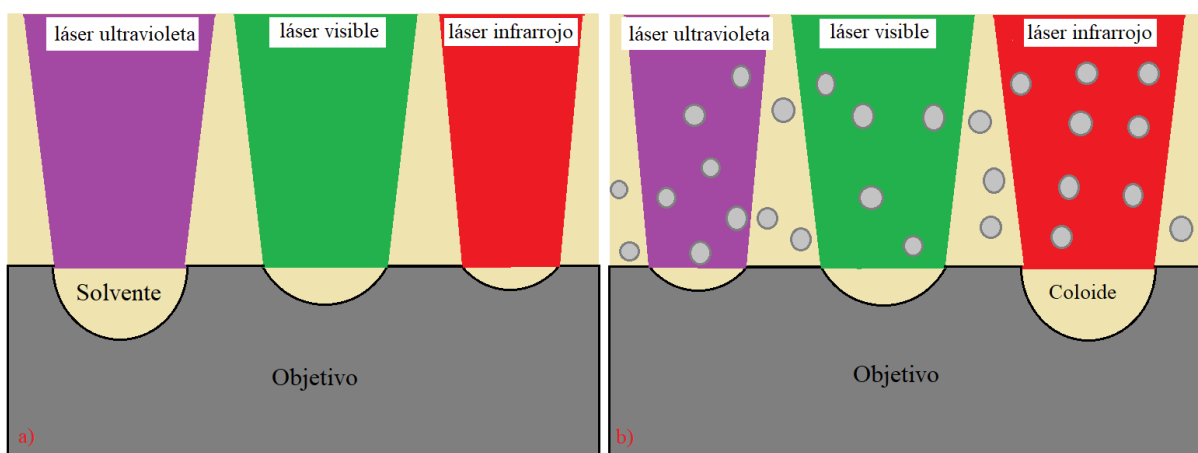


Figura 1.3: Esquema de la ablación láser en líquidos a diferentes longitudes de onda en ausencia (a) y presencia (b) de partículas coloidales.

Cabe destacar que, para materiales semiconductores y dieléctricos, la tasa de ablación inicial puede ser mayor en longitudes de onda rojas e IR cercanas en condiciones específicas, debido a diferencias en el mecanismo de ablación en comparación con los metales.

1.1.3.2 Fluencia láser

Para iniciar el proceso de ablación, se requiere una energía umbral. En situaciones de baja energía en el pulso láser, el objetivo experimenta calentamiento debido a la absorción del pulso, sin embargo, esta energía resulta insuficiente para provocar la eyección del objetivo, y no se generan plasmas. Por encima de dicho umbral, la producción de nanopartículas ablacionadas aumenta con la fluencia láser [19]. A niveles más elevados de fluencia láser, el aumento en la absorción facilita y mejora la tasa de ablación [20]. Además, el tamaño de las nanopartículas ablacionadas disminuye con una mayor fluencia láser. Una fluencia de bombeo elevada provoca la fusión de la superficie del blanco junto con el proceso de ablación,

resultando en una reducción de la evaporación y absorción automática de la luz láser. Como consecuencia de la fragmentación de partículas más grandes debido a esta absorción, se generan partículas más pequeñas. Se ha observado que el tamaño de las partículas no afecta la fluencia láser cuando la ablación se realiza a 1064 nm, pero sí tiene un efecto directo en la fluencia cuando se ablaionan nanopartículas a 532 nm. Aunque la eficiencia de ablación suele aumentar con la energía del pulso, se ha informado que existe una fluencia máxima hasta la cual la eficiencia de ablación aumenta, para luego disminuir rápidamente debido a la fragmentación de partículas más grandes [19,21,22].

La fluencia láser, o densidad de energía, se refiere a la energía del pulso que ingresa al área del punto láser efectivo en la superficie del blanco de ablación. Esta fluencia puede ajustarse mediante la modificación de la energía del pulso o el tamaño del punto a través de la distancia de trabajo. [23]. Diferencias en la propagación del haz dentro de la fase líquida pueden generar resultados distintos mediante ambos procedimientos. Naturalmente, la tasa de ablación en PLAL sigue un crecimiento logarítmico al aumentar la fluencia láser de pulsos de femtosegundos picosegundos y nanosegundos. A valores muy bajos de la fluencia láser, prevalece un régimen de ablación menos productivo, que no se considera en este análisis. La dependencia logarítmica también se observa en la ablación láser en entornos gaseosos [20,22,23]. Según el espectro estándar de absorción de luz del material que se usan para la ablación, las tasas de ablación más altas para metales suelen ocurrir en longitudes de onda láser UV debido a la absorción entre bandas. No obstante, la productividad a longitudes de onda visibles e infrarrojas puede ser comparable. En concentraciones coloidales elevadas, la mayor absorbancia de longitudes de onda cortas por parte de las partículas puede hacer que la PLAL de metales a longitudes de onda cortas sea menos productiva.

El inicio de la saturación ocurre a fluencias láser más bajas para duraciones de pulso láser más cortas [24], lo que podría atribuirse a intensidades láser más elevadas y la consiguiente ruptura óptica del líquido. La menor influencia térmica en el material, y, por ende, una mayor independencia de las profundidades de penetración láser y la fluencia a longitudes de pulso láser más cortas también puede influir. Además, el tipo de material objetivo influye en el inicio de la saturación en la tasa de ablación [21] mediante diferentes umbrales de fluencia láser y profundidades de penetración.

En conclusión, la tasa de ablación volumétrica aumenta con la fluencia láser. este aumento depende del mecanismo de ablación, el líquido circundante y el material objetivo. Si la productividad en PLAL se relaciona además con la energía del pulso láser invertida, se puede encontrar una fluencia óptima. La figura 1.4 ilustra la típica dependencia de la productividad de las nanopartículas respecto a la fluencia láser.

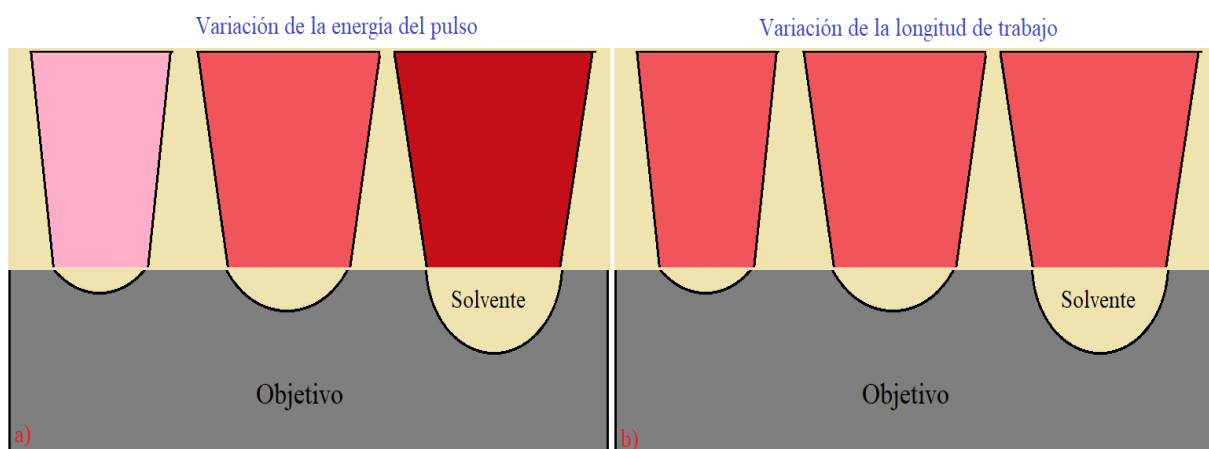


Figura 1.4: Ilustración de la ablación por láser en líquidos con diferentes fluencias que varían según la energía del pulso (a) y la distancia de trabajo (b).

1.1.3.3 Duración del Pulso

La influencia de la duración del pulso láser en la ablación ha sido objeto de atención, con la duración determinada por el tiempo de enfriamiento electrónico del material. En ablaciones nanosegundo, el pulso láser induce calentamiento y fusión del material, mientras que, en pulsos de femtosegundo, la duración más corta permite considerar la ablación como una transición sólido-vapor [25,26]. Investigaciones han comparado ablaciones con pulsos de distintas duraciones para la síntesis de nanopartículas, destacando la eficiencia y tamaño. Se ha observado un óptimo en la duración del pulso para maximizar la tasa de ablación en la ablación láser en líquidos, influenciado por factores como la intensidad del láser y la longitud de onda.

El mecanismo de ablación láser se ve fuertemente influenciado por la duración del pulso, describiéndose bien con modelos como el de dos temperaturas para pulsos de femtosegundos y picosegundos, y evaporación simple para duraciones más largas (figura 1.5). La variación de la duración del pulso podría conducir a un uso más efectivo de la energía de pulsos láser

individuales, reduciendo las pérdidas de calor. Sin embargo, limitaciones como el colapso óptico del líquido y efectos ópticos no lineales restringen la aplicabilidad de pulsos más cortos.

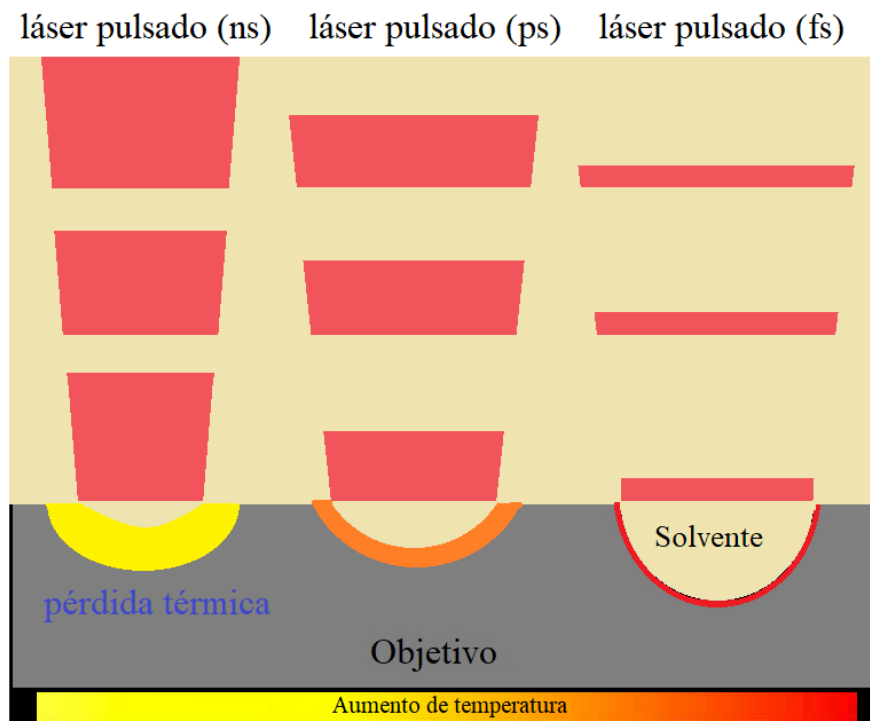


Figura 1.5: Las pérdidas térmicas de la ablación por láser en líquidos con diferentes duraciones de pulso ignorando los efectos no lineales.

Investigaciones específicas han explorado la productividad de nanopartículas en la ablación láser de oro en soluciones líquidas, encontrando un óptimo de productividad a una duración de pulso específica. Se ha sugerido que este óptimo depende de la intensidad del láser, la longitud de onda y el líquido circundante. Asimismo, se destaca la necesidad de considerar factores como el colapso óptico del líquido y la intensidad del láser al evaluar la relación entre la duración del pulso y la productividad en la ablación láser.[8,27,28]

En resumen, la duración del pulso láser emerge como un elemento crítico en la modulación de la ablación, con sus implicaciones dependientes del contexto experimental y las propiedades del material blanco[29,30]. La comprensión precisa de esta relación permite maximizar la eficiencia de ablación en aplicaciones específicas, aunque factores como el colapso óptico y

efectos no lineales imponen desafíos importantes en la implementación práctica de estas investigaciones.

1.1.3.4 Influencia del Medio Líquido

El agua desionizada se destaca como el medio líquido predominante en la síntesis de nanopartículas por PLAL, gracias a su bajo costo, seguridad y alta capacidad calorífica. En este proceso, la descomposición inducida por plasma de moléculas de agua conduce a la formación de nanopartículas, que pueden adquirir la forma de óxidos o hidróxidos [31,32]. La temperatura del agua influye significativamente en el tamaño de las nanopartículas que se producen, siendo el enfriamiento rápido asociado con agua enfriada con hielo responsable de tamaños más pequeños. Por otro lado, el agua caliente acelera la tasa de crecimiento de las nanopartículas y favorece la autoaglomeración en morfologías no esféricas.

En un estudio reciente, se reportó un decremento en el tamaño de nanopartículas de plata (Ag) cuando se utilizó un pulso láser de nanosegundos en agua helada, en comparación con agua desionizada a temperatura ambiente [33–35]. La temperatura del solvente circundante también se correlaciona con la morfología y el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. Por ejemplo, se observó un crecimiento altamente anisotrópico de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO), que evolucionaron de esferas a nanoláminas, nanocuaadrados, y nanotubos en presencia de amoníaco a temperaturas elevadas.

Para lograr una mayor estabilidad y reducción del tamaño de las nanopartículas, se prefieren solventes orgánicos como metanol, etanol, propanol, acetona y etilenglicol. Estos solventes exhiben un mayor momento dipolar molecular, generando una capa eléctrica doble más fuerte en la superficie de las nanopartículas, lo que conduce a una fuerza repulsiva mejorada entre ellas. La longitud de la cadena y la viscosidad de estos solventes orgánicos inciden en la tasa de ablación, como se demostró en estudios que evaluaron el efecto de la longitud de la cadena en el tamaño y rendimiento de las Nps ablacionadas.[36,37]

La inestabilidad de las Nps ablacionadas en alcoholes de cadena corta como metanol y etanol en ambientes aireados contrasta con la mayor estabilidad y distribución de tamaño más estrecha observada en solventes con cadenas de longitud moderada (C-3 a C-5). La acetona, con su gran momento dipolar, mantiene las partículas libres de aglomeración, mientras que la

baja polaridad del etanol favorece la inestabilidad y la agregación intensa de partículas[38]. La descomposición de solventes orgánicos durante la absorción de energía láser conlleva una reducción en la energía utilizada para la ablación, resultando en una menor productividad de partículas.

En el contexto de la ablación láser en líquido (PLAL), factores como el movimiento relativo, la altura de la capa líquida y la naturaleza fisicoquímica del líquido influyen en la productividad. Un flujo de líquido favorece la homogeneización de los resultados en comparación con un entorno de fluido estático. La optimización de la productividad en PLAL se logra mediante la variación de la velocidad del flujo líquido, aunque esto puede resultar en la dilución del coloide. La altura de la capa líquida también afecta la productividad, con una tasa máxima observada a alturas de capa más bajas.

La naturaleza fisicoquímica del líquido influye en la productividad de PLAL. Se ha reportado una reducción considerable en la tasa de ablación al utilizar etilenglicol (ETG) en comparación con etanol y acetona. Otros estudios indican diferencias en la productividad en diversos líquidos, aunque las razones para estas variaciones no están claras. La viscosidad del líquido afecta la formación de burbujas persistentes, lo que reduce la tasa de ablación.[33,36,37]

En resumen, la productividad de PLAL se mejora mediante un flujo de líquido, una menor altura de la capa líquida y la realización de PLAL en agua. En casos específicos donde el agua altera indeseablemente las propiedades de las nanopartículas, solventes orgánicos de baja viscosidad como etanol o acetona representan alternativas preferidas. La figura 1.6 muestra el efecto de la velocidad del flujo y la altura de la capa líquida en la productividad de PLAL.

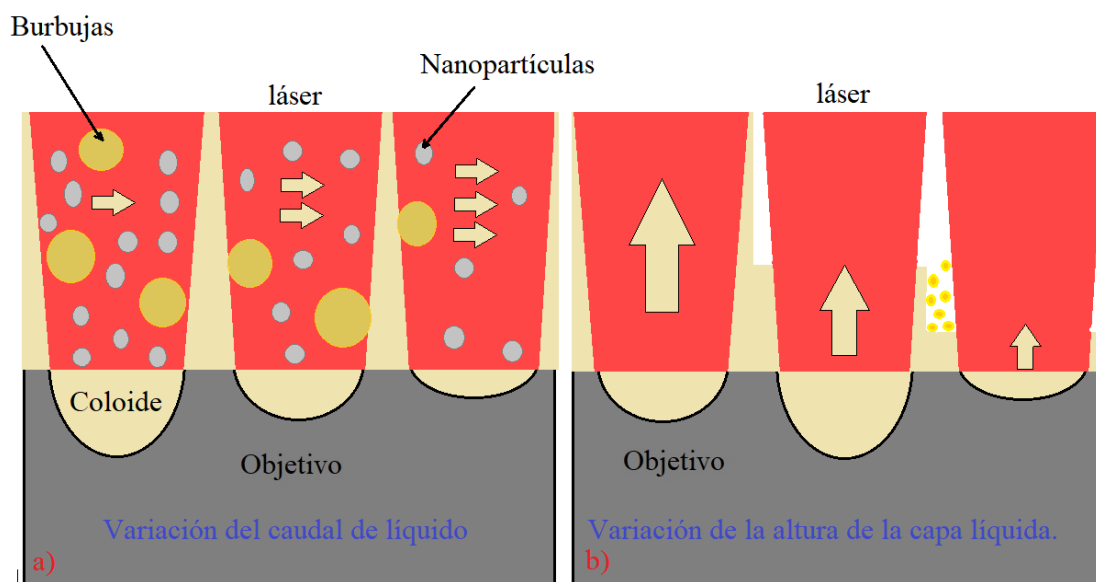


Figura 1.6: Consecuencia de la velocidad del caudal de líquido (a) y de la altura de la capa de líquido (b) sobre la productividad en la ablación láser en medio líquidos.

1.1.4. Aplicaciones de las nanopartículas generadas por láser en el campo de la medicina.

1.1.4.1 Carbono y Grafeno: Aplicaciones en Medicina y Nano-toxicología

El carbono es uno de los compuestos más comunes en el ecosistema y los materiales base carbono son frecuentes debido a su amigabilidad biológica y ambiental en comparación con los materiales inorgánicos. En particular, el grafito es un material natural y no tóxico que se utiliza en la vida diaria. El grafeno, consiste en una inca capa de átomos de carbono hibridados sp^2 dispuestos en un arreglo con forma de red de panal, construyendo la base fundamental de otras formas de alótopos de carbono, ejemplo el grafito 3D, nanotubos de carbono 1D, fulerenos 0D entre otros. El óxido de grafeno (GO) se utiliza principalmente en biomedicina, incluyendo biosensores, imágenes, terapia contra el cáncer y administración de medicamentos, debido a su biocompatibilidad y propiedades físicas y químicas.[39–41]

Los materiales basados en grafeno ofrecen facilidad de funcionalización, conductividad térmica sin igual (5000 W/m/K), resistencia mecánica sólida (aproximadamente 1100 GPa), excelente conductividad eléctrica (1738 siemens/m) y una gran área superficial (2630 m²/g). Debido a los numerosos grupos que contienen oxígeno que pueden unirse al panal de grafeno, el GO puede mejorarse fácilmente con ligandos dirigidos para facilitar su uso en campos

médicos. El grafeno se utiliza extensamente en la detección de ADN de cadena simple (DNA) y en la captura selectiva de moléculas aromáticas mediante interacciones de apilamiento p-p.

El grafeno se está expandiendo en aplicaciones médicas, como la ionización asistida por grafeno en espectrometría de masas, el aumento del crecimiento y la diferenciación celular asistidos por grafeno, y la biosensibilidad precisa mediante la fluorescencia atenuada por grafeno [42–44]. Debido a la capacidad de atenuación de la fluorescencia del grafeno, la dispersión Raman de superficie mejorada (SERS), la funcionalización superficial y la excelente procesabilidad acuosa, el GO laminado químicamente desde grafito oxidado, que contiene grupos funcionales de oxígeno como epoxi (-O), hidroxilo (-OH) y carboxilo (-OOH), se propone como un material prometedor para aplicaciones biológicas.

El GO se puede funcionalizar fácilmente gracias a sus numerosos grupos que contienen oxígeno. Además, se ha utilizado en varios campos médicos debido a su absorbancia intrínseca y alta en el infrarrojo cercano (NIR) para el tratamiento del cáncer como agente fototérmico con resultados terapéuticos impulsivos. Para reducir el contenido de oxígeno del GO y producir rGO, se pueden utilizar tratamientos bacterianos o microbianos, fototérmicos, fotoquímicos, de microondas, térmicos y químicos. La reducción del GO mediante agentes reductores hace que el GO reducido actúe como una capa completa de grafeno como producto, aunque aún contiene casi todos los grupos funcionales que contienen oxígenos presentes en todos los derivados del grafeno. [41,45–47]

Los avances recientes en nanociencia han ampliado las aplicaciones de nanopartículas en la industria y la medicina debido a sus propiedades fisicoquímicas excepcionales, incluyendo características eléctricas, térmicas y mecánicas únicas. Sin embargo, surge la preocupación por su posible comportamiento tóxico en el medio ambiente y en sistemas biológicos, especialmente con el aumento previsto de la exposición ocupacional y pública a estas nanopartículas[40,48,49]. La nanotoxicología se ha centrado en comprender la exposición, evaluación y fate de las nanopartículas, destacando la necesidad de abordar la falta de información sobre la seguridad a largo plazo de materiales como los nanotubos de carbono, el grafeno y el GO.

En el ámbito biomédico, el rGO muestra propiedades conductivas prometedoras para aplicaciones en biosensores, dispositivos de trasplante e instrumentos invasivos.

- Aplicaciones de administración de fármacos:

Los derivados del grafeno han sido investigados como materiales potenciales para el desarrollo de sistemas nanoportadores de fármacos. Debido a la gran área de superficie específica disponible y la presencia de diversas funciones con grupos funcionales que contienen oxígeno, se considera que el GO y el óxido de grafeno reducido (rGO) son vitales para diseñar sistemas nanoportadores de fármacos dirigidos para aplicaciones en terapia contra el cáncer. Se han establecido varios mecanismos para la carga de fármacos en la superficie de GO, que incluyen interacciones hidrofóbicas y electrostáticas, apilamiento π - π y la unión covalente, lo que permite diseñar sistemas nanoportadores de fármacos altamente eficientes y avanzados.[50]

En un estudio realizado por Pourjavadi et al., se informó sobre la preparación de GO funcionalizado para el desarrollo de un nanosistema capaz de administrar simultáneamente fármacos anticancerígenos hidrofóbicos e hidrofílicos [51,52]. Lu et al., prepararon un nanosistema de administración de fármacos de doble objetivo habilitado por GO utilizando la funcionalización con transferrina (Tf) y ácido fólico (FA) [53]. Estas modificaciones químicas se realizaron para reducir la toxicidad y ofrecer la capacidad de doble orientación del nanosistema.

- Aplicaciones de Biosensores:

Los materiales base grafeno, gracias a sus propiedades únicas, se han utilizado para desarrollar diversos biosensores que emplean distintos mecanismos de detección, como señales electroquímicas y ópticas [54,55]. El método electroquímico ha ganado considerable atención debido a su facilidad de operación, respuestas rápidas, bajo costo y alta sensibilidad, siendo considerado uno de los mejores para la detección de biomoléculas. En un estudio realizado por Zhou y colaboradores, se investigó el comportamiento electroquímico de un electrodo modificado con grafeno y H_2O_2 , manifestando un incremento sustancial en la tasa de transferencia de electrones en comparación con electrodos no modificados. Dado que el

grafeno ha mostrado eficiencias notables [56], los electrodos basados en grafeno en campos de detección pueden generar biosensores electroquímicos de alta sensibilidad. Además, se ha logrado detectar el procedimiento de difusión de H_2O_2 desde células vivas mediante N-grafeno. [57]

- Aplicaciones en terapias de cáncer:

Los materiales base grafeno han sido ampliamente estudiados para el desarrollo de diversas plataformas de biosensores destinadas a la detección de diferentes tipos de cáncer. Debido a sus atractivas características de detección, como su alta área de superficie específica y propiedades eléctricas/electrónicas y ópticas, se emplea grafeno y sus derivados, como el GO y rGO, para diseñar biosensores que posiblemente permitan el diagnóstico temprano de enfermedades cancerígenas [52,58]. Estos biosensores basados en grafeno son capaces de realizar una detección cuantitativa de biomarcadores del cáncer (ADN, miRNA, proteínas) mediante diferentes salidas de señal, que incluyen electroquímica, impedancia, óptica, fluorescencia y dispersión Raman.

En un estudio, Wu et al. prepararon una película nanocompuesta de ácido perilenotetracarboxílico/rGO (PTCA/rGO) utilizando un enfoque in situ de autoensamblaje capa por capa. Este biosensor, basado en impedancia, funcionó según el efecto impedimétrico para determinar el biomarcador de trombina en un rango de concentración de 1 pM a 100 nM, con un límite de detección (LOD) de 0.2 pM [58]. Asadi et al. desarrollaron un biosensor electroquímico (impedancia) utilizando un GCE modificado con grafeno para la detección sin etiquetas de miRNA-21, permitiendo el diagnóstico temprano del cáncer de próstata. Este biosensor mostró una detección en un rango de concentración de 10^{-14} a 10^{-8} M (escala logarítmica)[59]. En otro enfoque, Algunas investigaciones han trabajado con inmunosensores basado en GO para la detección de CD59, un biomarcador de cáncer de pulmón. Este biosensor, basado en el efecto impedimétrico, mostró una detección en un rango de concentración de 1 fg/mL a 10 ng/mL, con un LOD de 1 fg/mL, y se investigó su utilidad práctica para la detección no invasiva de CD59 en muestras reales de orina de pacientes con cáncer de pulmón.[52,60–62]

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) también son de interés para diseñar sondas Förster (FRET). Bharathi et al. informaron sobre una sonda GQD-FRET ultrasensible para la detección del biomarcador de cáncer de ovario HE4. Este biosensor GQD-FRET exhibió un LOD de 4.8 pM y un rango dinámico de detección de 4 pM a 300 nM, siendo selectivo frente a diferentes combinaciones de proteínas [63]. Estos estudios exploran el potencial del grafeno y sus derivados para el desarrollo de plataformas de biosensores destinadas al diagnóstico temprano y rápido de enfermedades cancerígenas.

1.2 Desempeño tribológico

1.2.1. Introducción

La fricción, un fenómeno presente en sistemas mecánicos con componentes en movimiento, frecuentemente constituye una de las causas primordiales de disipación de energía, fallos mecánicos e ineficiencias. A nivel global, se estima que la fricción y fenómenos asociados representan aproximadamente el 20% del consumo total anual de energía. Con el propósito de mitigar los efectos adversos inherentes a la fricción, se recurre a diversos lubricantes sólidos y líquidos en las superficies de rodamiento, rotación y deslizamiento en sistemas mecánicos. A lo largo de la historia, los lubricantes líquidos han prevalecido como enfoque preeminente y práctico para abordar la fricción. Sin embargo, en el contexto médico, en particular en el reemplazo de articulaciones, el empleo de lubricantes biológicos se ve fuertemente restringido, motivando la búsqueda de soluciones en forma de estructuras nanométricas que puedan conferir una lubricación sólida en superficies protésicas. En la actualidad se utilizan diversos materiales como grafito, MoS₂ y BN hexagonal los cuales han ganado prominencia en diversas aplicaciones de ingeniería.

El descubrimiento de análogos bidimensionales de grafito, MoS₂, BN hexagonal y otros materiales estratificados ha supuesto una transformación revolucionaria en el sector de la tribología. Se ha demostrado que estos materiales, compuestos por solo una o unas pocas capas atómicas, con la capacidad de reducir significativamente el coeficiente de fricción (COF), frecuentemente alcanzando valores inferiores a 0.01, lo que se define como el régimen de "superlubricidad"

El excepcional rendimiento tribológico, unido a la resistencia mecánica destacada, inercia química elevada y estabilidad térmica inherentes a estos materiales nanoestructurados, los convierte en candidatos idóneos para actuar como lubricantes sólidos.

Los fenómenos tribológicos han evolucionado en diferentes escalas véase figura 1.7. Inicialmente, la atención de científicos e investigadores se centró en fenómenos de fricción y desgaste, luego se encaminó hacia el estudio de superficies especializadas y sus interacciones, estableciendo el campo de la tribología. Recientemente, las investigaciones se han dirigido a niveles moleculares y atómicos. Los avances en fabricación aditiva y pruebas no destructivas sugieren que los recubrimientos nanométricos inteligentes serán un área de rápido crecimiento.

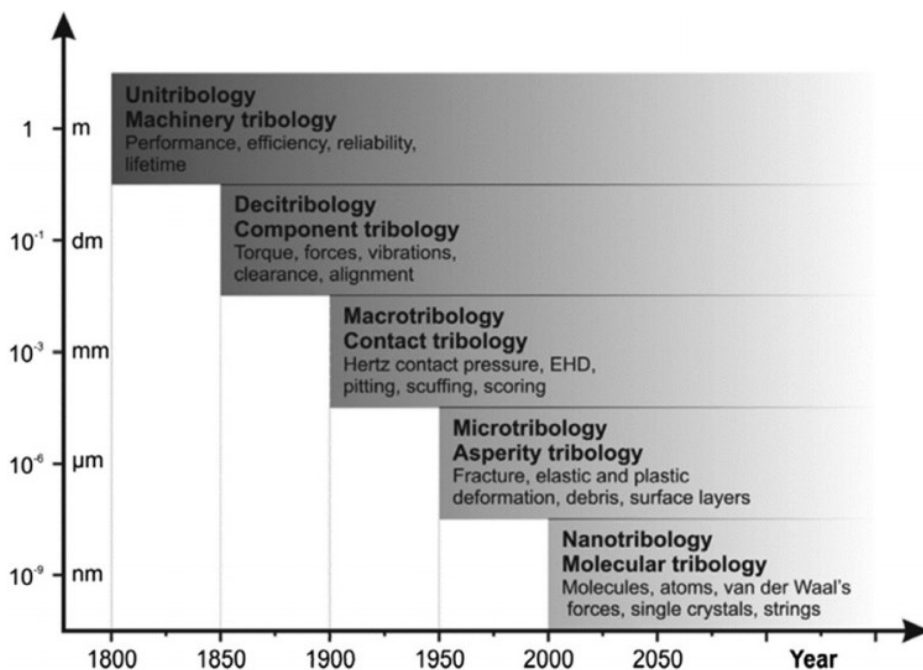


Figura 1.7: Evolución de la tribología desde la uni hasta la nanotribología. Reproducido de Matthews, A., Franklin, S., Holmberg, K., 2007. Recubrimientos tribológicos: Mecanismos de contacto y selección. J. Phys. D. Appl. Phys. 40, 5463–5475.

1.2.2. Comportamiento Tribológico de Polímeros Reforzados

Los polímeros son relevantes en nuestra vida cotidiana, producto a que se encuentran en una variedad de productos como pinturas, adhesivos, envases, cosméticos, neumáticos, y telas, entre otros. Su versatilidad se debe a la facilidad con la que pueden procesarse en formas complejas. Estos materiales suelen caracterizarse por su baja densidad de energía, alta entropía intramolecular, escala nanoscópica y energía kBT (kB es la constante de Boltzmann y T es la

temperatura). En aplicaciones tribológicas, se han explorado los polímeros para controlar la fricción y el desgaste de superficies.[64,65]

Los compuestos de polímeros son atractivos por su bajo peso, alta resistencia-peso, alta rigidez-peso y costo reducido. La inclusión de nanopartículas en estos compuestos ha demostrado reducir las fracciones de peso y mejorar la adhesión debido a las altas relaciones superficie-área/volumen de los nanomateriales.

Los nanocompuestos de polímeros, una categoría emergente de materiales, muestran un gran potencial en diversas aplicaciones gracias al equilibrio entre resistencia, dureza, tenacidad y su excelente comportamiento tribológico. La dispersión uniforme de nano-cargas, la unión interfacial y la interacción partícula-polímero son cruciales para perfeccionar estas propiedades. Las cargas son capaces de mejorar la homogeneidad del filme de transferencia y la adhesión a la superficie opuesta. Las reacciones mecánicas/químicas de las nanopartículas durante el rodado/deslizamiento, la capacidad de las nanopartículas dispersas en el polímero para soportar asperezas en la superficie opuesta y las reacciones tribo-químicas de los nanorellenos con la superficie opuesta favorecen las capacidades mencionadas anteriormente. Factores como peso molecular, grado de reticulación y afinidad química influyen en el rendimiento tribológico, al igual que las características de la mezcla de polímeros en términos de tamaño, dispersión e interacción de fase [66–69]. Otros parámetros críticos responsables del rendimiento de los nanocompuestos de polímeros incluyen el área de contacto, carga/estrés (esfuerzo colectivo), velocidad de deslizamiento, topografía de la superficie opuesta, temperatura y relajación molecular.

En cuanto al comportamiento mecánico de materiales compuestos de polímeros, diferentes estudios han examinado propiedades como resistencia a la tracción, flexión y módulo de Young, utilizando diversas resinas y fibras de refuerzo, demostrando mejoras significativas en resistencia y peso ligero. Además, se ha explorado el uso de nanocompuestos en aplicaciones marinas y de transporte para reducir peso, aumentar resistencia a la corrosión y mejorar propiedades mecánicas y eléctricas. Un estudio empleó resina de poliéster con cargas reforzadas de fibra de vidrio para evaluar propiedades mecánicas como resistencia a la tracción, resistencia a la flexión y módulo de Young. Se generó un modelo numérico que

podría facilitar el acceso a propiedades mecánicas de laminados con distintos tipos de fibras. [70,71]

Otro estudio utilizó resina epoxi de éster vinílico y cargas de fibra de vidrio para analizar propiedades mecánicas mediante infusiones al vacío, destacando mejoras en muestras procesadas de esta manera en comparación con la técnica manual. Otros estudios abordaron el desarrollo de compuestos poliméricos reforzados con fibras para aplicaciones marinas, como patrulleras y tanques submarinos, con el objetivo de reducir peso y mejorar la resistencia a la corrosión. Además, se exploraron efectos en el transporte al utilizar matriz de éster vinílico y cloruro de polivinilo con refuerzo de fibra de carbono, buscando mejoras en propiedades mecánicas y eléctricas, así como una disminución en el peso para reducir el consumo de combustible.[72] Otros estudios se centraron en analizar diferentes combinaciones de resinas, fibras y nanoarcilla, observando cambios en la resistencia a la tracción y resistencia al impacto en función de los porcentajes de nanoarcilla.

En el campo del desgaste de materiales compuestos poliméricos, investigaciones han revelado que tratamientos específicos de fibras, como plasma de tela de carbono, pueden mejorar la adherencia fibra-matriz y, por ende, las propiedades tribológicas. La inclusión de cargas como grafeno, arcilla y fibras de bambú ha demostrado influir en la tasa de desgaste y el COF. Estudios sobre polímeros reforzados con fibras inorgánicas han destacado la distribución efectiva de carga entre superficies en contacto. Otro estudio con polietersulfona reforzada con tejido de carbono comparó fibras tratadas con nitrógeno y no tratadas, mostrando que el tratamiento con plasma mejoró propiedades como el COF y la resistencia al desgaste. Por último, un análisis con resina epoxi reforzada con E-Glass y compuestos de epoxi llenos de grafito reveló que la resina con carga de E-Glass redujo las propiedades de desgaste, mientras que los compuestos con grafito y E-Glass mostraron el menor desgaste en comparación con la resina epoxi pura, con mejoras en propiedades mecánicas.[73,74]

En este análisis del comportamiento tribológico de nanocompuestos, se observaron aumento en la resistencia al desgaste y la dureza con mayores porcentajes de nanoarcilla, aunque esto dependió de la aglomeración. Otro estudio utilizó nanocompuestos basados en biocombustibles con organoarcillas funcionalizadas, destacando un rendimiento superior en resistencia al desgaste con un 1 % en peso de arcilla. Además, se evaluaron nanocompuestos

de copolímeros de poliacrilonitrilo-metilmetacrilato-nanotubos de carbono, revelando mejoras significativas en propiedades tribológicas con un 1,5 % de nanotubos de carbono[71,75,76].

Investigaciones adicionales abordaron nanocompuestos de poliéster con nanoarcillas, mostrando mejoras sustanciales en la resistencia a la flexión y desgaste en comparación con compuestos convencionales llenos de arcilla y poliéster puro. Se estudiaron compuestos híbridos de polímeros con nanopartículas como sílice y arcilla, evidenciando mejoras en resistencia a la tracción, resistencia al impacto, dureza y tasa de desgaste[77]. Otra investigación se enfocó en propiedades tribológicas de resina epoxi con partículas de nano-SiC y grafito ultrafino, mostrando una relación compleja entre la resistencia al desgaste, el COF y el porcentaje de nano-Si C[78]. Se exploró el uso de UHMWPE reforzado con nano-fibras de carbono, resaltando un incremento de las propiedades mecánicas y una reducción en la tasa de desgaste con una inclusión del 5 % de nanofibras.[79]

Otras investigaciones incluyeron el análisis de polimetilmetacrilato/estireno y nanotubos de carbono, indicando un aumento en la microdureza con mayor concentración de nanotubos y una disminución en el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste. Además, se examinaron rellenos de epoxi con fibras cortas de carbono, grafito, PTFE y nano-TiO₂, destacando que cada relleno individual mejoraba la resistencia al desgaste de manera independiente, y la combinación óptima se lograba con un 4-6 % de nano-TiO₂ junto con rellenos convencionales.[70]

En resumen, la investigación en el ámbito de polímeros y sus compuestos sigue avanzando, buscando optimizar propiedades para diversas aplicaciones, desde la industria automotriz hasta la aeroespacial. La nanotecnología y la inclusión estratégica de cargas en estos materiales están demostrando ser áreas clave para mejorar su rendimiento tribológico y mecánico.

1.2.3. Desarrollo de Recubrimientos Tribológicos con Nanopartículas para Aplicaciones médicas

Los recubrimientos tradicionales han sido exhaustivamente estudiados para controlar la fricción y el desgaste en dispositivos grandes que suelen experimentar un desgaste severo en condiciones operativas. El interés reciente en la miniaturización ha aumentado la aplicación de

recubrimientos a Sistemas Microelectromecánicos (MEMS) y Sistemas Nanoelectromecánicos (NEMS). Dos requisitos clave para estos recubrimientos son baja fricción, alta resistencia al desgaste [80,81], y conductividad sostenida durante contactos complejos. En respuesta, las investigaciones se han enfocado en recubrimientos a base de carbono con propiedades excepcionales de resistencia al desgaste, baja fricción, alta conductividad y excelentes propiedades mecánicas y físicas[82,83].

Dentro de los materiales a base de carbono, los nanomateriales de carbono presentan estructuras bien organizadas a escala atómica y mesoscópica, brindándoles una buena conductividad. Sus propiedades mecánicas y eléctricas superiores en comparación con los materiales tradicionales de recubrimiento los hacen atractivos para aplicaciones tribológicas y electromecánicas en sistemas tanto a nano/microescala[84] como a macroescala. De hecho, los recubrimientos de nanomateriales de carbono han experimentado un rápido desarrollo en la última década. Esta revisión resume esfuerzos recientes para desarrollar recubrimientos de nanomateriales de carbono o recubrimientos reforzados con nanomateriales de carbono para mejorar las propiedades antidesgaste y reducir la fricción.

1.2.3.1. Grafeno

Las propiedades cada vez más reconocidas de fricción y desgaste del grafeno se deben a sus propiedades mecánicas únicas, baja energía superficial, y alta conductividad térmica y eléctrica[85]. Estas características hacen del grafeno un candidato prometedor para aplicaciones tribológicas tanto a nano como macroescala. Investigaciones recientes han examinado la reducción de fricción y desgaste facilitada por monocapas, pocas capas, capas múltiples y rGO, destacando la ventaja intrínseca de lubricación del grafeno.

Estudios sobre recubrimientos de grafeno de varias capas (>4 capas) han revelado que, a escala nanométrica, la fricción del grafeno depende del número de capas, según experimentos de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)[86]. A escala macro, las condiciones de prueba afectan el rendimiento de la fricción de las capas múltiples de grafeno, como se demostró en experimentos de contacto deslizante. Se evidencia una disminución en la fuerza de fricción del grafeno de multicapa cuando incrementa el número de capas, con aplicaciones de sondas de SiN, Si o diamante como contrapartes en condiciones ambientales.

1.2.3.2. Recubrimientos de Óxido de Grafeno Reducido (rGO):

Además de los recubrimientos de grafeno de una capa, pocas capas y múltiples capas, se ha demostrado que los recubrimientos de rGO tienen un gran potencial para reducir la fricción y el desgaste. Investigaciones recientes han demostrado una reducción significativa en la fricción entre una bola de acero inoxidable 440C y una placa en lubricación con agua al recubrir la bola con recubrimientos de rGO [87,88]. COF de la bola recubierta de rGO en agua (~ 0.1) fue comparable al de la bola sin recubrimiento en aceite, y la tasa de desgaste de la placa deslizada contra la bola recubierta de rGO en agua fue tres veces menor que la de la placa contra la bola sin recubrimiento en aceite. Se postula que la penetración de moléculas de agua en las capas de rGO resulta en la baja resistencia al corte de los recubrimientos [89]. Otro estudio ha revelado que un recubrimiento compuesto de ciclohexano multiplicado y rGO posea buena capacidad de carga, resistencia a la adhesión, capacidad anti-desgaste y propiedades lubricantes.[90,91]

1.3 Desempeño Tribológico del compuesto UHMWPE con Nanopartículas y Micropartículas:

1.3.1. Introducción

Las prótesis articulares (PAs) representan un enfoque fundamental en la restauración de la funcionalidad articular, ya sea en reemplazos parciales o totales, como respuesta a enfermedades degenerativas, malformaciones o traumas. Estas patologías, como la osteoartritis (OA) y las secuelas de accidentes, pueden comprometer la integridad de las articulaciones. La durabilidad estimada de una articulación artificial de rodilla convencional (AKJ, por sus siglas en inglés) oscila entre 15 y 20 años[92]. Dicha longevidad está fundamentalmente influida por las características mecánicas y la resistencia al desgaste inherente al material empleado, además de las condiciones específicas de cada paciente[93]. En vista del incremento constante de procedimientos quirúrgicos ortopédicos y del auge de la OA en poblaciones más jóvenes, el incremento de la vida útil de las articulaciones artificiales (AAs) adquiere un carácter imperativo, posicionándose como el desafío central en la mejora del rendimiento de las prótesis articulares.

La degradación de las PAs emerge como un fenómeno multifactorial. Al operar bajo condiciones de deslizamiento y rodadura[94–96], el proceso de deterioro superficial se

instaura mediante mecanismos de desgaste específicos, incluyendo la abrasión, la adherencia y la fatiga[94,96,97]. La amplificación de la carga externa y/o la aspereza de las superficies de contacto intensifican la mecánica del desgaste. Además, las propiedades mecánicas y físicas intrínsecas del material también inciden en el proceso de degradación. La interacción holística de estas variables define el sistema tribológico de la articulación artificial y su consecuente proceso de deterioro.

La vida útil de una AA está intrincadamente vinculada a la capacidad de resistir el desgaste de sus componentes. Dicho desgaste impacta negativamente el rendimiento de la articulación, desencadenando reacciones biológicas adversas en el organismo, mediadas por las partículas de desgaste micrométricas y submicrométricas generadas en el proceso. El UHMWPE ostenta un papel preeminente en aplicaciones de artroplastia[98,99], particularmente en implantes de rodilla y cadera. El UHMWPE, constitutivo polimérico de las articulaciones, entra en contacto con superficies metálicas o cerámicas, sujeto a un daño y degradación substanciales debido a las condiciones de deslizamiento, acentuado por su relativamente alta ductilidad y módulo de Young, en contraste con una rigidez y dureza intrínsecamente bajas. Las partículas de gran tamaño de UHMWPE exhiben una baja capacidad de ser fagocitadas por células, proteínas o fluidos corporales[100,101], conferiendo una menor toxicidad en comparación con partículas de menor envergadura, que ejercen una influencia adversa sobre el sistema biológico.

La optimización del UHMWPE en términos de reducción de su tasa de desgaste y de la generación de partículas ha sido objeto de esfuerzos destinados a mejorar la longevidad del componente. Ejemplo de ello es el Hymaler, un UHMWPE altamente cristalino (con un contenido del 73.2%), considerado un material prometedor en aplicaciones de artroplastia debido a su alta resistencia a la fatiga y propagación de fisuras. Sin embargo, este material es vulnerable a la degradación oxidativa, lo cual afecta su desempeño clínico. En consecuencia, este material fue reemplazado por UHMWPE reticulado en 1997. En cuanto a compuestos de UHMWPE, variantes como el UHMWPE reforzado con fibras de carbono (CFR-UHMWPE), denominado Poly II, fue utilizado en implantes ortopédicos en la década de 1970. No obstante, su utilización se suspendió debido a evidencias que reportaron una disminución en su resistencia a la fractura, la rotura de las fibras superficiales y otros inconvenientes[102,103].

La investigación y la literatura científica han revelado varios hallazgos sustanciales. Si bien se reconoce que las propiedades mecánicas del UHMWPE influyen directamente en su capacidad de carga[79,104], la resistencia al desgaste de un cartílago articular (AC) guarda una relación intrínseca con la eficacia de su sistema de lubricación [105]. No obstante, a pesar de la baja fricción inherente al UHMWPE durante procesos de deslizamiento, la reducida afinidad entre el líquido sinovial y la superficie de polietileno limita la eficacia del sistema lubricante. Esta falta de afinidad se atribuye a la humectabilidad de la superficie, la cual se define por la disposición del fluido para cubrir la superficie. Un material con alta humectabilidad tiende a generar una película tribológica en la superficie, capaz de soportar carga y prevenir el contacto directo. Mejorar la humectabilidad del UHMWPE podría potenciar las condiciones lubricantes, con implicancias en el desempeño de la resistencia al desgaste. Las topografías superficiales del material, por su parte, desempeñan un papel preponderante en el sistema de lubricación y afectan la tasa de desgaste. Adicionalmente, el estudio de la histología y apariencia superficial de los componentes de UHMWPE degradados reviste relevancia para la comprensión de los mecanismos de desgaste que más influyen en la integridad del componente.

Para extender la vida útil de las PA de UHMWPE, se pueden lograr mejoras mediante modificaciones estructurales y superficiales, que incluyen la alteración de la estructura polimérica, la incorporación de materiales de relleno para fortalecer ciertas propiedades mecánicas, así como la implementación de patrones superficiales en las capas externa.

1.3.2. Incremento de la resistencia al desgaste y reducción de la fricción en UHMWPE a través de refuerzos de escala nanométrica y microscópica.

Aunque los fenómenos de fricción, desgaste y lubricación están relativamente bien establecidos a escala macroscópica, sus mecanismos en interfaces de deslizamiento micro y nano aún no se comprenden completamente debido a su complejidad inherente a escala nanométrica [106]. Sin embargo, el descubrimiento de materiales 2D ha atraído más atención a la elucidación de los mecanismos de fricción y desgaste en interfaces de deslizamiento micro y nano. En la actualidad, los principales mecanismos de los materiales 2D en sistemas tribológicos son:[107]

- (a) Entrada en la zona de contacto del par de fricción: el movimiento relativo de las superficies en contacto puede transferir materiales 2D a la zona de contacto por fricción e incluso promover el deslizamiento de las capas adyacentes en estos materiales, si su estructura está sostenida solo por una débil unión intercapa de Van der Waals
- (b) Formación de tribofilm: la adsorción de nanoláminas 2D y reacciones triboquímicas en las superficies de contacto pueden crear una película que evita la degradación y mejora significativamente el comportamiento tribológico.
- (c) Adsorción en las crestas y valles de la superficie del par de fricción: las láminas 2D también pueden ser adsorbidas o incluso fundidas a altas temperaturas en los picos y valles creados durante el proceso de frotamiento, disminuyendo la rugosidad de la superficie, las presiones localizadas, la fricción y el desgaste.
- (d) Arrastre de fluido y modificación de la velocidad: bajo condiciones de lubricación hidrodinámica, los materiales 2D en la superficie pueden alinearse en la dirección del fluido y disminuir el arrastre del fluido, la velocidad y, en consecuencia, su viscosidad.
- (e) Reducción de la corrosión y oxidación: además de los mecanismos anteriores, los materiales 2D pueden evitar la corrosión y oxidación de los materiales del sustrato, reduciendo aún más el desgaste en la superficie de deslizamiento.

Los estudios demuestran que la adición de una cantidad óptima de refuerzo a escala micro y nano, de partículas inorgánicas, cerámicas y biomateriales en una matriz de UHMWPE reduce significativamente la tasa de desgaste bajo condiciones de desgaste por deslizamiento. Los compuestos de UHMWPE han sido ampliamente investigados en condiciones de desgaste abrasivo, y diversos estudios han informado mejoras en la resistencia a la abrasión mediante la incorporación de diferentes materiales[69,79,108,109]. Por ejemplo, estudios realizados[110,111] reportaron que el UHMWPE relleno con fibras de wollastonita mostró mejoras en su resistencia a la abrasión.

Del mismo modo, Liu et al. observaron que la resistencia al desgaste del UHMWPE se mejoró significativamente al reforzarlo con polvo de cuarzo[112], mientras que otros estudios exploraron el comportamiento de desgaste abrasivo del UHMWPE reforzado con arena de

cuarzo, observando mejoras tanto en la resistencia mecánica como en la resistencia al desgaste abrasivo. Es crucial destacar que factores como las cargas de relleno, la interacción relleno-matriz, la dispersión de los rellenos, el tipo, tamaño y forma de los rellenos son determinantes para el comportamiento de desgaste de los compuestos[113,114].

A pesar de los numerosos estudios que utilizan diferentes refuerzos para mejorar las propiedades tribológicas de materiales poliméricos, en el caso del UHMWPE la influencia de estos en escala micro y nano no ha sido exhaustivamente explorado. Aunque se ha progresado significativamente en el campo de la tribología de nanocompuestos, especialmente en situaciones de desgaste adhesivo, existen estudios limitados sobre los mecanismos de desgaste abrasivo.

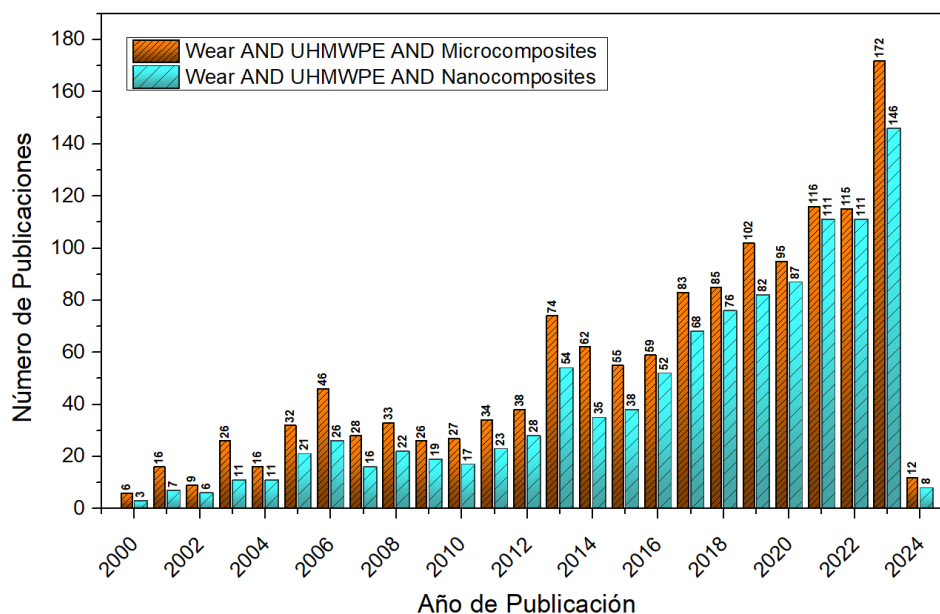


Figura 1.8: Comparativa de publicaciones en los últimos 14 años bajo criterios de búsqueda de palabras “wear” AND “UEMWPE” AND “Microparticles” AND “nanoparticles”

En este trabajo de tesis de doctorado nos centraremos en la obtención de materiales 2D mediante PLAL a partir de la ablación de un blanco de grafito en medio líquido y la pos-irradiación de nanopartículas de B₄C en suspensión. La técnica de ablación laser es una técnica de obtención de nanopartículas por un método físico por lo que la no utilización de agentes químicos la hace muy favorable para la obtención de nanopartículas candidatas a ser

consideradas como biomaterial. Para dar cumplimiento al planteamiento anterior se propone la siguiente hipótesis y objetivos:

Hipótesis:

La obtención de nanopartículas de carbono y carburo de boro y su modificación química y morfológica mediante ablación e irradiación con láser pulsado en líquido dará lugar a materiales con propiedades físicas y mecánicas que al ser empleados como recubrimientos en una aleación de CoCrMo y como refuerzos en UHMWPE introducirá mejoras del comportamiento tribológico

Objetivo General:

Investigar el impacto de las nanopartículas de carbono y B₄C obtenidas mediante ablación e irradiación láser en medio líquido capaces de mejorar el comportamiento mecánico y tribológico en recubrimientos sobre sustratos de una aleación de CoCrMo y como refuerzos en UHMWPE.

Objetivo Específicos:

- ✓ Evaluar la influencia de las condiciones de la técnica PLAL en la generación y características de las nanopartículas de carbono y B₄C.
- ✓ Caracterizar las propiedades físico-químicas de las nanopartículas de carbono y carburo de boro obtenidas, incluyendo tamaño, morfología, composición y estructura y propiedades ópticas y físicas.
- ✓ Determinación de los parámetros de deposición por pulverización ultrasónica para formar un recubrimiento de carbono uniforme
- ✓ Evaluar recubrimientos de nanopartículas de carbono obtenidos en diferentes medios líquido en sustratos metálicos de grado médico en términos de resistencia al desgaste y propiedades mecánicas.
- ✓ Obtener mediante técnicas de prensado en caliente compuestos de UHMWPE reforzada con nanopartículas de B₄C irradiadas con láser.

- ✓ Analizar el impacto en las propiedades mecánicas y en el desempeño tribológico de la adición de nanopartículas B_4C como refuerzos en una matriz de UHMWPE.

Capítulo 2

Detalles experimentales de la síntesis y caracterización de nanopartículas base carbono

2.1.Introducción

El elemento carbono tiene muchos alótopos. Estos incluyen grafito, diamante, fullereno, nanotubos de carbono y grafeno, y se predicen otras formas [115–117]. En el grafeno, los átomos de carbono están unidos en una red cristalina formando una estructura 2D. Desde su descubrimiento, se han realizado muchas investigaciones para estudiar el grafeno y todas sus características. El grafeno demuestra propiedades notables, estos incluyen alta movilidad de electrones, alta conductividad térmica, módulo de Young alto, impermeabilidad a líquidos y gases, altas densidades de corriente eléctrica, alta transparencia y la capacidad de funcionalizarse químicamente[118,119].

Estas características mecánicas, térmicas, electrónicas y ópticas del grafeno allanaron el camino para su introducción en numerosas aplicaciones como la biomedicina en particular en campos de desarrollo de dispositivos médicos. Los recubrimientos de grafeno puedan mejorar el rendimiento tribológico en diferentes aplicaciones y áreas[83,84,120,121], por lo que sería interesante evaluar el rendimiento tribológico en muestras metálicas de CoCrMo, ya que es uno de los materiales más utilizado para producir componentes de dispositivos médicos en aplicaciones articulares. Los recubrimientos se produjeron con la técnica de recubrimiento USP. En este trabajo se ha evaluado y comparado el rendimiento tribológico de muestras de aleación CoCrMo no recubiertas y recubiertas con grafeno y GO con diferentes grados de reducción producidas mediante PLAL. En el presente capítulo se describe la caracterización de las nanopartículas en forma coloidal obtenida mediante espectroscopia UV-Visible, XRD, Raman, XPS y TEM. Los recubrimientos obtenidos se caracterizaron mediante microscopía confocal, prueba de micro-*scratch* y nano-indentación.

2.2.Síntesis laser de NPs de carbono

La síntesis de las nanopartículas de carbono en diferentes medios se llevó a cabo mediante la técnica PLAL. Se utilizaron blancos de grafito de un 99.9% de pureza obtenidos de Shanghai

Hansi Chemical Industry, China como objetivos en los experimentos de ablación con láser para obtener diferentes nanopartículas de carbono. El proceso de ablación se realizó utilizando el segundo armónico (532 nm) de un láser Nd:YAG pulsado (Modelo LQ929), se utilizó 10 Hz como frecuencia de repetición del pulso, una duración de pulso de 10 ns en una configuración vertical con una distancia focal entre el objetivo y la lente de 30 cm, la energía del láser por pulso fue 280 mJ y la fluencia del láser estimada fue 0.45 mJ/cm^2 .

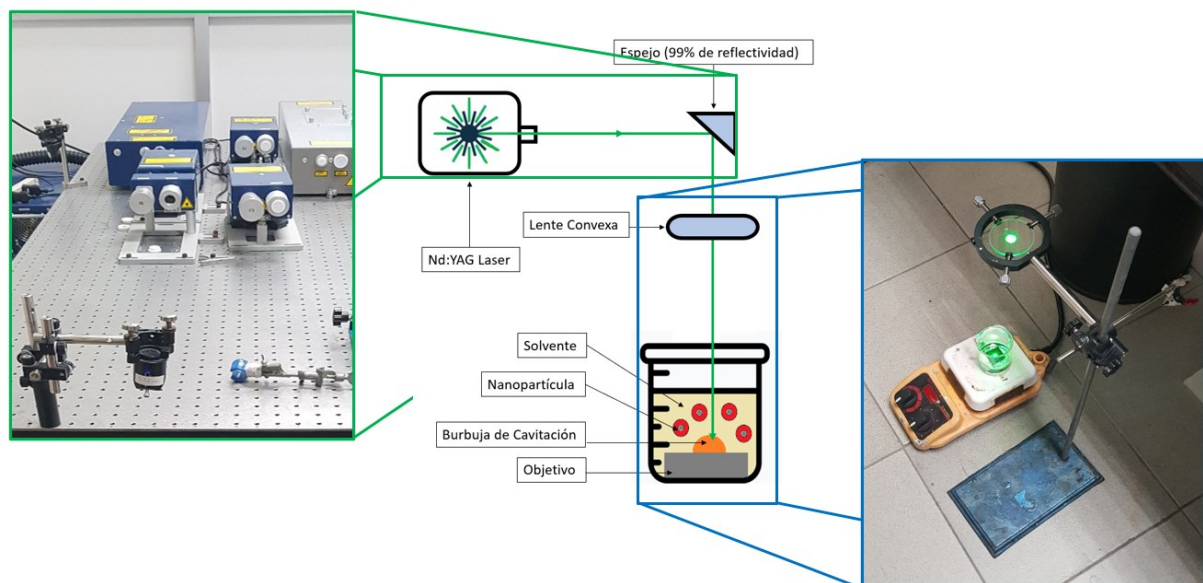


Figura 2.1: Esquema de la configuración experimental de la síntesis de NPs de carbono mediante PLAL.

El solvente se preparó en un vaso de precipitados de 40 ml usando diferentes porcentajes de mezcla líquida de Dimetilformamida (DMF) y etilenglicol (ETG) suministrados por Fermont Chemicals ver Tabla 2.1, México.

Tabla 2.1: Relación de mezcla para los diferentes medios líquidos.

Nomenclatura de las mezclas	DMF	ETG 25%	ETG 50%	ETG 75%	ETG
Cantidad de DMF (ml)	40	30	20	10	0
Cantidad de ETG (ml)	0	10	20	30	40

Los experimentos de ablación se desarrollaron durante 25 min. En la figura 2.1, se muestra la configuración experimental esquemática utilizada para sintetizar nanopartículas de carbono. La solución se almacenó en atmósfera normal y es estable. Ver figura 2.2

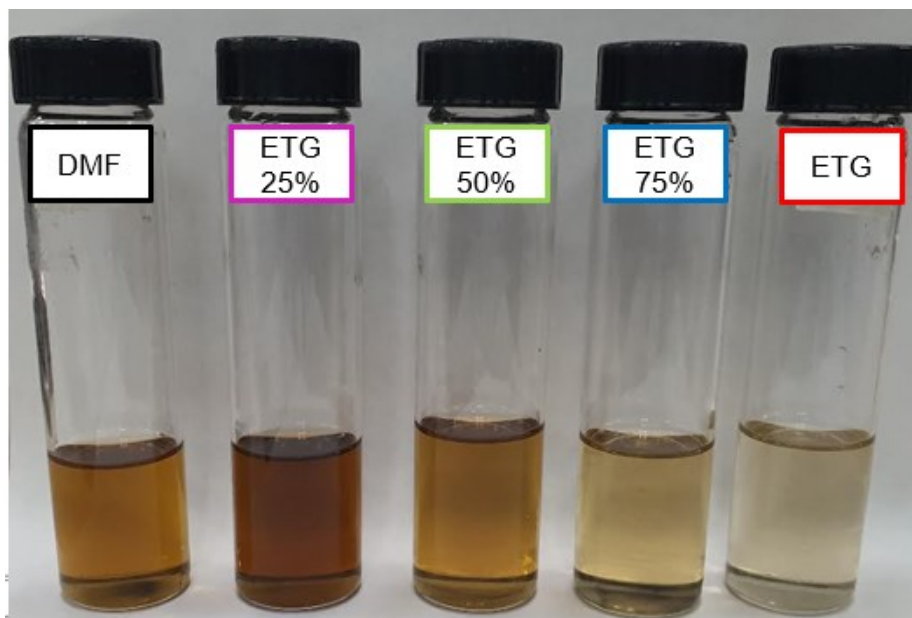


Figura 2.2: Imágenes de los nanocoloides obtenidos en diferentes solventes

2.3. Deposición por pulverización ultrasónica (USD)

La técnica de pirólisis por pulverización es un método eficiente y escalable para la deposición de películas delgadas, utilizando una fina niebla de una solución precursora sobre un sustrato calentado[122]. Este proceso, similar al spray en la industria automotriz, es comercialmente escalable y continuo, permitiendo la utilización de una variedad de solventes y sustratos, incluyendo superficies que no son planas. La baja concentración de las soluciones precursoras, junto con el control preciso del área de pulverización, contribuye a una utilización eficiente de los materiales y ofrece un excelente control sobre la estequiometría, siendo útil para la generación de recubrimientos homogéneos[123,124].

La técnica utiliza atomizadores como nebulizadores neumáticos, ultrasónicos o electrostáticos para convertir la solución precursora en aerosoles. La pulverización ultrasónica, ofrece alta eficiencia energética y economía. La deposición ultrasónica utiliza un nebulizador para generar una fina niebla de gotas uniformes, facilitando la deposición uniforme de películas delgadas con una estructura heterogénea. (figura 2.3)

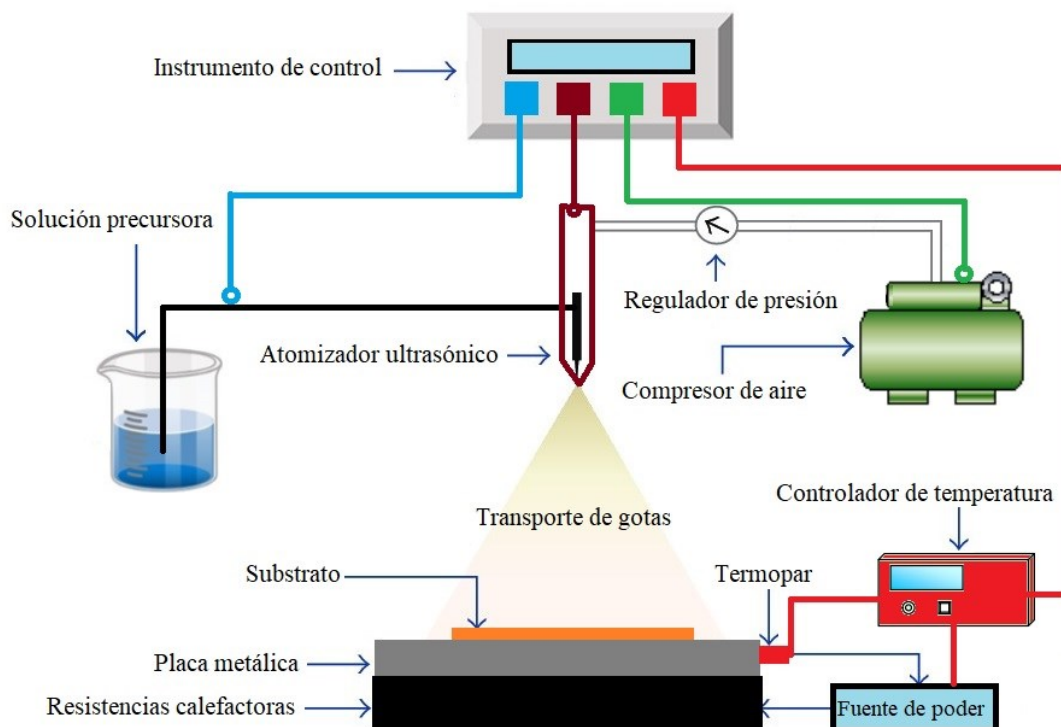


Figura 2.3: Representación esquemática de un sistema automatizado de pirólisis por pulverización ultrasónica.

El equipo de deposición por pulverización ultrasónica CY-USP130-A (figura 2.4). utilizado en este trabajo fue adquirido de Zhengzhou CY Scientific Instrument Co., Ltd., China. El equipo utiliza un atomizador ultrasónico de 130 W a 40 kHz, el cual está conectado a un cabezal de boquilla que puede moverse en los ejes x e y hasta 190 mm. La velocidad de este movimiento puede regularse entre 10 y 180 mm/s.

La placa calefactora del sustrato tiene un área de 150×150 mm y puede calentarse hasta 500 °C con la ayuda de un controlador de temperatura AI-PID. Una bomba peristáltica puede controlar la velocidad de flujo de la solución en un rango de 0.006 a 41 ml/min hacia la cabeza ultrasónica desde un tanque de dispensación con una capacidad de 50/250 ml. Lo más importante es que todos los demás parámetros pueden ser automatizados mediante un programa disponible en la PC conectada.



Figura 2.4: El equipo de pirólisis por pulverización ultrasónica (CY-USP130-A) para la deposición de películas delgadas.

El sustrato empleado en este trabajo fue una aleación de grado médico CoCrMo en forma de barras, obtenida mediante forja según la norma ASTM F1537-11 y suministrada por Carpenter Technology Corporation. La composición química del material se obtuvo mediante análisis EDS. El material se preparó en forma de discos de 3 mm de espesor por 31.75 mm de diámetro, para homogenizar la superficie de deposición se realizaron desbastes graduales mediante lija de carburo de silicio (SiC) hasta alcanzar una granulometría de 2000. Posteriormente, se realizó una limpieza superficial de las muestras usando acetona.

En la deposición de los recubrimientos, la solución precursora se roció usando una boquilla ultrasónica (0,05 A) y aire comprimido con una presión de 0.1 MPa con una tasa de pulverización de 0.6 ml/min sobre los sustratos de CoCrMo mantenidos a 180°C. durante 30 min. La deposición por pulverización realizó mediante 30 pasada sobre un área superficial 791.71 mm² para obtener películas uniformes. La figura 2.5 muestra los sustratos antes y después del proceso de recubrimiento por USP.



Figura 2.5: Muestras de CoCrMo antes y después de los recubrimientos.

2.4. Técnicas de caracterización y métodos de análisis.

2.4.1. Técnicas empleadas en los sustratos metálicos

Las muestras metálicas fueron evaluadas mediante EDS usando un equipo de MEB JEOL JSM-6510LV, el objetivo fue establecer la composición química y confirmar el tipo de aleación de CoCrMo conforme a la norma ASTM F1537-11.

Se empleó un microdurómetro digital (ver figura 2.6) con una carga de 9.807 N para evaluar la microdureza. Se promediaron los resultados de 15 indentaciones para mapear la distribución de la dureza en los sustratos.



Figura 2.6: Microdurómetro digital HMV-2 Shimadzu

2.4.2. Técnicas empleadas en la caracterización de las NPs obtenidas

Se empleó un espectrómetro de doble haz Jasco-V770 (figura 2.7) para explorar las propiedades ópticas de los nanocoloides sintetizados con láser. En este estudio, se hizo incidir un haz de luz a través de la suspensión coloidal colocada en una cubeta de cuarzo de 1 cm de paso óptico comparando con la mezcla respectiva como referencia en el espectrómetro rango de longitudes de onda de 200 a 600 nm. Posteriormente, utilizando los datos recopilados, se estimaron las bandas mediante la relación gráfica de Tauc para estudiar los efectos de los parámetros láser y el medio líquido.

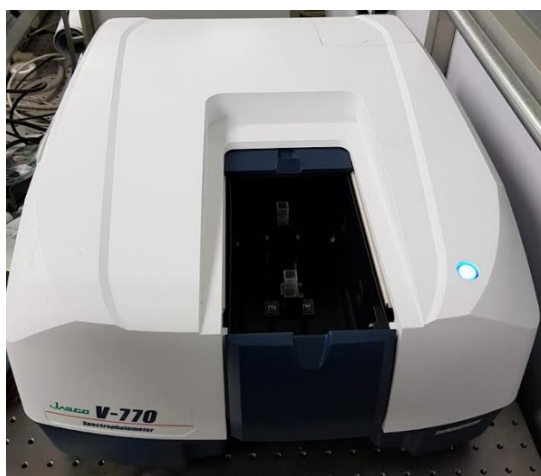


Figura 2.7: El espectrofotómetro UV-Visible/NIR Jasco V770.

En la investigación actual, se utilizó un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X Thermo Scientific K-alpha, como se muestra en la figura 2.8, para obtener espectros de fotoelectrones de rayos X de varios elementos de nuestro interés, así como información sobre la energía de enlace de los electrones a nivel del núcleo en el elemento, lo que revela detalles sobre el entorno químico y la estructura de enlace del elemento



Figura 2.8: Equipo Thermo Scientific K-alpha.

El análisis espectral Raman de las nanopartículas obtenidas en diferentes medios utilizando un láser (ver figura 2.9) de excitación de 532 nm como fuente de luz monocromática para evaluar las vibraciones moleculares que presentan estos nanomateriales. Las NPs fueron depositadas sobre oblea de Si para minimizar el ruido de fondo en los espectros recolectados.



Figura 2.9: DXR Raman Microscope by Thermo Fisher Scientific.

Se utilizó un TEM marca FEI Titan G2 80-300 (ver figura 2.10) para caracterizar morfológica y estructuralmente las nanopartículas. Las muestras se prepararon depositando gotas del nanocoloides sobre rejillas de cobre recubiertas de carbono, seguido de un proceso de secado.

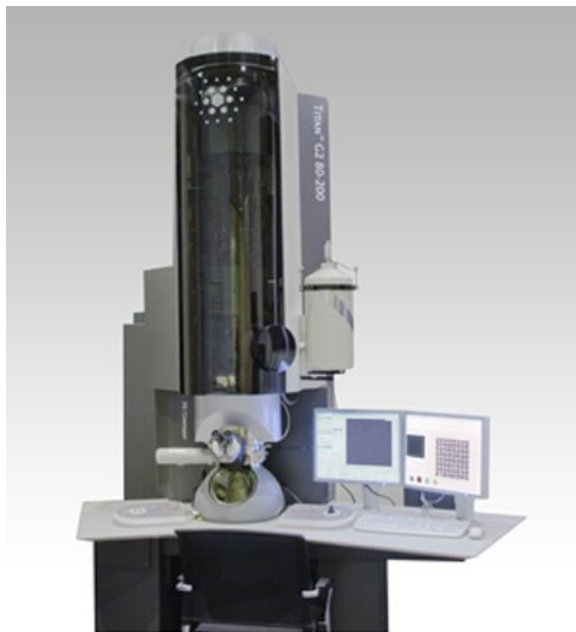


Figura 2.10: TEM FEI Titan G2 80-300

2.4.3. Técnicas empleadas para la evaluación tribológica de los recubrimientos.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) utiliza electrones de alta energía para explorar la superficie de los materiales y analizar su morfología. En este caso, empleamos un SEM-Hitachi SU8020 (ver figura 2.11) para estudiar la morfología superficial de recubrimientos obtenidos, usándose un voltaje de aceleración de 2 kV con una corriente de 10 μ A en el modo de electrones secundarios (SE).



Figura 2.11: SEM Hitachi SU8020.

El sustrato sin recubrir y recubierto fue evaluado mediante microscopía confocal ver figura 2.12) con el objetivo de obtener la rugosidad después de la técnica de deposición por USP. También se utilizó esta técnica para evaluar las huellas de desgaste producidas por el indentador del Scratch tester.



Figura 2.12: Dispositivo óptico de medición 3D Alicona Edgemaster

Los Recubrimientos se evaluaron según su dureza al rayado bajo la norma ASTM G171-03. utilizando un penetrador de diamante (ángulo de vértice 120°) al que se desplazó sobre la muestra (longitud de carrera 10 mm, velocidad 0,01 m/s) bajo una carga de 1 N. El número de dureza al rayado HSp (en MPa) se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$HSp = \frac{kP}{w^2}$$

Donde: P es la fuerza normal en [N] y w es el ancho del rayado en [mm] y k es una constante geométrica de valor 2.31.



Figura 2.13: Scratch tester con penetrador de diamante (ángulo de vértice 120°)

De las propiedades físicas más relevantes de los materiales están el módulo elástico y la dureza. En la nanoindentación, se mide la profundidad de penetración de un indentador de diamante junto con la carga prescrita. La respuesta resultante carga-desplazamiento suele mostrar un comportamiento elasto-plástico seguido de una descarga elástica. Las ecuaciones elásticas de contacto se utilizan junto con los datos de descarga para determinar el módulo elástico y la dureza del material de la muestra evaluada.

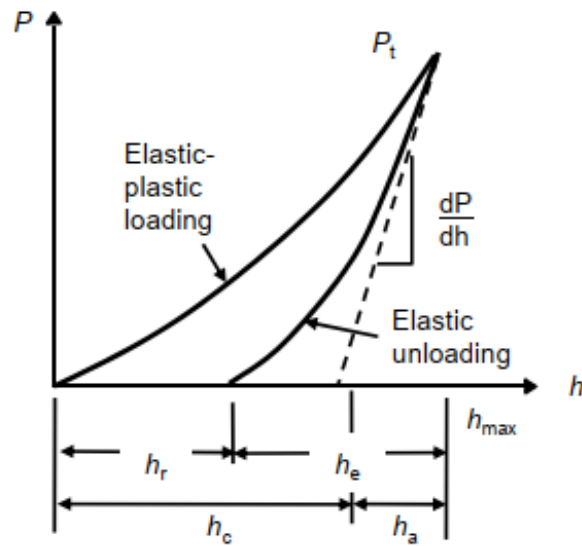


Figura 2.14: Curva característica de ensayo de nanoindentación [125,126]

El penetrador Berkovich de tres lados es la opción de geometría más popular para las pruebas de nanoindentación.[127,128]



Figura 2.15: Indentador con geometría de berkovich

La profundidad de contacto (medida a partir de la profundidad total de penetración) viene dada por:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{dP/dh}$$

El factor ε depende de la forma del penetrador. Una vez que se conoce h_c , el área de contacto A se encuentra a partir de la geometría del penetrador.

El módulo de elasticidad viene dado por:

$$E = \frac{dP}{dh} \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}}$$

La dureza se calcula a partir de:

$$H = \frac{P}{A}$$

En este trabajo, las curvas de carga y descarga de las muestras fueron medidas mediante un nanoindentador RTec con un indentador Berkovich y usándose 50 mN como carga máxima de durante 15 segundos. Se utilizó el método de Oliver y Pharr antes mencionado para el cálculo de los parámetros mecánicos.

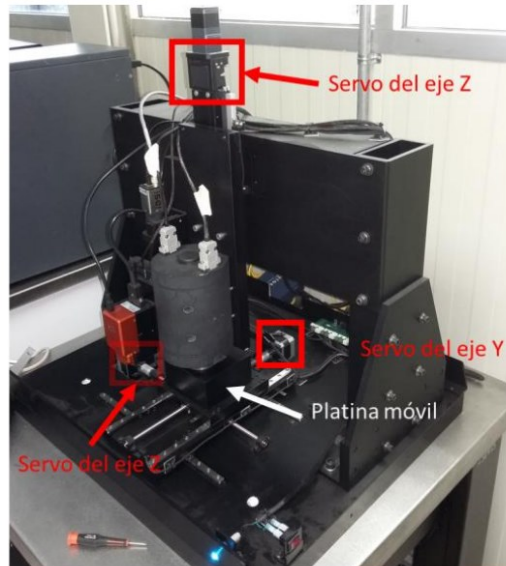


Figura 2.16: Nanoindentador RTec

2.5.Resultados y discusión

2.5.1. Caracterización los sustratos metálicos de CoCrMo

2.5.1.1. Análisis mediante EDS

Después de realizarse el análisis por EDS, los resultados revelan como se observa en la figura 2.17, que la concentración de cromo (Co) de 64.17 %, de la de Cromo (Cr) de 28,8 y de Molibdeno (Mo) de 5.5 %. Estos valores corroboran de manera concluyente que las muestras metálicas examinadas concuerdan con la composición química especificada por la norma ASTM F1537-11 para la aleación CoCrMo.

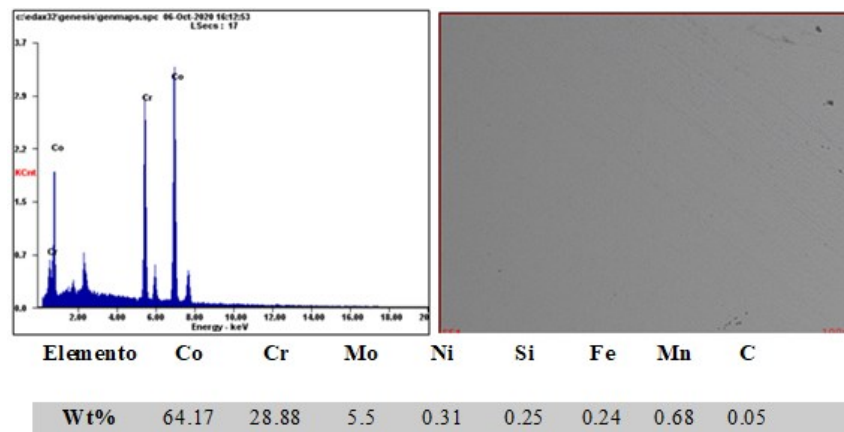


Figura 2.17: Análisis por EDS de los sustratos metálicos de CoCrMo

2.5.1.2. Microdureza Vickers

Los sustratos metálicos fueron evaluados mediante micro dureza Vickers para determinar que todas las muestras presentan el mismo rango de propiedades mecánicas antes de iniciar el recubrimiento y posterior evaluación tribológica. La grafica de la figura 2.18 evidencia que las muestras metálicas se encuentran en un rango de 419 a 422.67 HV. La muestra identificada como CoCrMo(0) es la que no se recubrirá, mientras que la restantes serán recubiertas con las diferentes NPs obtenidas por PLAL.

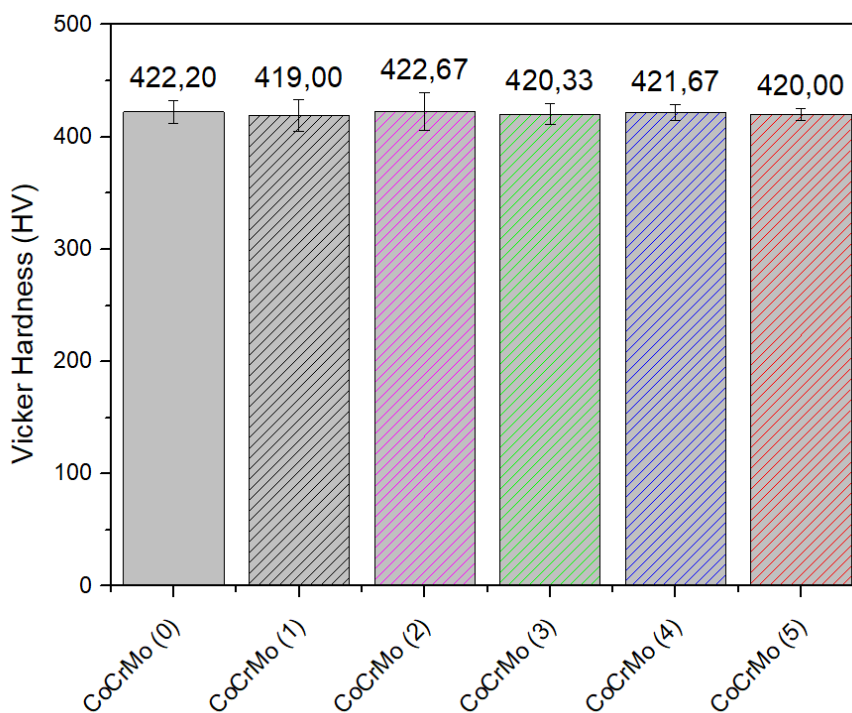


Figura 2.18: Mapeo de las muestras metálicas por microdureza Vickers.

2.5.2. Caracterización de los nanocoloides obtenidos por PLAL

2.5.2.1. Análisis por l técnica de UV-VIS

La propiedad de absorción óptica de los coloides obtenidos después de la ablación con láser se determinó mediante espectroscopia UV-VIS. El pico de absorción del GO se informó a 230 nm, correspondiendo este pico a las transiciones π - π^* para los enlaces C=C [129–132] y también se informó un hombro o pico secundario alrededor de 300 nm, este hombro se atribuye a Transición n - π^* de los grupos carbonilo (C=O) El rGO muestra el pico de transición sólo debido a la transición π - π^* . Los espectros UV-Vis diferentes porcentajes de

reducción muestran los picos a 266 nm, 263 nm, 258 nm respectivamente con una tendencia a la desaparición del hombro alrededor de 300 nm lo que indica una probable eliminación de grupos carboxilo dentro [133–135]. Ver figura. 2.19.

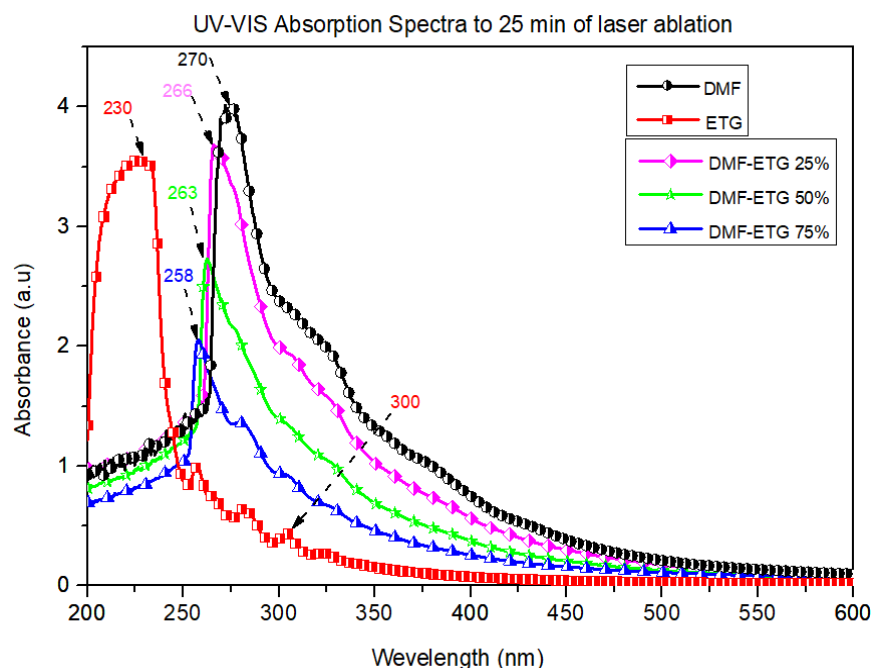


Figura 2.19: Espectroscopia UV-Vis de GO y rGO obtenido con diferentes porcentajes de DMF-ETG

Como es bien conocido, la proporción de carbono y oxígeno en GO define su banda prohibida, cuando se elimina el oxígeno de la molécula, la banda prohibida disminuye. Utilizando la espectroscopia UV-Vis y la ecuación de relación gráfica de Tauc es posible obtener las modificaciones en la banda prohibida causadas por las reacciones químicas de reducción.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g)$$

donde h es la energía del fotón incidente, n es una constante que depende del tipo de transición entre la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia, y A representa un parámetro característico independiente de la energía del fotón. Para transición directa permitida $n = 2$, y para transición indirecta permitida $n = 1/2$. La banda prohibida óptica se obtiene trazando $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y extendiendo el segmento de línea recta de la curva hacia el eje x . Se encontró que los valores de banda prohibida estimados mediante el gráfico Tauc para los diferentes nanocoloides son de 3.60 eV, 3,28 eV, 3.02 eV, 2,90 eV, 2,72 eV, respectivamente, ver figura 2.20.

Esta reportado por varias investigaciones[130,132,133] la relación entre el ancho de la banda prohibida y la longitud de conjugación, así como que cuando aumenta la concentración de grafeno disminuye la brecha de energía hacia energías más bajas. La reducción de las bandas prohibidas se debe a que algunos de los grupos de oxígeno se eliminan y, por lo tanto, la banda prohibida se puede ajustar aún más gestionando el oxígeno presente en rGO.

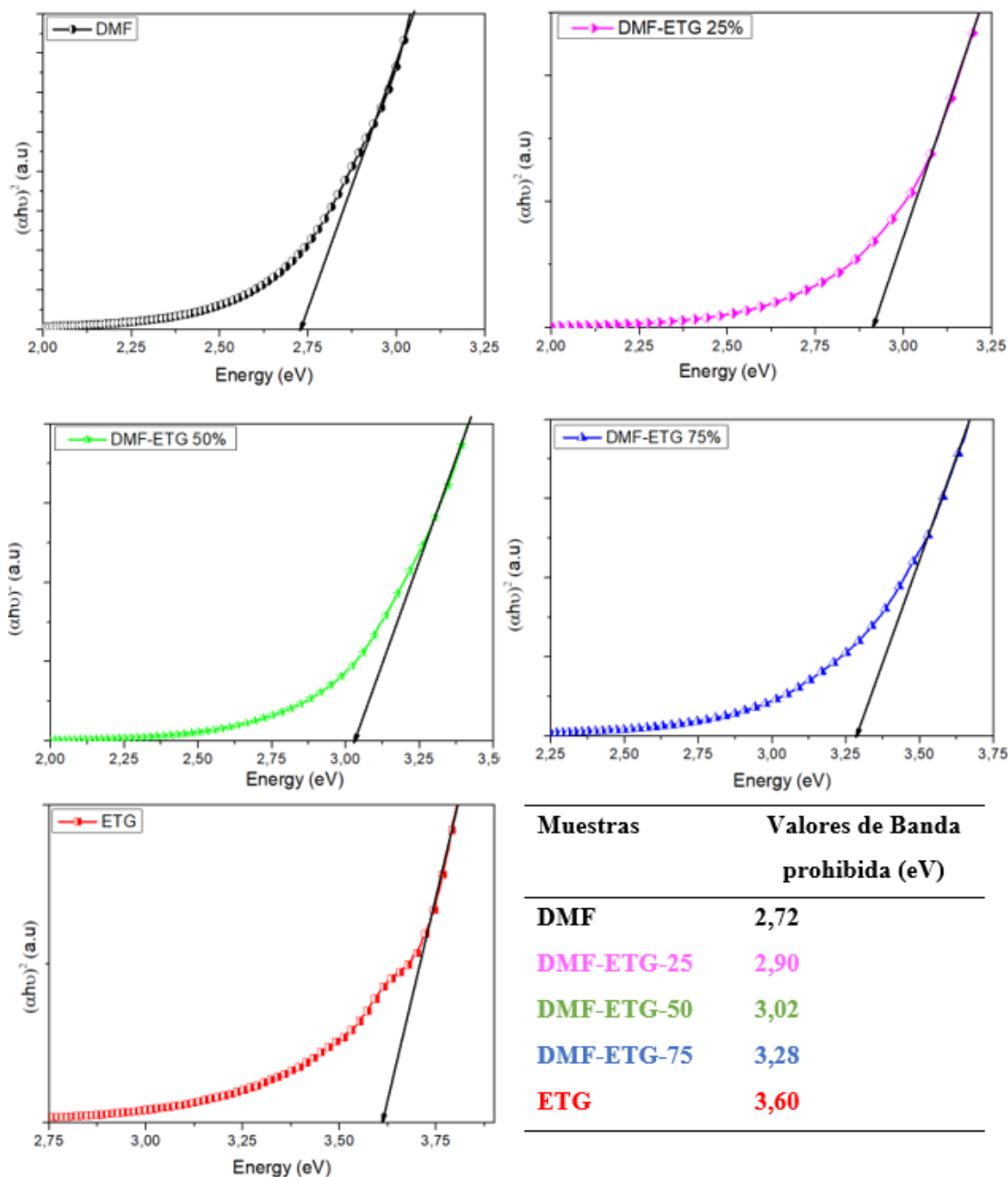


Figura 2.20: Determinación de la banda prohibida según mediciones de absorción usando el método grafico de Tauc.

2.5.2.2. Análisis por XPS -Composición y estados químicos.

El análisis por XPS puede evidenciar también la existencia de diferentes grados de reducción de GO (figura. 2.21). La técnica XPS nos permite cuantificar la formación de grupos epóxi y determinar el grado general de oxidación[136,137]. Los picos en energías 284,5 +/- 0,1 eV y 285,4 +/- 0,1 eV corresponden a los enlaces sp² y sp³ del carbono. Además, se identificaron tres picos (286, +/- 0,5 eV, 287,0 +/- 0,1 eV y 289,2 +/- 0,1 eV) que corresponden a enlaces hidroxilo/epoxi (C–OH, C–O–C), carbonilo/quinona (C=O) y carboxilo (O=C–OH, O=C=O).

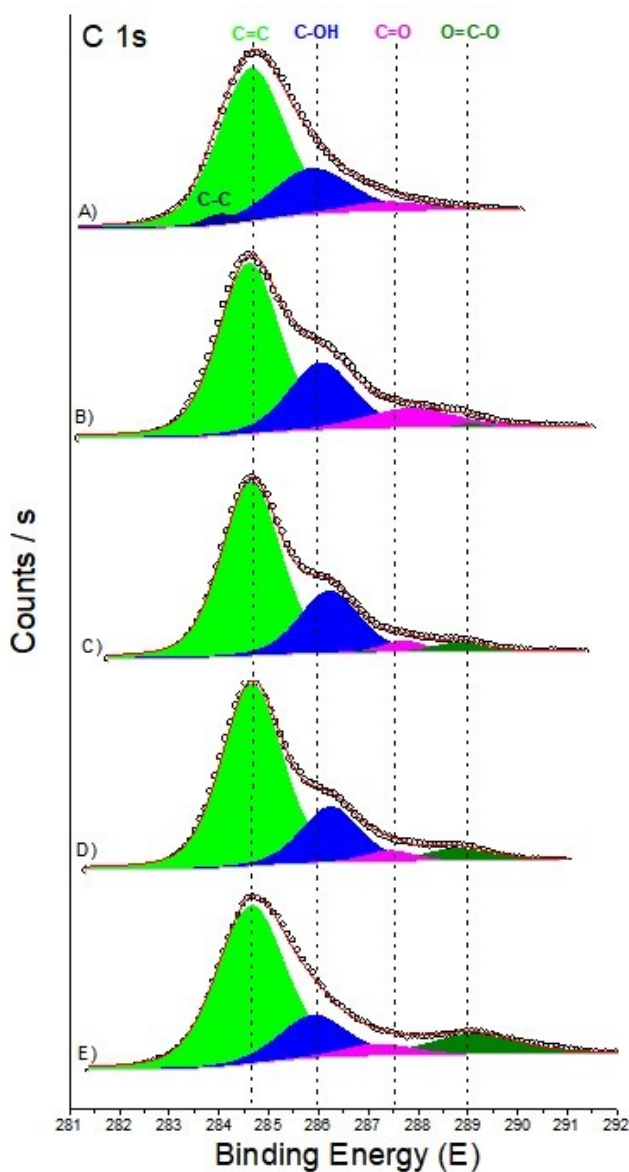


Figura 2.21: Espectros XPS de nanocoloides obtenidos en diferentes medios líquidos. (identificación de los nanocoloides en la figura A) DMF, B) ETG 25%, C) ETG 50%, D) ETG 75% y E) ETG

Según los datos adquiridos, los grupos hidroxilo/epóxido son los más abundantes. Los espectros C1 de GO muestran epoxi e hidroxilo como los grupos funcionales dominantes a 286,8 eV con carbonilo y carboxilo en proporciones más pequeñas a 288,6 eV. En la medida que aumenta el contenido de ETG en DMF los nanocoloides evidencian un aumento de la mayoría de los grupos funcionales de oxígeno considerablemente, lo que indica la disminución de la estructura grafitica[138–140].

2.5.2.3. Análisis por Raman.

La espectroscopía Raman se emplea para cuantificar la calidad de las muestras obtenidas, así como determinar el número de capas en compuestos base carbono, comprender la formación de defectos y estudiar el impacto de las interacciones de los constituyentes en las propiedades ópticas no lineales. Los espectros Raman de materiales basados en grafeno pueden sufrir cambios sustanciales debido a discrepancias incluso menores en las tasas de grafitización[141–143]. Los compuestos a base de grafeno exhiben un espectro Raman básico caracterizado por dos picos principales, las bandas G y D. La aparición de la banda D se asocia con defectos resultantes de las vibraciones de estiramiento C = O, mientras que la banda G se atribuye a los modos vibratorios de estiramiento de los dominios de carbono con hibridación sp^2 dentro del plano[141–146].

En la figura 2.22a, el espectro Raman del blanco de grafito presenta un pico prominente en 1578 cm^{-1} (banda G) correspondiente a dominios de carbono sp^2 , un pico débil en 1350 cm^{-1} (banda D) correspondiente a carbonos sp^3 , defectos estructurales o planos de borde y otro pico en 2713 cm^{-1} (pico G' con dos componentes). El espectro Raman de la muestra en DMF muestra un pico G cercano a $\sim 1575\text{ cm}^{-1}$ asociado a la dispersión de primer orden del fonón E_{2g} de los átomos de C sp^2 y el pico del modo D que surge cercano a $\sim 1355\text{ cm}^{-1}$. Importantes cambios estructurales de GO durante la variación del porcentaje de ETG como medio líquido utilizado también se reflejan en sus espectros Raman (ver figura 2.22 c-e) En este trabajo el espectro Raman de las muestras a la medida que aumenta el contenido de ETG la banda G cambia a frecuencias más altas. Estudios en la literatura apunta a varias explicaciones posibles para este cambio, en primer lugar, en el grafito con suficiente concentración de defectos existe otra banda, la banda D', situada cercano a los 1620 cm^{-1} , que puede parcialmente fusionarse con la banda G.

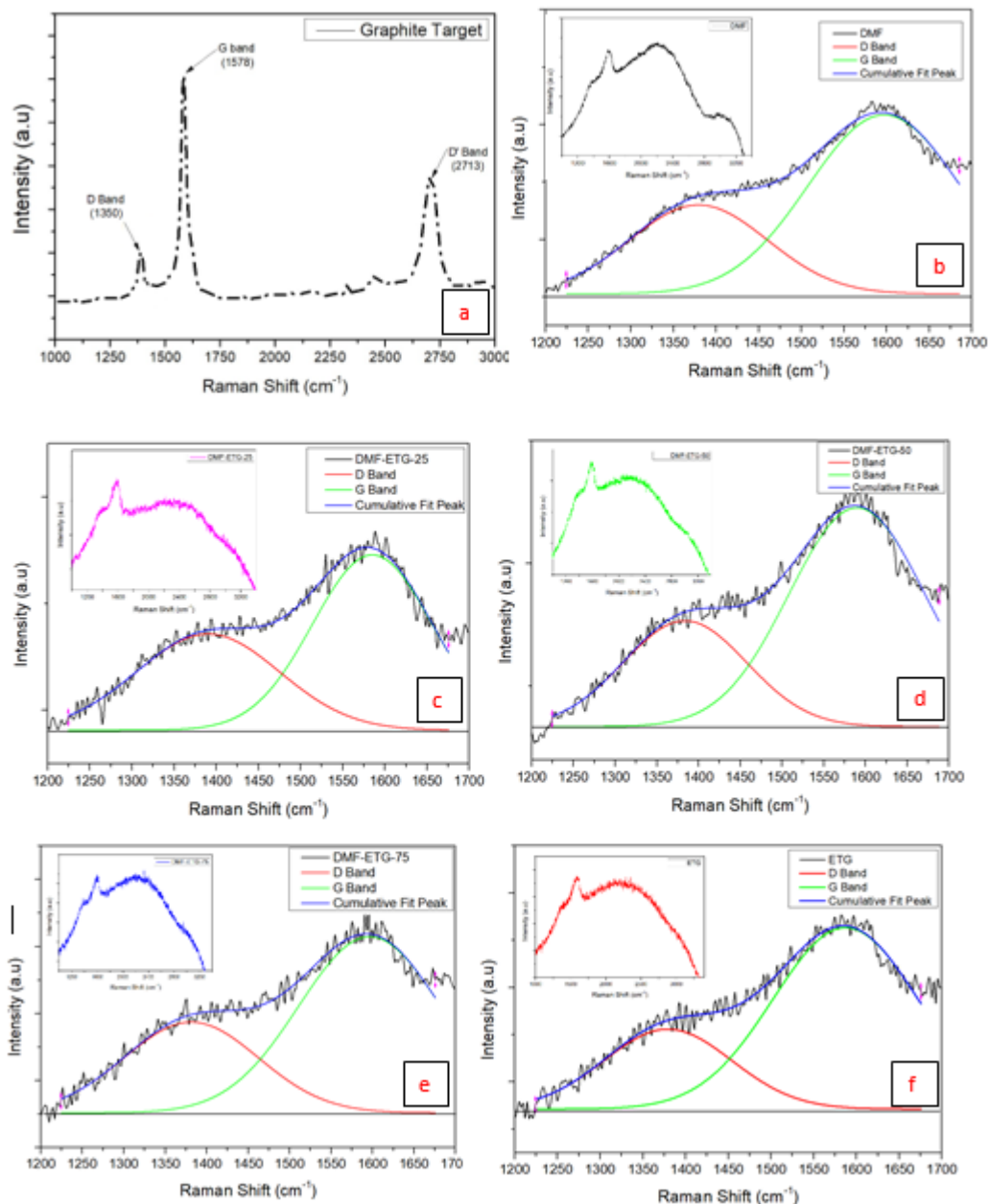


Figura 2.22: Espectros Raman de las muestras. (identificación de los nanocoloides en la figura a) blanco de grafito, b) DMF, c) ETG 25%, d) ETG 50%, e) ETG 75% y e) ETG

La explicación dada para la aparición de esta banda es que, en el grafito, hay una densidad de fonones de estados distinta de cero por encima de la banda G; tales fonones, que normalmente son inactivos en Raman, se vuelven activos debido al confinamiento de fonones causado por los defectos[147–153]. En segundo lugar, al pasar de un cristal de grafito (en el blanco) a NPs de diferentes grados de reducción de GO o grafeno, la banda G cambia de 1578 a 1596 cm^{-1} ;

Este cambio también podría ser parcialmente responsable de las frecuencias más altas de la banda G en GO si quedan áreas significativas de grafito sin modificar.

Como se muestra en la Tabla 2.2, las relaciones de intensidades I_D/I_G para los nanocompuestos basados en diferentes medios líquido en el proceso de PLAL disminuyen en la medida que se utilizó 100% de ETG como medio líquido. En nuestro trabajo actual, la relación de intensidad de los nanocoloides de rGO es mayor que la de los nanocoloides cercano a GO. Lo antes mencionado se puede atribuir al estado reducido aumenta el número de dominios aromáticos de pequeño tamaño en el grafeno, lo que lleva a un incremento en la relación I_D/I_G . Los defectos podrían deberse al menor tamaño de láminas de grafeno. Otra explicación podría ser que los defectos aumentan después de la reducción. El aumento en la relación I_D/I_G también indica una disminución en el tamaño promedio pero un incremento en el número de dominios sp^2 después de la reducción [147,151,154].

Tabla 2.2: Parámetros físicos importantes obtenidos de los espectros Raman.

	Posición del pico G	Posición del pico D	Intensidad del pico G	Intensidad del pico D	I_D/I_G
Grafito	1580	1350	100.33	21.42	0.213
DMF	1575	1355	407.95	293.41	0.7192
DMF-ETG-25	1583	1358	70.89	48.52	0.6844
DMF-ETG-50	1586	1360	219.16	170.05	0.7750
DMF-ETG-75	1588	1364	41.37	22.18	0.5361
ETG	1596	1371	51.17	15.69	0.3066

2.5.2.4. Análisis mediante TEM

La morfología y microestructura de las nanopartículas obtenidas por PLAL en los diferentes medios líquidos fueron estudiadas mediante TEM y HRTEM, la imagen 2.23 muestra los resultados derivados para las NPs en 100% de DMF, observándose una morfología esférica de las nanopartículas[155–157] y picos de difracción en los planos (010) y (110) con espaciados interplanares de 2.087 y 1.93 Å respectivamente característicos de la estructura romboédrica del grafito (ICDD #00-075-2078)

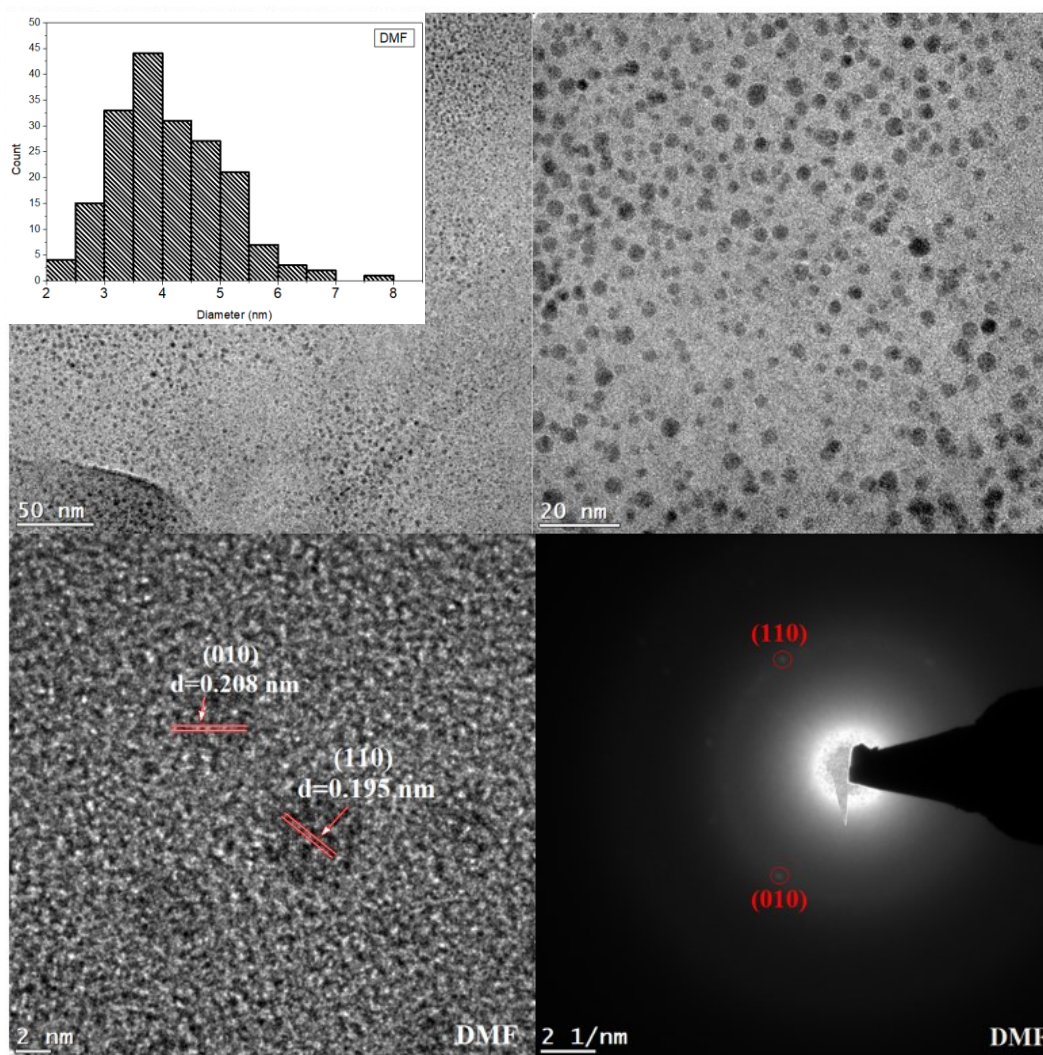


Figura 2.23: Análisis TEM de las NPs obtenidas en 100% de DMF

Tabla 2.3: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en DMF

DMF					
S.No	1/2r (nm ⁻¹)	1/r (nm ⁻¹)	r (nm)	d-spacing (Å)	(hkl)
1	9,58	4,79	0,209	2,0877	(010)
2	10,36	5,18	0,193	1,9305	(110)

En la imagen 2.24 se observan los resultados logrados para las NPS en ETG 25%, observándose una morfología esférica de las nanopartículas y picos de difracción en los planos (111), (010) y (110) con espaciados interplanares de 3.348, 2.058 y 1.949 Å respectivamente característicos de la estructura romboédrica del grafito (ICDD #00-075-2078)

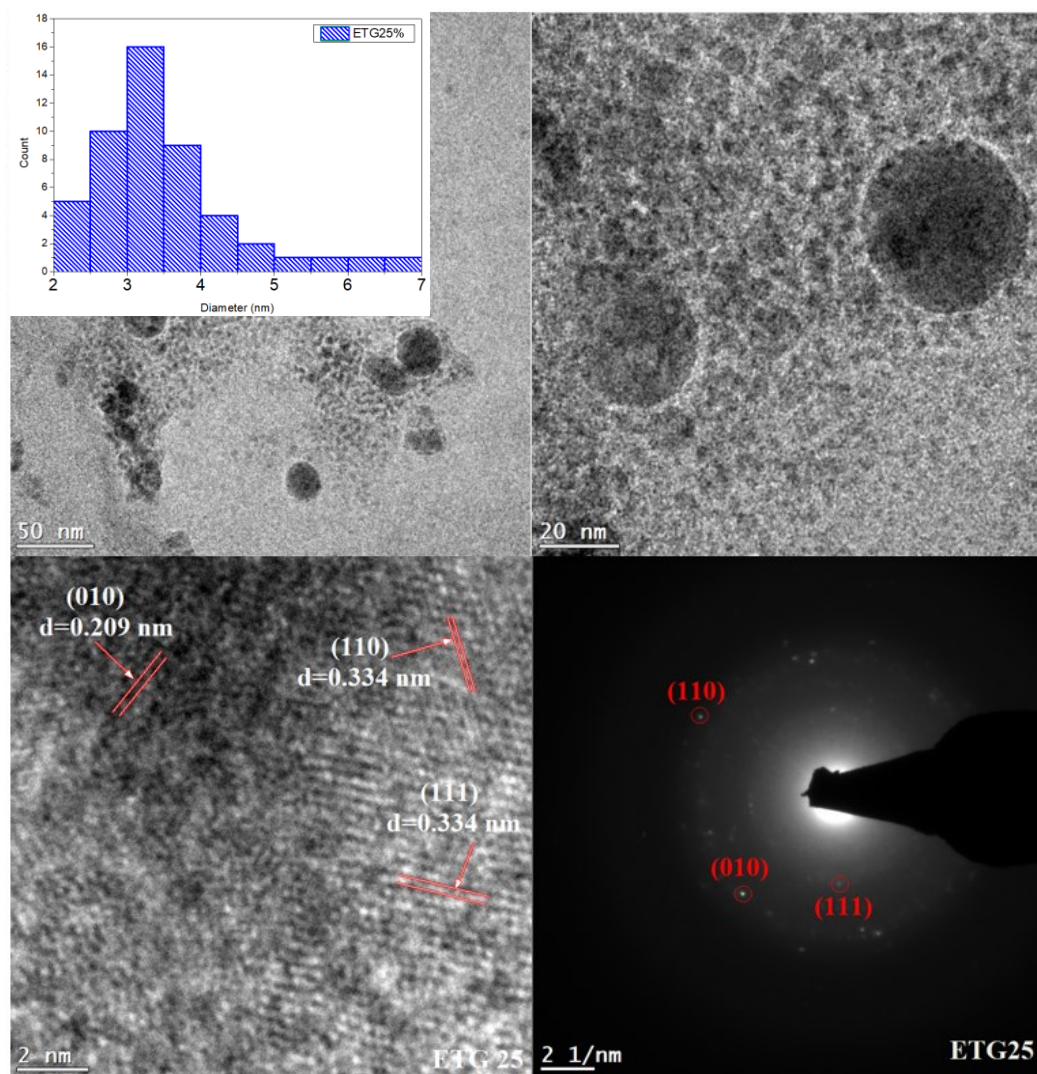


Figura 2.24: Análisis TEM de las NPs obtenidas en ETG 25%

Tabla 2.4: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en ETG 25%

ETG 25					
S.No	1/2r (nm ⁻¹)	1/r (nm ⁻¹)	r (nm)	d-spacing (Å)	(hkl)
1	5,73	2,865	0,349	3,490	(111)
2	9,72	4,86	0,206	2,058	(110)
3	10,26	5,13	0,195	1,949	(110)

En la imagen 2.25 se observan los resultados logrados para las NPs en ETG 50%, observándose una morfología esférica de las nanopartículas y picos de difracción en los planos (010), (110), (112) y (221) con espaciados interplanares de 2.075, 1.957, 1.626 y 1.46 Å respectivamente característicos de la estructura romboédrica del grafito (ICDD #00-075-2078)

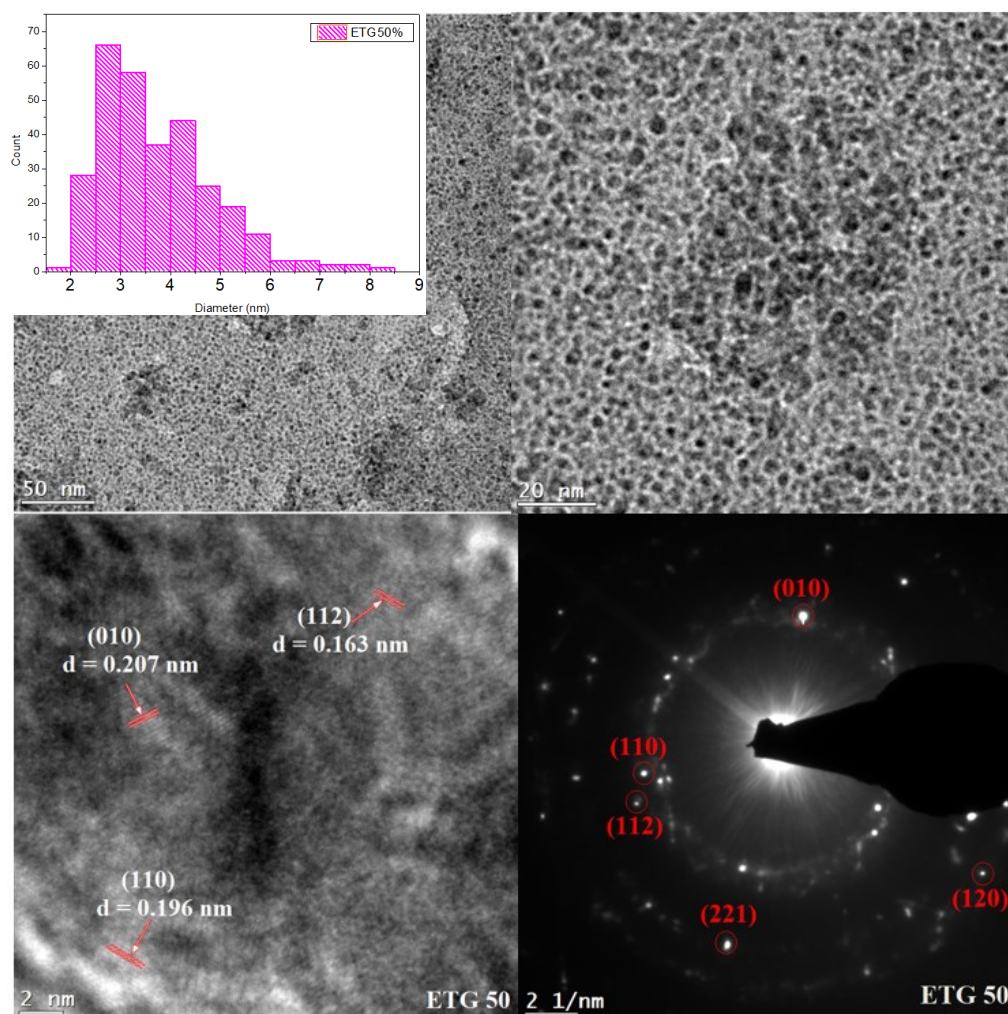


Figura 2.25: Análisis TEM de las NPs obtenidas en ETG 50%

Tabla 2.5: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en ETG 50%

ETG 50					
S.No	1/2r (nm ⁻¹)	1/r (nm ⁻¹)	r (nm)	d-spacing (Å)	(hkl)
1	9,64	4,82	0,207	2,075	(010)
2	10,22	5,11	0,196	1,957	(110)
3	12,3	6,15	0,163	1,626	(112)
4	13,7	6,85	0,146	1,460	(221)
5	17,35	8,675	0,115	1,153	(120)

En la imagen 2.26 se observan los resultados logrados para las NPs en ETG 75%, observándose una morfología esférica de las nanopartículas y picos de difracción en los planos (111), (010), (110) y (112) con espaciados interplanares de 3.407, 2.068, 1.939 y 1.665 Å respectivamente característicos de la estructura romboédrica del grafito (ICDD #00-075-2078)

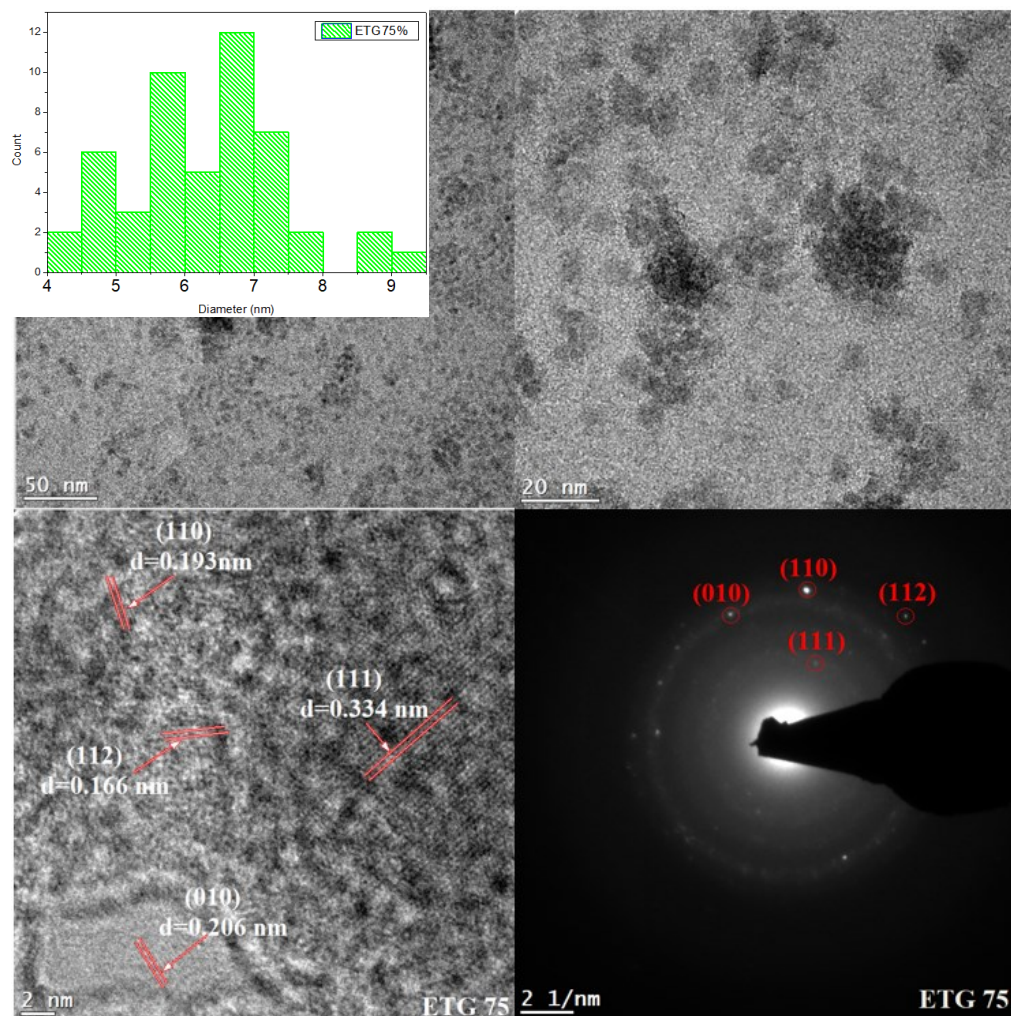


Figura 2.26: Análisis TEM de las NPs obtenidas en ETG 75%

Tabla 2.6: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en ETG 75%

ETG 75					
S.No	1/2r (nm ⁻¹)	1/r (nm ⁻¹)	r (nm)	d-spacing (Å)	(hkl)
1	5,87	2,935	0,34	3,4072	(111)
2	9,67	4,835	0,21	2,0683	(010)
3	10,31	5,155	0,19	1,9399	(110)
4	12,01	6,005	0,17	1,6653	(112)

En la imagen 2.27 se observan los resultados alcanzados para las NPs en 100% de ETG, observándose una morfología esférica de las nanopartículas y picos de difracción en los planos (010), (110), (221) y (120) con espaciados interplanares de 2.087, 1.966, 1.462 y 1.177 Å respectivamente característicos de la estructura romboédrica del grafito (ICDD #00-075-2078)

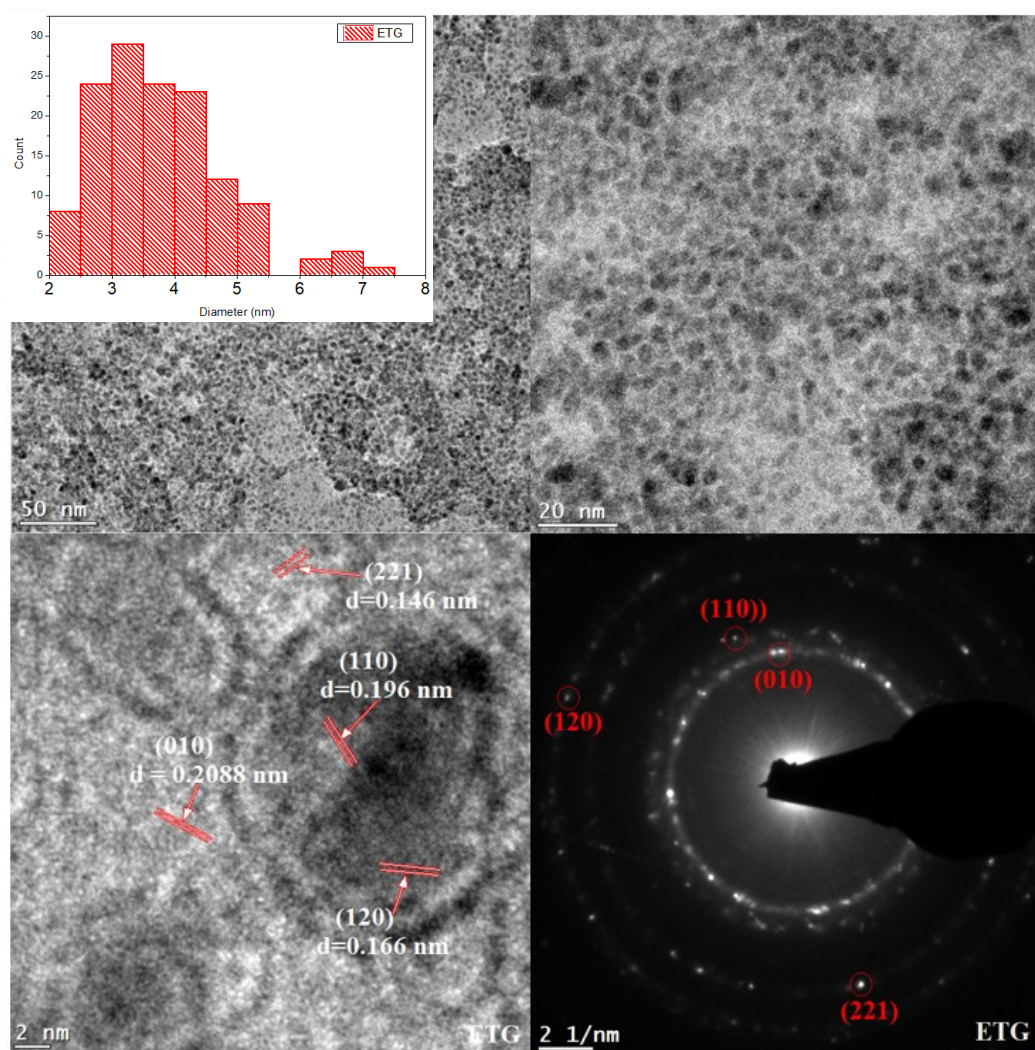


Figura 2.27: Análisis TEM de las NPs obtenidas en 100% de ETG

Tabla 2.7: Parámetros de los espectros de difracción obtenidos por TEM en las NPs en ETG

ETG					
S.No	1/2r (nm ⁻¹)	1/r (nm ⁻¹)	r (nm)	d-spacing (Å)	(hkl)
1	9,58	4,79	0,2088	2,0877	(010)
2	10,17	5,085	0,1967	1,9666	(110)
3	13,68	6,84	0,1462	1,4620	(221)
4	16,98	8,49	0,1178	1,1779	(120)

Los resultados antes presentados muestran que las hojas NPs sorprendentemente presentan claros puntos de difracción característicos del orden cristalino; consistente con una red romboédrica y los puntos están etiquetados en consecuencia usando la notación hkl de Miller Bravais. Los puntos nítidos indican que tanto las NPs de rGo como de GO no son

completamente amorfas. La falta de puntos de difracción distintos de los correspondientes a la estructura romboédrica del grafito según la carta (ICDD #00-075-2078). muestra que cualquier grupo funcional que contenga oxígeno presente (los cuales deben estar presente en el GO como demuestran los estudios de XPS) no forma matrices ordenadas de tipo superred.

2.5.3. Caracterización superficial y tribológica de los recubrimientos obtenidos.

2.5.3.1. Morfología de los recubrimientos mediante análisis SEM y microscopia confocal

La morfología de los recubrimientos se estudió mediante imágenes SEM (figura 2.28). La imagen evidencia que los recubrimientos crecen de forma circular ceca de los puntos de nucleación de las gotas después del enfriamiento. Sin embargo, la baja concentración de la solución precursora podría conducir a menos sitios de nucleación al extenderse sobre el sustrato (ver figura 2.28 c).

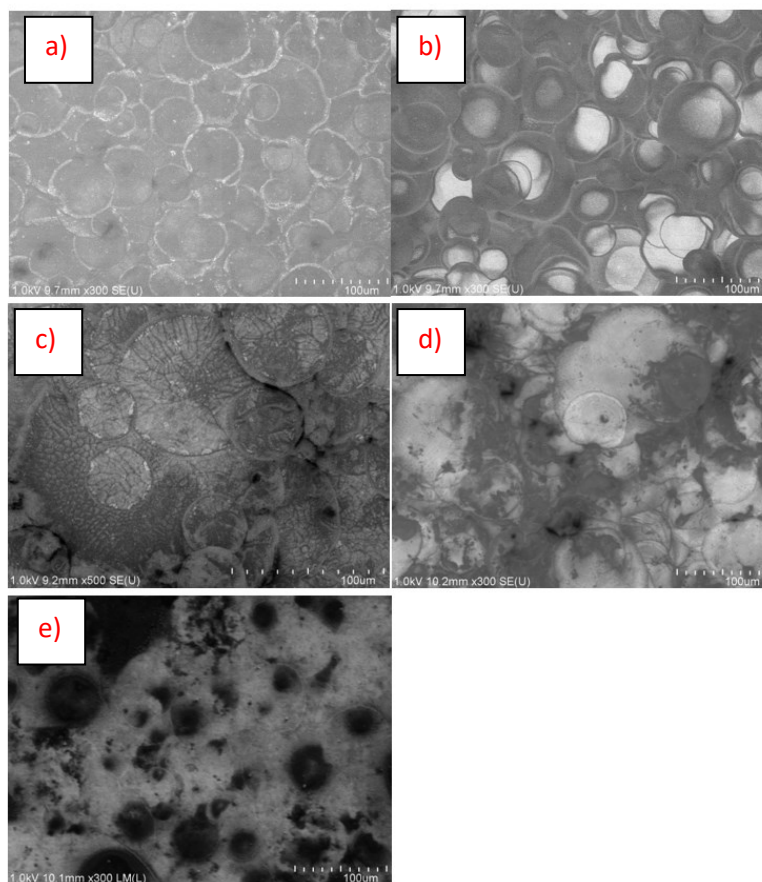


Figura 2.28: Imágenes SEM de los diferentes recubrimientos a) blanco de grafito, b) DMF, c) ETG 25%, d) ETG 50%, e) ETG 75% y e) ETG

La figura 2.29 muestra las rugosidades superficiales de la muestra sin recubrimiento y con recubrimiento obtenidas mediante microscopia confocal. La muestra de CoCrMo presenta el menor valor de rugosidad superficial de 0.080 μm mientras que el recubrimiento obtenido del nanocoloides en solución precursora de DMF presente el mayor valor de rugosidad superficial de 1.263 μm .

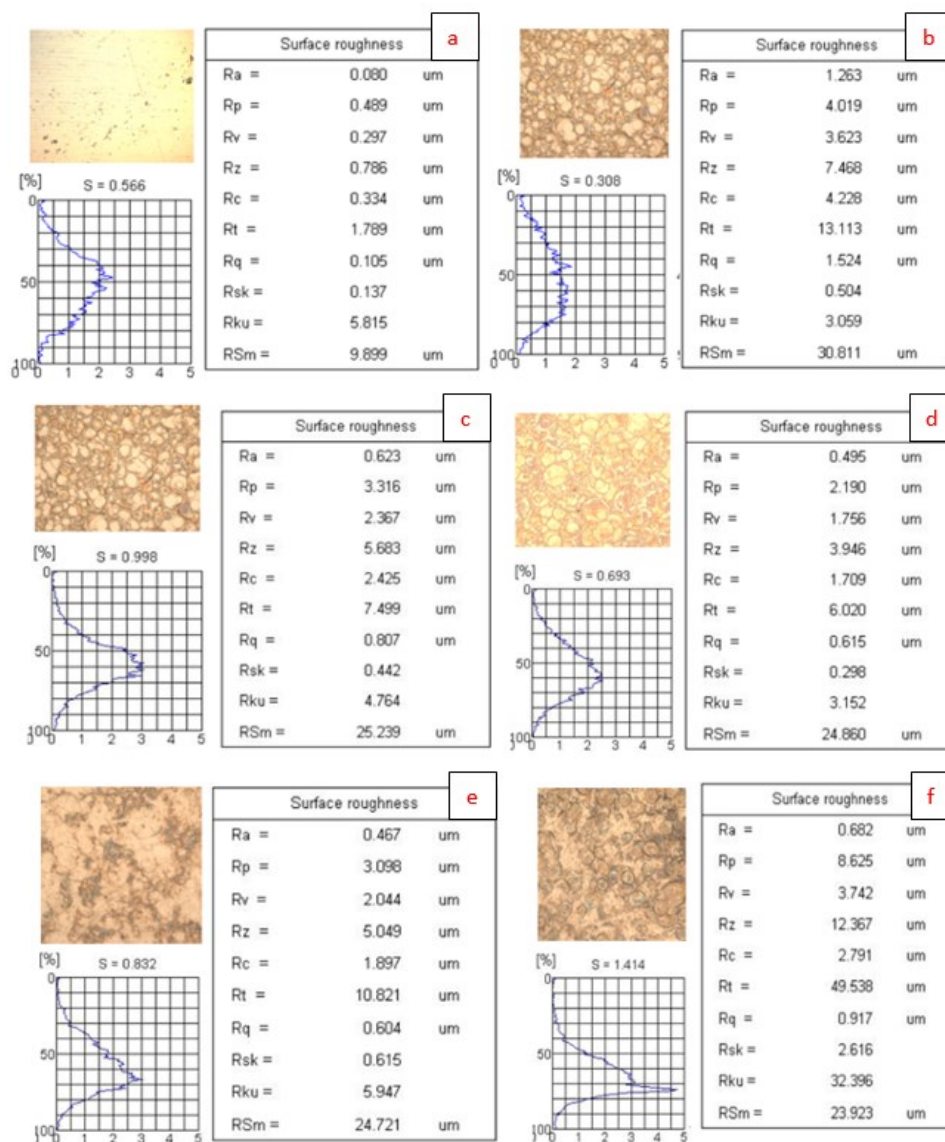


Figura 2.29: Caracterización superficial de las diferentes muestras después de la deposición por USP a) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF, c) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-25, d) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-50, e) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-75, f) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en ETG

2.5.3.2. Análisis tribológico mediante micro scratch test y nanoindentación

Las superficies rayadas de las 6 diferentes muestras se escanearon utilizando microscopia confocal como se muestra en las figuras 2.30 a 2.35, donde se puede observar la diferencia en la ductilidad de los recubrimientos y los parámetros tribológicos resultantes de la prueba de scratch test.

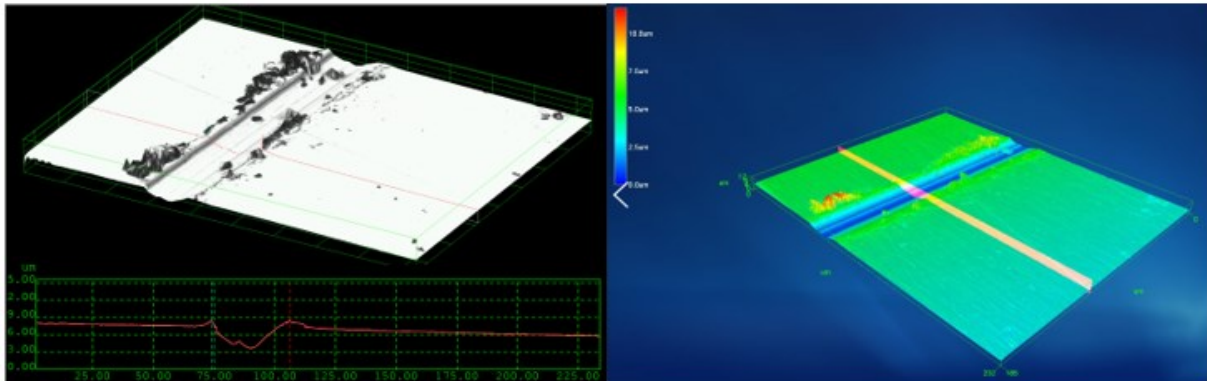


Figura 2.30: Microscopia confocal de la huella de *scratch test* para la muestra de CoCrMo sin recubrimiento.

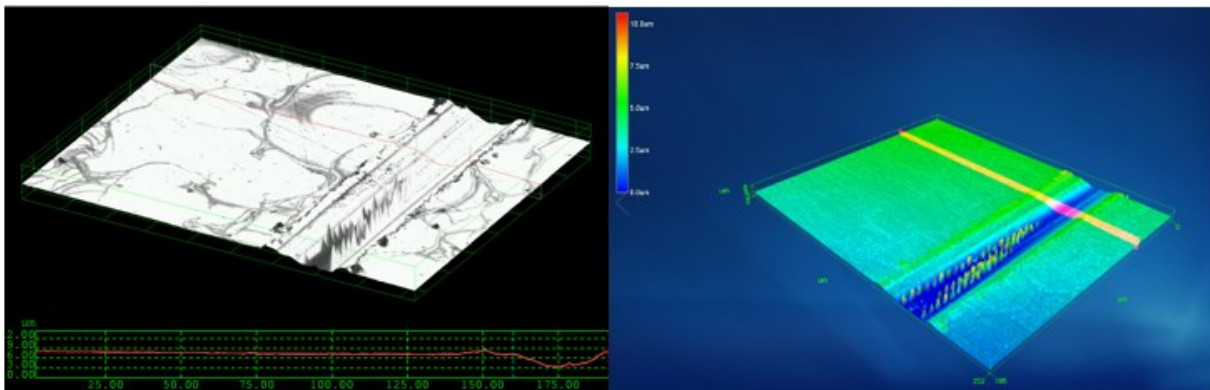


Figura 2.31: Microscopia confocal de la huella de *scratch test* para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas en DMF.

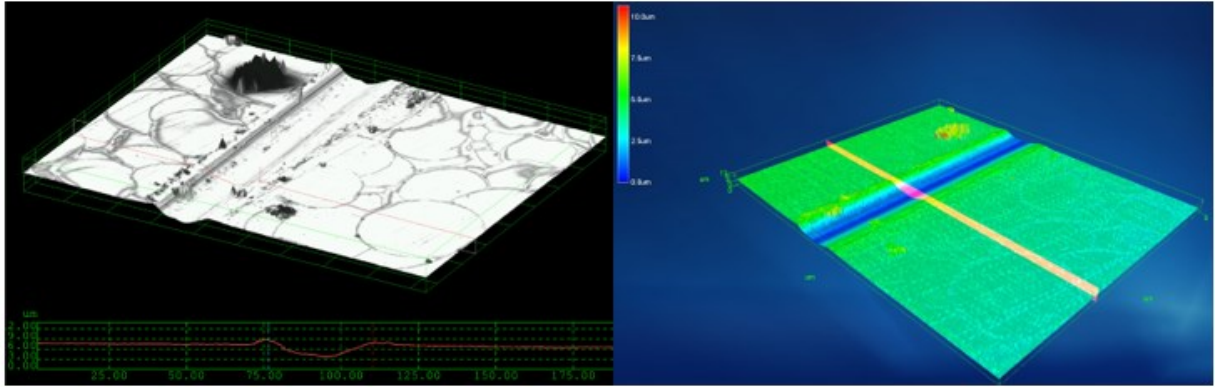


Figura 2.32: Microscopía confocal de la huella de *scratch test* para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-25.

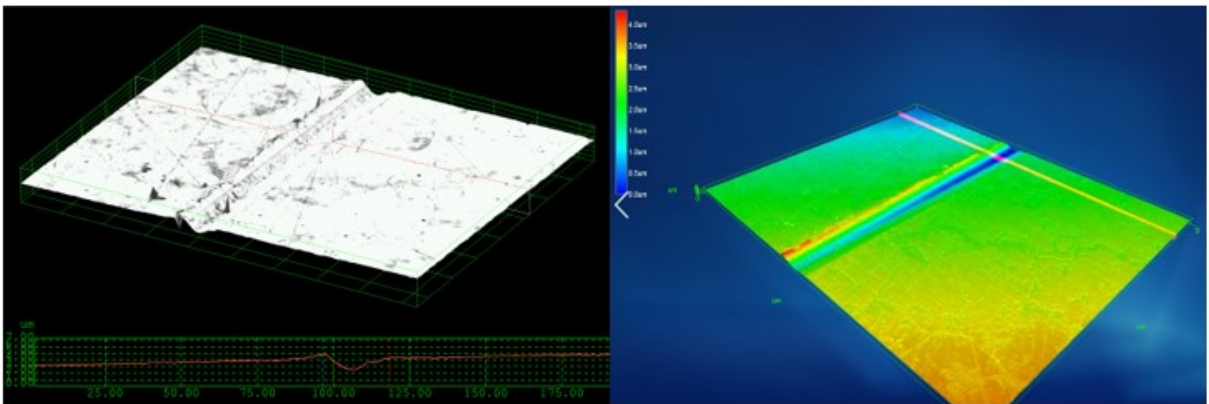


Figura 2.33: Microscopía confocal de la huella de *scratch test* para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-50.

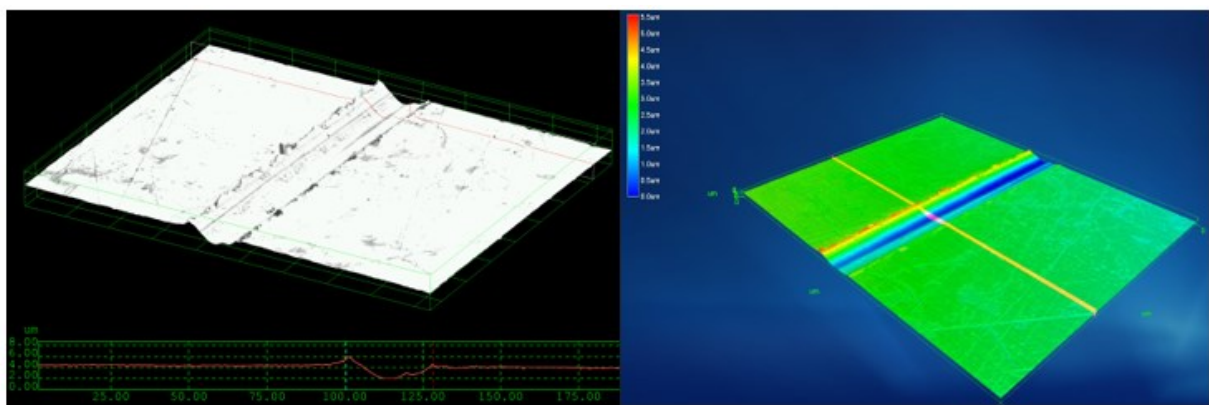


Figura 2.34: Microscopía confocal de la huella de *scratch test* para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-75.

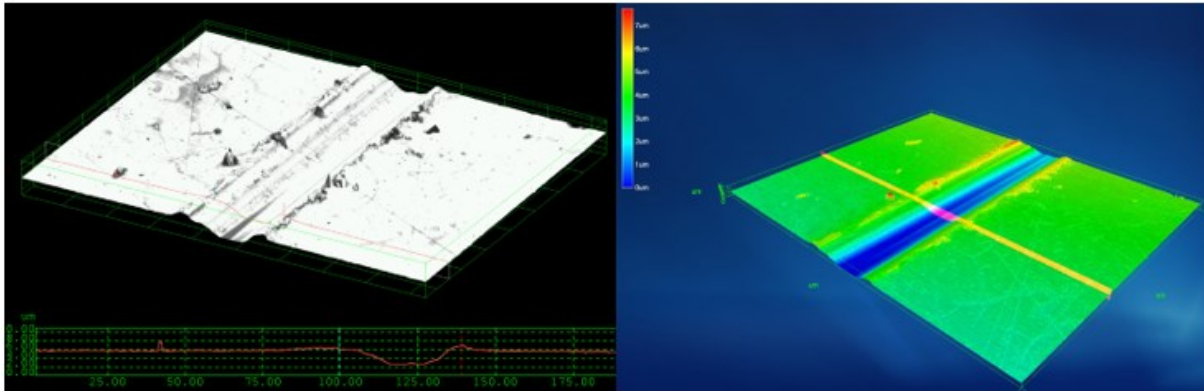


Figura 2.35: Microscopía confocal de la huella de *scratch test* para la muestra de CoCrMo recubierta con las nanopartículas obtenidas ETG

La huella de rayado fue caracterizada y los valores obtenidos de profundidad y ancho se registraron para cada muestra en la tabla 2.8, donde se evidencia que la superficie de CoCrMo sin recubrimiento presenta los valores los mayores valores de ancho y de profundidad de huella, 33.2 y 5.4 μm respectivamente. La muestra que presento mejor comportamiento con valores más bajos de ancho y profundidad de huella fue la muestra recubierta con las nanopartículas obtenidas por PLAL en la mezcla de 50% de DMF y ETG con valores de 21.9 y 2.0 μm respectivamente. Ver figura 2.36

Tabla 2.8: Resumen de parámetros de medición de huella de prueba de rallado.

	X1-1	X1-2	w1	X2-1	X2-2	w2	Z1	Z2
CoCrMo	76,364	110,038	33,674	75,987	109,111	33,124	5,099	5,704
DMF	160,089	191,738	31,649	160,387	190,892	30,505	4,067	4,921
DMF-ETG-25	73,788	106,174	32,386	72,369	105,800	33,431	5,183	4,450
DMF-ETG-50	96,237	118,318	22,081	96,917	118,658	21,741	2,255	1,693
DMF-ETG-75	100,469	128,255	27,786	100,239	128,954	28,715	3,279	2,634
ETG	109,181	139,112	29,931	109,668	140,051	30,383	3,967	4,584

La delaminación de los recubrimientos se puede observar a simple vista debido al reflejo de la luz provocado por el espacio entre el sustrato de CoCrMo y el recubrimiento de laminado. La maestra que presentaron mayor delaminación entre las recubiertas fueron las de ETG 25% y DMF respectivamente.

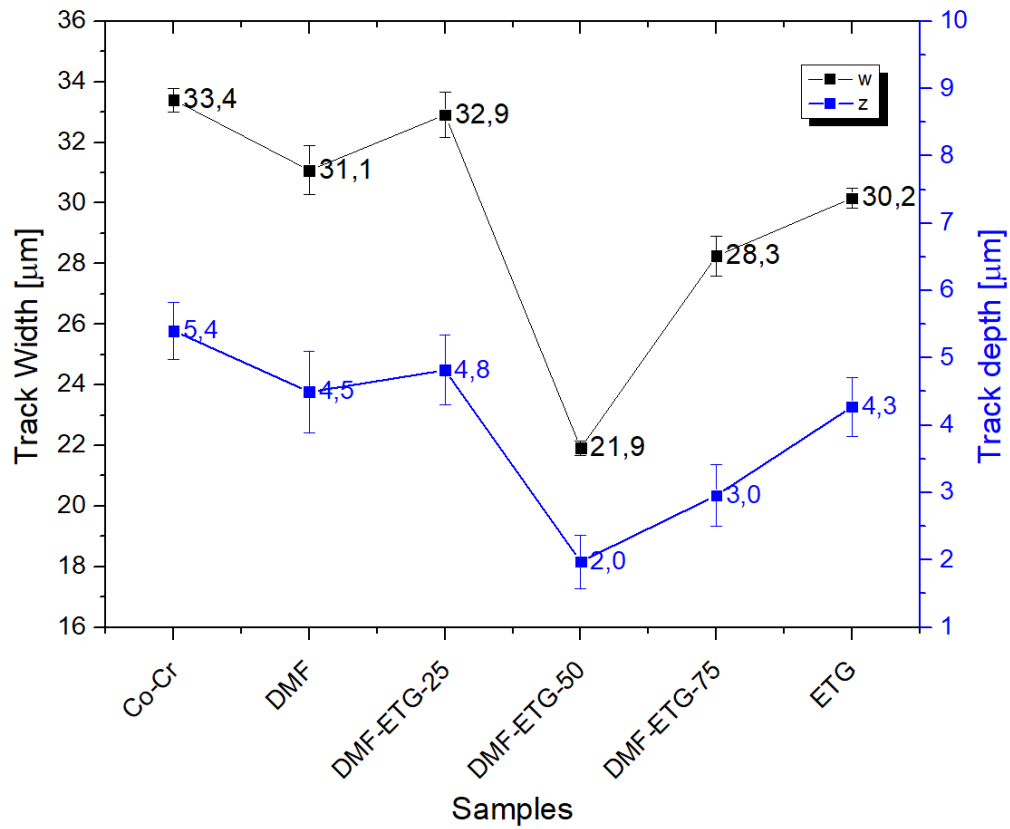


Figura 2.36: Grafica comparativa de los parámetros de desgastes obtenidos en la prueba de *scratch test*

La dureza de la muestra también fue estudiada mediante los resultados obtenidos de la prueba de scratch test utilizando la norma ASTM G171-03. Ver figura 2.37. La muestra que presento mayor valor de dureza fue la recubierta con las nanopartículas obtenidas en ETG 50% mediante PLAL presentando un valor de 1688.77 MPa, la muestra que presento menor dureza fue la de CoCrMo sin recubrir con un valor de 726.84 MPa seguida de la muestra recubierta con las nanopartículas obtenidas en ETG 25% con un valor de 749.08 MPa.

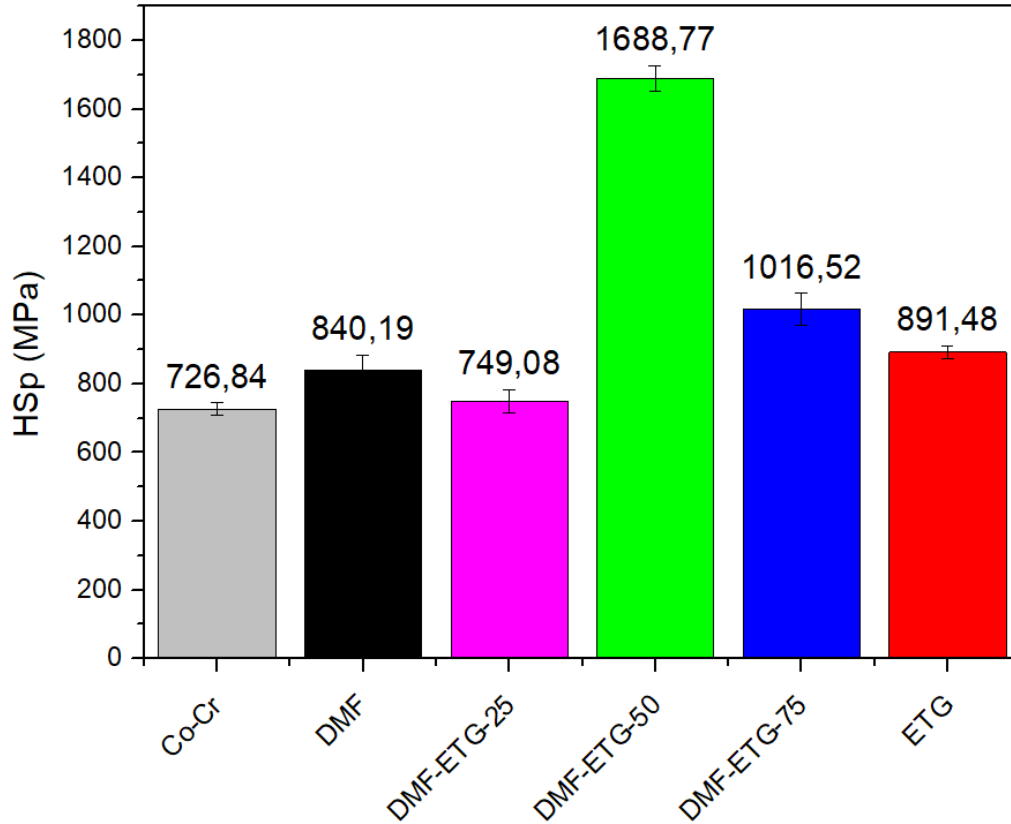


Figura 2.37: Grafica comparativa de los parámetros de desgastes obtenidos en la prueba de *scratch test*

La dureza y el módulo elástico de los recubrimientos y del sustrato sin recubrir también fue investigado mediante nanoindentación, con el objetivo de evaluar las propiedades de resistencia al desgaste. La figura 2.38 muestra la curva de medición carga-descarga en el en cada una de las muestras. La muestra sin recubrimiento muestra una mayor profundidad de indentación que las muestras recubiertas, el valor observado fue de 1290.04 nm, mientras que la muestra con recubrimiento de NPs obtenidas en ETG 50% en mezcla la que presento valores más bajos 638.59 nm. En cuanto a los valores de dureza y módulo de Young calculados se observa el mismo comportamiento siendo las muestras antes mencionadas las de menor y mayores valores obtenidos, 0.98 y 3.02 GPa para la dureza y 65.8 y 102.8 GPa en cuanto al módulo de Young. (Ver figura 2.9)

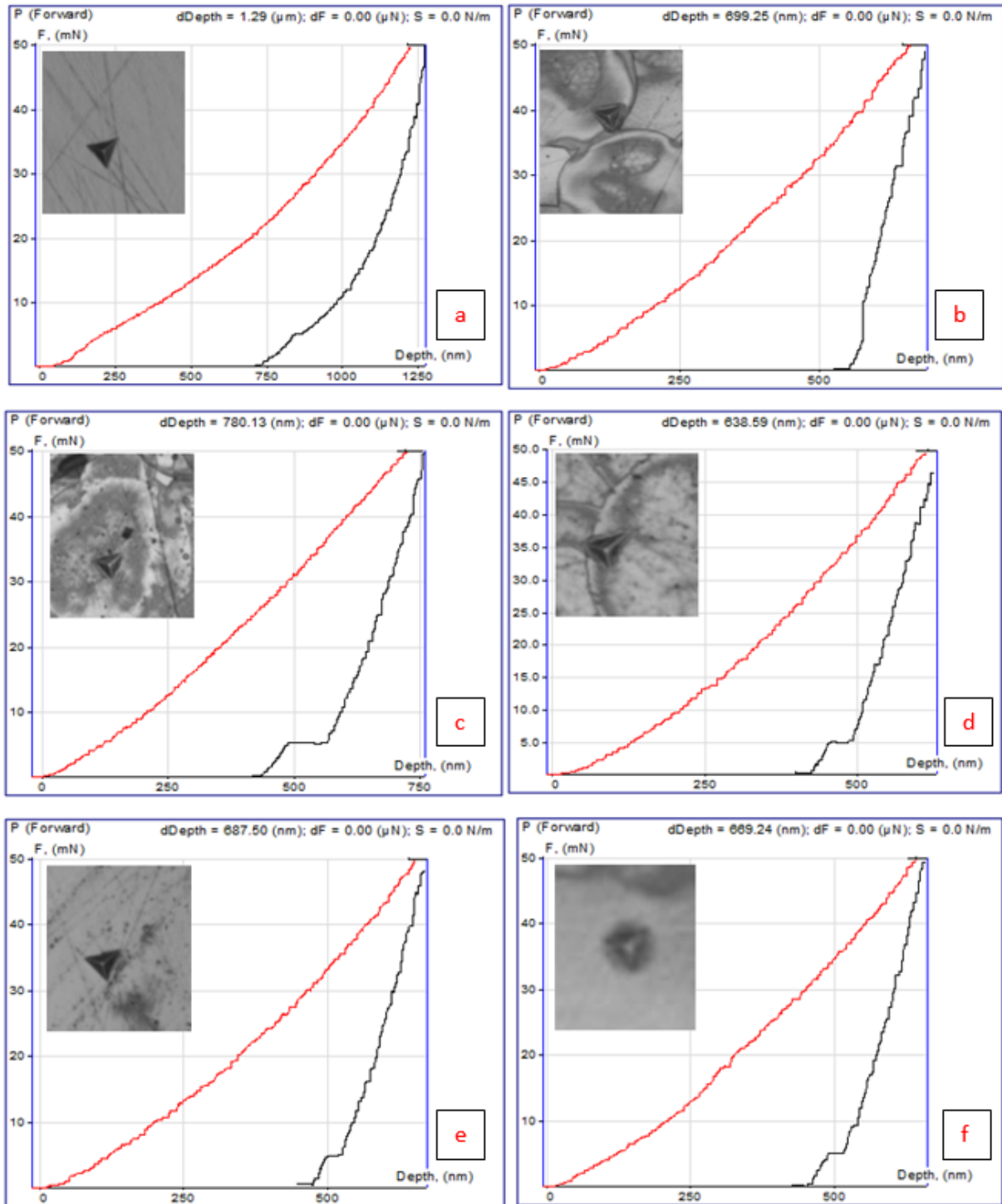


Figura 2.38: Caracterización superficial de las diferentes muestras después de la deposición por USP a) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF, c) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-25, d) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-50, e) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en DMF-ETG-75, f) superficie de CoCr sin recubrimiento, b) superficie de CoCr con recubrimiento de nanopartículas obtenidas en ETG

La tabla 2.9 también recopila los valores calculados para las relaciones H/E , H/E^2 y H^3/E^2 [158–161] que brindan mediada de la resistencia al desgaste de un material. La primera relación caracteriza la resistencia del material a la deformación elástica. La segunda relación, correlaciona el desgaste abrasivo y erosivo, ya que indica la capacidad del material para resistir daños permanentes. La tercera relación permite evaluar la capacidad del material para disipar energía durante la deformación plástica durante la carga. Analizando los valores podemos observar que la muestra de recubrimiento de NPS obtenidas en ETG 50% de mezcla presenta el mayor valor para las tres relaciones

Las relaciones más altas de H/E y de H^3/E^2 Fue presentada por la muestra con recubrimientos de NPS de ETG 50% on valores de 0.0294 y 0.00260 para el caso de la relación H/E^2 el mayor valor lo presento la muestra de ETG 25% con valores de 0.000381.

Tabla 2.9: Resumen de parámetros de la prueba de nanoindentación

Muestras	Depth (nm)	Fuerza (mN)	Módulo de Yung (GPa)	Dureza (GPa)	H/E	H/E^2	H^3/E^2
CoCrMo	1290,04	49,956	65,8	0,98	0,01480	0,000226	0,000217
DMF	699,25	49,911	91,5	2,49	0,0272	0,000297	0,001844
DMF-ETG-25	780,13	49,855	75,3	2,16	0,0287	0,000381	0,001777
DMF-ETG-50	638,59	49,917	102,8	3,02	0,0294	0,000286	0,002606
DMF-ETG-75	687,50	49,942	95,6	2,63	0,0275	0,000288	0,001990
ETG	669,24	49,970	99,1	2,72	0,0274	0,000277	0,002049

2.6.Conclusiones

Con base a la caracterización, físico química y mecánica de las nanopartículas obtenidas por PLAL en diferentes medios líquidos y utilizadas como recubrimientos para evaluar su desempeño tribológico se llegaron a las siguientes conclusiones.

- La absorción óptica de los coloides revela picos característicos para óxido de grafeno y muestra cambios con diferentes porcentajes de reducción. La banda prohibida óptica estimada mediante la ecuación de Tauc varía en los nanocoloides, indicando cambios en la estructura gráfica.

- El análisis por XPS confirmó la reducción de grupos oxigenados en rGO, identificando picos correspondientes a enlaces sp^2 y sp^3 del carbono, así como grupos hidroxilo/epoxi, carbonilo/quinona y carboxilo.
- La espectroscopía Raman revela cambios en la estructura de grafeno durante la reducción, con variaciones en las bandas G y D. La relación I_D/I_G aumenta con la reducción, indicando una disminución en el tamaño promedio de láminas de grafeno.
- Las nanopartículas obtenidas por PLAL en diferentes medios líquidos fueron estudiadas mediante TEM y difracción de rayos X. Se observó una morfología esférica de las nanopartículas con una estructura romboédrica característica del grafito, indicando la presencia de orden cristalino.
- La morfología de los recubrimientos muestra un crecimiento circular cerca de los puntos de nucleación de gotas. Con una rugosidad superficial que varía según el medio líquido, siendo mayor para recubrimientos obtenidos mediante las NPs en DMF.
- Los recubrimientos presentan diferencias en la ductilidad y parámetros tribológicos, evidenciados por los resultados del scratch test. Siendo la delaminación más pronunciada en recubrimientos con ETG 25% y DMF. La dureza de los recubrimientos varía, siendo mayor para las nanopartículas obtenidas en ETG 50%.
- La nanoindentación reveló menor profundidad de indentación y mayor dureza en las muestras recubiertas en comparación con la muestra sin recubrimiento. Las relaciones H/E , H/E^2 y H^3/E^2 indicaron que el recubrimiento con NPS de ETG 50% presentó la mejor resistencia al desgaste. Las relaciones H/E , H/E^2 y H^3/E^2 indican que el recubrimiento con NPS de ETG 50% muestra la mejor resistencia al desgaste.

Capítulo 3

Detalles experimentales de la síntesis y caracterización de nanopartículas Carburo de Boro

3.1.Introducción

El Carbono y sus alotropías han sido estudiados exhaustivamente en los últimos dos siglos para aplicaciones electrónicas, médicas y tribológicas. Sin embargo, para el boro, un elemento químico muy similar al carbono, los estudios en estas áreas son relativamente más recientes. Las nanopartículas de carburo de boro sólido (B_4C) poseen una alta concentración de átomos de boro en comparación con formulaciones moleculares. El estudio del carburo de boro ha suscitado notable interés en diferentes áreas. El B_4C presenta características de baja densidad, buena resistencia, buena resistencia al desgaste, excepcional tenacidad, alto módulo elástico y buena inertancia química a temperatura ambiente[162–164]. Estas propiedades hacen del B_4C un candidato potencial para aplicaciones tribológicas[165–167]. Por otro lado, el carburo de boro es muy inerte y no se degrada fácilmente, lo que lo convierte en una excelente candidato en aplicaciones médicas como las terapias de captura de neutrones de boro (BNCT)[168–170]. Varios estudios han recomendado nanopartículas esféricas de carburo de boro para la destrucción de tumores.[171–173]

El carburo de boro se produce mediante diferentes técnicas, como la reducción carbo-térmica del ácido bórico y el óxido de boro[174–176], la deposición química de vapor[177,178], la síntesis directa a partir de boro y carbono[179,180], y la síntesis térmica de magnesio[181]. Debido a los problemas presentados por estas técnicas, como el tamaño de partícula grande (micrométrico) que genera procesos de molienda adicionales, agentes tóxicos como BCl_3 y dificultades para controlar la morfología final de la partícula, actualmente existe un gran interés entre los investigadores para desarrollar métodos para la síntesis de carburo de boro nanométrico que eviten las dificultades antes mencionadas. El método de ablación/irradiación láser puede proporcionar una estrategia conveniente para hacerlo.

En este capítulo, proponemos un método sencillo para fabricar nanopartículas de B_4C con forma esférica utilizando irradiación láser en líquido. Utilizamos la técnica TEM para

examinar la morfología de las nanopartículas. Las propiedades ópticas y químicas se miden mediante espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), Raman y XPS. El método propuesto puede proporcionar una forma efectiva de fabricar nanopartículas esféricas de carburo de boro.

3.2. Síntesis laser de NPs de B₄C

3.2.1. Material

El polvo de nanopartículas de carburo de boro con una pureza del 99,99% se adquirió de Heepani Chemicals, China.

3.2.2. Síntesis de nanopartículas de carburo de boro mediante irradiación láser.

El polvo de carburo de boro (10 mg) se dispersó en 20 ml de acetona en un recipiente de vidrio. El proceso de dispersión se llevó a cabo en un baño ultrasónico por 30 min, luego del proceso de sonificación el polvo de B₄C en el solvente luego se irradió con el segundo armónico (532 nm) de un láser Nd:YAG operado a 10 Hz con un ancho de pulso de 10 ns usando una configuración horizontal. La energía del láser por pulso fue de 247 mJ y la fluencia del láser estimada fue de 490 mJ/cm². Los experimentos de irradiación se desarrollaron utilizando 3 tiempos diferentes (30, 60 y 90 min), la configuración experimental esquemática utilizada para sintetizar nanopartículas esféricas de B₄C. (figura. 3.1).

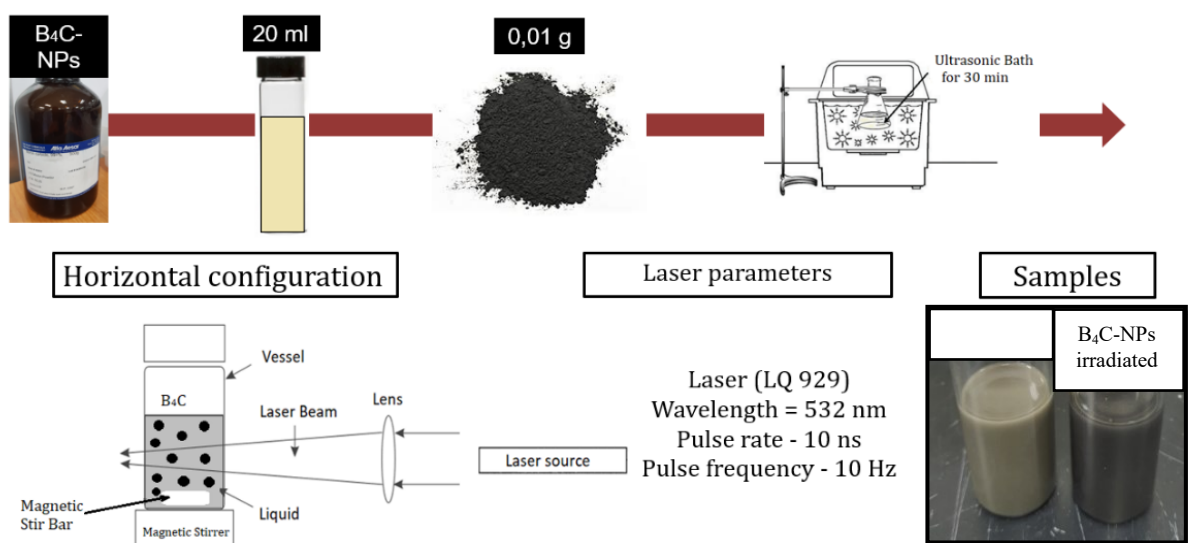


Figura.3 1: Configuración experimental esquemática utilizada para sintetizar nanopartículas esféricas de B₄C.

3.2.3. Caracterización

La suspensión preparada de nanopartículas de carburo de boro de origen (B_4C NPs-O) y las suspensiones después del proceso de irradiación con láser (B_4C NPs-I) se dejaron caer sobre un sustrato de oblea de Si y se secaron al aire en preparación para el análisis mediante XRD (Difractómetro Panalytical Empyrean) con radiación $Co\ K\alpha$, XPS (Thermo Scientific) con fuente de $Al\ K\alpha$ y espectroscopia Raman para determinar los componentes y la estructura química del carburo de boro. Se utilizaron también las técnicas SEM y TEM para la determinación del tamaño midiendo los diámetros de 60 partículas por imagen utilizando el software ImageJ. Las propiedades ópticas se registraron mediante espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) el rango espectral de 200 nm a 800 nm.

3.3. Resultados y discusión.

3.3.1. Morfología mediante análisis SEM

La figura 3.2 presenta imágenes SEM de (a) NP B_4C originales, NP B_4C irradiadas en durante 30 min b) (I - 5 μm , II - 2 μm , III - 1 μm y IV - 500 nm), NP B_4C irradiadas en durante 60 min b) (I - 5 μm , II - 2 μm , III - 1 μm y IV - 500 nm), y NP B_4C irradiadas en durante 90 min d) (I - 5 μm , II - 2 μm , III - 1 μm y IV - 500 nm). Se observaron granos irregulares del material prístino en las partículas antes de la irradiación con láser. Después del proceso de irradiación con láser, se detectaron partículas esféricas en escala micro y nanométrica. Las nanopartículas de B_4C en bruto se fundieron mediante irradiación láser y se fusionaron en grandes gotas. El tamaño medio de las partículas de B_4C obtenidas depende del tiempo de irradiación del láser, cuando el tiempo aumenta, el tamaño medio también aumenta. Es importante resaltar que la morfología antes de la fragmentación de las NPs de B_4C eran prismáticas como se observa en la serie de figuras 3.2 a diferentes magnificaciones. Las NPs pudieron asumir una forma esféricas productos del mecanismo de fusión por láser que podrían no participar en el proceso de modificación de las nanopartículas. La energía láser irradiada fue absorbida por la superficie de las partículas B_4C , lo que lleva a que la superficie se derrita, lo que sugiere que las partículas primero se funden y luego se solidifican mediante enfriamiento rápido.

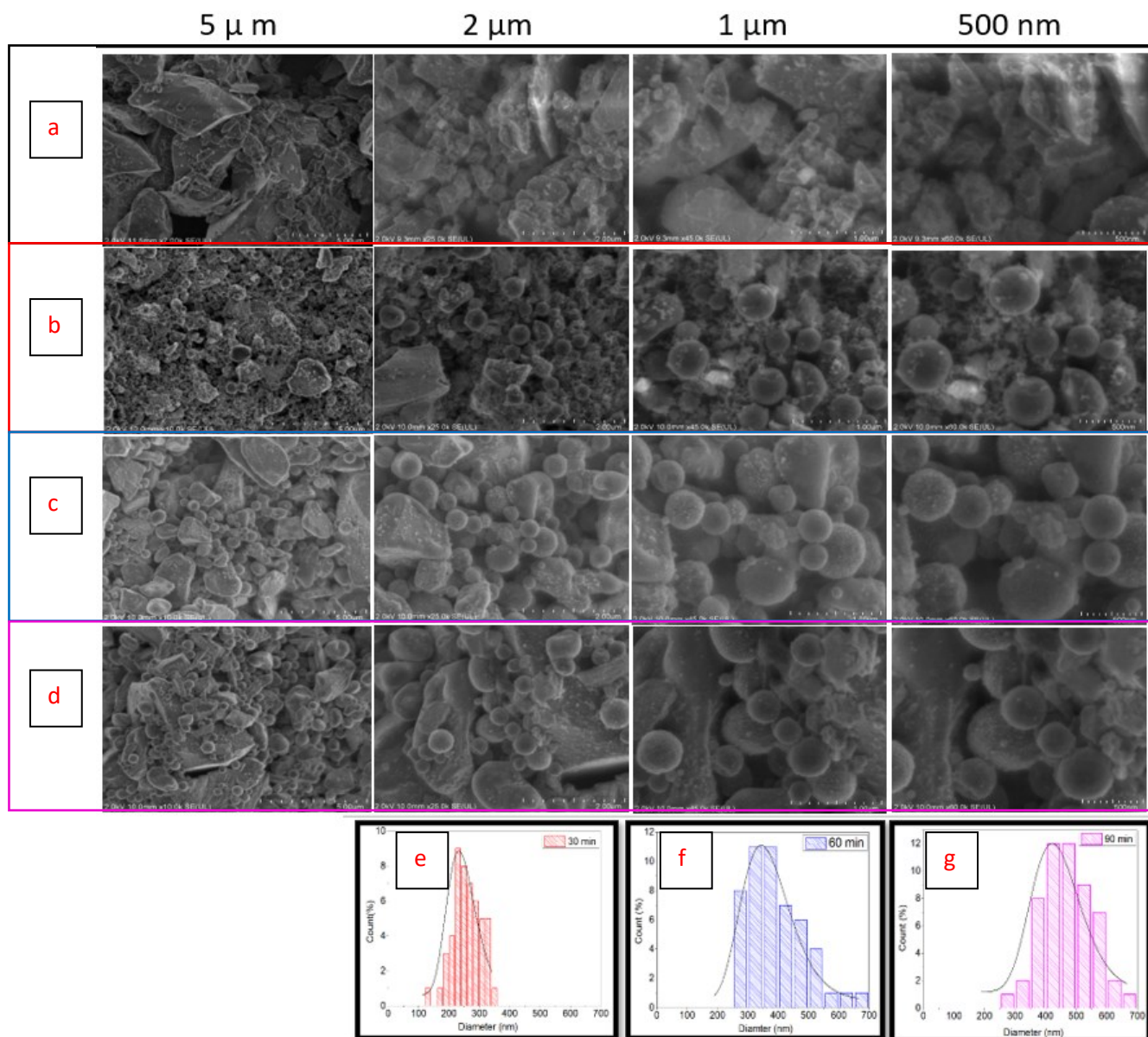


Figura.3.2: Imágenes SEM de (a) NP B₄C antes de la irradiación con láser, (b) NP B₄C después de 30 minutos de irradiación, (c) NP B₄C después de 60 minutos de irradiación y (d) NP B₄C después de 90 minutos de irradiación. (e-g) distribución del tamaño de las nanopartículas de B₄C después de 30, 60 y 90 minutos de irradiación respectivamente.

3.3.2. Análisis mediante TEM

La figura 3.3 se presenta imágenes TEM de las muestras, antes y después de la irradiación con láser en acetona. En las figuras 3a y 3b se muestran los patrones de difracción de electrones antes y después de irradiación. Para una muestra de B₄C prístino, los anillos de difracción se identifican como los planos (021), (012), (205), (116), (107), (006) y (104) de B₄C. Para una muestra de nanopartículas de B₄C después de 60 minutos de irradiación con láser, aparecen los

anillos de difracción de (021) de B_4C , lo que indica que los granos se transformaron cuando se irradió el B_4C .

Las Figuras 3.3c y 3.3d ilustran una imagen TEM HRTEM de la superficie de la partícula. Las distancias interplanares de Pristine B_4C se determinaron en los distintos granos, por ejemplo, 0,369, 0,258 y 0,170 nm, y se pueden indexar en los planos de B_4C , por ejemplo, (012), (104) y (205) (Figura 3.3c). Además, en comparación con la muestra B_4C irradiada (Figura 3d), solo muestra una orientación preferida de una distancia plana de 0,238 nm, correspondiente a un plano (021). Estos resultados son consistentes con las observaciones XRD. La Figura 3.3f muestra una distribución del tamaño de partículas después de 60 minutos de irradiación láser en un rango de 5 a 45 nm. Esta distribución confirma que el tamaño promedio de las partículas de B_4C está en el rango nanométrico.

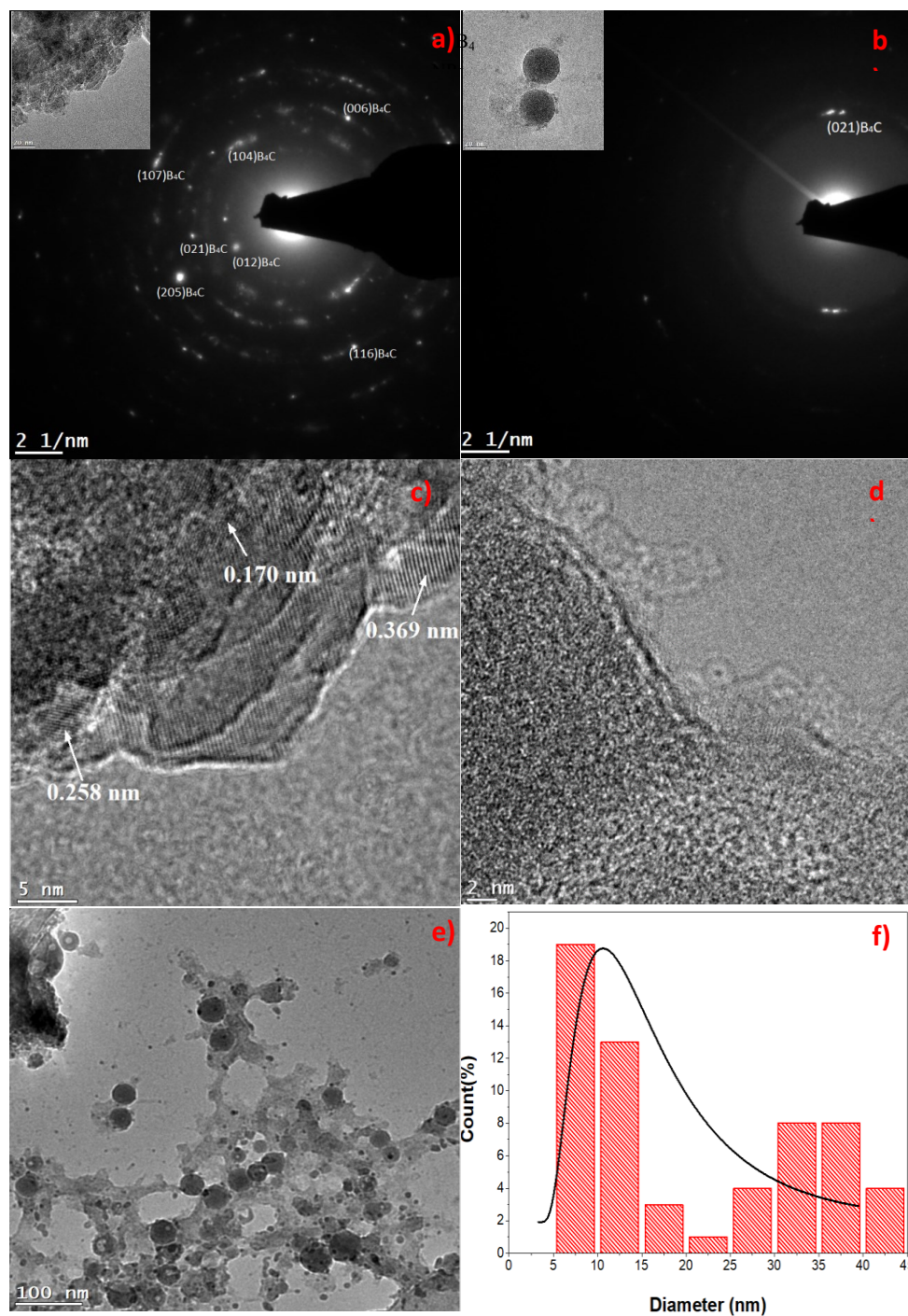


Figura 3.3: Imagen TEM de las partículas obtenidas mediante irradiación láser, a) Patrón de difracción de la muestra de B₄C Nps- O, b) Patrón de difracción de la muestra de B₄C Nps- I 60 min, c) Imagen HRTEM del B₄C Nps-O d) Imagen HRTEM del B₄C Nps-I 60 min, e) Nanopartículas esféricas de B₄C Nps-I 60 min y f) distribución del tamaño de las nanopartículas de B₄C después de 60 min de irradiación láser.

3.3.3. Análisis mediante XRD

Para determinar el efecto del proceso de irradiación láser en la estructura y fase de las nanopartículas de B_4C , se midieron los patrones de XRD de nanopartículas de B_4C prístinas e irradiadas en diferentes momentos y los resultados se incluyen en la figura. 3.4. El polvo de nanopartículas de B_4C prístina exhibe picos característicos en $19,75^\circ$, $22,09^\circ$, $23,45^\circ$, $31,81^\circ$, $34,88^\circ$ y $37,76^\circ$ se asignan a los planos reticulares (101), (003), (012), (110), (104) y (021) de carburo de boro romboédrico [167,182,183]. Con el aumento del tiempo de irradiación, ancho de los picos XRD correspondientes a la materia prima aumentó y simultáneamente disminuyó la intensidad de estos. Este fenómeno puede atribuirse a la reducción del tamaño de las partículas y/o al aumento de la deformación interna después de la irradiación laser. Las partículas irradiadas mostraron picos característicos de los planos (012), (104) y (021). Por otro lado, según la figura 3.4b, con el aumento del tiempo, los picos de los planos (1040 y (021) se fueren desplazando ligeramente a ángulos más grandes, lo que indicación de que disminuye la distancia entre los planos de la red cristalina.

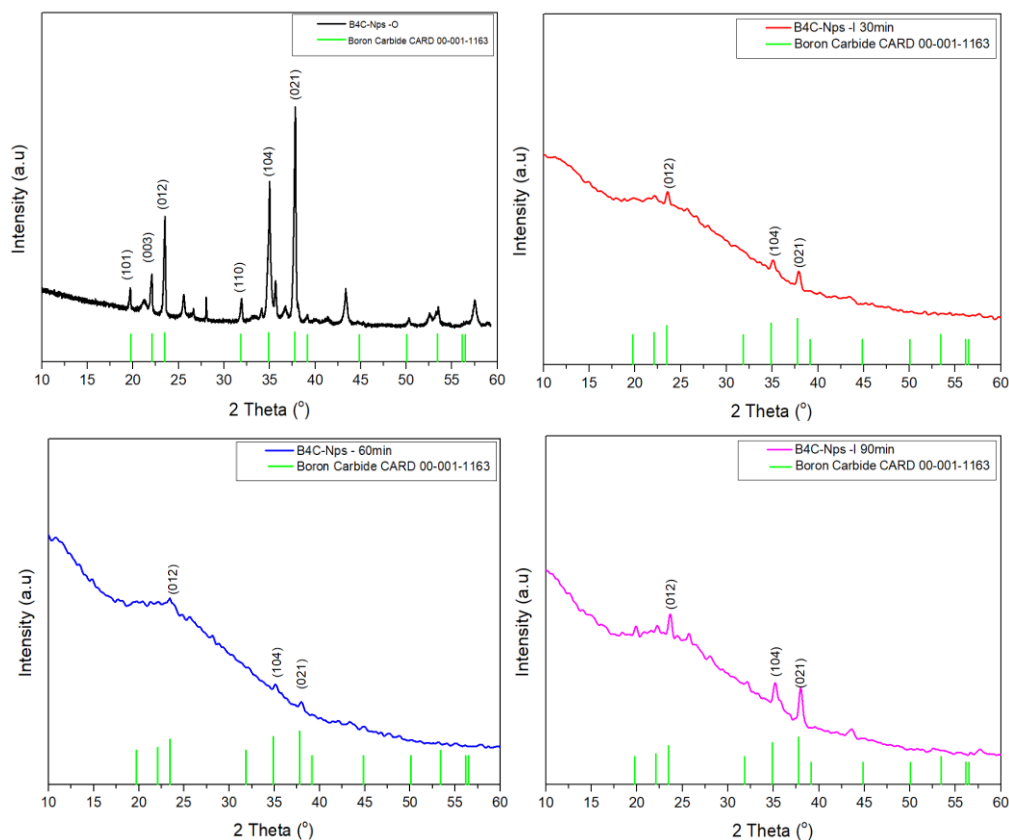


Figura 3.4: XRD de B_4C con diferente tiempo de irradiación láser.

3.3.4. Análisis por Raman.

La figura 3.5 muestra los espectros Raman correspondientes a nanopartículas irradiadas de B₄C y originales. La línea negra representa las nanopartículas objetivo de B₄C, como se informó en otros estudios [182,184,185]. Las bandas anchas a 721 y 790 cm⁻¹ se originan a partir de la vibración B-B intraicosaédrica o intericosaédrica. La banda de 1078 cm⁻¹ está asignada a los modos vibratorios de los grupos icosaédricos B-C. Las dos bandas afiladas a 476 y 529 cm⁻¹ están asociadas con la rotación de las cadenas de 3 átomos y las vibraciones de las estructuras de las cadenas unidas a los icosaedros B-C. Los espectros Raman del material irradiado mostraron varias bandas anchas que indican el tipo de estructura amorfa. (figura 3.5).

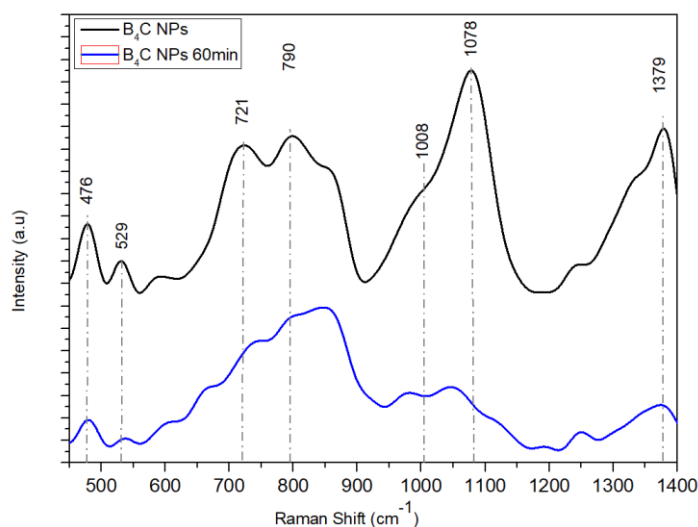


Figura 3.5: Espectros Raman de B₄C antes y después de la irradiación con láser.

3.3.5. Análisis por XPS -Composición y estados químicos.

La figura 3.6 muestra los espectros XPS de alta resolución B, C y O obtenidos de B₄C antes y después de la irradiación con láser. Para B₄C no irradiado, el espectro de B1s se puede dividir en dos picos a 187,0 eV y 188,5 eV, que se pueden atribuir a los enlaces B-B y B-C, respectivamente[186]. Después de la irradiación con láser, el pico principal a 188,6 eV se asigna a los átomos B unidos a B. Los otros tres componentes a 189,7, 191 y 192,5 eV se asignan a átomos de B unidos a C y O. Una comparación entre el resultado ilustrado en la figura 3.6a y la figura 3.6b muestra que el enlace B-B se rompió y se formó el enlace B₂O₃., que se considera el origen de los defectos. El análisis muestra que los picos de los enlaces B-B

y B-C originales eran más amplios en comparación con la muestra irradiada. Sin embargo, el último mostró un cambio a una energía más alta después de la irradiación con láser debido al desorden de los átomos en los cristales. El signo de un pico a 191 eV podría deberse a la interacción del boro con los átomos de oxígeno absorbidos en la muestra durante el procesamiento con láser.

El espectro C1s del material original (figura 3.6c) está dominado por un pico a 284,6 eV junto con hombros altos y bajos. Las posiciones máximas del enlace B-C y del enlace C-C se encuentran cerca de 282,5 eV y 284,6 eV, respectivamente [182,187]. Se observaron otros picos de hombro a 286 y 288 eV que corresponden a enlaces C-O y HO-C=O debido a la oxidación [188,189]. Estos picos de contaminación de la superficie a menudo se revelan en el análisis XPS debido a la contaminación de la superficie por adsorción física del aire [188,190]. Sin embargo, en los espectros C1 de la muestra irradiada (figura 3.6d), el pico del enlace C-C se ubica en 284,76 eV, lo que muestra un pequeño cambio en comparación con los espectros no irradiados (284,6 eV). El pico está ligeramente ensanchado, lo que refleja un pequeño grado de desorden en la estructura del material, así como un incremento de uniones de este tipo. El pico del enlace B-C se encuentra a 282,8 eV. Su energía aumenta 0,9 eV y la intensidad de este pico es más débil en comparación con el B₄C antes de la irradiación.

Los espectros de O1 para la muestra B₄C antes de la irradiación mostraron tres picos: fases de carburo de oxiboro o B₂O₃ a 532,9 eV, C = O en óxidos a 531,8 eV y oxígeno quimisorbido en la superficie a 530,5 eV figura 3.6e [177,189]. El espectro O1s de la muestra irradiada figura 3.6f mostró evidencia de dos estados químicos a 532 y 533,1 eV correspondientes a los enlaces C = O y B₂O₃. a una temperatura más baja, el oxígeno existe principalmente en forma de C=O, la energía láser más alta produce un aumento de temperatura alrededor de la zona de la columna de plasma y el oxígeno se convierte en fases de carburo de oxiboro o B₂O₃.

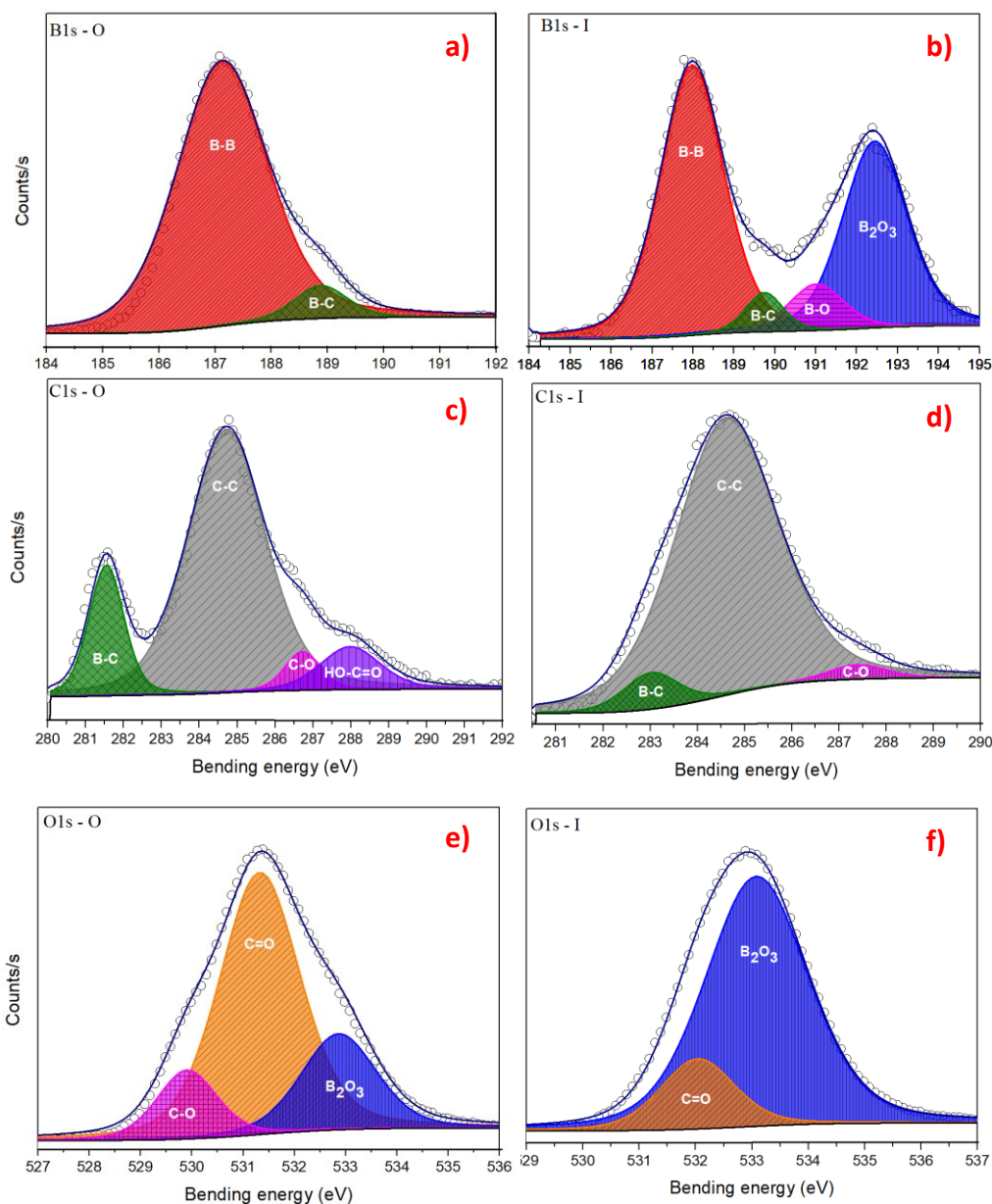


Figura 3.6: Los espectros XPS de muestras originales e irradiadas. a) B1 de B₄C NP originales, b) B1 de B₄C NP irradiadas, c) C1 de B₄C NP originales, d) C1 de B₄C NP irradiadas, e) O1 de B₄C NP originales, f) O1 de B₄C NP irradiadas.

3.3.6. Espectros de reflectancia difusa

La figura 3.7 muestra los espectros de absorción UV-Visible de nanopartículas de B₄C antes y después de la irradiación con láser. La absorción UV-Vis del B₄C puro es baja y hay poca absorción cuando el boro está en una concentración baja. Se detecta un aumento observable en las absorciones en muestras de B₄C irradiadas con láser. Los espectros de absorción indican

además que las muestras irradiadas de B₄C pueden absorber significativamente la luz UV-Visible de 230 nm a 450 nm, dependiendo del tiempo de irradiación. Para estudiar los detalles de absorción óptica de las muestras semiconductoras, las bandas prohibidas de las muestras B₄C se calculan a partir del método Tauc [191,192] y se representan como en las figura. 3.7b, 3.7c y 3.7d. La muestra de polvos con 90 minutos de tiempo de irradiación muestra la banda prohibida directa más estrecha de 2,71 eV, más pequeña que otras (como 2,89 eV para B₄C a los 60 minutos y 3,16 eV para B₄C a los 30 minutos).[162,192]

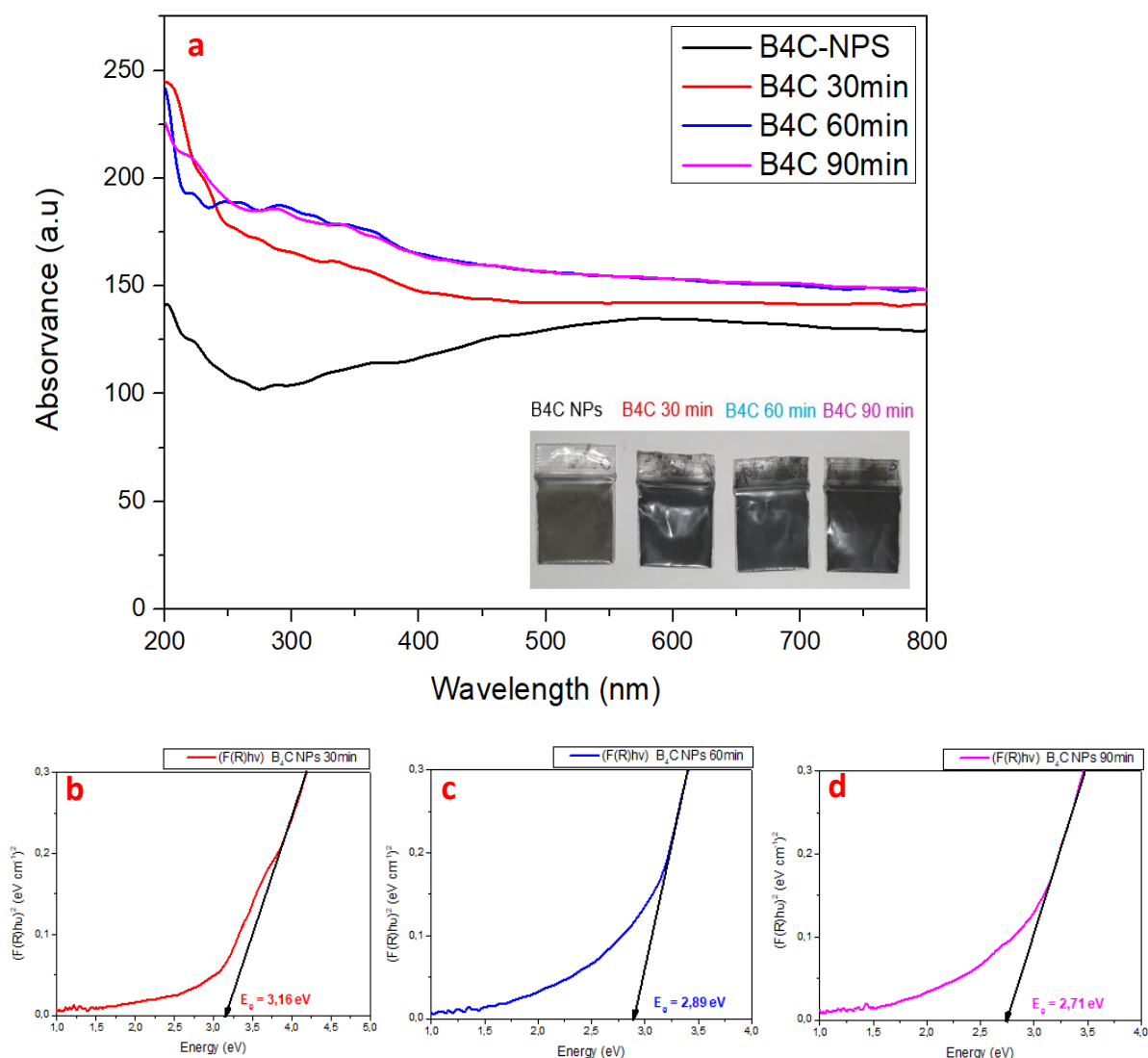


Figura 3.7: a) Espectros de reflectancia difusa para B₄C con diferente tiempo de irradiación láser y gráfico de Tauc para NP de B₄C utilizando el método de Kubelka-Munk b) 30, c) 60 y d) 90 min de irradiación.

3.4.Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas esféricas de B_4C mediante irradiación láser de B_4C polvo en acetona a presión atmosférica, temperatura ambiente y 3 tiempos de irradiación diferentes. Los resultados de XPS ilustran que, durante el proceso de irradiación láser, el enlace B-B se rompió y se formó el enlace B-O, lo que se considera el origen de los defectos. El análisis UV-Vis muestra que las nanopartículas después de la irradiación sufren una modificación en las bandas prohibidas que se encuentran entre 2,71 y 3,16 eV, dependiendo del tiempo de irradiación. La morfología esférica de las partículas obtenidas mediante irradiación láser sugirió que los átomos de boro del B_4C se fundieron mediante calentamiento láser, reduciendo el tamaño de las nanopartículas a un rango de 5 a 45 nm. Por lo tanto, se espera que las partículas de B_4C preparadas mediante esta técnica sean útiles para aplicaciones médicas enfocadas en el tratamiento de cáncer y sistemas tribológicos en escala nanométrica.

Capítulo 4

Síntesis, preparación y evaluación tribológica de los nanocompuestos de UHMWPE y B₄C

4.1.Introducción

El carburo de boro (B₄C) y sus compuestos son materiales de alta tecnología debido a su baja densidad [193] y altos valores de dureza [194]. En términos de dureza, sólo el diamante y el nitruro de boro cúbico presentan mejores prestaciones que el B₄C [195,196]. El rendimiento tribológico y el comportamiento al desgaste del B₄C han sido estudiados por muchos autores como recubrimiento sobre materiales metálicos y también como refuerzo en una matriz polimérica con y sin aditivos[196–198]. Las propiedades del carburo de boro dependen principalmente de su estructura cristalina. Romboédrico es la estructura cristalina más reconocida del carburo de boro. B₄C ofrece una alta sección transversal de absorción de neutrones y un alto punto de fusión ya que el boro permanece intacto, independientemente de si se usa como compuesto químico o como elemento puro [7,8].

La incorporación de partículas de B₄C en los diferentes polímeros para preparar materiales compuestos de alto rendimiento es un importante campo de estudio[201–203]. Estos compuestos que pueden utilizarse como material de protección contra la radiación de neutrones se han vuelto cada vez más importantes para el funcionamiento seguro de la energía nuclear en la industria de defensa y en las centrales nucleares [204–207]. Además, UHMWPE/B₄C tiene aplicaciones balísticas en construcciones blindadas [208,209].

El UHMWPE se ha utilizado en muchas aplicaciones de pares de contactos tribológicos en la industria médica y otras industrias. El UHMWPE presenta una excelente resistencia al desgaste, propiedades mecánicas adecuadas y biocompatibilidad en el entorno fisiológico [210,211] pero posee algunos problemas críticos como la osteólisis y la generación de residuos de desgaste [212,213]. El UHMWPE térmicamente estabilizado y altamente reticulado se ha convertido en la alternativa más extendida al UHMWPE convencional para aplicaciones médicas. Algunos estudios informan que la irradiación por encima de cierto rango induce disminuciones en el desgaste del UHMWPE [213–215].

Otra alternativa para reducir el desgaste del UHMWPE es mejorar sus propiedades mecánicas mediante métodos de refuerzo, estos son los más utilizados por su simplicidad y conveniencia. El refuerzo se obtiene elaborando compuestos de UHMWPE con Al_2O_3 [216,217], SiC [218], ZnO [219], SiO_2 [220], MoS_2 [221], Grafito[222,223], Grafeno[224] y otros. En varios estudios también se informó sobre la modificación del coeficiente de fricción. Algunas de estas partículas pueden funcionar como lubricante sólido después de haber sido expuestas al mecanismo de desgaste [225].

En las últimas décadas, la síntesis de diferentes micropartículas y nanopartículas mediante el método de PLAL ha atraído la atención de muchos investigadores [226–228]. De hecho, en comparación con otros métodos, típicamente con enfoques químicos, la ablación con láser en líquido proporciona una plataforma simple y ecológica que normalmente funciona en diferentes líquidos [229]. Se ha informado que la síntesis de nanopartículas mediante estos métodos puede inducir cambios en la estructura química y morfología del material [229,230]. Además, se ha informado que las nanopartículas fabricadas mediante ablación con láser pulsado en líquido muestran nuevas propiedades de humectabilidad y no linealidad [231]. Esto muestra que la técnica de ablación por láser puede contribuir al área de la tribología al producir materiales novedosos con interesantes aplicaciones tribológicas.

En esta investigación, se estudia el cambio en las propiedades mecánicas y tribológicas del UHMWPE mediante la adición de partículas micro, nano y nanoirradiadas en diferentes concentraciones (0, 0,1, 0,3, 0,5% en peso) de B_4C . La respuesta al desgaste y la caracterización térmica y mecánica de los compuestos se realizaron mediante las siguientes técnicas: espectroscopía infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), micro-dureza, microscopía confocal, prueba de rayado y ball-on-disk (BOD) (ensayo de desgaste transitorio del disco en condiciones de deslizamiento sin lubricación). El carburo de boro, con una superficie baja, mejora bastante las propiedades de los polímeros. La mejora de las propiedades de los compuestos se puede lograr incluso en cantidades bajas. El proceso de irradiación láser reduce el tamaño de las nanopartículas de B_4C y cambia la morfología a esférica

4.2.Preparación de los compuestos poliméricos de UHMWPE/ B_4C

4.2.1. Materiales y preparaciones de muestras.

El polvo de UHMWPE se adquirió de Sigma-Aldrich Corporation, México con las siguientes especificaciones: peso molecular $3 - 6 \times 10^6$ g/mol, tamaño promedio de partícula 140 ± 20 μm y densidad 0.94 g/cm^3 , sin aditivos. Thermo Fisher Scientific, EE. UU., adquirió las micropartículas de carburo de boro (polvo de <10 micrones) con más del 99 % de Alfa Aesar. El polvo de nanopartículas de carburo de boro con una pureza del 99,99% se adquirió de Heepani Chemicals, China.

Para preparar los composites se utilizó un método de mezcla con disolventes. El porcentaje en peso correspondiente de cada muestra de carburo de boro (partículas micro, nano y nanoirradiadas) se dispersó en 10 ml de acetona usando un ultrasonificador durante 30 minutos. Después de la dispersión, las mezclas se añadieron a 250 ml de acetona con el polvo de UHMWPE y se usó un agitador magnético para homogeneizar las mezclas finales. Después de la evaporación de la acetona, las mezclas sólidas obtenidas se colocaron en un horno durante 24 h a 60°C para secarlas. Posteriormente, las mezclas se moldearon por compresión a 180°C y 15 MPa durante 15 min, luego se enfriaron durante 5 min. La configuración experimental esquemática utilizada para obtener los compuestos de UHMWPE se muestra en la figura 4.1.

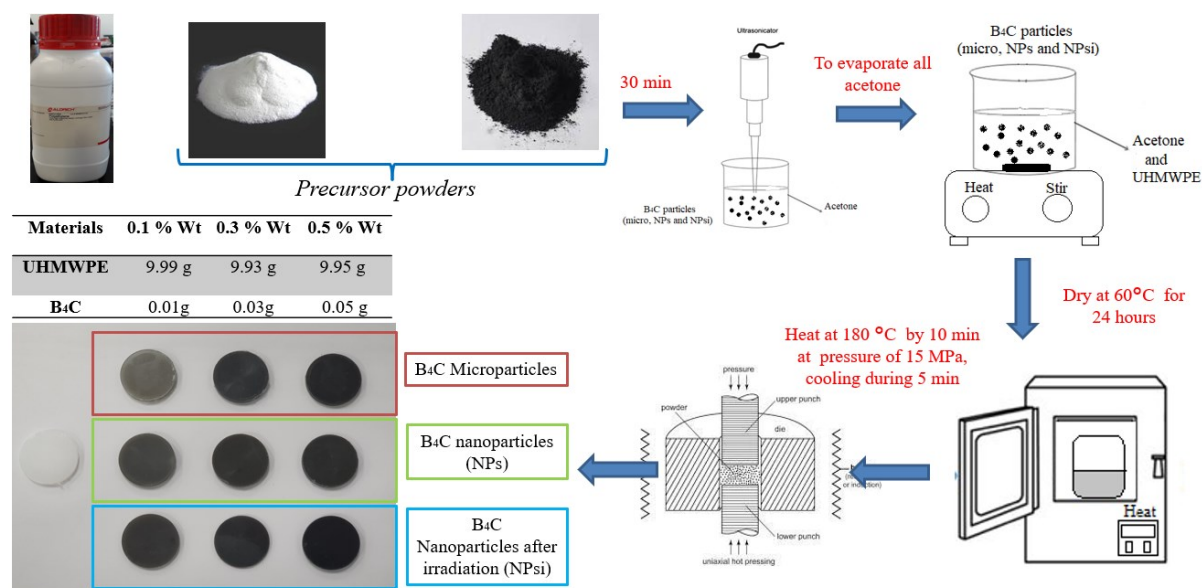


Figura4.1: Ruta esquemática del proceso de obtención de compuestos poliméricos de UHMWPE/B₄C

Se realizó la preparación de los compuestos de UHMWPE con 0,1, 0,3 y 0,5% en peso de micro, nano (polvo de carburo de boro) y nanopartículas preparadas mediante irradiación láser pulsada para investigar el efecto del tamaño, la morfología y la irradiación láser sobre la resistencia al desgaste, y propiedades mecánicas de los materiales compuestos mencionados.

4.3. Técnicas de caracterización y métodos de análisis.

4.3.1. Técnicas de caracterización empleadas en los compuestos poliméricos.

Los espectros se obtuvieron en un espectrómetro FTIR Nicolet™ iS50 - Thermo Fisher con una resolución de 4 cm^{-1} , realizando 64 escaneos por muestra en un rango de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Los espectros FTIR fueron obtenidos por el módulo ATR. El desgaste del UHMWPE se relaciona no solo con su composición química, sino también con sus propiedades físicas y mecánicas, además también está relacionado con la aparición del fenómeno de oxidación del polímero. Para elegir las condiciones de procesamiento de moldeo más adecuadas y evaluar la no existencia de oxidación del polímero durante la producción de composites, se obtuvo el espectro FTIR del UHMWPE prístino y de todos los composites.



Figura 4.2: Espectrómetro Thermo Nicolet 6700.

El estudio de TGA se realizó de $0\text{--}800^{\circ}\text{C}$ con un incremento de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y con un caudal de aire de $20\text{ ml}/\text{min}$ para evaluar la estabilidad térmica. Utilizando un DSC/TGA, Q600 de TA-Instruments.

Se realizó un análisis por DSC para investigar las variaciones en la temperatura de fusión y cristalización de los materiales compuestos en comparación con el polímero prístino. Los

compuestos se evaluaron en un NETZSCH DSC 404 F3, calibrado con un estándar indio. Las muestras se cortaron en forma circular de aproximadamente 5 mm de diámetro y pesaron aproximadamente entre 13 y 16 mg.

Las propiedades mecánicas de los compuestos se evaluaron mediante una prueba de microdureza según ASTM E384-17. El análisis de microdureza se realizó siguiendo la norma ASTM E92, se utilizó una carga de 9,807 mN y un tiempo de 15s.

Los compuestos se evaluaron según su dureza al rayado según ASTM G171-03. Antes del experimento, las muestras se pulieron utilizando papel abrasivo de carburo de silicio resistente al agua de grado 1000. La dureza al rayado de los compuestos se midió utilizando un penetrador de diamante (ángulo de vértice 120) al que se le permitió oscilar sobre la muestra (longitud de carrera 10 mm, velocidad 0,01 m/s) bajo una carga de 10 N. El número de dureza al rayado HSp (en MPa) se calculó utilizando la siguiente ecuación (1):

$$HSp = \frac{8P}{\pi w^2}$$

Donde: P es la fuerza normal en [N] y w es el ancho del rayado en [mm]

4.3.2. Resultados de la caracterización química y mecánica.

El espectro de UHMWPE puro se obtuvo en la figura. 4.3(a, b y c, línea negra) en la que se observaron las bandas características asociadas al estiramiento de CH a 2866 y 2939 cm^{-1} y polietileno-metileno (CH_2) a 1475 cm^{-1} , y el modo de laminación de CH_2 a 731 cm^{-1} [232]. La figura 4.3a muestra los picos típicos de carburo de boro B_4C que se encuentran en la región del número de onda de 1058 (va C – B_3) cm^{-1} para todos los espectros FTIR con diferentes porcentajes en peso de micro B_4C . La figura 4.3b muestra picos típicos de carburo de boro B_4C ubicados en la región del número de onda de 1058 (va C – B_3) cm^{-1} para todos los espectros FTIR a diferentes % en peso de Nps B_4C y la figura 4.3c muestra dos frecuencias principales de carburo de boro en 1560 cm^{-1} (va C – B – C) y 1058 (va C – B_3) cm^{-1} con más intensidad que los compuestos B_4C anteriores. Es bien conocido que la presencia de picos cerca de 1715 a 1721 está relacionada con procesos de oxidación térmica [232], la ausencia de estos picos indica parámetros de moldeo adecuados.

Se midieron las curvas de TGA y termogravimetría derivada (DTG) para investigar la estabilidad térmica de las muestras, como se muestra en la figura 4.3d. La T_5 (la temperatura al 5% de pérdida de peso) representa la temperatura de descomposición inicial, T_{max} representa la temperatura a la tasa máxima de pérdida de peso y T_{deg} representa la temperatura de degradación del material (valor máximo en la primera derivada) Las T_5 , T_{max} y T_{deg} medidas se enumeran en la Tabla 4.1. Estas curvas muestran que solo hubo un proceso de descomposición térmica entre 400 °C y 700 °C, y la adición de relleno no tuvo efecto sobre el mecanismo de descomposición térmica.

Tabla 4.1: $T_5(^{\circ}\text{C})$, $T_{max}(^{\circ}\text{C})$ y $T_{deg}(^{\circ}\text{C})$ de los datos TGA de los compuestos de UHMWPE.

Muestras	$T_5(^{\circ}\text{C})$	$T_{max}(^{\circ}\text{C})$	$T_{deg}(^{\circ}\text{C})$
UHMWPE	450.01	474.75	469.63
Micro 0.1	426.13	487.11	468.77
Micro 0.3	430.39	487.97	468.99
Micro 0.5	442.97	488.40	472.62
NPs 0.1	438.47	482.24	456.62
NPs 0.3	436.15	488.18	472.83
NPs 0.5	441.91	487.97	470.27
NPsi 0.1	424.63	489.25	470.48
NPsi 0.3	432.52	489.69	472.83
NPsi 0.5	434.87	490.31	471.12

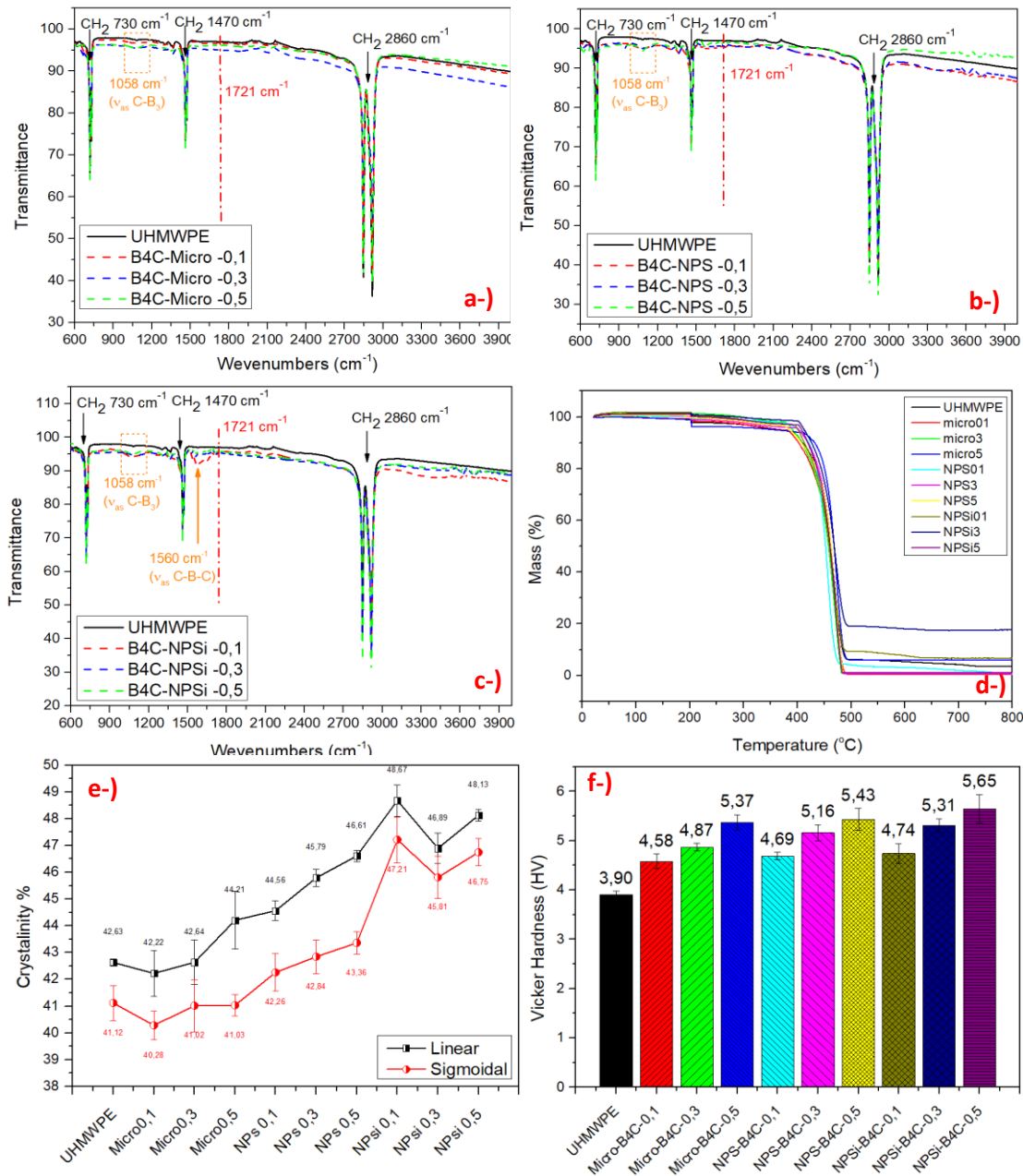


Figura 4.3: (a) Los espectros FTIR se obtuvieron mediante el método ATR, las muestras evaluadas fueron UHMWPE puro y compuestos de micropartículas B₄C para evaluar el fenómeno de oxidación. (b) Los espectros FTIR se obtuvieron mediante el método ATR, las muestras evaluadas fueron UHMWPE puro y compuestos de nanopartículas B₄C para evaluar el fenómeno de oxidación. (c) Los espectros FTIR se obtuvieron mediante el método ATR, las muestras evaluadas fueron compuestos de partículas nanoirradiadas de UHMWPE puro y B₄C para evaluar el fenómeno de oxidación. (d) Curva TGA de los compuestos, (e) Porcentaje de cristalinidad de los compuestos y (f) Microdureza Vickers de los compuestos.

Las propiedades de fusión se caracterizaron por DSC. Los parámetros de fusión y la cristalinidad de los compuestos medidos por DSC se enumeran en la Tabla 4.2 y 4.3. Se puede observar que la muestra pura de UHMWPE mostró un pico endotérmico amplio, con una temperatura de fusión (TM) de 135,50 °C y una cristalinidad de aproximadamente 42%. El TM de las muestras varió sólo ligeramente con el contenido de relleno, lo que indica que el contenido de relleno y la estructura de la red tuvieron un efecto insignificante en el TM [233]. Para los compuestos NPsi, la cristalinidad aumentó un 6 % en comparación con el 4 % de los NP y el 2 % de los compuestos de partículas Micro B₄C.

Tabla 4.2: Datos DSC y perfil de temperatura de cristalización. Velocidad de escaneo 10 °C/min.

Muestras	Temperatura máxima de cristalización. Tc (°C)		Media	Desviación estándar
	S1	S2		
UHMWPE	115.4	114.3	114.85	0.78
Micro 0.1	114.5	114.3	114.40	0.14
Micro 0.3	115.4	114.4	114.90	0.71
Micro 0.5	114.3	114.9	114.60	0.42
NPs 0.1	114.2	114.3	114.25	0.07
NPs 0.3	115.5	114.6	115.05	0.64
NPs 0.5	115.6	115.4	115.50	0.14
NPsi 0.1	114.8	114.7	114.75	0.07
NPsi 0.3	114.9	114.6	114.75	0.21
NPsi 0.5	115.0	115.2	115.10	0.14

Tabla 4.3: Datos DSC y perfil de temperatura de fusión. Velocidad de escaneo 10 °C/min.

Muestras	Temperatura máxima de fusión Tm (°C)		Media	Desviación estándar
	S1	S2		
UHMWPE	134.8	136.2	135.50	0.99
Micro 0.1	134.8	135.1	134.95	0.21
Micro 0.3	133.6	134.1	133.85	0.35
Micro 0.5	134.0	135.2	134.60	0.85
NPs 0.1	134.2	135.2	134.70	0.71
NPs 0.3	135.1	135.7	135.40	0.42
NPs 0.5	134.9	135.1	135.00	0.14
NPsi 0.1	134.9	135.5	135.20	0.42
NPsi 0.3	133.5	134.5	134.00	0.71
NPsi 0.5	134.6	135.2	134.90	0.42

El porcentaje de cristalinidad se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$X_c = \frac{\Delta H}{(1 - \varphi)\Delta H^o}$$

donde φ es la fracción en peso de grafito y ΔH^o es la temperatura de fusión del polietileno 100% cristalino (igual a 293 J/g). La figura 4.3e muestra los cambios en el porcentaje de cristalinidad de los nanocompuestos sintetizados en función del compuesto respectivo. Las barras de error son el resultado de 3 muestras analizadas por compuesto, se utilizó un método lineal y sigmoidal para calcular el área integral debajo de la curva DSC (línea negra y roja respectivamente).

La figura 4.3f muestra el comportamiento de la microdureza de las muestras medidas en una escala Vickers. Las barras de error representan la media calculada con 15 microindentaciones por muestra. El UHMWPE puro tiene una dureza promedio de $3,9 \pm 0,25$ HV mientras que la composición de 0,5 NPsi tiene una dureza de $5,65 \pm 0,54$ HV.

En el análisis FTIR, es posible observar que el espectro de todos los compuestos y UHMWPE puro no presenta picos entre 1720 y 1730 cm^{-1} indicando que el polímero no se oxidó, debido a que este rango es responsable de los picos identificados con la formación de grupos químicos que contienen oxígenos,[233,234]. La ausencia del signo de oxidación en el espectro FTIR evidencia la adecuada selección de los parámetros de moldeo en caliente.

Los picos típicos del carburo de boro B_4C se encuentran en la región del número de onda de 1600 a 700 cm^{-1} . Los espectros FTIR muestran picos de carburo de boro en 1560 cm^{-1} (va C–B–C) y 1058 (va C– B_3) cm^{-1} , para compuestos NPsi. El contenido de carbono del carburo afecta la posición de las bandas de absorción del enlace C-B. El desplazamiento de los picos a la región de baja frecuencia se debe a una disminución en la cantidad de carbono en el carburo de boro y a la aparición de una fase enriquecida en boro $B_{6,5}C$. La banda $\sim 1560\text{ cm}^{-1}$ se atribuye a vibraciones de estiramiento asimétricas va C–B–C en la estructura del compuesto $B_{4,3}C$.

Las pruebas de DSC proporcionaron información sobre el porcentaje de cristalinidad y las propiedades termomecánicas. Se observa que el porcentaje de cristalinidad aumenta según la

concentración de B_4C en el polímero. Estos resultados podrían deberse a la superficie del carburo de boro que puede actuar como sitio de nucleación para la cristalización del polímero. Como resultado, esto produce un aumento en la nucleación y el crecimiento de cristalitos y, a su vez, aumenta la cristalinidad. Aunque las micropartículas de B_4C y las nanoaglomeraciones de partículas disminuyen la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que puede resultar en una disminución de las propiedades mecánicas y un aumento en la probabilidad de microfracturas en la interfaz carga-matriz.

La figura 4.3f, evidencia que, al aumentar el contenido de carburo de boro en el polímero, aumenta la dureza Vickers del material compuesto. Este aumento de dureza se puede atribuir a las excelentes propiedades mecánicas del B_4C , que puede soportar cargas parciales y desempeñar un papel esencial en la transferencia de carga dentro de la matriz polimérica[218,235].

Los valores de dureza al rayado de los compuestos seleccionados se muestran en un histograma en la figura 4.4. En comparación con el UHMWPE virgen, la dureza al rayado de los compuestos fue mayor. Para las tres series micro, NP y NPsi respectivamente, en general, aumentó con la cantidad de relleno. Para las micropartículas de B_4C con un aumento en el porcentaje de relleno, la dureza aumentó, aunque la variación fue marginal con un mayor porcentaje de relleno. La dureza de las nanopartículas irradiadas o no fue ligeramente mayor que la de las micropartículas para la misma carga de relleno. Esto se debe a que las NP y las NPsi tienen nanopartículas muy compactas que en el sistema de micropartículas. El UHMWPE puro muestra una dureza al rayado de 159,15 MPa, mientras que la composición de 0,5 NPsi tiene una dureza de 289,56 MPa.

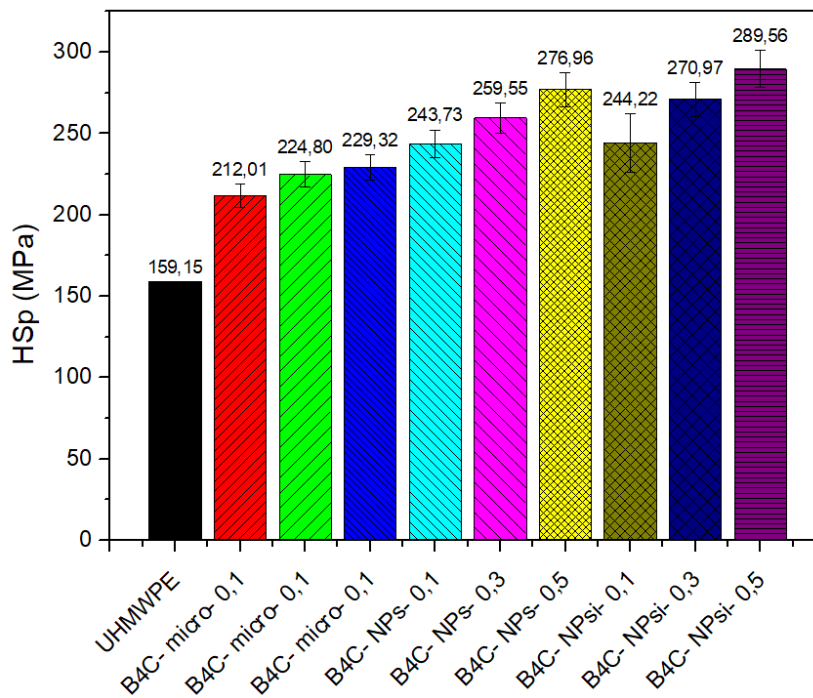


Figura 4.4: Dureza al rayado (HSp) de compuestos (indentador de diamante con ángulo de vértice de 120°; carga de 10 N; movimiento alternativo; longitud de carrera de 10 mm).

4.4. Evaluación tribológica de los compuestos UHMWPE/B₄C

4.4.1. Pruebas tribológicas utilizadas

El análisis de desgaste se realizó utilizando un tribómetro de bola sobre disco (BOD), equipado con un estereoscopio y una cámara digital. Se utilizó una celda de carga para medir la fuerza de fricción, y una computadora se empleó como centro de procesamiento y para la recolección de datos. Las muestras se evaluaron utilizando una bola de acero inoxidable según lo establecido por la norma ASTM-G99:2000 de 11 mm de diámetro. Los parámetros utilizados fueron los siguientes: carga de 30 N, velocidad de deslizamiento de 0,196 m/s (250 rpm), radio de desgaste circular de la pista de 7,5 mm y una distancia total de deslizamiento de 3000 m. Durante cada prueba se registraron continuamente el coeficiente de fricción y el progreso de las pistas de desgaste. Se realizaron tres experimentos para cada compuesto y UHMWPE prístino para obtener mejores resultados estadísticos.

Para el análisis y procesamiento de datos se utilizaron las normas ASTM-G99:2000. El volumen perdido (V_{Lost}) se calculó mediante la ecuación (2):

$$V_{Lost} = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1}(d/2r) - (d/4)(4r^2 - d^2)^{1/2} \right]$$

Dónde:

R = radio de la pista de desgaste

d = ancho de la pista de desgaste

r = radio de la bola.

Las dimensiones de la pista de desgaste se obtuvieron con la ayuda del software ImageJ (Image Processing and Analysis en Java). Los parámetros de desgaste se midieron en 6 posiciones diferentes con una rotación de 60 grados entre cada una. (Ver Figura 4.5)

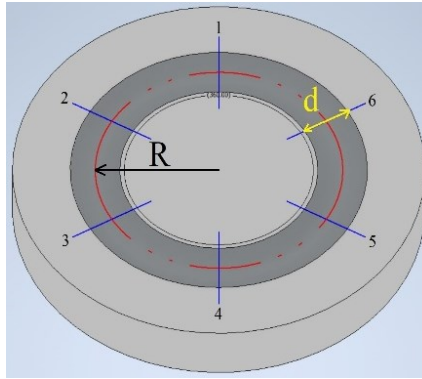


Figura 4.5: Esquema de medición del desgaste

La tasa de desgaste K de los composites se determinó a partir del volumen del material desprendido, mediante la siguiente ecuación (3):

$$K = \frac{V_{Lost}}{N * S_D}$$

Dónde:

VLost [mm³] es el volumen de materiales perdidos.

N [N] la carga normal y SD [m] la distancia de deslizamiento.

No se consideró el desgaste de la bola para este ensayo (la bola puede considerarse como un sólido rígido que no presentará deformaciones ni desgaste). El análisis de la morfología de la huella de desgaste en los compuestos se realizó empleando microscopía confocal (Alicona IF-

EdgeMaster) y microscopía electrónica de barrido (SEM, Hitachi Modelo SU 8020). La desviación estándar es una medida de variabilidad o diversidad ampliamente utilizada en estadística y teoría de probabilidad. Por lo tanto, se utilizó la desviación estándar para evaluar la tendencia de variación.

4.4.2. Resultados del comportamiento tribológico

La figura 4.6 representa la huella de desgaste de las muestras después del ensayo de rayado realizado mediante microscopía confocal. Es posible observar que las muestras con micropartículas presentan un canal principal con mayor profundidad en comparación con los compuestos de nanopartículas, además la pista de desgaste del UHMWPE prístino presenta un ancho mayor en relación de comparación con los compuestos B₄C. La aparición de surcos y microfisuras es mayor en UHMWPE prístino y microcompuestos de B₄C.

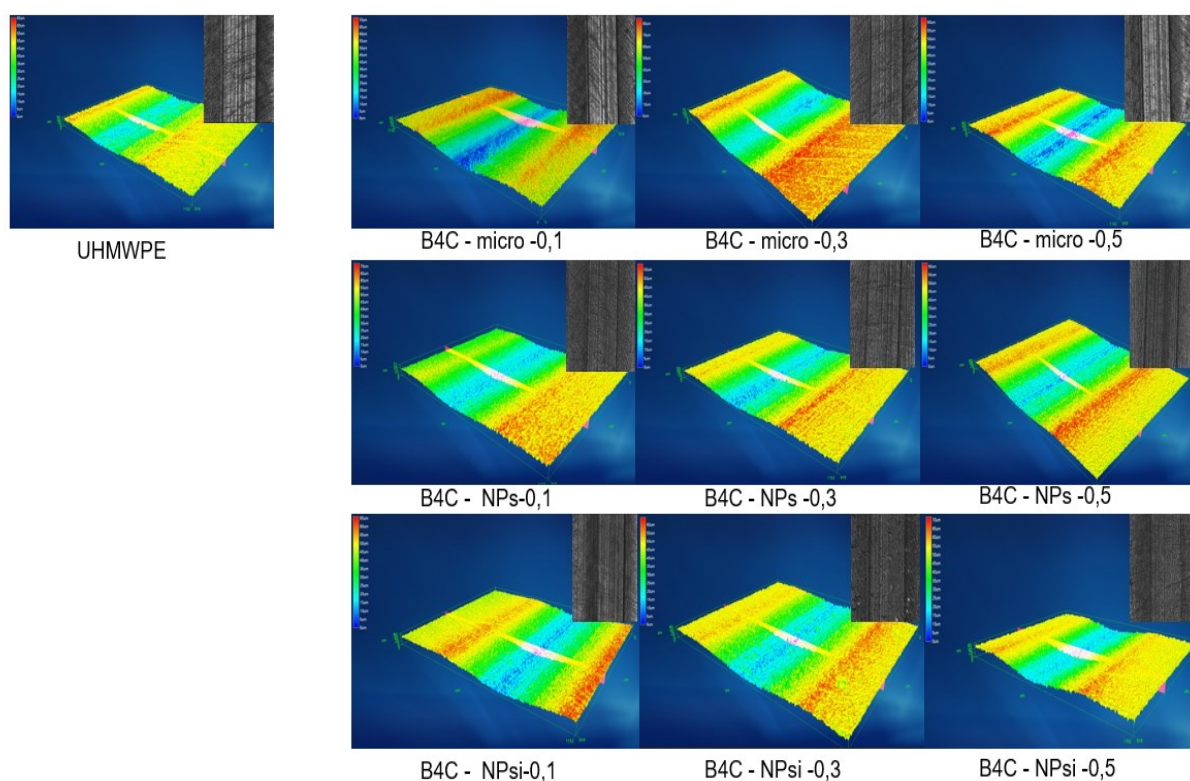


Figura 4.6: Imágenes confocales de la huella de desgaste mediante la prueba de rayado de todos los compuestos evaluados.

La figura 4.7 representa la huella de desgaste de las muestras después de realizar la prueba de BOD mediante microscopía confocal. En la imagen se observa el ancho de la huella de

desgaste junto con algunas estrías, rayones y escombros o terceros cuerpos en las zonas aledañas. Se puede observar que las muestras de nanopartículas irradiadas no muestran un ancho de huella de desgaste menor que los microcompuestos para las mismas concentraciones de B_4C (0,1, 0,3 y 0,5% en peso). La morfología de la pista de desgaste muestra que la superficie pura de UHMWPE está cubierta de rayones y pequeños poros. La superficie de las muestras de NPs y NPsi con concentraciones de 0,1-0,5% se ven menos afectadas por estos fenómenos, mientras que para las concentraciones de micropartículas se puede observar la aparición de microfisuras e incluso partículas aglomeradas provenientes del composite.

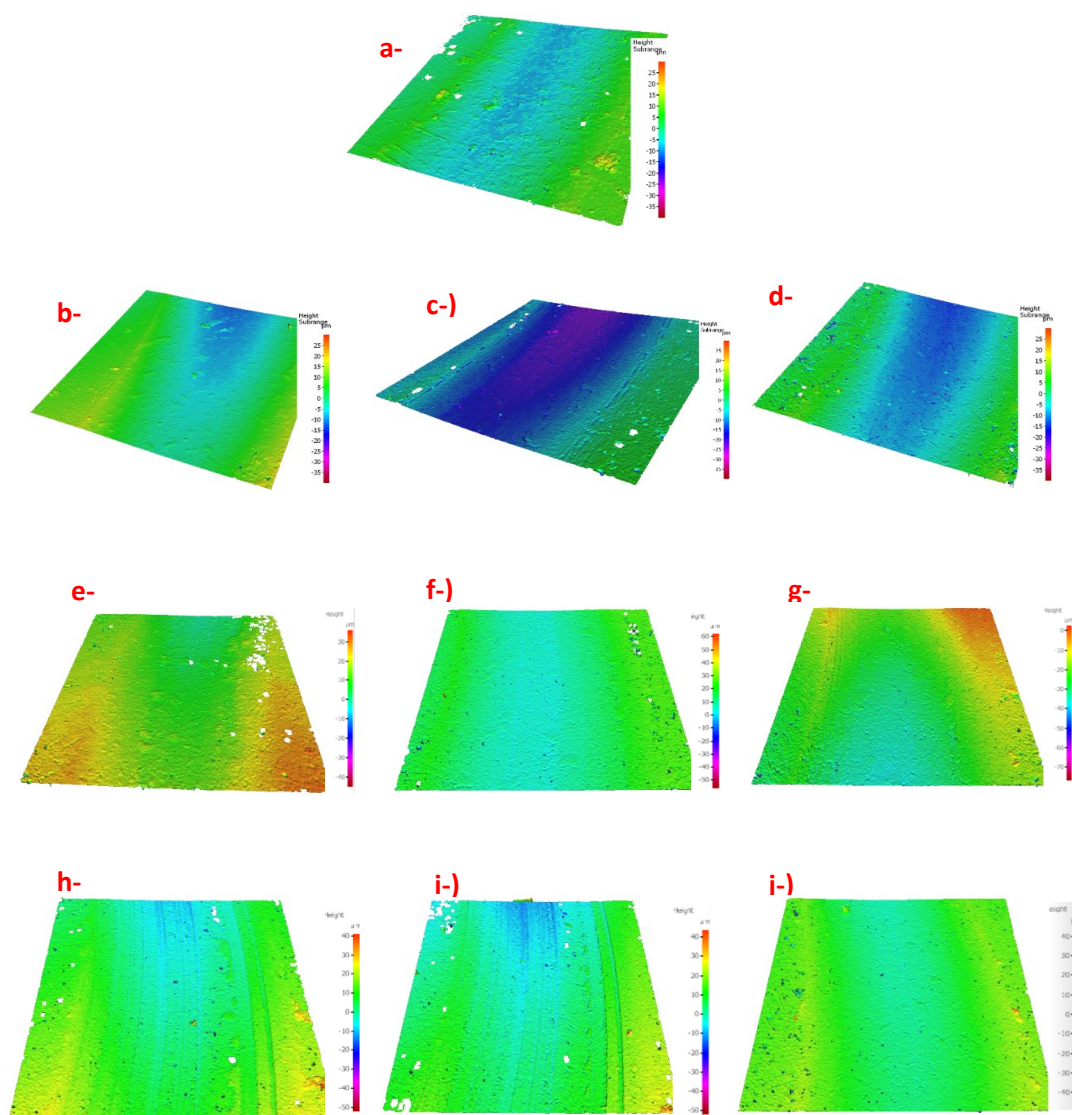


Figura 4.7: Imágenes confocales de la trayectoria de desgaste mediante la prueba BOD de todos los compuestos evaluados. a) UHMWPE puro, (b) micro-0,1, (c) micro 0,3, (d) micro 0,5, (e) NP 0,1, (f) NP 0,3, (g) NP 0,5, (h) NPsi 0,1, (i) NPsi 0,3 y (j) NPsi 0,5

La Tabla 4.4 informa los valores promedio de rugosidad de la superficie (Ra) posteriores a las pruebas, para conocer la condición final de la superficie en la pista de desgaste.

Tabla 4.4: Promedio de los valores de rugosidad (Ra) posteriores a la prueba en la pista de desgaste.

	UHMWPE	Micro 01	Micro 0.3	Micro 0.5	NPs 0.1	NPs 0.3	NPs 0.5	NPsi 0.1	NPsi 0.3	NPsi 0.5
1	0.3343	0.2147	0.3876	0.7355	0.4531	0.8367	0.5948	0.841	0.6999	0.2795
2	0.3811	0.1741	0.2754	0.5123	0.2343	0.8513	0.3809	0.595	0.6598	0.3786
3	0.4217	0.2033	0.4569	0.5315	0.4160	0.6193	0.6410	0.708	0.6887	0.3791
Media	0.3790	0.1974	0.3733	0.5931	0.3678	0.7691	0.5389	0.7147	0.6828	0.3457
Desviación estándar	0.04	0.02	0.09	0.12	0.12	0.13	0.14	0,12	0.02	0.06

La Tabla 4.5 muestra los parámetros geométricos promedio de la pista de desgaste medidos en tres probetas por concentración, los cuales se utilizaron para calcular la pérdida volumétrica de material experimentada por las muestras.

Tabla 4.5: Promedio de parámetros utilizados para calcular el Volumen perdido.

	UHMWPE	Micro 01	Micro 0.3	Micro 0.5	NPs 0.1	NPs 0.3	NPs 0.5	NPsi 0.1	NPsi 0.3	NPsi 0.5
Parámetros	Promedio de parámetros de desgaste [mm]									
R	9.094	9.018	8.431	8.713	8.798	8.985	8.649	8.696	8.541	9.153
r	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550	5.550
d	1.468	1.445	1.474	1.402	1.435	1.417	1.340	1.387	1.327	1.352

La Tabla 4.6 reporta la profundidad promedio de la pista de desgaste en micrómetros (μm) para conocer el estado final de la superficie de esta.

Tabla 4.6: Promedio de mediciones relativas (Δz) posteriores a la prueba en la pista de desgaste mediante microscopía confocal.

	UHMWPE	Micro 01	Micro 0.3	Micro 0.5	NPs 0.1	NPs 0.3	NPs 0.5	NPsi 0.1	NPsi 0.3	NPsi 0.5
	Profundidad de la huella de desgaste en micrómetros (μm)									
1	18,722	15,875	16,070	15,567	13,324	16,065	16,074	15,513	12,463	15,743
2	17,616	15,636	16,753	17,978	14,767	14,890	17,267	14,676	12,628	14,812
3	18,886	16,096	16,636	15,754	12,893	15,146	16,721	12,332	13,598	15,397
Media	18,408	15,869	16,486	16,433	13,661	15,367	16,687	14,174	12,896	15,317
Desviación estándar	0,69	0,23	0,37	1,34	0,98	0,62	0,60	1,65	0,61	0,47

Durante las pruebas de desgaste, el coeficiente de fricción varió entre 0,09 y 0,14 (ver figura 4.8). Los compuestos con nanopartículas mostraron una disminución en el COF en comparación con el UHMWPE prístino, mientras que las otras muestras tendieron a aumentar, alcanzando valores estables de 0,13 y 0,14.

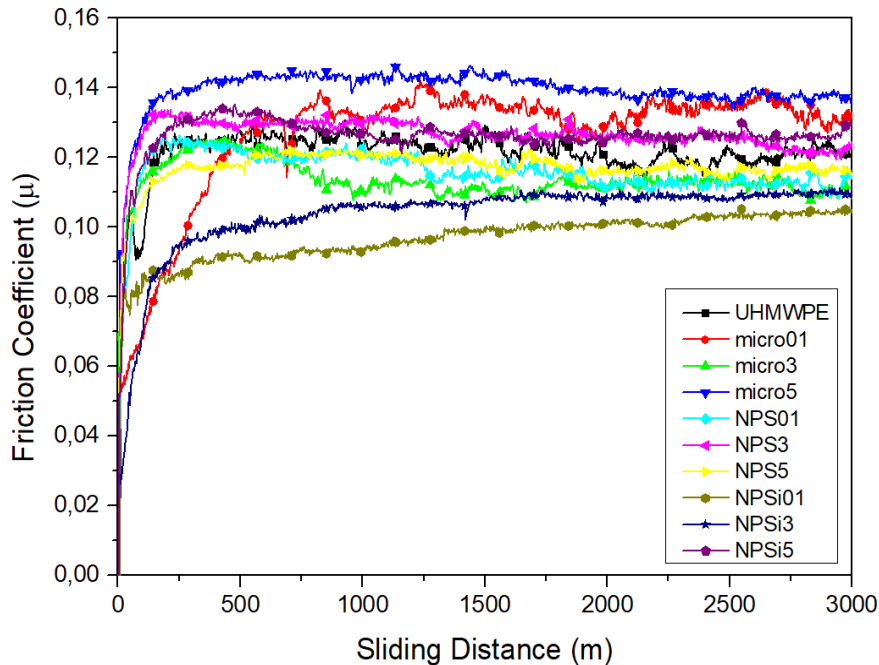


Figura 4.8: Variaciones del coeficiente de fricción de los composites UHMWPE/ B₄C.

Los compuestos con nanopartículas de NPsi en composiciones de 0,1, 0,3 y 0,5% en peso mostraron una tasa de desgaste específico más baja (calculada utilizando datos de pérdida de volumen) que el UHMWPE puro y las composiciones de otras nanopartículas y micropartículas. En la figura 4.9, las barras de error son los resultados de la evaluación en la prueba de bola sobre disco, utilizando tres muestras por compuesto. Las muestras de microcompuestos con 0,1, 0,3 y 0,5% en peso de B₄C demostraron una reducción en la tasa de desgaste en comparación con el UHMWPE prístino del 10%, las muestras de Nps a la misma concentración del 20% y las muestras de NPsi del 30%, respectivamente.

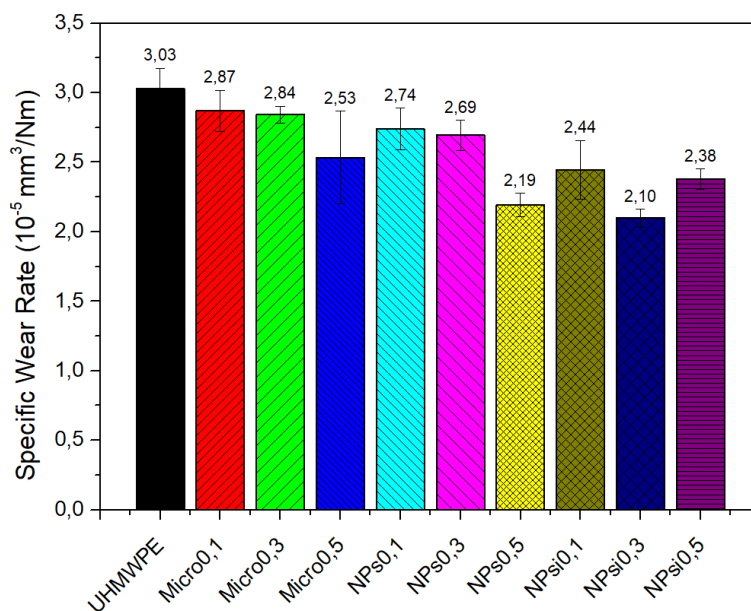


Figura 4.9: Variación de la tasa de desgaste de los compuestos UHMWPE/B₄C.

De acuerdo con el comportamiento de los COF (ver figura 4.8), es posible ver que las muestras con NPs_i mostraron una disminución en el COF en comparación con el UHMWPE prístino. Esto podría atribuirse a factores como una mejor distribución de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica, una mayor cristalinidad y también un posible fenómeno de lubricación sólida proporcionado por las nanopartículas de grafito. Por otro lado, los compuestos con micropartículas formaron partículas más grandes (nanopartículas aglomeradas) en la superficie, lo que dio como resultado un COF mayor que el del UHMWPE prístino. Este comportamiento puede explicarse en términos de la energía necesaria para eliminar o fracturar partículas de carburo de boro más grandes (cerca de 10 micras).

En la figura 4.9, se puede ver cómo aumenta la resistencia al desgaste para los compuestos de nanopartículas con concentraciones (por debajo del 0,5% en peso); además, a estas concentraciones, la cristalinidad, el endurecimiento Vickers y la prueba de rayado mostraron los valores más altos. Por el contrario, en compuestos de micropartículas con concentraciones similares la resistencia al desgaste disminuye.

Se utilizó SEM para realizar un análisis detallado de la morfología y los fenómenos presentes en la superficie de desgaste. También se empleó para documentar los daños ocasionados en las muestras durante la prueba tribológica. (Ver figura 4.10)

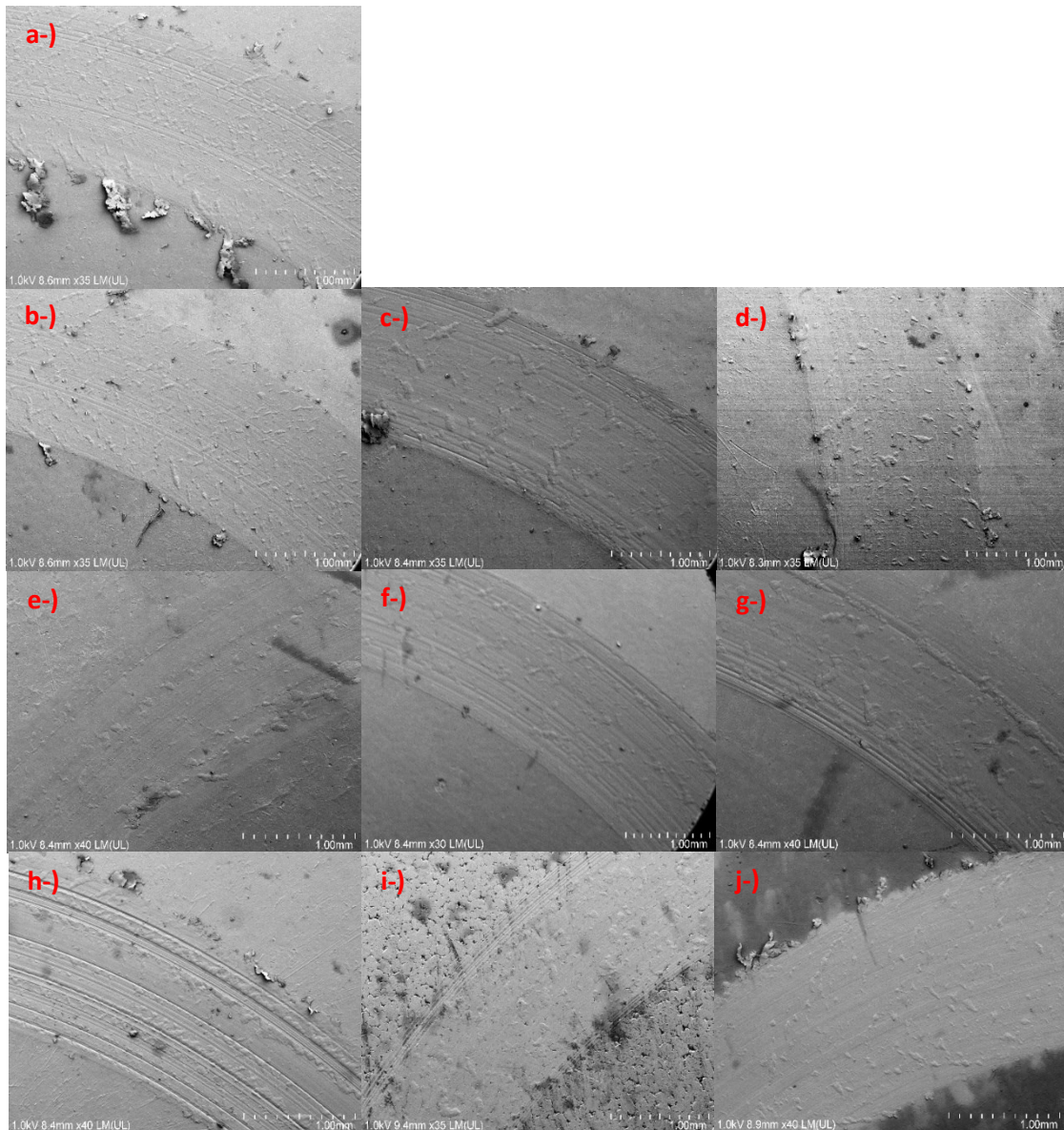


Figura 4.10: SEM a 40X de las huellas de desgaste en compuestos UHMWPE/B₄C: (a) UHMWPE puro, (b) micro-0,1, (c) micro 0,3, (d) micro 0,5, (e) NP 0,1, (f) NP 0,3, (g) NP 0,5, (h) NPsi 0,1, (i) NPsi 0,3 y (j) NPsi 0,5

Para micro B₄C, donde se aumentó la rigidez de los compuestos, el mecanismo de desgaste por fatiga fue el fenómeno dominante. El desgaste por fatiga fue producido por la tensión cíclica y la incapacidad de las partículas de B₄C para transferir la tensión a la matriz (ver figura 4.11 (c)). Esto implica que en las líneas de deslizamiento crecen microfisuras y surcos de entre 5 y 10 μm de ancho y de 50 a 70 μm de largo (ver figura 4.11 (d)). La baja resiliencia del compuesto da como resultado la delaminación de las escamas onduladas, consulte la figura 4.11 (b).

En el caso del UHMWPE prístino, fue evidente una mayor deformación plástica. Esto conduce a una topografía de crestas sobresalientes en la superficie desgastada. El corte de asperezas forma escamas onduladas y muchos surcos en la pista de desgaste. Es evidente que la abrasión es el mecanismo de desgaste dominante, ver figura 4.10 y 11a. Para compuestos con B₄C no irradiado al 0,1, 0,3 y 0,5% en peso, el daño abrasivo disminuye debido a la mejora de las propiedades mecánicas como resultado del refuerzo de relleno inorgánico. Además, la fina y mejor dispersión aumentó no solo las propiedades mecánicas sino también el COF debido a una mejor lubricación sólida. Las figuras 4.10i y 4.10j muestran que la superficie de estos compuestos exhibió un desgaste leve con una superficie mínimamente dañada y baja presencia de ondulaciones y arboledas. Asimismo, se observó una leve presencia de escombros o daños por parte del tercer cuerpo.

La figura 4.11a muestra las micrografías SEM de microcompuestos y algunos defectos de desgaste. A medida que aumentaba el tamaño del relleno, aumentaba la profundidad de las ranuras. En el caso de los restos prístinos en forma de cinta de UHMWPE, se observaron (ver figura 4.11e) que resultaron de la naturaleza altamente dúctil de la matriz debido a que el microcorte es el principal modo de falla.

La profundidad de las ranuras y la huella de desgaste fue mucho mayor que para otros microcompuestos (ver figura 4.10, 4.11 y Tabla 5), lo que indica que el grado de microarado en el polímero puro también fue mayor. Así, los procesos de mayor grado de microcorte y microarado en UHMWPE fueron responsables de su mayor tasa de desgaste en comparación con los nanocompuestos. En el caso de los microcompuestos, las micrografías respaldaron plenamente estas observaciones, ya que la extensión del microarado y el microcorte aumentó lentamente, como se ve en cintas largas y surcos más profundos. Los mecanismos de falla del microcompuesto en comparación con el UHMWPE puro fueron menos severos debido al aumento de la dureza.

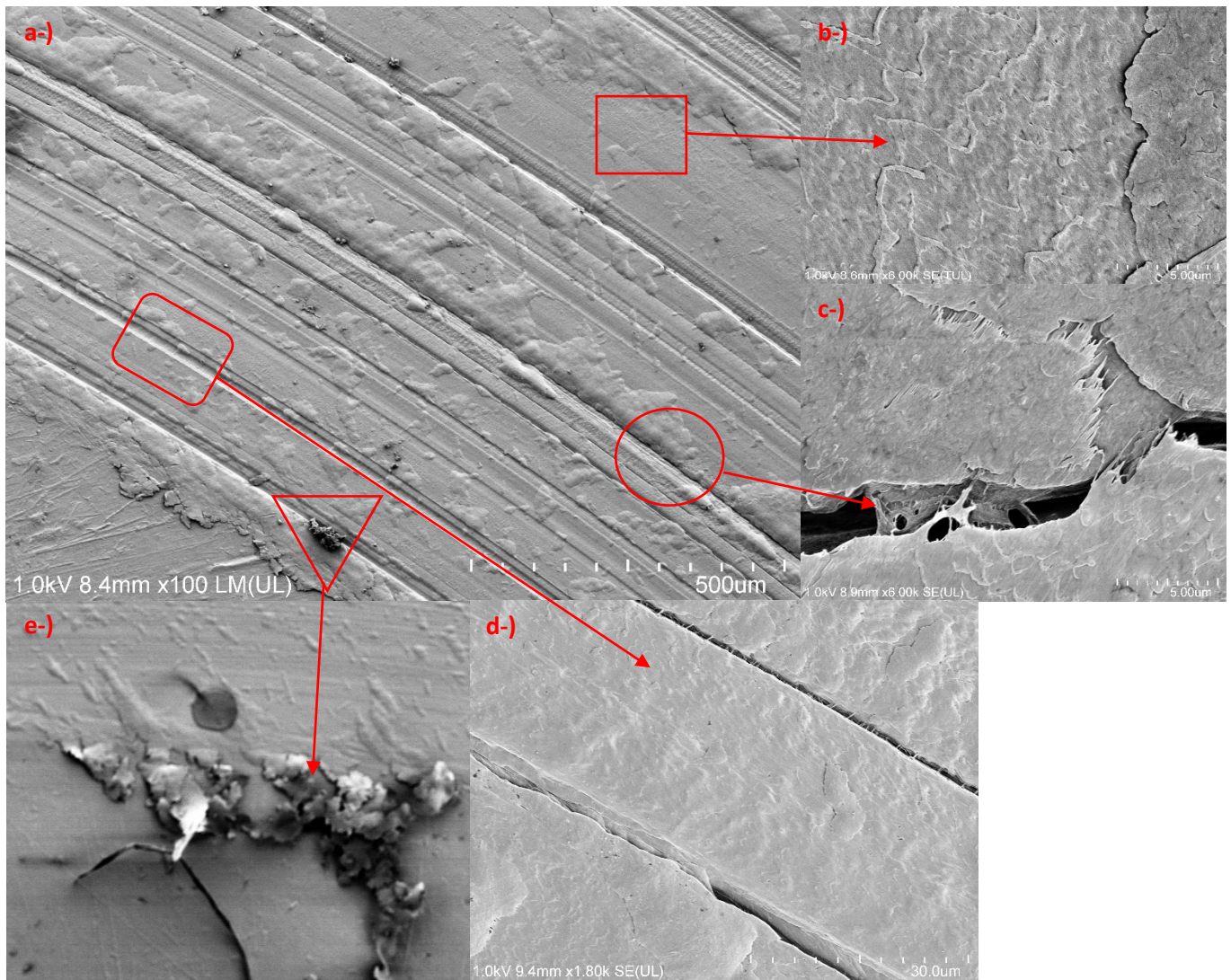


Figura 4.11: Imágenes SEM con diferentes aumentos para observar defectos de desgaste en pistas de desgaste en compuestos UHMWPE/B₄C: (a) pista de desgaste del compuesto de micropartículas, (b) zona de delaminación y escamas onduladas, (c) Relleno - Matriz, separación por desgaste por fatiga, (d) microfisuras y surcos, y (e) escombros

4.5.Conclusiones

Con base en la prueba de rayado y la prueba de desgaste de BOD realizadas en el estudio sobre compuestos desarrollados con diferentes cantidades y tamaños de partículas de B₄C en UHMWPE, se extrajeron las siguientes conclusiones.

- La incorporación de B₄C en el UHMWPE mejoró las propiedades mecánicas y térmicas. La dureza Vickers aumentó a medida que aumentó el contenido de B₄C, y la dureza máxima de

los compuestos osciló entre 4,58 y 5,65 HV, alcanzando sus valores más altos para una composición de 0,5% en peso con nanopartículas de B₄C irradiadas con láser.

- Debido a la inclusión de partículas B₄C (nano, nanoirradiadas y micro tamaños), la dureza al rayado y la resistencia al desgaste de los compuestos aumentaron significativamente. Esto dependía de la cantidad y el tamaño de la partícula. En el caso de las nanopartículas nano irradiadas, estas presentaron un mejor comportamiento con un incremento del 45 % de la dureza al rayado y una reducción del 30 % de la tasa de desgaste en comparación con el UHMWPE prístino.
- Los nanocompuestos mostraron alrededor de un 20% más de resistencia al desgaste que los microcompuestos con la misma carga de relleno (0,1, 0,3 y 0,5% en peso). NPsi con 0,3% en peso de carga impartió la mayor resistencia al desgaste, y NPsi con 0,5% en peso de refuerzo proporcionó la mayor dureza al rayado.
- La abrasión y el microcorte fueron el principal mecanismo de falla que controlaba la resistencia al desgaste de los compuestos. Con el aumento de la dureza, el alcance de estos dos mecanismos disminuyó. Los nanocompuestos tenían valores de dureza más altos en comparación con los microcompuestos que contenían refuerzos similares de partículas de B₄C y, por tanto, resistencia al desgaste.

Capítulo 5

Conclusiones generales y Recomendaciones

Las conclusiones generales del estudio revelan resultados significativos en la caracterización y aplicación de nanopartículas obtenidas por PLAL como recubrimientos tribológicos y en la síntesis de nanopartículas esféricas de B₄C mediante irradiación láser en acetona.

En el caso de las nanopartículas de carbono obtenidas por PLAL, se encontró que la absorción óptica de los coloides revela picos característicos para el óxido de grafeno, evidenciando cambios en la estructura grafitica con diferentes porcentajes de reducción. Además, el análisis por XPS confirmó la reducción de grupos oxigenados en rGO, proporcionando detalles sobre los enlaces carbono-carbono y la presencia de grupos funcionales específicos. La espectroscopía Raman reveló cambios en la estructura de grafeno durante la reducción, indicando una disminución en el tamaño promedio de las láminas de grafeno. La morfología de las nanopartículas presentó una forma esférica y una estructura romboédrica característica del grafito, demostrando la presencia de orden cristalino.

En cuanto a los recubrimientos, se observó que la morfología mostró un crecimiento circular cerca de los puntos de nucleación de gotas, con variaciones en la rugosidad superficial según el medio líquido utilizado, siendo mayor para recubrimientos obtenidos mediante las nanopartículas en DMF. Los recubrimientos presentaron diferencias en ductilidad y parámetros tribológicos, con la delaminación más pronunciada en recubrimientos con ETG 25% y DMF. La dureza de los recubrimientos varió, siendo mayor para las nanopartículas obtenidas en ETG 50%. La nanoindentación reveló menor profundidad de indentación y mayor dureza en las muestras recubiertas en comparación con la muestra sin recubrimiento. Las relaciones H/E , H/E^2 y H^3/E^2 indicaron que el recubrimiento con NP_s de ETG 50% presentó la mejor resistencia al desgaste.

En el caso de la síntesis de nanopartículas esféricas de B₄C mediante irradiación láser en acetona, se observó que el proceso llevó a la formación de enlaces B-O y la creación de defectos, como se evidenció en los resultados de XPS. El análisis UV-Vis mostró modificaciones en las bandas prohibidas, y la morfología esférica de las partículas sugiere que

se fundieron mediante calentamiento láser, reduciendo el tamaño de las nanopartículas a un rango de 5 a 45 nm.

En cuanto a los compuestos desarrollados con diferentes cantidades y tamaños de partículas de B₄C en UHMWPE, se extrajeron las siguientes conclusiones. La incorporación de B₄C mejoró significativamente las propiedades mecánicas y térmicas, con un aumento en la dureza Vickers, alcanzando valores más altos para composiciones específicas, como el 0,5% en peso con nanopartículas de B₄C irradiadas con láser. La resistencia al desgaste y la dureza aumentaron con la inclusión de partículas B₄C, siendo más pronunciado en el caso de nanopartículas nanoirradiadas, que exhibieron un comportamiento superior en comparación con el UHMWPE puro. Los nanocompuestos también demostraron alrededor de un 20% más de resistencia al desgaste que los microcompuestos con la misma carga de relleno, y la abrasión y el microcorte fueron los principales mecanismos de falla. En resumen, estas conclusiones destacan el potencial de las nanopartículas de B₄C en mejorar las propiedades de los compuestos, ofreciendo perspectivas prometedoras para aplicaciones médicas y sistemas tribológicos en escala nanométrica.

En resumen, estas conclusiones subrayan la importancia y el potencial de ambas líneas de investigación en el desarrollo de aplicaciones prácticas, desde dispositivos médicos hasta sistemas tribológicos en escala nanométrica. Las mejoras observadas en propiedades mecánicas y térmicas, así como en la resistencia al desgaste, indican un camino prometedor para futuras aplicaciones en diversos campos de la ciencia de materiales.

Considerando los resultados obtenidos en este estudio, se recomienda llevar a cabo pruebas tribológicas más detalladas y específicas, focalizándose en las diferentes nanopartículas obtenidas. La implementación de técnicas avanzadas como el nanoscratch permitirá evaluar con mayor precisión la resistencia al desgaste y la adhesión de los recubrimientos a una escala nanométrica. En el caso de los compuestos poliméricos sería conveniente evaluar el comportamiento tribológico mediante pruebas biaxiales de desgaste.

Además, se sugiere realizar análisis de citotoxicidad para evaluar el impacto biológico de las nanopartículas en células específicas, brindando una comprensión más completa de la biocompatibilidad de los materiales. La incorporación de estudios de implantación in vivo

también es esencial para evaluar el comportamiento de los recubrimientos y las nanopartículas en entornos biológicos más complejos, ofreciendo información relevante sobre la respuesta tisular y la biointeracción de los materiales en condiciones más cercanas a situaciones clínicas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G.K. Yogesh, E.P. Shuaib, A.K. Priya, P. Rohini, S.V. Anandhan, U.M. Krishnan, V. Kalyanavalli, S. Shukla, D. Sastikumar, Synthesis of water-soluble fluorescent carbon nanoparticles (CNPs) from nanosecond pulsed laser ablation in ethanol, *Opt. Laser Technol.* 135 (2021) 106717.
- [2] V. Piotto, L. Litti, V. Zin, M. Meneghetti, One-step laser ablation synthesis of magnetic nanoparticles with carbon coating for tribological applications, *Tribol. Int.* 183 (2023) 108371.
- [3] N.M. Mwenze, M. Juma, M. Maaza, Z. Birech, M.S. Dhlamini, Laser liquid ablation for silver nanoparticles synthesis and conjugation with hydroxychloroquine for Covid-19 treatment, *Mater. Today Proc.* (2023).
- [4] S.A.M. Ealia, M.P. Saravanakumar, A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2017: p. 32019.
- [5] A. Schwenke, P. Wagener, S. Nolte, S. Barcikowski, Influence of processing time on nanoparticle generation during picosecond-pulsed fundamental and second harmonic laser ablation of metals in tetrahydrofuran, *Appl. Phys. A.* 104 (2011) 77–82.
- [6] A. Chemin, J. Lam, G. Laurens, F. Trichard, V. Motto-Ros, G. Ledoux, V. Jarý, V. Laguta, M. Nikl, C. Dujardin, Doping nanoparticles using pulsed laser ablation in a liquid containing the doping agent, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 3963–3972.
- [7] H. Zeng, X.W. Du, S.C. Singh, S.A. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai, Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: A review, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 1333–1353. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102295>.
- [8] S. Dittrich, R. Streubel, C. McDonnell, H.P. Huber, S. Barcikowski, B. Gökce, Comparison of the productivity and ablation efficiency of different laser classes for laser ablation of gold in water and air, *Appl. Phys. A.* 125 (2019) 1–10.

- [9] F. Taccogna, M. Dell'Aglio, M. Rutigliano, G. Valenza, A. De Giacomo, On the growth mechanism of nanoparticles in plasma during pulsed laser ablation in liquids, *Plasma Sources Sci. Technol.* 26 (2017) 45002.
- [10] A.R. Casavola, G. Colonna, A. De Giacomo, O. De Pascale, M. Capitelli, Experimental and theoretical investigation of laser-induced plasma of a titanium target, *Appl. Opt.* 42 (2003) 5963–5970.
- [11] X. Li, Y. Guan, Theoretical fundamentals of short pulse laser–metal interaction: A review, *Nanotechnol. Precis. Eng.* 3 (2020) 105–125.
- [12] Y. Yamamuro, T. Shimoyama, J. Yan, Generation of nanopore structures in yttria-stabilized zirconia by femtosecond pulsed laser irradiation, *J. Mater. Res. Technol.* 23 (2023) 1155–1176.
- [13] H. Shi, Q. Song, Y. Hou, S. Yue, Y. Li, Z. Zhang, M. Li, K. Zhang, Z. Zhang, Investigation of structural transformation and residual stress under single femtosecond laser pulse irradiation of 4H–SiC, *Ceram. Int.* 48 (2022) 24276–24282.
- [14] H. Zhang, Y. Qian, L. Zhang, M. Jiang, H. Huang, J. Yan, Significant improvement in surface hardness of Zr-based metallic glass by nanosecond pulsed laser irradiation in graphite powder water suspension, *Surf. Coatings Technol.* 454 (2023) 129195.
- [15] O. Mouane, E. Sideras-Haddad, D. Wamwangi, A. Forbes, G. Peters, R.M. Erasmus, B. Mwakikunga, T. Gkanetsos, Formation of monodispersed carbon nanospheres by pulsed laser irradiation of HOPG, *Mater. Chem. Phys.* 253 (2020) 123269.
- [16] R. Intartaglia, K. Bagga, F. Brandi, Study on the productivity of silicon nanoparticles by picosecond laser ablation in water: towards gram per hour yield, *Opt. Express.* 22 (2014) 3117–3127.
- [17] A. Sikora, D. Grojo, M. Sentis, Wavelength scaling of silicon laser ablation in picosecond regime, *J. Appl. Phys.* 122 (2017).
- [18] J. Kim, D.A. Reddy, R. Ma, T.K. Kim, The influence of laser wavelength and fluence

on palladium nanoparticles produced by pulsed laser ablation in deionized water, *Solid State Sci.* 37 (2014) 96–102.

- [19] A. Kanitz, J.S. Hoppius, M. Fiebrandt, P. Awakowicz, C. Esen, A. Ostendorf, E.L. Gurevich, Impact of liquid environment on femtosecond laser ablation, *Appl. Phys. A.* 123 (2017) 1–7.
- [20] S.A. Al-Mamun, R. Nakajima, T. Ishigaki, Effect of liquid level and laser power on the formation of spherical alumina nanoparticles by nanosecond laser ablation of alumina target, *Thin Solid Films.* 523 (2012) 46–51.
- [21] J. Liu, D. Wu, X. Hu, S. Liu, H. Wu, R. Hai, C. Li, H. Ding, Study of spectral intensity of the laser ablated tungsten plasma and ablation mass at various laser spot sizes and laser fluence in vacuum environment, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 199 (2023) 106569.
- [22] E. Solati, M. Mashayekh, D. Dorrani, Effects of laser pulse wavelength and laser fluence on the characteristics of silver nanoparticle generated by laser ablation, *Appl. Phys. A.* 112 (2013) 689–694.
- [23] J. Stašić, L. Živković, M. Trtica, Optimization of silver nanoparticles production by laser ablation in water using a 150-ps laser, *J. Nanoparticle Res.* 18 (2016) 1–10.
- [24] M.S. Muhsin, J.A. Saimon, E.T. Salim, M.A. Qaeed, A study beyond laser fluence threshold on WO₃ nanoparticle, employing pulsed laser ablation in liquid, *J. Opt.* (2023) 1–9.
- [25] Y. Wang, M. Zhang, Y. Dong, J. Zhao, X. Zhu, Y. Li, L. Fan, H. Leng, Morphology modelling and validation in nanosecond pulsed laser ablation of metallic materials, *Precis. Eng.* 79 (2023) 34–42.
- [26] J. Schille, L. Schneider, P. Lickschat, U. Loeschner, R. Ebert, H. Exner, High-pulse repetition frequency ultrashort pulse laser processing of copper, *J. Laser Appl.* 27 (2015).

- [27] D. Moskal, J. Martan, M. Honner, C. Beltrami, M.-J. Kleefoot, V. Lang, Inverse dependence of heat accumulation on pulse duration in laser surface processing with ultrashort pulses, *Int. J. Heat Mass Transf.* 213 (2023) 124328.
- [28] L. Jiang, H.-L. Tsai, A plasma model combined with an improved two-temperature equation for ultrafast laser ablation of dielectrics, *J. Appl. Phys.* 104 (2008).
- [29] A.H. Galmed, O. Balachninaite, O.A. Nassef, Effect of laser pulse duration on relative hardness estimation using LIBS, *Opt. Laser Technol.* 161 (2023) 109184.
- [30] J. Byskov-Nielsen, J.-M. Savolainen, M.S. Christensen, P. Balling, Ultra-short pulse laser ablation of copper, silver and tungsten: experimental data and two-temperature model simulations, *Appl. Phys. A.* 103 (2011) 447–453.
- [31] M.H. Mahdiah, B. Fattahi, Size properties of colloidal nanoparticles produced by nanosecond pulsed laser ablation and studying the effects of liquid medium and laser fluence, *Appl. Surf. Sci.* 329 (2015) 47–57.
- [32] A. Baladi, R.S. Mamoori, Investigation of different liquid media and ablation times on pulsed laser ablation synthesis of aluminum nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 7559–7564.
- [33] H.W. Kang, H. Lee, A.J. Welch, Laser ablation in a liquid-confined environment using a nanosecond laser pulse, *J. Appl. Phys.* 103 (2008).
- [34] A. Subhan, A.-H.I. Mourad, Y. Al-Douri, Influence of laser process parameters, liquid medium, and external field on the synthesis of colloidal metal nanoparticles using pulsed laser ablation in liquid: a review, *Nanomaterials.* 12 (2022) 2144.
- [35] A. Resano-Garcia, Y. Battie, A. Koch, A. En Naciri, N. Chaoui, Influence of the laser light absorption by the colloid on the properties of silver nanoparticles produced by laser ablation in stirred and stationary liquid, *J. Appl. Phys.* 117 (2015).
- [36] F. Luo, Y. Guan, W. Ong, Z. Du, G. Ho, F. Li, S. Sun, G. Lim, M. Hong, Enhancement of pulsed laser ablation in environmentally friendly liquid, *Opt. Express.* 22 (2014)

23875–23882.

- [37] Y. Jiang, P. Liu, Y. Liang, H.B. Li, G.W. Yang, Promoting the yield of nanoparticles from laser ablation in liquid, *Appl. Phys. A.* 105 (2011) 903–907.
- [38] M.A. Valverde-Alva, T. García-Fernández, E. Esparza-Alegría, M. Villagrán-Muniz, C. Sánchez-Aké, R. Castañeda-Guzmán, M.B. de La Mora, C.E. Márquez-Herrera, J.L.S. Llamazares, Laser ablation efficiency during the production of Ag nanoparticles in ethanol at a low pulse repetition rate (1–10 Hz), *Laser Phys. Lett.* 13 (2016) 106002.
- [39] S.C. Ray, Application and uses of graphene oxide and reduced graphene oxide, *Appl. Graphene Graphene-Oxide Based Nanomater.* 6 (2015) 39–55.
- [40] L. Torrisi, N. Restuccia, Laser-generated Au nanoparticles for bio-medical applications, *Irbm.* 39 (2018) 307–312.
- [41] G. Behbudi, Mini review of Graphene Oxide for medical detection and applications, *Adv. Appl. NanoBio-Technologies.* 1 (2020) 63–66.
- [42] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271.
- [43] P. Coghi, T. Fazal, N.S. Hosmane, Y. Zhu, Diagnostic and Theranostic Technologies Used in Boron Neutron Capture Therapy-A Brief Review, *Inorg. Chem. Commun.* (2023) 111698.
- [44] E. Celasco, A.N. Chaika, *Handbook of Graphene, volume 1: Growth, synthesis, and functionalization*, John Wiley & Sons, 2019.
- [45] M. Bilal, E.U. Rashid, J. Zdarta, T. Jesionowski, Graphene-based nanoarchitectures as ideal supporting materials to develop multifunctional nanobiocatalytic systems for strengthening the biotechnology industry, *Chem. Eng. J.* 452 (2023) 139509.
- [46] S. Priyadarsini, S. Mohanty, S. Mukherjee, S. Basu, M. Mishra, Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application, *J. Nanostructure Chem.* 8

(2018) 123–137.

- [47] C. Chung, Y.-K. Kim, D. Shin, S.-R. Ryoo, B.H. Hong, D.-H. Min, Biomedical applications of graphene and graphene oxide, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2211–2224.
- [48] S.S. Hassan, K.A. Hubeatir, R.M.S. Al-Haddad, Characterization and antibacterial activity of silica-coated bismuth (Bi@ SiO₂) nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquid, *Optik (Stuttg)*. 273 (2023) 170453.
- [49] A. Nyabadza, É. McCarthy, M. Makhesana, S. Heidarinassab, A. Plouze, M. Vazquez, D. Brabazon, A review of physical, chemical and biological synthesis methods of bimetallic nanoparticles and applications in sensing, water treatment, biomedicine, catalysis and hydrogen storage, *Adv. Colloid Interface Sci.* (2023) 103010.
- [50] A.L. Ahmad, O.I. Ebenezer, N.F. Shoparwe, S. Ismail, Graphene oxide-doped polymer inclusion membrane for remediation of pharmaceutical contaminant of emerging concerns: Ibuprofen, *Membranes (Basel)*. 12 (2021) 24.
- [51] A. Pourjavadi, S. Asgari, S.H. Hosseini, Graphene oxide functionalized with oxygen-rich polymers as a pH-sensitive carrier for co-delivery of hydrophobic and hydrophilic drugs, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 56 (2020) 101542.
- [52] R. Singh, K. Alshaghдали, A. Saeed, M.A. Kausar, F.M. Aldakheel, S. Anwar, D. Mishra, M. Srivastava, Prospects of microbial-engineering for the production of graphene and its derivatives: Application to design nanosystems for cancer theranostics, in: *Semin. Cancer Biol.*, Elsevier, 2022: pp. 885–898.
- [53] T. Lu, Z. Nong, L. Wei, M. Wei, G. Li, N. Wu, C. Liu, B. Tang, Q. Qin, X. Li, Preparation and anti-cancer activity of transferrin/folic acid double-targeted graphene oxide drug delivery system, *J. Biomater. Appl.* 35 (2020) 15–27.
- [54] J. Lee, J. Kim, S. Kim, D.-H. Min, Biosensors based on graphene oxide and its biomedical application, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 105 (2016) 275–287.
- [55] S. Shahriari, M. Sastry, S. Panjikar, R.K. Singh Raman, Graphene and Graphene Oxide

as a Support for Biomolecules in the Development of Biosensors, *Nanotechnol. Sci. Appl.* (2021) 197–220.

- [56] X.-H. Zhou, L.-H. Liu, X. Bai, H.-C. Shi, A reduced graphene oxide based biosensor for high-sensitive detection of phenols in water samples, *Sensors Actuators B Chem.* 181 (2013) 661–667.
- [57] L. Zhou, H. Mao, C. Wu, L. Tang, Z. Wu, H. Sun, H. Zhang, H. Zhou, C. Jia, Q. Jin, Label-free graphene biosensor targeting cancer molecules based on non-covalent modification, *Biosens. Bioelectron.* 87 (2017) 701–707.
- [58] X. Wu, F. Mu, Y. Wang, H. Zhao, Graphene and graphene-based nanomaterials for DNA detection: a review, *Molecules.* 23 (2018) 2050.
- [59] H. Asadi, R.P. Ramasamy, Graphene-based electrochemical biosensor for impedimetric detection of miRNAs as potential cancer biomarkers, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 167523.
- [60] L.P. Lin, M.T.T. Tan, Biosensors for the detection of lung cancer biomarkers: A review on biomarkers, transducing techniques and recent graphene-based implementations, *Biosens. Bioelectron.* (2023) 115492.
- [61] B. Nohwal, C.S. Pundir, An electrochemical CD59 targeted noninvasive immunosensor based on graphene oxide nanoparticles embodied pencil graphite for detection of lung cancer, *Microchem. J.* 156 (2020) 104957.
- [62] L. Feng, L. Wu, X. Qu, New horizons for diagnostics and therapeutic applications of graphene and graphene oxide, *Adv. Mater.* 25 (2013) 168–186.
- [63] G. Bharathi, F. Lin, L. Liu, T.Y. Ohulchanskyy, R. Hu, J. Qu, An all-graphene quantum dot Förster resonance energy transfer (FRET) probe for ratiometric detection of HE4 ovarian cancer biomarker, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 198 (2021) 111458.
- [64] M.Z. Rong, M.Q. Zhang, H. Liu, H. Zeng, B. Wetzal, K. Friedrich, Microstructure and tribological behavior of polymeric nanocomposites, *Ind. Lubr. Tribol.* 53 (2001) 72–77.

- [65] A. Kurdi, W.H. Kan, L. Chang, Tribological behaviour of high performance polymers and polymer composites at elevated temperature, *Tribol. Int.* 130 (2019) 94–105.
- [66] J.-Y. Lee, D.-P. Lim, D.-S. Lim, Tribological behavior of PTFE nanocomposite films reinforced with carbon nanoparticles, *Compos. Part B Eng.* 38 (2007) 810–816.
- [67] A. Mohanty, V.K. Srivastava, Tribological behavior of particles and fiber-reinforced hybrid nanocomposites, *Tribol. Trans.* 58 (2015) 1142–1150.
- [68] S.-C. Shi, X.-N. Tsai, S.-S. Pek, Tribological behavior and energy dissipation of hybrid nanoparticle-reinforced HPMC composites during sliding wear, *Surf. Coatings Technol.* 389 (2020) 125617.
- [69] R. Yadav, M. Singh, D. Shekhawat, S.-Y. Lee, S.-J. Park, The role of fillers to enhance the mechanical, thermal, and wear characteristics of polymer composite materials: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 175 (2023) 107775.
- [70] W.H. Kan, L. Chang, The mechanisms behind the tribological behaviour of polymer matrix composites reinforced with TiO₂ nanoparticles, *Wear.* 474 (2021) 203754.
- [71] K. Friedrich, Polymer composites for tribological applications, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 1 (2018) 3–39.
- [72] P.S. Chauhan, A. Bajpai, Polymer composites for tribological applications, (2022).
- [73] S. Kumar, K.K. Singh, J. Ramkumar, Comparative study of the influence of graphene nanoplatelets filler on the mechanical and tribological behavior of glass fabric-reinforced epoxy composites, *Polym. Compos.* 41 (2020) 5403–5417.
- [74] S. Kumar, K.K. Singh, J. Ramkumar, The effects of graphene nanoplatelets on the tribological performance of glass fiber-reinforced epoxy composites, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 235 (2021) 1514–1525.
- [75] T. Mishra, P. Mandal, A.K. Rout, D. Sahoo, A state-of-the-art review on potential applications of natural fiber-reinforced polymer composite filled with inorganic

- nanoparticle, *Compos. Part C Open Access*. (2022) 100298.
- [76] Q.U. Ain, R. Sehgal, M.F. Wani, M.K. Singh, An overview of polymer nanocomposites: Understanding of mechanical and tribological behavior, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2021: p. 12010.
 - [77] I.K. Aliyu, M.U. Azam, D.U. Lawal, M.A. Samad, Optimization of SiC concentration and process parameters for a wear-resistant UHMWPE nanocomposite, *Arab. J. Sci. Eng.* 45 (2020) 849–860.
 - [78] A.J. Mohammed, A.S. Mohammed, A.S. Mohammed, Prediction of Tribological Properties of UHMWPE/SiC Polymer Composites Using Machine Learning Techniques, *Polymers (Basel)*. 15 (2023) 4057.
 - [79] S. Gürgen, A. Sert, M.C. Kuşhan, An investigation on wear behavior of UHMWPE/carbide composites at elevated temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 50245.
 - [80] P. Martin, Tribological Coatings for Biomedical Devices, *Med. Coatings Depos. Technol.* (2016) 181–231.
 - [81] J.P. Singh, T. Nandi, S.K. Ghosh, J. Srivastava, S.K. Tripathi, N.E. Prasad, Carbon nanoparticle synthesis, separation, characterization, and tribological property evaluation, *Sep. Sci. Technol.* 53 (2018) 2314–2326.
 - [82] L. Major, J.M. Lackner, M. Kot, B. Major, Nanostructural aspects of the wear process of multilayer tribological coatings, *Tribol. Int.* 151 (2020) 106411.
 - [83] W. Zhai, N. Srikanth, L.B. Kong, K. Zhou, Carbon nanomaterials in tribology, *Carbon* N. Y. 119 (2017) 150–171.
 - [84] P.C. Uzoma, H. Hu, M. Khadem, O. V Penkov, Tribology of 2D nanomaterials: A review, *Coatings*. 10 (2020) 897.
 - [85] R. Sivanand, V. Gajendiran, H.A. Alshamsi, R. Raffik, A. Sharma, K. Pant, Carbon

Based Nanomaterials Technology for Tribology Applications-A Review, *Adv. Sci. Technol.* 117 (2022) 9–16.

- [86] A. Toosinezhad, M. Alinezhadfar, S. Mahdavi, Tribological behavior of cobalt/graphene composite coatings, *Ceram. Int.* 46 (2020) 16886–16894.
- [87] S. Singh, S. Samanta, A.K. Das, R.R. Sahoo, Hydrophobic reduced graphene oxide-based Ni coating for improved tribological application, *J. Mater. Eng. Perform.* 28 (2019) 3704–3713.
- [88] W. Song, P. Chen, J. Yan, W. Zhu, H. Ji, The tribological properties of reduced graphene oxide doped by N and B species with different configurations, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 29737–29746.
- [89] Y. Liu, D.-G. Shin, S. Xu, C.-L. Kim, D.-E. Kim, Understanding of the lubrication mechanism of reduced graphene oxide coating via dual in-situ monitoring of the chemical and topographic structural evolution, *Carbon N. Y.* 173 (2021) 941–952.
- [90] Y. Wan, L. Chen, W. Tang, J. Li, Effect of graphene on tribological properties of Ni based composite coatings prepared by oxidation reduction method, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 3796–3804.
- [91] J. Chen, J. Li, D. Xiong, Y. He, Y. Ji, Y. Qin, Preparation and tribological behavior of Ni-graphene composite coating under room temperature, *Appl. Surf. Sci.* 361 (2016) 49–56.
- [92] N.A. Patil, J. Njuguna, B. Kandasubramanian, UHMWPE for biomedical applications: Performance and functionalization, *Eur. Polym. J.* 125 (2020) 109529.
- [93] D. Dalli, J. Buhagiar, P. Mollicone, P.S. Wismayer, A novel hip joint prosthesis with uni-directional articulations for reduced wear, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 127 (2022) 105072.
- [94] D. Shekhawat, A. Singh, A. Patnaik, Tribo-behaviour of biomaterials for hip arthroplasty, *Mater. Today Proc.* 44 (2021) 4809–4815.

- [95] O. Hussain, S. Saleem, B. Ahmad, Implant materials for knee and hip joint replacement: A review from the tribological perspective, in: IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng., IOP Publishing, 2019: p. 12007.
- [96] G. Srivastava, N. Christian, C.F. Higgs III, A predictive framework of the tribological impact of physical activities on metal-on-plastic hip implants, *Biotribology*. 25 (2021) 100156.
- [97] A. Poliakov, V. Pakhaliuk, V.L. Popov, Current trends in improving of artificial joints design and technologies for their arthroplasty, *Front. Mech. Eng.* 6 (2020) 4.
- [98] J. Fu, Z.-M. Jin, J.-W. Wang, UHMWPE biomaterials for joint implants, Springer, 2019.
- [99] A. Bistolfi, F. Giustra, F. Bosco, L. Sabatini, A. Aprato, P. Bracco, A. Bellare, Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) for hip and knee arthroplasty: The present and the future, *J. Orthop.* 25 (2021) 98–106.
- [100] H. Sakoda, Y. Osaka, K. Uetsuki, Y. Okamoto, Y. Haishima, Evaluating the durability of UHMWPE biomaterials used for articulating surfaces of joint arthroplasty using delamination tests, *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* 107 (2019) 65–72.
- [101] M.D. Michael Sobieraj, S. Marwin, Ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) in total joint arthroplasty, *Bull. NYU Hosp. Jt. Dis.* 76 (2018) 38–46.
- [102] A. Visco, S. Yousef, G. Galtieri, D. Nocita, C. Espro, Wear Resistance Of Nanocomposites Based On UHMWPE And Lubricating Fillers, in: *EUROFILLERS Polym. BLEND 2019 Bookl.*, ITA, 2019: pp. 1–2.
- [103] A. Visco, S. Yousef, C. Scolaro, C. Espro, M. Cristani, Tribological behavior of nanocomposites based on UHMWPE aged in simulated synovial fluid, *Polymers (Basel)*. 10 (2018) 1291.
- [104] M. Hussain, R.A. Naqvi, N. Abbas, S.M. Khan, S. Nawaz, A. Hussain, N. Zahra, M.W. Khalid, Ultra-high-molecular-weight-polyethylene (UHMWPE) as a promising polymer

material for biomedical applications: A concise review, *Polymers (Basel)*. 12 (2020) 323.

- [105] S.R.M. Paladugu, R.S. PS, Mechanical and wear performances of UHMWPE composites used for orthopaedic applications—A review, *Mater. Today Proc.* 56 (2022) 1103–1108.
- [106] N. Xiao, Y. Chen, H. Lin, F. Zhang, K. Yang, Multidimensional nanoadditives in tribology, *Appl. Mater. Today*. 29 (2022) 101641.
- [107] R.M. Ronchi, H.G. de Lemos, R.K. Nishihora, M.G.D.V. Cuppari, S.F. Santos, Tribology of Polymer-based Nanocomposites Reinforced with 2D Materials, *Mater. Today Commun.* (2023) 105397.
- [108] M. Padhan, U. Marathe, J. Bijwe, A comparative assessment of nano and microparticles of carbides for performance augmentation of UHMWPE in abrasive and erosive wear modes, *Wear*. 514 (2023) 204568.
- [109] K. Moghadasi, M.S.M. Isa, M.A. Ariffin, S. Raja, B. Wu, M. Yamani, M.R. Bin Muhamad, F. Yusof, M.F. Jamaludin, M.S. bin Ab Karim, A review on biomedical implant materials and the effect of friction stir based techniques on their mechanical and tribological properties, *J. Mater. Res. Technol.* 17 (2022) 1054–1121.
- [110] S.N. Danilova, A.A. Okhlopko, S.B. Yarusova, A.A. Dyakonov, P.S. Gordienko, E.K. Papynov, O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev, A.P. Vasilev, I.G. Zhevtun, Study on the Impact of a Combination of Synthetic Wollastonite and 2-Mercaptobenzothiazole-Based Fillers on UHMWPE Polymeric Matrix, *J. Compos. Sci.* 7 (2023) 431.
- [111] S. V Panin, Q. Huang, V.O. Alexenko, D.G. Buslovich, L.A. Kornienko, F. Berto, S.A. Bochkareva, I.L. Panov, N. V Ryabova, Design of wear-resistant UHMWPE-based composites loaded with wollastonite microfibers treated with various silane coupling agents, *Appl. Sci.* 10 (2020) 4511.
- [112] L. Tang, J. Zhang, Y. Tang, J. Kong, T. Liu, J. Gu, Polymer matrix wave-transparent composites: A review, *J. Mater. Sci. Technol.* 75 (2021) 225–251.

- [113] M. Padhan, A. Gulhane, J. Bijwe, Composites of titanium nano and micro-particles and UHMWPE for enhanced performance properties, *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* 8 (2020) 25013.
- [114] S.N. Danilova, S.B. Yarusova, N.N. Lazareva, I.Y. Buravlev, O.O. Shichalin, E.K. Papynov, I.G. Zhevtun, P.S. Gordienko, A.A. Okhlopko, A Study of the Wear Mechanism of Composites Modified with Silicate Filler, *Ceramics.* 5 (2022) 731–747.
- [115] S.K. Tiwari, V. Kumar, A. Huczko, R. Oraon, A. De Adhikari, G.C. Nayak, Magical allotropes of carbon: prospects and applications, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 41 (2016) 257–317.
- [116] E.H.L. Falcao, F. Wudl, Carbon allotropes: beyond graphite and diamond, *J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process. Environ. Clean Technol.* 82 (2007) 524–531.
- [117] R.-S. Zhang, J.-W. Jiang, The art of designing carbon allotropes, *Front. Phys.* 14 (2019) 1–17.
- [118] L. Frank, E. Mikmeková, I. Müllerová, M. Lejeune, Counting graphene layers with very slow electrons, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015).
- [119] J. Park, H. An, D.-C. Choi, S. Hussain, W. Song, K.-S. An, W.-J. Lee, N. Lee, W.-G. Lee, J. Jung, Selective growth of graphene in layer-by-layer via chemical vapor deposition, *Nanoscale.* 8 (2016) 14633–14642.
- [120] J. Sun, S. Du, Application of graphene derivatives and their nanocomposites in tribology and lubrication: a review, *RSC Adv.* 9 (2019) 40642–40661.
- [121] O. Penkov, H.-J. Kim, H.-J. Kim, D.-E. Kim, Tribology of graphene: a review, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 15 (2014) 577–585.
- [122] K.S. Sadanandan, A. Bacon, D.-W. Shin, S.F.R. Alkhalifa, S. Russo, M.F. Craciun, A.I.S. Neves, Graphene coated fabrics by ultrasonic spray coating for wearable electronics and smart textiles, *J. Phys. Mater.* 4 (2020) 14004.

- [123] L.B. Modesto-López, M. Miettinen, T. Torvela, A. Lähde, J. Jokiniemi, Direct deposition of graphene nanomaterial films on polymer-coated glass by ultrasonic spraying, *Thin Solid Films*. 578 (2015) 45–52.
- [124] L.B. Modesto-López, M. Miettinen, J. Riikonen, T. Torvela, C. Pfüller, V.-P. Lehto, A. Lähde, J. Jokiniemi, Films of graphene nanomaterials formed by ultrasonic spraying of their stable suspensions, *Aerosol Sci. Technol.* 49 (2015) 45–56.
- [125] A.C. Fischer-Cripps, D.W. Nicholson, Nanoindentation. Mechanical engineering series, *Appl. Mech. Rev.* 57 (2004) B12–B12.
- [126] M.L. Oyen, *Handbook of nanoindentation: with biological applications*, CRC Press, 2019.
- [127] M.L. Oyen, R.F. Cook, A practical guide for analysis of nanoindentation data, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2 (2009) 396–407.
- [128] T.Y. Tsui, G.M. Pharr, W.C. Oliver, C.S. Bhatia, R.L. White, S. Anders, A. Anders, I.G. Brown, Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks, *MRS Online Proc. Libr.* 383 (1995) 447.
- [129] Z. Dehghani, F. Ostovari, S. Sharifi, A comparison of the crystal structure and optical properties of reduced graphene oxide and aminated graphene nanosheets for optoelectronic device applications, *Optik (Stuttg.)*. 274 (2023) 170551.
- [130] G.G. Politano, C. Versace, Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry Characterization of DMOAP-Functionalized Graphene Oxide Films, *Coatings*. 13 (2023) 2066.
- [131] A.B. Patil, U.J. Tupe, D.K. Halwar, V. V Deshmane, A. V Patil, Investigation of structural and optical properties of graphene derivatives as a route for optical sensing, *Mater. Today Proc.* 73 (2023) 418–426.
- [132] A. Sharma, P. Jain, R. Bajpai, P. Patel, A. Tiwari, Synthesis of ultra-thin graphene oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and examine their properties, *Mater. Today Proc.* (2023).

- [133] M. Ebrahimi Naghani, M. Neghabi, M. Zadsar, H. Abbastabar Ahangar, Synthesis and characterization of linear/nonlinear optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide-based zinc oxide nanocomposite, *Sci. Rep.* 13 (2023) 1496.
- [134] D.C. Chilukusha, J.J. Mboukam, V.M. Maphiri, N. Manyala, M. Msimanga, Swift heavy ion irradiation of polyaniline-graphene nanocomposite films: Structural and optical properties, *Carbon N. Y.* 218 (2024) 118650.
- [135] A. Moeini, H. Anabestani, H.R. Madaah Hosseini, A. Malek Khachatourian, Luminescent properties of graphene quantum dots (GQDs) functionalized with LCysteine, *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.* 56 (2023) 121–128.
- [136] Y. Jin, Y. Zheng, S.G. Podkolzin, W. Lee, Band gap of reduced graphene oxide tuned by controlling functional groups, *J. Mater. Chem. C.* 8 (2020) 4885–4894.
- [137] K.K.H. De Silva, H.-H. Huang, M. Yoshimura, Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid, *Appl. Surf. Sci.* 447 (2018) 338–346.
- [138] T. Ji, Y. Hua, M. Sun, N. Ma, The mechanism of the reaction of graphite oxide to reduced graphene oxide under ultraviolet irradiation, *Carbon N. Y.* 54 (2013) 412–418.
- [139] Y.H. Ding, P. Zhang, Q. Zhuo, H.M. Ren, Z.M. Yang, Y. Jiang, A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation, *Nanotechnology.* 22 (2011) 215601.
- [140] M. Coros, F. Pogacean, A. Turza, M. Dan, C. Berghian-Grosan, I.-O. Pana, S. Pruneanu, Green synthesis, characterization and potential application of reduced graphene oxide, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 119 (2020) 113971.
- [141] N.G. de Barros, A.C. Gonzaga Neto, K.B. Vaccioli, H.R.V. Angulo, L.G. de Andrade e Silva, S.M. Toffoli, T.S. Valera, Graphene Oxide: A Comparison of Reduction Methods, *C.* 9 (2023) 73.
- [142] V. Scardaci, G. Compagnini, Raman spectroscopy data related to the laser induced reduction of graphene oxide, *Data Br.* 38 (2021).

- [143] V.B. Mohan, M. Nieuwoudt, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya, Quantification and analysis of Raman spectra of graphene materials, *Graphene Technol.* 2 (2017) 47–62.
- [144] A.A.K. King, B.R. Davies, N. Noorbehesht, P. Newman, T.L. Church, A.T. Harris, J.M. Razal, A.I. Minett, A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19491.
- [145] N.M.S. Hidayah, W.-W. Liu, C.-W. Lai, N.Z. Noriman, C.-S. Khe, U. Hashim, H.C. Lee, Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization, in: *AIP Conf. Proc.*, AIP Publishing, 2017.
- [146] A. Maulana, A.Y. Nugraheni, D.N. Jayanti, S. Mustofa, M.A. Baqiya, Defect and magnetic properties of reduced graphene oxide prepared from old coconut shell, in: *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, IOP Publishing, 2017: p. 12021.
- [147] A. Kaniyoor, S. Ramaprabhu, A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene, *Aip Adv.* 2 (2012).
- [148] H. Yang, H. Hu, Z. Ni, C.K. Poh, C. Cong, J. Lin, T. Yu, Comparison of surface-enhanced Raman scattering on graphene oxide, reduced graphene oxide and graphene surfaces, *Carbon N. Y.* 62 (2013) 422–429.
- [149] S. Claramunt, A. Varea, D. Lopez-Diaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 10123–10129.
- [150] N. Koosha, J. Karimi-Sabet, M.A. Moosavian, Y. Amini, Improvement of synthesized graphene structure through various solvent liquids at low temperatures by chemical vapor deposition method, *Mater. Sci. Eng. B.* 274 (2021) 115458.
- [151] D.M. Basko, Calculation of the Raman G peak intensity in monolayer graphene: role of Ward identities, *New J. Phys.* 11 (2009) 95011.
- [152] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87.

- [153] A. Jorio, M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H.M. Ferreira, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete, Raman study of ion-induced defects in N-layer graphene, *J. Phys. Condens. Matter.* 22 (2010) 334204.
- [154] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'Homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 36–41.
- [155] R. Ivan, C. Popescu, V.A. Antohe, S. Antohe, C. Negrila, C. Logofatu, A.P. Del Pino, E. György, Iron oxide/hydroxide–nitrogen doped graphene-like visible-light active photocatalytic layers for antibiotics removal from wastewater, *Sci. Rep.* 13 (2023) 2740.
- [156] J.M. Osorio Jiménez, R. López González, C. García Mendoza, I. Cuauhtémoc-López, M.A. Alvarez Lemus, G. Morales Mendoza, Comparative Effect of Adsorption and Photodegradation on Benzene and Naphthalene Using Bismuth Oxide Modify Graphene Oxide, *J. Mex. Chem. Soc.* 66 (2022) 371–384.
- [157] A. Ahmad, S. Ullah, A. Khan, W. Ahmad, A.U. Khan, U.A. Khan, A.U. Rahman, Q. Yuan, Graphene oxide selenium nanorod composite as a stable electrode material for energy storage devices, *Appl. Nanosci.* 10 (2020) 1243–1255.
- [158] M. Alvarez-Vera, J.C. Torres-Mendez, H.M. Hdz-Garcia, R. Munoz-Arroyo, A.I. Mtz-Enriquez, J.L. Acevedo-Davila, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, Wear resistance of TiN or AlTiN nanostructured Ni-based hardfacing by PTA under pin on disc test, *Wear.* 426 (2019) 1584–1593.
- [159] W. Peng, K. Sun, M. Zhang, J. Shi, J. Chen, Effects of graphene coating on the plastic deformation of single crystal copper nano-cuboid under different nanoindentation modes, *Mater. Chem. Phys.* 225 (2019) 1–7.
- [160] X. Zhu, Y. Zhao, L. Ma, G. Zhang, W. Ren, X. Peng, N. Hu, L. Rintoul, J.M. Bell, C. Yan, Graphene coating makes copper more resistant to plastic deformation, *Compos. Commun.* 12 (2019) 106–111.

- [161] B. Merle, V. Maier-Kiener, G.M. Pharr, Influence of modulus-to-hardness ratio and harmonic parameters on continuous stiffness measurement during nanoindentation, *Acta Mater.* 134 (2017) 167–176.
- [162] V. Domnich, S. Reynaud, R.A. Haber, M. Chhowalla, Boron carbide: structure, properties, and stability under stress, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3605–3628.
- [163] M.J.N. Isfahani, F. Payami, M.A. Asadabad, A.A. Shokri, Investigation of the effect of boron carbide nanoparticles on the structural, electrical and mechanical properties of Al-B₄C nanocomposites, *J. Alloys Compd.* 797 (2019) 1348–1358.
- [164] Y. He, Y. Shen, B. Tang, Q. An, Enhanced strength and ductility of superhard boron carbide through injecting electrons, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 4428–4435.
- [165] E. V Kharanzhevskiy, A.G. Ipatov, A. V Makarov, F.Z. Gil'mutdinov, N.N. Soboleva, M.D. Krivilyov, Tribological performance of boron-based superhard coatings sliding against different materials, *Wear.* (2021) 203835.
- [166] A. Kumar, J. Bijwe, S. Sharma, Hard metal nitrides: Role in enhancing the abrasive wear resistance of UHMWPE, *Wear.* 378 (2017) 35–42.
- [167] X. Cao, L. Shang, Y. Liang, G. Zhang, Z. Lu, Q. Xue, The tribological performances of the boron carbide films tested under wet air and wet N₂ conditions, *Tribol. Lett.* 67 (2019) 1–11.
- [168] C. Achilli, S. Grandi, A. Ciana, G.F. Guidetti, A. Malara, V. Abbonante, L. Cansolino, C. Tomasi, A. Balduini, M. Fagnoni, Biocompatibility of functionalized boron phosphate (BPO₄) nanoparticles for boron neutron capture therapy (BNCT) application, *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* 10 (2014) 589–597.
- [169] R.L. Moss, Critical review, with an optimistic outlook, on Boron Neutron Capture Therapy (BNCT), *Appl. Radiat. Isot.* 88 (2014) 2–11.
- [170] M. Kaur, P. Singh, K. Singh, U.S. Gaharwar, R. Meena, M. Kumar, F. Nakagawa, S. Wu, M. Suzuki, H. Nakamura, Boron nitride (10BN) a prospective material for

treatment of cancer by boron neutron capture therapy (BNCT), *Mater. Lett.* 259 (2020) 126832.

- [171] T. Tsuji, H. Yoshitomi, Y. Ishikawa, N. Koshizaki, M. Suzuki, J. Usukura, A method to selectively internalise submicrometer boron carbide particles into cancer cells using surface transferrin conjugation for developing a new boron neutron capture therapy agent, *J. Exp. Nanosci.* 15 (2020) 1–11.
- [172] K.C. Hwang, P.D. Lai, C.-S. Chiang, P.-J. Wang, C.-J. Yuan, Neutron capture nuclei-containing carbon nanoparticles for destruction of cancer cells, *Biomaterials.* 31 (2010) 8419–8425.
- [173] A. Singh, B.K. Kim, Y. Mackeyev, P. Rohani, S.D. Mahajan, M.T. Swihart, S. Krishnan, P.N. Prasad, Boron-nanoparticle-loaded folic-acid-functionalized liposomes to achieve optimum boron concentration for boron neutron capture therapy of cancer, *J. Biomed. Nanotechnol.* 15 (2019) 1714–1723.
- [174] R.F.K. Gunnewiek, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, Synthesis of nanocrystalline boron carbide by direct microwave carbothermal reduction of boric Acid, *J. Nanomater.* 2017 (2017).
- [175] M. Kakiage, T. Kobayashi, Fabrication of boron carbide fibers consisting of connected particles by carbothermal reduction via electrospinning, *Mater. Lett.* 254 (2019) 158–161.
- [176] X. Li, S. Wang, D. Nie, K. Liu, S. Yan, P. Xing, Effect and corresponding mechanism of NaCl additive on boron carbide powder synthesis via carbothermal reduction, *Diam. Relat. Mater.* 97 (2019) 107458.
- [177] R. Tu, X. Hu, J. Li, M. Yang, Q. Li, J. Shi, H. Li, H. Ohmori, T. Goto, S. Zhang, Fabrication of (a-nc) boron carbide thin films via chemical vapor deposition using ortho-carborane, *J. Asian Ceram. Soc.* 8 (2020) 327–335.
- [178] B. Ramkorun, K. Chakrabarty, S.A. Catledge, Effects of direct current bias on nucleation density of superhard boron-rich boron carbide films made by microwave

plasma chemical vapor deposition, *Mater. Res. Express.* 8 (2021) 46401.

- [179] A. Gubernat, W. Pichór, D. Zientara, M.M. Bućko, Ł. Zych, D. Kozień, Direct synthesis of fine boron carbide powders using expanded graphite, *Ceram. Int.* 45 (2019) 22104–22109.
- [180] N.P. Stadie, E. Billeter, L. Piveteau, K. V Kravchyk, M. Döbeli, M. V Kovalenko, Direct synthesis of bulk boron-doped graphitic carbon, *Chem. Mater.* 29 (2017) 3211–3218.
- [181] S. V Konovalikhin, V.I. Ponomarev, G. V Shilov, I.D. Kovalev, Monoclinic boron carbide crystals., *J. Struct. Chem.* 58 (2017).
- [182] I. Lopez-Quintas, M. Oujja, M. Sanz, A. Benitez-Canete, R.J. Chater, M.V. Canamares, J.F. Marco, M. Castillejo, Micrometric rods grown by nanosecond pulsed laser deposition of boron carbide, *Appl. Surf. Sci.* 328 (2015) 170–176.
- [183] P. Wu, Q. Jia, J. He, L. Lu, L. Chen, J. Zhu, C. Peng, M. He, J. Xiong, W. Zhu, Mechanical exfoliation of boron carbide: A metal-free catalyst for aerobic oxidative desulfurization in fuel, *J. Hazard. Mater.* 391 (2020) 122183.
- [184] Y. Liu, Q. Tian, S. Wang, Z. Li, X. Duan, L. Que, C. Pei, Preparation of boron carbide nanosheets with high neutron-shielding properties based on reduced graphene oxide aerogel, *Ceram. Int.* 46 (2020) 18131–18141.
- [185] K.Y. Xie, V. Domnich, L. Farbaniec, B. Chen, K. Kuwelkar, L. Ma, J.W. McCauley, R.A. Haber, K.T. Ramesh, M. Chen, Microstructural characterization of boron-rich boron carbide, *Acta Mater.* 136 (2017) 202–214.
- [186] F. Kokai, M. Taniwaki, K. Takahashi, A. Goto, M. Ishihara, K. Yamamoto, Y. Koga, Laser ablation of boron carbide: thin-film deposition and plume analysis, *Diam. Relat. Mater.* 10 (2001) 1412–1416.
- [187] Y. Bleu, F. Bourquard, V. Barnier, Y. Lefkir, S. Reynaud, A.-S. Loir, F. Garrelie, C. Donnet, Boron-doped graphene synthesis by pulsed laser co-deposition of carbon and

boron, Appl. Surf. Sci. 513 (2020) 145843.

- [188] A. Bute, S. Jena, S. Kedia, D. V Udupa, K. Singh, D. Bhattacharya, M.H. Modi, N. Chand, S. Sinha, Boron carbide thin films deposited by RF-PECVD and PLD technique: A comparative study based on structure, optical properties, and residual stress, Mater. Chem. Phys. 258 (2021) 123860.
- [189] Y. Gao, Y. Ma, Shear-driven chemical decomposition of boron carbide, J. Phys. Chem. C. 123 (2019) 23145–23150.
- [190] V. Thirumal, A. Pandurangan, R. Jayavel, R. Ilangoan, Synthesis and characterization of boron doped graphene nanosheets for supercapacitor applications, Synth. Met. 220 (2016) 524–532.
- [191] M. Tucker, S.-C. Liou, M. Zondode, J. Dampare, H.C. Joseph, M.S. Ndaw, J. Hou, S. Pramanik, X. Du, W. Wu, Boron carbide amorphous solid with tunable band gap, J. Alloys Compd. 861 (2021) 157951.
- [192] T.A. Yıldız, M. Durandurdu, Amorphous boron carbide from ab initio simulations, Comput. Mater. Sci. 173 (2020) 109397.
- [193] S.M. Sutharsan, P. Senthilkumar, B. Koodalingam, U. Nattarselvi, K.M. Kumar, B. Gnanakumar, Analysis of mechanical behavior of Al 6061 metal matrix with boron carbide and graphite, Mater. Today Proc. (2021).
- [194] Z. Ren, H. Qin, Y. Dong, G.L. Doll, C. Ye, A boron-doped diamond like carbon coating with high hardness and low friction coefficient, Wear. 436 (2019) 203031.
- [195] L. Tu, L. Lin, Z. Yang, Q. An, W. Ming, J. Xu, M. Chen, Wear behaviors of cubic boron nitride tools with various binders in high-speed turning of compacted graphite irons, Wear. 504 (2022) 204417.
- [196] B. Zhao, G. Jiang, W. Ding, G. Xiao, H. Huan, Y. Wang, H. Su, Characterisation of the wear properties of a single-aggregated cubic boron nitride grain during Ti–6Al–4V alloy grinding, Wear. 452 (2020) 203296.

- [197] A.K. Kadiyala, J. Bijwe, Surface lubrication of graphite fabric reinforced epoxy composites with nano-and micro-sized hexagonal boron nitride, *Wear*. 301 (2013) 802–809.
- [198] K.M. and Mehta, V.J. Badheka, Wear behavior of boron-carbide reinforced aluminum surface composites fabricated by Friction Stir Processing, *Wear*. 426 (2019) 975–980.
- [199] J. Li, S. Xu, J. Zhang, L. Liu, First-Principles Predicting Improved Ductility of Boron Carbide through Element Doping, *J. Phys. Chem. C*. 125 (2021) 11591–11603.
- [200] Q. An, Mitigating amorphization in superhard boron carbide by microalloying-induced stacking fault formation, *Phys. Rev. Mater.* 5 (2021) 103602.
- [201] S. Bayır, E. Semerci, T.E. Bedri, Preparation of novel thermal conductive nanocomposites by covalent bonding between hexagonal boron nitride nanosheet and well-defined polymer matrix, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 146 (2021) 106406.
- [202] Y. Jiang, N.E. Dincer Yilmaz, K.P. Barker, J. Baek, Y. Xia, X. Zheng, Enhancing mechanical and combustion performance of boron/polymer composites via boron particle functionalization, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 13 (2021) 28908–28915.
- [203] A. Pitto-Barry, Polymers and boron neutron capture therapy (BNCT): a potent combination, *Polym. Chem.* 12 (2021) 2035–2044.
- [204] S.E. Chidiac, M.G. El-Samrah, M.A. Reda, M.A.E. Abdel-Rahman, Mechanical and radiation shielding properties of concrete containing commercial boron carbide powder, *Constr. Build. Mater.* 313 (2021) 125466.
- [205] I. Bilici, B. Aygün, C.U. Deniz, B. Öz, M.I. Sayyed, A. Karabulut, Fabrication of novel neutron shielding materials: Polypropylene composites containing colemanite, tincal and ulexite, *Prog. Nucl. Energy*. 141 (2021) 103954.
- [206] Z. Li, Y. Han, A. Wang, D. Zhao, L. Fan, L. He, S. Zhang, P. Cheng, H. Liu, Z. Chai, Efficient neutron radiation shielding by boron–lithium imidazolate frameworks, *Dalt. Trans.* 51 (2022) 11625–11629.

- [207] M. Dong, S. Zhou, X. Xue, X. Feng, H. Yang, M.I. Sayyed, D. Tishkevich, A. Trukhanov, N. Almousa, Upcycling of boron bearing blast furnace slag as highly cost-effective shield for protection of neutron radiation hazard: An innovative way and proposal of shielding mechanism, *J. Clean. Prod.* 355 (2022) 131817.
- [208] H. Wang, J. Wang, K. Tang, X. Chen, Y. Li, Investigation on the Damage Mode and Anti-penetration Performance of B4C/UHMWPE Composite Targets for Different Incident Velocities and Angles, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, IOP Publishing, 2021: p. 12010.
- [209] Y. Zhang, B. Cui, H. Dong, Y. Huang, Z. Li, T. Jin, Analysis of the influence of different constraints on the ballistic performance of B4C/C/UHMWPE composite armor, *Ceram. Int.* (2022).
- [210] F. Liu, Y. He, Z. Gao, D. Jiao, Enhanced computational modelling of UHMWPE wear in total hip joint replacements: The role of frictional work and contact pressure, *Wear.* 482 (2021) 203985.
- [211] Y. Wu, C. Dong, C. Yuan, X. Bai, L. Zhang, Y. Tian, MWCNTs filled high-density polyethylene composites to improve tribological performance, *Wear.* 477 (2021) 203776.
- [212] L.G. Gladkis, H. Timmers, J.M. Scarvell, P.N. Smith, Detailed three-dimensional size and shape characterisation of UHMWPE wear debris, *Wear.* 270 (2011) 455–463.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.12.005>.
- [213] K.G. Plumlee, C.J. Schwartz, Surface layer plastic deformation as a mechanism for UHMWPE wear, and its role in debris size., *Wear.* 301 (2013) 257–263.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.081>.
- [214] C. Nayak, K. Balani, Effects of reinforcements and gamma-irradiation on wear performance of ultra-high molecular weight polyethylene as acetabular cup liner in hip-joint arthroplasty: A review, *J. Appl. Polym. Sci.* 138 (2021) 51275.
- [215] P.S.R. Sreekanth, S. Kanagaraj, Influence of multi walled carbon nanotubes reinforcement and gamma irradiation on the wear behaviour of UHMWPE, *Wear.* 334–

- 335 (2015) 82–90. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.014>.
- [216] D. Xiong, S. Ge, Friction and wear properties of UHMWPE/Al₂O₃ ceramic under different lubricating conditions, *Wear*. 250 (2001) 242–245. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00647-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00647-0).
- [217] O. Hussain, B. Ahmad, S. Saleem, Tribological performance of biomedical grade UHMWPE/nano-Al₂O₃/Vitamin-C hybrid composite for cartilage replacements, *Mater. Lett.* 291 (2021) 129515.
- [218] S. Sharma, J. Bijwe, S. Panier, M. Sharma, Abrasive wear performance of SiC-UHMWPE nano-composites – Influence of amount and size, *Wear*. 332–333 (2015) 863–871. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.012>.
- [219] B.-P. Chang, H. Md. Akil, R. Bt. Md. Nasir, Comparative study of micro- and nano-ZnO reinforced UHMWPE composites under dry sliding wear, *Wear*. 297 (2013) 1120–1127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.11.083>.
- [220] J. Pelto, V. Heino, M. Karttunen, I. Rytöluoto, H. Ronkainen, Tribological performance of high density polyethylene (HDPE) composites with low nanofiller loading, *Wear*. 460–461 (2020) 203451. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203451>.
- [221] N. Singh, S.K. Sinha, Tribological performances of hybrid composites of Epoxy, UHMWPE and MoS₂ with in situ liquid lubrication against steel and itself, *Wear*. 486–487 (2021) 204072. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.204072>.
- [222] Y. Zhimin, Z. Xincong, Q. Hongling, N. Wanying, W. Hao, L. Kai, T. Yumin, Study on tribological and vibration performance of a new UHMWPE/graphite/NBR water lubricated bearing material, *Wear*. 332–333 (2015) 872–878. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2014.12.054>.
- [223] H. Belhamdi, B. Kouini, A. Grasso, C. Scolaro, A. Sili, A. Visco, Tribological behavior of biomedical grade UHMWPE with graphite-based fillers against EBM-Ti6Al4V pin under various lubricating conditions, *J. Appl. Polym. Sci.* 139 (2022) 52313.

- [224] C.-Y. Liu, A. Ishigami, T. Kurose, H. Ito, Wear resistance of graphene reinforced ultra-high molecular weight polyethylene nanocomposites prepared by octa-screw extrusion process, *Compos. Part B Eng.* 215 (2021) 108810.
- [225] P. Fasihi, O. Kendall, R. Abrahams, P. Mutton, Q. Lai, C. Qiu, W. Yan, Effect of graphite and MoS₂ based solid lubricants for application at wheel-rail interface on the wear mechanism and surface morphology of hypereutectoid rails, *Tribol. Int.* 157 (2021) 106886.
- [226] R.M. Altuwirqi, Graphene Nanostructures by Pulsed Laser Ablation in Liquids: A Review, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 5925.
- [227] S. Rout, D. Panigrahi, S.K. Patel, D. Dhupal, Microchanneling on bio-inert dental ceramic using dry pulsed laser ablation and liquid supported pulsed laser ablation approach, *Opt. Lasers Eng.* 144 (2021) 106654.
- [228] G.K. Yogesh, S. Shukla, D. Sastikumar, P. Koinkar, Progress in pulsed laser ablation in liquid (PLAL) technique for the synthesis of carbon nanomaterials: a review, *Appl. Phys. A*. 127 (2021) 1–40.
- [229] S.S. Kanakillam, B. Krishnan, R.F.C. Peláez, J.A.A. Martinez, D.A. Avellaneda, S. Shaji, Hybrid nanostructures of Ag/Au-ZnO synthesized by pulsed laser ablation/irradiation in liquid, *Surfaces and Interfaces*. 27 (2021) 101561.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101561>.
- [230] A.P. Sreekala, B. Krishnan, R.F.C. Peláez, D.A. Avellaneda, M.I.M. Palma, S. Shaji, Tin sulfide thin films by spin coating of laser ablated nanocolloids for UV–Vis–NIR photodetection, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 639 (2022) 128382.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128382>.
- [231] M. Iqbal, S.A. Khan, D.S. Ivanov, R.A. Ganeev, V. V Kim, G.S. Boltaev, I. Sapaev, N.A. Abbasi, S. Shaju, M.E. Garcia, B. Rethfeld, A.S. Alnaser, The mechanism of laser-assisted generation of aluminum nanoparticles, their wettability and nonlinearity properties, *Appl. Surf. Sci.* 527 (2020) 146702.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146702>.

- [232] B. Cheng, H. Duan, S. Chen, H. Shang, J. Li, T. Shao, Effects of thermal aging on the blend phase morphology and tribological performance of PI/UHMWPE blend composites, *Wear*. 477 (2021) 203840.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203840>.
- [233] A.B. Tsepelev, T.Y. Kiseleva, S.I. Zholudev, S.A. Kovaleva, T.F. Grigoryeva, I.P. Ivanenko, E.T. Devyatkina, A.S. Ilyushin, N.Z. Lyakhov, Electron irradiation resistance of the composite material structure based on ultra-high molecular polyethylene and boron carbide, in: *J. Phys. Conf. Ser.*, IOP Publishing, 2019: p. 12028.
- [234] Y. Guo, C. Cao, H. Cheng, Q. Chen, B. Huang, F. Luo, Q. Qian, Thermal performances of UHMWPE/BN composites obtained from different blending methods, *Adv. Polym. Technol.* 2019 (2019).
- [235] S. Sharma, J. Bijwe, S. Panier, Assessment of potential of nano and micro-sized boron carbide particles to enhance the abrasive wear resistance of UHMWPE, *Compos. Part B Eng.* 99 (2016) 312–320.

Anexos

Listado de publicaciones y presentación en conferencias.

Publicaciones

1. **E. Lorenzo-Bonet**, S. Shaji, J. Negrin-Gonzalez, O. Perez-Acosta, J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, Tribological analysis of ultra-high molecular weight polyethylene composites with boron carbide micro and nanoparticles, *Wear*. 523 (2023) 204861. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204861>
2. **E. Lorenzo-Bonet**, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, O. Perez-Acosta, M.A. De la Garza-Ramos, G. Contreras-Hernandez, A. Juarez-Hernandez, Characterization and tribological analysis of graphite/ultra high molecular weight polyethylene nanocomposite films, *Wear*. 426–427 (2019) 195–203. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.092>.
3. C.E. Gonzalez Rivera, M.A.L. Hernández Rodríguez, M. Alvarez-Vera, T. Ramos Morales, J.F. Vilchez Cavazos, O. Perez Acosta, **E. Lorenzo Bonet**, L.F. Ramos de Valle, D. Hinojosa Blandon, Preliminary tribological results of a new total temporary hip joint prosthesis spacer, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part H J. Eng. Med.* 236 (2022) 1328–1339. <https://doi.org/10.1177/0954411922111796>
4. [A.M. Pérez, A. Rosete, **E.L. Bonet**, D.S. Suárez, R.B. Pérez, Determination of the optimum tilt angle of vortex generators build-on louver fins, *Univ. y Soc.* 14 (2022) 351–360.
5. [M.C. Garcia-Mendez, V.H. Urrutia-Baca, C.A. Cuao-Moreu, **E. Lorenzo-Bonet**, M. Alvarez-Vera, D.M. Ortiz-Martinez, M.A. de la Garza-Ramos, In vitro biocompatibility evaluation of a new co-cr-b alloy with potential biomedical application, *Metals (Basel)*. 11 (2021) 1267. <https://doi.org/10.3390/met11081267>
6. D. Palacios-Robledo, J. Fresneda-García, **E. Lorenzo-Bonet**, L. Guerra-Fuentes, R. Deaquino-Lara, M.A.L. Hernández-Rodríguez, E. García-Sánchez, Tribological analysis in Al–Mg–Zn alloy casting processed through equal channel angular pressing,

compared with Al-7075 T6 alloy, Wear. 476 (2021) 203680.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2021.203680>

7. L. Gutierrez-Noda, C.A. Cuao-Moreu, O. Perez-Acosta, **E. Lorenzo-Bonet**, P. Zambrano-Robledo, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, The effect of a boride diffusion layer on the tribological properties of AISI M2 steel, Wear. 426–427 (2019) 1667–1671. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2019.01.089>.

Conferencias

1. Tribological analysis of ultra-high molecular weight polyethylene composites with boron carbide micro and nanoparticles. **E. Lorenzo-Bonet**, S. Shaji, J. Negrin-Gonzalez, O. Perez-Acosta, J.A. Ortega-Saenz, M.A.L. Hernandez-Rodriguez. 24th International Conference on Wear of Materials, 16-20 April 2023, Banff, Alberta, Canada (Presentación Oral)
2. Characterization and tribological analysis of graphite/ultra high molecular weight polyethylene nanocomposite films. **E. Lorenzo-Bonet**, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, O. Perez-Acosta, M.A. De la Garza-Ramos, G. Contreras-Hernandez, A. Juarez-Hernandez. 22nd International conference on Wear of Material. 14-18 April ,2019, Miami, FL, USA . (Presentación Oral)