



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



División De Estudios De Posgrado

Facultad De Ingeniería Química

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE DIFERENTES MORFOLOGIAS
DE ÓXIDOS Y SULFUROS DE MOLIBDENO PARA APLICACIONES
TRIBOLÓGICAS**

Tesis presentada por:

CARLOS ELÍAS ORNELAS GUTIÉRREZ

A la división de estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química para

obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Director:

Dr. Javier Lara Romero

Co-director:

Dr. Francisco Paraguay Delgado (CIMAV)

Morelia, Michoacán, octubre de 2019.

RESUMEN

Síntesis y estudio de diferentes morfologías de óxidos y sulfuros de molibdeno para aplicaciones tribológicas.

Por:

M. en C. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez

Agosto 2019

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Director: Dr. Javier Lara Romero

Co-director: Dr. Francisco Paraguay Delgado

En la presente tesis se reporta la obtención y optimización de óxido de molibdeno (MoO_3) con morfología de barras hexagonales y morfología laminar con estructuras cristalinas hexagonal y ortorrómbica respectivamente. La síntesis del MoO_3 se lleva a cabo mediante el método hidrotérmico asistido por microondas, seguida de tratamientos térmicos y molienda mecánica en un molino de alta energía. Los materiales de MoO_3 son sulfurados en atmósfera y temperatura controlada obteniendo materiales parcialmente sulfurados con diferentes morfologías, los cuales contienen dióxido de molibdeno y sulfuro de molibdeno en diferentes proporciones. Los materiales en forma de óxidos y parcialmente sulfurados son usados en pruebas tribológicas mediante una geometría pin-on-flat formada por esferas de 6 mm de diámetro de acero AISI 52100 en contacto sobre superficies planas de Acero AISI 1018 con una carga de 20 N.

Los diferentes materiales obtenidos, así como las superficies de contacto son analizados y caracterizadas por medio de análisis térmicos (DTA-TGA), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Palabras clave: Sulfuro de molibdeno, óxido de molibdeno, síntesis microondas, molienda mecánica, tribología.

ABSTRACT

Synthesis of molybdenum oxide and sulfide and their assessment in tribology test

By:

M. en C. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez

August 2019

Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química

Advisor: Dr. Javier Lara Romero

Co-advisor: Dr. Francisco Paraguay Delgado

Hexagonal bar and laminar morphology of molybdenum oxide (MoO_3) with hexagonal and orthorhombic crystalline structures were synthesized and optimized, respectively. MoO_3 was obtained by microwave assisted hydrothermal method, thermic treatments and high-energy mechanical milling. After synthesis they were follow a sulfuración in temperature and environment controlled was done, resulting, molybdenum partially sulfured. Molybdenum oxide and molybdenum oxide partially sulfured was analyzed in tribology test by means of pin-on-flat geometry formed by steel AISI 52100 6 mm ball in contact with steel AISI 1018 flat substrate and 20 N load.

The synthetized materials, and test materials surface were analyzed and characterized by thermic analyses (DTA-TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Keywords: Molybdenum sulfide, molybdenum oxide, microwave synthesis, mechanical milling, tribology.

DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a mi amada familia, mi amada esposa Olivia y mis hijas Karla Paola, Andrea Fernanda y Ximena, las cuales me han apoyado todo el tiempo y me han brindado la motivación necesaria para seguir adelante. Gracias amor por todo el tiempo invertido, por creer en mí, por crecer conmigo, por el amor y dedicación que has puesto en nuestra familia, lo cual estabiliza nuestras vidas y nos permite fijarnos sueños y alcanzarlos.

ÍNDICE

RESUMEN.....	ii
ABSTRACT.....	iii
DEDICATORIA.....	iv
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABLAS.....	xix
NOMENCLATURA.....	xxi
AGRADECIMIENTOS.....	xxiv
<i>Salmos 104:24</i>	xxvi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Objetivo General.....	6
1.3. Objetivos específicos.....	6
1.4. Justificación.....	6
1.5. Hipótesis.....	7
2. MARCO TEORICO.....	8
2.1. Tribología.....	8
2.2. Fricción.....	9
2.3. Régimen de Lubricación.....	11
2.4. Tribocapa.....	13
2.5. Lubricante.....	13
2.6. Aditivo.....	14
2.7. Tipos de Desgaste.....	14
2.8. Tribosistema.....	17
2.9. Sulfuro de Molibdeno.....	17
2.10. Microondas.....	18
2.11. Tratamiento Térmico.....	20
2.12. Molienda Mecánica.....	20
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	22
3.1. Síntesis de Óxido de Molibdeno por el Método Hidrotérmico Asistido por Microondas.....	22
3.2. Tratamiento Térmico del MoO ₃	24
3.3. Molienda Mecánica.....	26

3.4. Sulfuración.....	26
3.5. Pruebas Tribológicas.....	27
4. RESULTADOS Y DISCUSION.....	29
4.1. Síntesis de Óxido de Molibdeno por el Método Hidrotérmico Asistido por Microondas.....	29
4.1.1. Material Añejado sin Tratamiento por Microondas.....	34
4.1.2. Efecto de la Concentración en el Tratamiento por Microondas.....	36
4.1.3. Efecto del Tiempo de Añejamiento.....	37
4.1.4. Efecto de la Presión en el Tratamiento por Microondas.....	40
4.1.5. Efecto de la Acidez en la Síntesis de MoO ₃ Hexagonal.....	43
4.1.6. Efecto de la Temperatura de síntesis en el microondas.....	47
4.1.7. Efecto de Tiempo de Síntesis en el Microondas.....	50
4.1.8. Efecto del Método de Recuperación Después del Tratamiento por Microondas.....	52
4.1.9. Microscopia Electrónica de Transmisión MoO ₃ Fase Hexagonal (DCML1 y DCML2).....	53
4.2. Tratamiento Térmico de Estructuras de Molibdeno.....	57
4.2.1. Microscopia Electrónica de Transmisión MoO ₃ Fase Ortorrómica (DCML1C y DCML2C).....	60
4.2.2. Efecto del Tiempo y la Temperatura en el Tratamiento Térmico.....	69
4.2.3. Seguimiento en la formación de estructuras 2D a partir de varillas hexagonales 3D, mediante tratamiento térmico.....	72
4.3. Molienda Mecánica.....	77
4.3.1. Molienda Mecánica Medio Húmedo.....	78
4.3.2. Molienda Mecánica Medio Seco.....	82
4.3.3. Tratamiento Térmico de Muestras Obtenidas por Molienda Mecánica Medio Seco.....	84
4.4. Sulfuración de Estructuras de Molibdeno.....	86
4.4.1. Preparación de Sección Transversal.....	102
4.4.1.1. Microscopia Electrónica de Transmisión de MoS ₂ (DCML2S).....	103
4.4.1.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de MoS ₂ (DCML1CS).....	112
4.4.1.3. Mecanismo de Sulfuración.....	123
4.4.1.4. Sulfuración de Estructuras Calcinadas a Diferentes Temperaturas y Sometidas a Molienda Mecánica.....	124
4.4.1.4.1. Efecto de la Temperatura de Sulfuración en las Estructuras de Molibdeno.....	124
4.4.1.4.2. Sulfuración de Muestras Laminares a Diferentes Temperaturas.....	126
4.4.1.4.3. Sulfuración de Muestras Después de Molienda Mecánica Húmeda.....	129
4.4.1.4.4. Sulfuración de Muestras Después de Molienda Mecánica Seca.....	133

4.5. Pruebas Tribológicas	136
4.5.1. Mediciones tribológicas de materiales de molibdeno fase hexagonal y ortorrómbica.....	138
4.5.2. Efecto de la temperatura de sulfuración de DCML2 en Tribología.	154
4.5.3. Efecto de la temperatura de sulfuración de DCML2C en Tribología.	159
4.5.4. Efecto de la temperatura de sulfuración en pruebas tribológicas de estructuras laminares 2D obtenidas de calcinación a altas temperaturas de DCML2C.....	163
4.5.5. Efecto del proceso de molienda mecánica húmeda.....	167
4.5.6. Efecto del proceso de molienda mecánica seca.....	171
5. CONCLUSIONES.....	176
6. BIBLIOGRAFIA.....	179

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Interaccion del sistema tribologico.....	9
Figura 2 Ilustracion de movimiento de dos sólidos a)deslizamiento y b)rodamiento.....	10
Figura 3. Interaccion del sistema tribologico.....	11
Figura 4 Desgaste por adhesión.....	15
Figura 5 Desgaste químico, corrosión.....	16
Figura 6 Desgaste abrasivo.....	16
Figura 7. Geometrías de contacto típicas de un tribosistema.....	17
Figura 8. Estructura cristalina de Grafito (izquierda) y MoS ₂ (derecha).....	18
Figura 9. Relación entre el coeficiente de fricción y la temperatura para diferentes materiales.....	18
Figura 10. Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento por microondas y uno convencional.....	19
Figura 11. Microondas Anton Parr modelo Multiwave PRO.....	19
Figura 12. Molino de alta energía SPEX [®] modelo 8000M.....	21
Figura 13. Metodología de síntesis por microondas para estructuras de molibdeno.....	23
Figura 14. Esquema de síntesis por microondas para estructuras de molibdeno.....	24
Figura 15. Análisis termoravimétrico de DCML2.....	25
Figura 16. Tratamiento térmico para cambio de fase	25
Figura 17. Molienda mecánica de óxidos de molibdeno.....	26
Figura 18. Sulfuración de óxidos de molibdeno.....	27

Figura 19. Esquema para pruebas tribológicas sumergidas en medio líquido.....	27
Figura 20. Estructuras de óxido de molibdeno DCLM1 izquierda y DCML2 derecha....	30
Figura 21. Difracción de rayos X de DCML1 y DCML2.....	31
Figura 22. Espectro infrarrojo de DCM-Residuo	32
Figura 23. XRD de DCM-Residuo.....	33
Figura 24. Estructuras de óxido de molibdeno a) DCML1 y b) DCML2.....	34
Figura 25. Difracción de rayos X de MoO ₃ sin tratamiento por microondas.....	35
Figura 26. Morfologías de MoO ₃ sin tratamiento de microondas a) y b) A-TA, c) y d) A-C65.....	36
Figura 27. Resumen variación de concentración de heptamolibdato de amonio en síntesis hidrotérmica asistida por microondas a)0.3 M y b)0.12 M.....	37
Figura 28. Difracción de rayos X de MoO ₃ hexagonal por microondas con y sin tiempo de añejamiento (DCML4-1 y DCML4-2 respectivamente).....	38
Figura 29. Morfologías de MoO ₃ hexagonal efecto del tiempo de añejamiento a) DCML4-1 y b) DCML4-2.....	39
Figura 30. Efecto del tiempo de añejamiento en las dimensiones en síntesis por microondas de MoO ₃ hexagonal.....	40
Figura 31. Difracción de rayos X de MoO ₃ hexagonal por microondas variando presión..	41
Figura 32. Efecto de la presión en la síntesis de MoO ₃ hexagonal en las dimensiones en síntesis por microondas.....	42
Figura 33. Morfologías de MoO ₃ hexagonal a) DCML3-1, b) DCML3-2, c) DCML3-3 y d) DCML3-4.....	43

Figura 34. Difracción de rayos X de MoO ₃ hexagonal por microondas variando presión..	44
Figura 35. Morfologías obtenidas variando la cantidad de HNO ₃ en síntesis hidrotérmica asistida por microondas a) 0 mL b) 2 mL, c) 5 mL d) 8 mL e) 13 mL y f) 15 mL.....	46
Figura 36. Resumen variación de HNO ₃ en síntesis hidrotérmica asistida por microondas..	47
Figura 37. Difracción de rayos X de MoO ₃ hexagonal por microondas variando la temperatura.....	48
Figura 38. Morfologías de MoO ₃ hexagonal; efecto de la temperatura de síntesis a) 200 °C, b)230 °C y c)240 °C.....	49
Figura 39. Resumen variación de temperatura en síntesis hidrotérmica asistida por microondas.....	49
Figura 40. Difracción de rayos X de MoO ₃ hexagonal por microondas variando el tiempo.	50
Figura 41. Resumen del tiempo en síntesis hidrotérmica asistida por microondas a)10 min b)20 min y c)40 min.....	51
Figura 42. Resumen variación del tiempo en síntesis hidrotérmica asistida por microondas.....	51
Figura 43. Difracción de rayos X de MoO ₃ hexagonal por microondas variando el proceso de recuperación.....	52
Figura 44. Morfologías de MoO ₃ hexagonal variando el proceso de recuperación a) DCML3-2a y b) DCML3-2.....	53
Figura 45. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1, zona 1.....	54
Figura 46. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1, zona 2.....	54
Figura 47. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1, zona 3.....	55
Figura 48. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1, zona 4.....	55

Figura 49. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1, zona 5.....	55
Figura 50. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML2, zona 6.....	56
Figura 51. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML2, zona 7.....	56
Figura 52. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML2, zona 8.....	56
Figura 53. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML2, zona 9.....	57
Figura 54. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML2, zona 10.....	57
Figura 55. Análisis termoravimétrico de a) DCML1 y b) DCML2.....	58
Figura 56. Calcinación de estructuras de molibdeno.....	58
Figura 57. Morfologías de óxido de molibdeno DCLM1C (izquierda) y DCML2C (derecha).....	59
Figura 58. Difracción de rayos X de estructuras hexagonales (DCML1 y DCML2) y ortorrómbicas (DCML1C y DCML2C).....	60
Figura 59. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1C.....	61
Figura 60. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1C, zona 1.....	62
Figura 61. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1C, zona 2.....	62
Figura 62. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1C, zona 3.....	63
Figura 63. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1C, zona 4.....	63
Figura 64. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1C, zona 5.....	64
Figura 65. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML1C, zona 6.....	64
Figura 66. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML2C.....	66

Figura 67. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML2C, partícula 2.....	67
Figura 68. Estructuras de MoO ₃ hexagonal DCML2C, partícula 3.....	68
Figura 69. Morfología de MoO ₃ ortorrómbico a 450 °C a)1 h, b)2 h y c)4 h; 550 °C d)1 h, e)2 h y f)4 h; 650 °C g)1 h, h)2 h e i)4 h.....	69
Figura 70. Resumen variación del tiempo en síntesis hidrotérmica asistida por microondas.....	70
Figura 71. XRD de MoO ₃ ortorrómbico sintetizados a 450 °C por diferentes tiempos (1,2 y 4 h).....	71
Figura 72. XRD de MoO ₃ ortorrómbico sintetizados a 550 °C por diferentes tiempos (1,2 y 4 h).....	71
Figura 73. XRD de MoO ₃ ortorrómbico sintetizados a 650 °C por diferentes tiempos (1,2 y 4 h).....	72
Figura 74. DTA-TGA de DCML2 (MoO ₃ ortorrómbico).....	73
Figura 75. SEM de DCML2 después de tratamientos a: a) DCT450 a 450 °C, b) DCT550 a 550 °C, c) DCT600 a 600 °C, d) DCT650 a 650 °C, e) DCT700 a 700 °C y e) DCT720 a 720 °C.....	75
Figura 76. SEM de DCML2 después de tratamientos a 650 °C a) DCT650 con una rampa 5 °C/min y b) DCT650-SR sin rampa.....	76
Figura 77. XRD de DCML2 después de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.	77
Figura 78. Molino de alta energía SPEX® modelo 8000M.....	77
Figura 79. Muestras de MoO ₃ a) DCML2, b) DCML2C y c) DC-650-1H.....	78
Figura 80. XRD de MoO ₃ hexagonal después de molienda mecánica húmeda (1 y 2 h)...	79

Figura 81. DCML2-MMH después de molienda mecánica húmeda a) y b) 1 h y c) y d) 2 h.....	80
Figura 82. XRD de MoO ₃ ortorrómbico después de molienda mecánica húmeda (1 y 2 h)	80
Figura 83. DCML2C-MMH después de molienda mecánica húmeda 2 h.....	81
Figura 84. DC-650-1H después de molienda mecánica húmeda a) y b) 1 h y c) y d) 2 h.	81
Figura 85. Molienda mecánica seca de: a) y b) DCML2-MMS-1H, c) y d) DCML2-MMS-2H 1 h y e) y f) DCML2-MMS-3H.....	83
Figura 86. XRD de DCML2 después de molienda mecánica seca 1 h.....	84
Figura 87. DCML-MM1H calcinada a diferentes temperaturas a) y b) 550 °C, DCML2-MM1H-550 y c) y d) 650 °C, DCML2-MM1H-650.....	85
Figura 88. DCML-MM1H calcinada a diferentes temperaturas, DCML2-MM1H-550 (550 °C) y DCML2-MM1H-650 (650 °C).....	86
Figura 89. TGA de muestra DCML2 en atmósfera reductora.....	87
Figura 90. Calcinación de estructuras de molibdeno.....	87
Figura 91. Morfologías de óxido de molibdeno después de sulfuración (DCLM1S).....	89
Figura 92. Morfologías de óxido de molibdeno después de sulfuración (DCLM2S).....	90
Figura 93. Morfologías de óxido de molibdeno después de sulfuración (DCLM1CS).....	91
Figura 94. Morfologías de óxido de molibdeno después de sulfuración (DCLM2CS).....	92
Figura 95. Difracción de rayos X de materiales sulfurados.....	93
Figura 96. Mapeo elemental por SEM después de sulfuración del material DCML1S.....	94
Figura 97. Análisis elemental por SEM después de sulfuración del material DCML1S...	95

Figura 98. Mapeo elemental por SEM después de sulfuración del material DCML2S.....	96
Figura 99. Análisis elemental por SEM después de sulfuración del material DCML2S...	97
Figura 100. Mapeo elemental por SEM después de sulfuración del material DCML1CS	98
Figura 101. Análisis elemental por SEM después de sulfuración del material DCML1CS	99
Figura 102. Mapeo elemental por SEM después de sulfuración del material DCML2CS..	100
Figura 103. Análisis elemental por SEM después de sulfuración del material DCML2CS	101
Figura 104. Preparación de sección transversal por FIB.....	103
Figura 105. Preparación de sección transversal por FIB de la muestra DCML2S.....	104
Figura 106. Sección transversal general por FIB de la muestra DCML2S.....	104
Figura 107. Sección transversal DCML2S.....	105
Figura 108. Mapeo de sección transversal de DCML2S.....	106
Figura 109. EDS de sección transversal de DCML2S.....	107
Figura 110. EDS de sección transversal de DCML2S, zona 2.....	108
Figura 111. Distribución elemental (superior) y de compuestos a lo largo de los análisis de EDS de sección transversal de DCML2S.....	109
Figura 112. HRTEM de la sección transversal DCML2S.....	111
Figura 113. Apilamiento cristalino de 3 hojas de MoS ₂ en la dirección (002).....	111
Figura 114. Sección transversal general por FIB de la muestra DCML2CS.....	112
Figura 115. Mapeo de sección transversal de DCML1CS.....	113
Figura 116. EDS de sección transversal de DCML1CS.....	114

Figura 117. Sección transversal por FIB de la muestra DCML2CS.....	114
Figura 118. EDS de sección transversal de DCML1CS.....	115
Figura 119. Distribución de compuestos a lo largo de los análisis de EDS de sección transversal de DCML1CS.....	116
Figura 120. EDS de sección transversal de DCML1CS, zona 2.....	117
Figura 121. Distribución de compuestos a lo largo de los análisis de EDS de sección transversal de DCML1CS, zona 2.....	118
Figura 122. HRTEM de la muestra DCML2CS partícula ovalada.....	119
Figura 123. HRTEM de la muestra DCML2CS partícula ovalada, zona 2.....	120
Figura 124. HRTEM de la muestra DCML2CS	121
Figura 125. HRTEM de la muestra DCML2CS, zona 2.....	122
Figura 126. Patrones de Difracción de la muestra DCML2CS.....	123
Figura 127. Imágenes de SEM de DCML2 y DCML2C sulfuradas a 400, 500 y 550 °C...	125
Figura 128. Sulfuración a 400, 500 y 550 °C de las muestras DCML2 y DCML2C.....	126
Figura 129. Imágenes de SEM de a) DTC650-1HS, b) DCT550S sulfurada por 1 h y c) DCT650S sulfurada por 1 h.....	127
Figura 130. Sulfuración de las muestras DCT550 y DCT650-1H por 1 h y 4 h.....	128
Figura 131. Difracción de XRD de DCT550S y DCT650S.....	129
Figura 132. Imágenes de SEM de DCT650-1HS, DCT650-1H-MMH1-S y DCT650-1H-MMH2-S sulfuradas a 500 °C.....	130
Figura 133. Imágenes de SEM de DCML2-MMH1-S y DCML2-MMH2-S sulfuradas a 500 °C.....	131

Figura 134. Imágenes de SEM de DCML2C-MMH2-S sulfurada a 500 °C.....	131
Figura 135. Sulfuración después de molienda mecánica húmeda.....	132
Figura 136. EDS a) DCML2-MM1H, b) DCML2-MM1HS, c) DCML2-MM1H-550 d) DCML2-MM1H-550S, d) DCML2-MM1H-650 y e) DCML2-MM1H-650S.....	134
Figura 137. Sulfuración a 500 °C 1 h después de molienda mecánica seca.....	135
Figura 138. Difracción de XRD de DCML2 sulfurado después de una hora de molienda mecánica (DCML2MM1HS), calcinación a 550 °C previo a sulfuración (DCML2MM1H550S) y D calcinación a 650 °C previo a sulfuración (DCML2MM1H650S).....	136
Figura 139. Esquema para pruebas tribológicas sumergidas en medio líquido.....	137
Figura 140. Medición de AFM del acero al carbón 1018 pulido lija 1200.....	137
Figura 141. Pruebas tribológicas de materiales en forma de óxido (DCML2, DCML2C) y parcialmente sulfurados (DCML2S, DCML2CS).....	139
Figura 142. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido de aceite de soya TB.....	141
Figura 143. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2 en aceite de soya T2.....	142
Figura 144. Análisis elemental y mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2 en aceite de soya T2.....	143
Figura 145. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2C en aceite de soya T2C.....	144
Figura 146. Análisis elemental y mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2C en aceite de soya T2C.....	145

Figura 147. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2S en aceite de soya T2S.....	146
Figura 148. Análisis elemental y mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2S en aceite de soya T2S.....	147
Figura 149. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS.....	148
Figura 150. Mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS.....	149
Figura 151. Análisis elemental por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS.....	150
Figura 152. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 1 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS1%.....	151
Figura 153. Mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 1.0 % de DCML2CS1% en aceite.....	152
Figura 154. Análisis elemental por EDS de AC 1018 en medio líquido al 1.0 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS1%.....	153
Figura 155. Pruebas tribológicas de DCML2 sulfurado a diferentes temperaturas.....	155
Figura 156. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2 sulfurado a diferentes temperaturas a) y b) Aceite, c) y d) DCML2-250, e) y f) DCML2-300 y g) y h) DCML2-550.....	156
Figura 157. Análisis de EDS por SEM de DCML2-250.....	157
Figura 158. Análisis de EDS por SEM de DCML2-300.....	158
Figura 159. Análisis de EDS por SEM de DCML2-550.....	158
Figura 160. Pruebas tribológicas de DCML2C sulfurado a diferentes temperaturas.....	159

Figura 161. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2C sulfurado a diferentes temperaturas a) y b) Aceite, c) y d) DCML2CS-400, e) y f) DCML2CS-500 y g) y h) DCML2CS-550.....	161
Figura 162. Análisis de EDS por SEM de DCML2CS-400.....	162
Figura 163. Análisis de EDS por SEM de DCML2CS-550.....	162
Figura 164. Pruebas tribológicas de estructuras 2D obtenidas a diferentes temperaturas....	164
Figura 165. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 %. a) y b) Aceite, c) y d) DCML2 calcinada a 650 °C DTC650-1H, e) y f) DTC550-1HS (DCML2 calcinada a 550 °C y sulfurada) y g) y h) DTC650-1HS (sulfurada).....	165
Figura 166. Análisis de EDS por SEM de DTC650-1H.....	166
Figura 167. Análisis de EDS por SEM de DTC550-1HS.....	166
Figura 168. Análisis de EDS por SEM de DTC650-1HS.....	167
Figura 169. Pruebas tribológicas de materiales con molienda mecánica húmeda.....	168
Figura 170. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de a) y b) DCML2S, c) y d) DCML2-MMH1S, e) y f) DCML2CS y g) y h) DCML2C-MMH2S.....	169
Figura 171. Análisis de EDS por SEM de DCML2-MMH1S.....	170
Figura 172. Análisis de EDS por SEM de DCML2C-MMH2S.....	171
Figura 173. Pruebas tribológicas de materiales con molienda mecánica seca.....	172
Figura 174. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 %. a) y b) Aceite, c) y d) DCML2-MM1H-S e) y f) DCML2-MM1H-550S y g) y h) DCML2-MM1H-650S.....	173
Figura 175. Análisis de EDS por SEM de DCML2-MM1H-S.....	174
Figura 176. Análisis de EDS por SEM de DCML2-MM1H-550S.....	175
Figura 177. Análisis de EDS por SEM de DCML2-MM1H-650S.....	175

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Medición de tamaño de partícula o longitud de óxido de molibdeno	33
Tabla 2. Estadística en la variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.....	37
Tabla 3. Medición de tamaños de MoO ₃ hexagonal variando temperatura y tiempo de añejamiento.....	39
Tabla 4. Medición de morfologías de MoO ₃ hexagonal con variación de presión, en síntesis.....	41
Tabla 5. Variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno...	44
Tabla 6. Estadística en la variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.....	45
Tabla 7. Estadística en la variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.....	48
Tabla 8. Estadística en la variación del tiempo de síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.....	50
Tabla 9. Medición de estructuras de MoO ₃ hexagonal variando el proceso de recuperación	53
Tabla 10. Estadística en la variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.....	70
Tabla 11. Medición de estructuras de óxido de molibdeno.....	102
Tabla 12. Medición de morfologías de partículas al interior de las estructuras hexagonales de molibdeno después de sulfuración DCML2S.....	110
Tabla 13. Resumen sulfuración 4 h, 4 °C/min y flujo 15 % H ₂ S/H ₂ a 400, 500 y 550 °C...	126
Tabla 14. Resumen sulfuración 4 h 4 °C/min y flujo 15 % H ₂ S/H ₂	128

Tabla 15. Resumen sulfuración 4 h 4 °C/min y flujo 15 % H ₂ S/H ₂ después de molienda mecánica húmeda.....	132
Tabla 16. Resumen sulfuración 1 h 4 °C/min y flujo 15 % H ₂ S/H ₂ después de molienda mecánica seca.....	135
Tabla 17. Nomenclatura de las placas.....	140
Tabla 18. Medición de estructuras de óxido de molibdeno (DCML2 y DCML2C) y parcialmente sulfurados (DCML2S y DCML2CS).....	154
Tabla 19. Medición tribológica de estructuras de molibdeno DCML2 sulfurado a diferentes temperaturas.....	155
Tabla 20. Medición tribológica de DCML2C sulfurado a diferentes temperaturas.....	160
Tabla 21. Medición tribológica de estructuras 2D obtenidas a diferentes temperaturas....	164
Tabla 22. Medición de tribología de materiales sometidos a molienda mecánica húmeda.	168
Tabla 23. Medición de DCML2 sometidos a molienda mecánica seca, calcinados y sulfurados.....	172

NOMENCLATURA

MoO ₃	Óxido de molibdeno
mm	Milímetros
AISI	American Iron and Steel Institute (Instituto americano del hierro y el acero)
AISI 5210	Acero martensítico al cromo de baja aleación
AISI 1018	Acero bajo-medio carbono
N	Newton
DTA-TGA	Análisis térmico diferencial-Análisis termogravimétrico
TGA	Análisis termogravimétrico
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
EDS	Espectroscopia de dispersión de energía de electrones
FIB	Microscopia de iones enfocados
CC	Campo claro
HAADF	Contraste por numero atómico (contraste Z)
AFM	Microscopia de fuerza atómica
PAO	Poly alpha olefin
GPa	GigaPascals
F	Fuerza de fricción
W	Carga normal aplicada
μ	Coefficiente de fricción

Θ	Angulo de contacto
μm	Micrómetros
MHz	Mega Hertz
Hz	Hertz
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
M	Molar
N	Normal
HMA	Heptamolibdato de Amonio
h	Horas
min	Minutos
mL	Mililitros
SS316	Acero inoxidable 316
M	metros
MHAM	Método hidrotérmico asistido por Microondas
Å	Amstrong
G	gramos
kV	kilo volts
mA	Microampers
HNO_3	Ácido Nítrico
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Heptamolibdato de amonio
Mo_9O_{26}	Óxido de molibdeno
OH	Grupos hidróxido
MoO_2	Dióxido de molibdeno

FIQ - UMSNH

H_2S

Ácido Sulhídrico

H_2

Hidrógeno

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios quien hizo todo, puso las base y leyes que rigen todo lo que conozco, agradezco a Él por esta oportunidad de conocer más y por darme todo lo necesario y abundantes bendiciones.

Agradezco a mi amada esposa Olivia y mis muy queridas hijas Karla Paola, Andrea Fernanda y Ximena, ustedes siempre han sido fuente de motivación y razón para seguir adelante, gracias por su apoyo, su amor, su tiempo y su dedicación.

Agradezco a mis padres por su amor y siempre estar apoyándonos como familia.

Agradezco a mis asesores Dr. Javier Lara Romero y Dr. Francisco Paraguay Delgado por brindarme esta gran oportunidad, por compartir este proyecto y brindarme su amistad y experiencia para poder llevarlo a cabo.

Agradezco a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo y al Centro de Investigación en Materiales Avanzados por la oportunidad y facilidades brindadas para desarrollar este proyecto. Agradezco especialmente a la mesa de sinodales Dra. Mariana Ramos Estrada, Dr. Rafael Huirache Acuña y Dr. Manuel Arroyo Albiter por su disposición y acertados consejos durante los avances de esta tesis; la vida devuelve lo que se enseña, ayer maestro, hoy alumno; es un privilegio especial ser evaluado por ustedes.

Agradezco a los maestros, así como las personas que me apoyaron y brindaron sus experiencias, consejos y conocimientos para poder entender y desarrollar este proyecto.

Agradezco a todos mis amigos porque hacen muy grato el tiempo transcurrido en cualquier etapa de la vida.

PRÓLOGO

Este trabajo ha sido escrito como parte de los requisitos de graduación del programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. La experimentación y evaluación de los materiales de la presente tesis se llevó a cabo en las instalaciones del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMA) y de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), este proyecto se lleva a cabo manteniendo la colaboración fructífera entre ambas instituciones.

¡Cuán innumerables son tus obras, oh Jehová!

Hiciste todas ellas con sabiduría

Salmos 104:24

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Actualmente el ahorro de energía es uno de los temas más estudiados, de manera que los temas relacionados con la generación, usos y conservación de energía son de gran interés. Tribología es el estudio de superficies en contacto y en movimiento relativo, sometidos a una serie de variables del sistema, un fenómeno que afecta nuestras vidas en una multitud de maneras cada día; estudios llevados a cabo a través del mundo por miembros de la sociedad de tribología "Society of Tribology and Lubrication Engineers" han revelado que una tercera parte de la energía mundial que se consume es debido a la fricción o rozamiento y un 75 % de las fallas mecánicas se deben al desgaste de las superficies en rozamiento. Esto nos da una magnitud de la importancia que se tiene que prestar especial atención y cuidado en optimizar las condiciones de rozamiento para disminuir la pérdida de energía y reducir los costos del consumo [1, 2]. Sin la tribología no existiría la vida. Todo lo que se mueve forma parte de un sistema tribológico, en el que pueden intervenir dos o más sólidos, sólidos y líquidos o sólidos y gases. En muchos aspectos de nuestra vida diaria nos encontramos con alguna manifestación tribológica.

La Tribología podría parecer algo nuevo, pero es solo la percepción, solamente el término como tal lo es, ya que el interés en temas relacionados con la disciplina existe desde antes de que la historia se escribiera [1,3]. Como un ejemplo, se sabe que las "brocas" realizadas durante el periodo Paleolítico para perforar agujeros o para producir fuego, eran "fijados" con rodamientos hechos de cornamentas o huesos. La rueda se usó desde el 3500 A.C., lo cual ilustra el interés de nuestros antepasados por reducir la fricción en movimientos de traslación. Los egipcios tenían el conocimiento de la fricción y los lubricantes, esto se ve en el transporte de grandes bloques de piedra para la construcción de monumentos y pirámides, para realizar esta tarea utilizaban agua o grasa animal como lubricante.

El artista científico renacentista Leonardo Da Vinci fue el primero que postuló un acercamiento a la fricción, dedujo las leyes que gobernaban el movimiento de un bloque rectangular deslizándose sobre una superficie plana, también, fue el primero en introducir el concepto del coeficiente de fricción. En 1699 el físico francés Guillaume Amontons redescubrió las leyes de la fricción al estudiar el deslizamiento entre dos superficies planas. Muchos otros descubrimientos ocurrieron a lo largo de la historia referente al tema; científicos como Charles Augustin Coulomb, Robert Hooke, Isaac Newton, entre otros, aportaron conocimientos importantes para el desarrollo de esta ciencia. Al surgir la Revolución Industrial el desarrollo tecnológico de la maquinaria para producción avanzó rápidamente. El uso de la potencia del vapor permitió nuevas técnicas de manufactura. En los inicios del siglo veinte, desde el enorme crecimiento industrial hasta la demanda de una mejor tribología, el conocimiento de todas las áreas de la tribología se expandió rápidamente [3].

Los mecanismos y efectos de la tribología son generalmente conocidos, la tribología emplea el uso de lubricantes principalmente para separar dos superficies de deslizamiento para minimizar la fricción y el desgaste. Estos lubricantes también realizan otras funciones, como portadores de calor y de los contaminantes para llevarlos lejos de la interfaz. Los lubricantes son a menudo líquidos, generalmente compuestos de aceite y con aditivos que son productos químicos que ayudan a los aceites a realizar funciones específicas mejor. Sin embargo, hay algunas aplicaciones en las que los lubricantes pueden ser gases o incluso sólidos [2].

En aplicaciones donde el uso es en alta temperatura e incluso en presencia de alta radioactividad, el uso de lubricantes convencionales en forma de aceites es imposible de implementar, sin embargo, existen algunos materiales conocidos como lubricantes secos o lubricantes sólidos, los cuales son materiales que se encuentran en fase sólida y son capaces de reducir la fricción entre dos superficies que se deslizan entre sí, sin necesidad de contar con un medio líquido.

Los lubricantes sólidos comprenden materiales tales como el grafito, el nitruro de boro hexagonal, el disulfuro de molibdeno y el disulfuro de tungsteno son también capaces de brindar lubricación a temperaturas superiores a las que pueden operar los líquidos y lubricantes basados en aceites. Estos materiales pueden ser utilizados hasta temperaturas de 350 °C en medios oxidantes y aún más elevadas en medios reductores o no-oxidantes (el disulfuro de molibdeno hasta 1100 °C). Sus propiedades de lubricación se atribuyen a sus estructuras en formas de láminas a nivel molecular, con fuerzas de unión débiles entre las láminas; desafortunadamente muy pocos de los sólidos con estructura en forma de láminas muestran características útiles para lubricantes [1, 4].

El MoS₂ ha sido estudiado intensamente debido a sus resultados excepcionales en fricción; se ha encontrado que el mecanismo para disminuir la fricción y con ello el desgaste usualmente es la formación de una tribocapa, donde su generación juega un muy importante rol en el desempeño del lubricante y depende de algunos parámetros como tipo de aceite, flujo de aceite, concentración de aditivos, tamaño del aditivo, morfología del aditivo, temperatura de trabajo, ambiente, carga entre dos sólidos y velocidad de desplazamiento [5]. Diferentes resultados obtenidos experimentalmente y simulados muestran el deterioro del MoS₂ a MoO_x cuando es expuesto a temperaturas superiores a 350 °C, perdiendo capacidad de lubricación. Se ha encontrado que el MoS₂ en atmósfera de oxígeno, se oxida a una estructura de MoO₃, la cual tiene enlaces covalentes entre Mo y O y láminas individuales paralelas al plano (001), las cuales están juntas por fuerzas de Van der Waals como en el MoS₂ [6]; para aplicaciones nucleares el MoS₂ posee una alta resistencia en alta temperatura (hasta 1000 °C), sin embargo tiende a oxidarse rápidamente en atmósfera de oxígeno y lentamente en atmósfera de humedad o vapor de agua, formando MoO₃ [7, 8].

Se ha demostrado que existe un comportamiento diferente dependiendo de la estructura cristalina, así como una anisotropía para algunos cristales, lo que lleva a que las fuerzas de fricción sean anisotrópicas con respecto a la dirección cristalográfica de deslizamiento o al tipo de morfología [8-13].

Recientemente diferentes estructuras de sulfuro de molibdeno han sido sintetizadas mediante diferentes métodos, desafortunadamente en muchos de estos métodos la muestra sintetizada es muy escasa como para hacer mediciones tribológicas, Rosentsveig et al. usando un nuevo reactor de cuarzo, sintetizo estructuras tipo fulerenos de MoS_2 (50 a 80 nm) y de WS_2 (80 a 140 nm), estas estructuras tipo fulerenos fueron agregadas al 1 % en peso a aceite poly alpha olefin (PAO) con diferentes viscosidades (alta y baja), las pruebas tribológicas son realizadas mediante una esfera de acero pulido de 6 mm y 1mm de diámetro oscilando sobre una superficie plana a una velocidad constante 0.83, 1.12, 1.42, 1.73 GPa (correspondiente a cargas normales de 2, 5, 10 y 17.9 N), con velocidad de deslizamiento de 2.5 y 20 mm/s y carrera de 2.5 y 3 mm, por 2000 a 2500 ciclos a temperatura ambiente y humedad relativa de 30 a 35 %; se demostró que la estructura tiene un influencia en el coeficiente de fricción, concluyendo que a menor diámetro de estructuras tipo fullereno el coeficiente de fricción disminuye, lo mismo que ocurre al incrementar la presión de contacto[9]. Kun Hong Hu et al evaluaron MoS_2 másico, como nano esferas huecas (150 nm) y nano cristales (nano slides) en parafina líquida en concentraciones de 0, 0.5, 1.0, 1.5, y 2.0 % en peso, la medición fue hecha en un tribómetro MQ-800 de cuatro bolas de acero de 12.7 mm a 5 °C y un velocidad de rotación de 1,450 rpm y una caga constante de 300 N, los estudios realizados muestran un menor coeficiente de fricción al introducir MoS_2 , se observa dependencia de la estructura con mejores resultados para nano esferas, observó también un óptimo de concentración de 1.5 % peso para sus experimentos[10]. Estructuras tipo flor de sulfuro de molibdeno en parafilm líquida, polyester y aceite naftenico con contenido de sulfuro de molibdeno de 0.5 a 5 % son evaluadas usando los equipos CETR Universal Micro-Tribometer (UMT-2) a una velocidad rotatoria de 100–500 rpm y una carga constante de 5–50 N por una hora a temperatura ambiente con bolas de acero inoxidable de 10 mm de diámetro, y un equipo universal Plint & Partners tribometer con geometría “pin-on-disc” y bolas de acero inoxidable de 5 mm de diámetro, con carga constante de 7.1 N por una hora a 2 Hz de frecuencia y 10 mm de amplitud; sus resultados demuestran mejor desempeño al adicionar la estructura tipo flor, incluso mejor que en MoS_2 comercial, además encuentra un óptimo de concentración de entre 1 y 2 % de MoS_2 tipo flor[11, 12].

Para estructuras de sulfuro de molibdeno, algunos autores han sugerido que el rodamiento de partículas es el principal mecanismo de lubricación en bajas cargas normales, sin embargo, en altas cargas normales el mecanismo está relacionado con deslizamiento, ruptura y exfoliación en la dirección (002); en el límite de lubricación se presenta principalmente deslizamiento y ruptura de las estructuras [14-17]. Algunos autores también han reportado que el comportamiento tribológico no depende del tamaño de partícula cuando estas se encuentran en la escala de nanómetros [14, 16]. Rabaso y colaboradores reportaron diferencias para partículas en el rango de las micras donde el coeficiente de fricción incrementa [16]. Rosentsveig y colaboradores reportaron también la exfoliación de nano partículas de MoS₂ tipo fullereno para formar nanolaminas de MoS₂ a altas presiones de contacto [9]. La cristalinidad generalmente está asociada a la morfología y es importante debido a que provee la estructura química y las propiedades para formar una tribocapa efectiva [14, 16]. De acuerdo a estos reportes la composición química del lubricante o aditivo juega un importante papel en el régimen del límite de lubricación, donde el sulfuro de molibdeno se fractura reduciendo su tamaño original para reducir la fricción y el desgaste.

El poder controlar la morfología del sulfuro de molibdeno mediante una metodología de síntesis sencilla es de gran interés industrial. El método hidrotérmico asistido por microondas ha demostrado la producción de estructuras con morfologías y composición química homogéneas; de acuerdo a reportes previos el trióxido de molibdeno (MoO₃) puede ser sintetizado por este método [18]. Mediante tratamiento térmico y un proceso de sulfuración se obtiene un cambio de composición química mientras se mantiene la morfología y cristalinidad. El comportamiento tribológico de los materiales sulfurados y parcialmente sulfurados con morfología y cristalinidad específicas muestran una importante reducción en el coeficiente de fricción y el desgaste de acero 316.

En este trabajo de investigación se estudia el efecto de la morfología de óxido de molibdeno con diferentes grados de sulfuración, los cuales son sintetizados mediante el método hidrotérmico asistido por microondas para una morfología de barras hexagonales de MoO₃ fase hexagonal, por calcinación se obtiene barras hexagonales con terrazas y láminas 2D, ambas de MoO₃ fase ortorrómbica, con tratamiento de molienda mecánica se disminuye

el tamaño de las estructuras fase hexagonal y ortorrómbica y finalmente un tratamiento de sulfuración para transformar el MoO_3 a un material con diferentes grados de sulfuración.

1.2. Objetivo General

Optimizar la síntesis de distintas morfologías de óxidos y sulfuros de molibdeno, para determinar el efecto que tendrán en aplicaciones tribológicas.

1.3. Objetivos específicos

- Sintetizar y optimizar dos morfologías diferentes (láminas y varillas) de óxido de molibdeno apoyado en algunas técnicas como la técnica de microondas.
- Sulfurar las diferentes morfologías de óxido de molibdeno a distintas condiciones para obtener sulfuro de molibdeno y óxido de molibdeno parcialmente sulfurado.
- Caracterizar la composición, estructura y morfología de los materiales sintetizados por las técnicas de la difracción de rayos-X, Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) y análisis termogravimétricos (TGA).
- Evaluar las propiedades tribológicas en contactos lubricados (partículas suspendidas en aceite vegetal).
- Caracterizar los materiales evaluados en tribología y las superficies de prueba, con el fin de determinar los cambios en las estructuras.

1.4. Justificación

El sulfuro de molibdeno es de gran interés debido a su alta capacidad como lubricante y a que resiste la oxidación a altas temperaturas en condiciones de humedad o vapor de agua;

recientemente se han reportado algunas publicaciones donde se evidencia una dependencia de la morfología y/o estructura cristalina del sulfuro de molibdeno con el coeficiente de fricción entre dos piezas en movimiento. El incremento del uso de técnicas capaces de sintetizar materiales con morfologías y estructuras controladas da la posibilidad de incrementar el número de aplicaciones de dichos materiales, en la tribología el hecho de evaluar el efecto morfológico de dos estructuras en forma de partículas laminares y varillas de óxidos (estructura hexagonal y ortorrómbica respectivamente) y en su forma sulfurada se vuelve de especial interés.

1.5. Hipótesis

Mediante el uso del método de síntesis hidrotérmico asistido por microondas se sintetizarán estructuras de óxido de molibdeno, las estructuras obtenidas y estabilizadas por tratamiento térmico, en su forma de óxidos y en su forma sulfurada presentaran un comportamiento positivo sobre las propiedades tribológicas de un sistema de lubricación

2. MARCO TEORICO

2.1. Tribología

Tribología es la ciencia y la tecnología de las superficies que interactúan en movimiento relativo y de temas y prácticas relacionadas. Para la tribología es de gran interés el estudio de superficies en contacto y en movimiento relativo, sometidos a una serie de variables del sistema; los mecanismos y efectos de la tribología son generalmente conocidos, la tribología estudia el uso de lubricantes principalmente para separar dos superficies de deslizamiento para minimizar la fricción y el desgaste. Estos lubricantes también realizan otras funciones, como portadores de calor y de los contaminantes para llevarlos lejos de la interfaz. Los lubricantes son a menudo líquidos, generalmente compuestos de aceite y con aditivos que son productos químicos que ayudan a los aceites a realizar funciones específicas mejor. Sin embargo, hay algunas aplicaciones en las que los lubricantes pueden ser gases o incluso sólidos [2].

La tribología abarca un campo interdisciplinario que comprende el estudio de la fricción, desgaste, lubricación y muchos aspectos relacionados con la ingeniería, física, química, ciencia de los materiales, matemáticas aplicadas, metalúrgica, mecánica de sólidos, mecánica de fluidos, termodinámica, transferencia de calor, reología, ecología y fisiología. Siempre que se cuenta con un sistema tribológico es necesario considerar las variables que se presentan a la hora de realizar un estudio. En la figura 1 se ve el detalle de todos los elementos y cómo interactúan entre sí, además las influencias de las condiciones externas:

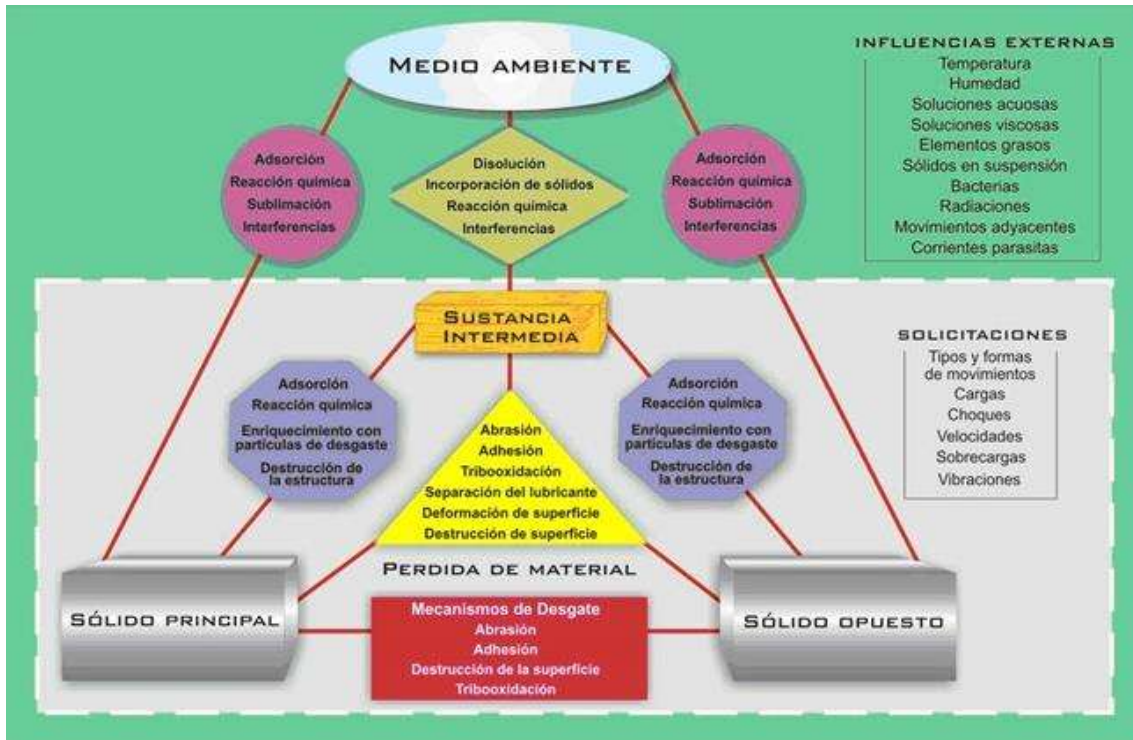


Figura 1. Interacción del sistema tribológico [19].

2.2. Fricción

La fricción es la resistencia al movimiento mientras dos superficies se deslizan o presentan un movimiento de rodamiento, lo cual sucede cuando existe un movimiento tangencial de un sólido sobre otro con el cual está en contacto. Las fuerzas de fricción pueden ser buenas o malas, sin fricción sería imposible caminar, usar neumáticos para automóviles en una carretera, etc., incluso en algunas aplicaciones de máquinas como los frenos y embragues de vehículos y la transmisión por fricción de la potencia (como las transmisiones por bandas), la fricción está maximizada. Sin embargo, en la mayoría de los otros componentes deslizantes y giratorios, como los rodamientos y los sellos, la fricción es indeseable. La fricción provoca la pérdida de energía y el desgaste de las superficies móviles en contacto; en estos casos, la fricción se minimiza [20].

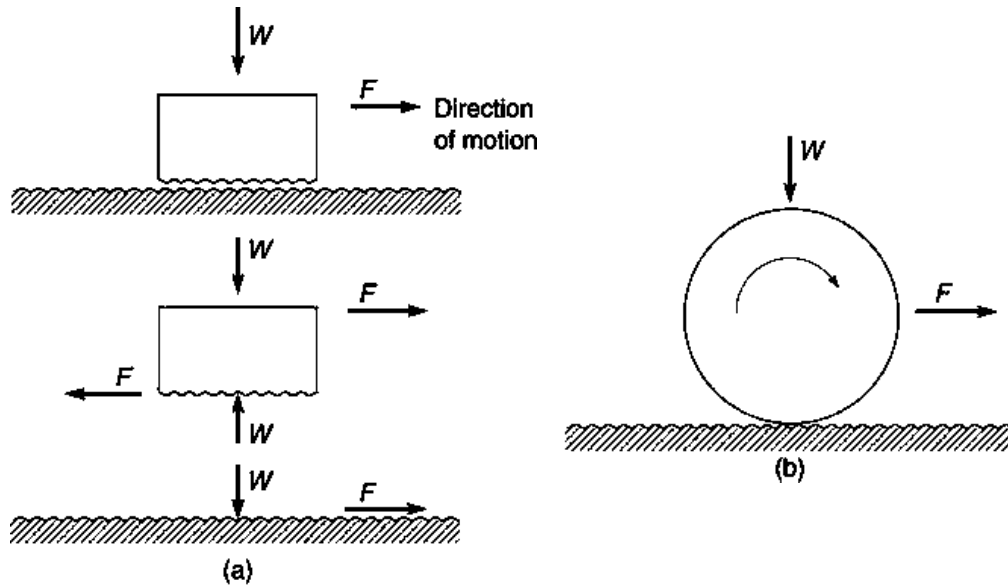


Figura 2 Ilustración de movimiento de dos sólidos a)deslizamiento y b)rodamiento [20].

En un sistema de dos sólidos en movimiento tal como se muestra en la figura 2, son bien conocidas tres reglas empíricas, en la primera la fuerza tangencial resistiva que actúa en dirección opuesta a la dirección de movimiento es llamada fuerza de fricción. La fuerza de fricción es directamente proporcional a la carga nominal y se describe por la ecuación 1.

$$F = \mu W \quad \text{Ecuación (1)}$$

Donde:

F representa la fuerza de fricción, W la carga normal aplicada y μ es una constante de proporcionalidad conocido como el coeficiente de fricción estática o coeficiente de fricción cinética y es independiente de la carga normal. Si el movimiento es en un plano inclinado, es conveniente expresar μ de acuerdo a la ecuación 2.

$$\mu = \tan \theta. \quad \text{Ecuación (2)}$$

Otra regla que se debe considerar es que la fuerza de fricción (o el coeficiente de fricción) es independiente del área aparente de contacto entre dos cuerpos y la tercera regla la cual es atribuida a Coulumb (1785) también muestra que la fuerza de fricción (o el

coeficiente de fricción) es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez que el movimiento comienza [20].

La fricción no es una propiedad del material, por el contrario, es una respuesta del sistema; en el movimiento de dos superficies sólidas limpias sin película química o adsorbentes se tendrá una fricción muy alta, contaminantes superficiales o una película delgada afectaran la fricción. Con superficies bien lubricadas se observa una adhesión y fricción débil, sin embargo, una pequeña cantidad de líquido presente en la interface puede resultar en una adhesión mediante líquidos y presentar alta fricción especialmente entre dos superficies blandas.

2.3. Régimen de Lubricación

El movimiento de dos superficies es caracterizado por la cantidad de lubricante que hay entre estas, así como el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de una o ambas superficies por fenómenos físicos y químicos estudiados por la tribología (figura 1), generalmente la clasificación se da en cuatro regiones, las cuales se muestran en la figura 3. La figura 3 a) muestra los coeficientes de fricción para las diferentes etapas del contacto de dos superficies lubricadas y la figura 3 b) muestra el desgaste que sufren las superficies en cada una de estas cuatro regiones características [20]. Estas regiones se describen a continuación con más detalle.

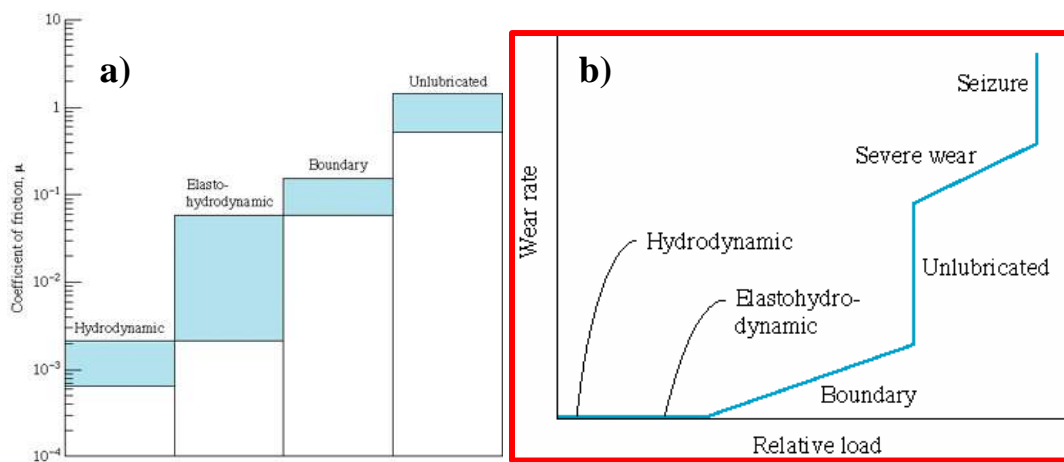


Figura 3. Interacción del sistema tribológico [19].

- Región Hidrodinámica. -Esta región comúnmente llamada lubricación de película fluida o de película gruesa y es caracterizada por una capa fina de lubricante presente entre las superficies debido a la viscosidad del lubricante, lo cual crea suficiente presión (hidrodinámica) para soportar la carga, con prácticamente nulo desgaste entre superficies. Los coeficientes de fricción en esta etapa serán del orden de 10^{-3} μ y la película de lubricación mayores a $0.25 \mu\text{m}$.
- Región Elastodinámica. –En esta región la deformación elástica del contacto de los sólidos juega un rol importante, la película de lubricación hidrodinámica es del orden de $0.025 \mu\text{m}$, la carga es todavía primariamente soportada por la película elastodinámica, sin embargo, en áreas aisladas asperezas de uno o ambos sólidos pueden tocarse, los coeficientes de fricción incrementan dependiendo del sistema de 10^{-3} hasta 10^{-2} μ . En esta región debido a que las deformaciones son elásticas también el desgaste es nulo.
- Región del límite de lubricación. –Debido al incremento de la carga, disminución de la velocidad o disminución de la viscosidad del fluido, la fricción puede aumentar bruscamente y alcanzar altos niveles (del orden de 0.1 o mucho más altos), en esta región las superficies de los sólidos son muy cercanas, separadas en el orden de 1-3 nm, debido a esta separación tan cercana, usualmente existe mayor contacto entre superficies debido a que las asperezas de los sólidos dominan el contacto, debido a ello existe un desgaste, el cual puede ser muy importante dependiendo de la tribocapa que se forma o no en las superficies.
- Región sin lubricante. –Cuando las condiciones de deslizamiento son muy severas y debido a ello las superficies se encuentran libres de gases, o una película entre ellas (tribocapa) los coeficientes de fricción son muy altos (mayores a 1), cuando esto ocurre el desgaste en los materiales incrementa drásticamente, se presenta un desgaste severo y los materiales fallan.

2.4. Tribocapa

Tribocapa es cualquier película que se forma en un tribosistema como el resultado de la interacción entre componentes químicos del lubricante con la superficie lubricada [21]. El término tribocapa se emplea para describir una película muy delgada que se forma en las superficies en pruebas tribológicas o contactos en el límite de la lubricación, a pesar de que no existe una definición universal para ella y se refiere principalmente a películas delgadas formadas en las superficies de los sólidos en contacto, las cuales principalmente resultan de la reacción química de los componentes del lubricante. La tribocapa juega un rol muy importante al actuar como lubricante en el límite de la lubricación, donde generalmente el lubricante como tal no entra entre las superficies o es desplazado de las mismas y solo la tribocapa forma una protección contra el desgaste

2.5. Lubricante

El lubricante es una sustancia que introducida entre dos superficies móviles reduce la fricción entre ellas, facilitando el movimiento y reduciendo el desgaste. El lubricante cumple variadas funciones dentro de una máquina o motor, entre ellas disuelve y transporta las partículas fruto de la combustión y el desgaste, distribuye la temperatura desde la parte inferior a la superior actuando como un refrigerante, evita la corrosión por óxido en las partes del motor o máquina, evita la condensación de vapor de agua y sella actuando como una junta determinados componentes. En algunas aplicaciones las superficies sólidas están muy próximas entre sí, tanto que algunas asperezas entran en contacto y otras son mitigadas por una capa fina de lubricante, bajo estas condiciones la viscosidad del lubricante es relativamente importante y las interacciones físicas y químicas con los sólidos controlan la fricción y el desgaste

Un lubricante se compone de una base, que puede ser mineral o sintética y un conjunto de aditivos que le confieren sus propiedades y determinan sus características. Cuanto mejor sea la base menos aditivos necesitará, sin embargo, se necesita una perfecta comunión entre

estos aditivos y la base, ya que sin ellos la base tendría unas condiciones de lubricación mínimas. Existen varias propiedades que son importantes en un lubricante como la volatilidad, el punto de escurrimiento, su viscosidad, su estabilidad, su compatibilidad y los aditivos que le otorgan nuevas propiedades o mejoran las que ya posee la base del aceite. Los principales tipos de lubricantes incluyen a los orgánicos naturales provenientes de grasas animales, aceites vegetales, fracciones minerales del petróleo, orgánicos sintéticos (hidrocarburos sintéticos, clorofluorocarbonos, ésteres, silicones, silanos, polifenil ester, perfluoropoliester) y mezclas de dos o más de estos materiales [20].

2.6. Aditivo

Son compuestos que son adicionados intencionalmente a los lubricantes con el fin de mejorar las propiedades y/o darle otras propiedades adicionales; con ello se logra mejorar las propiedades del lubricante sobre todas las condiciones de operación, reforzar y mejorar las cualidades positivas del lubricante y reducir o erradicar propiedades no deseadas. Cuando se usan aditivos químicos para reducir fricción los compuestos de molibdeno son usualmente empleados, los cuales generalmente forman una tribocapa entre las superficies en movimiento reduciendo el coeficiente de fricción aún a condiciones severas de operación. En el límite de lubricación una de las propiedades más importantes del lubricante es su función química o polaridad, la cual gobierna la habilidad de las moléculas del lubricante de ser fisisorbido, quimisorbido o reaccionar químicamente con las superficies, modificar las superficies mediante formación de tribocapa que minimiza el daño que puede ocurrir en inminente contacto de asperezas. Típicamente se usa una concentración de aditivos para este fin del orden del 0.1 al 0.5 % para producir una película protectora [20].

2.7. Tipos de Desgaste

El desgaste en dos piezas en movimiento ocurre por efecto mecánico y/o químico y generalmente es acelerado por calentamiento por fricción. El desgaste incluye seis tipos de

fenómenos distintos que tienen solo una cosa en común: la eliminación de material sólido de las superficies de frotamiento. Estos fenómenos son conocidos como adhesión, abrasión, fatiga, impacto por erosión y percusión, desgaste químico o corrosivo y desgaste por arco eléctrico inducido. Un desgaste comúnmente encontrado es desgaste por fricción y fricción corrosiva, estos no son mecanismos distintos, sino combinaciones de formas de desgaste adhesivas, corrosivas y abrasivas, según algunas estimaciones, dos tercios de todo el desgaste encontrado en situaciones industriales se produce debido a los mecanismos de desgaste adhesivo y abrasivo. Desgaste por todos los mecanismos excepto el mecanismo de desgaste por fatiga ocurre por la remoción gradual de material [20].

De los mecanismos de desgaste mencionados anteriormente uno o más pueden ocurrir en una pieza particular de maquinarias, en muchos casos el desgaste es iniciado por un mecanismo y puede continuar por otros mecanismos de desgaste, lo que complica el análisis de falla, los componentes defectuosos generalmente se examinan para determinar el tipo de mecanismo de desgaste responsable de una falla eventual para lo cual la microcopia y una variedad de técnicas son usadas generalmente en análisis de falla [20]. Los desgastes son:

- Desgaste por adhesión.-Este desgaste ocurre cuando dos sólidos están deslizándose en contacto, la adhesión o enlaces ocurren en las asperezas donde hay contacto e interface, estos contactos se cortan por deslizamientos lo que resulta en el desprendimiento de un fragmento de una superficie y la unión con otra superficie (figura 4), a medida que el deslizamiento continua los fragmentos pueden desprenderse y devolverse a la superficie original o bien formar partículas sueltas de desgaste, algunos se fracturan por un proceso de fatiga durante la acción repetida de carga y descarga que resulta en la formación de partículas sueltas.

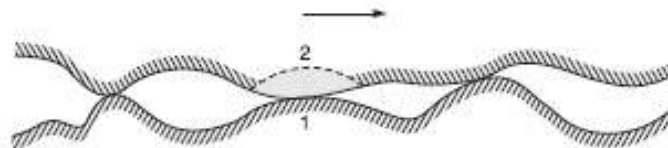


Figura 4 Desgaste por adhesión [20].

- **Desgaste químico o corrosivo.** - Este ocurre cuando el movimiento ocurre en un ambiente corrosivo, en aire, el oxígeno genera el medio más dominante corrosivo, los productos de corrosión (óxidos en aire) pueden formar una capa típicamente menor a una micra de espesor en la superficie, la cual por la acción del movimiento se desgasta y el ataque químico continúa (figura 5). El desgaste químico requiere una reacción química (corrosiva) y frotamiento, altas temperaturas y humedades favorecen este desgaste.

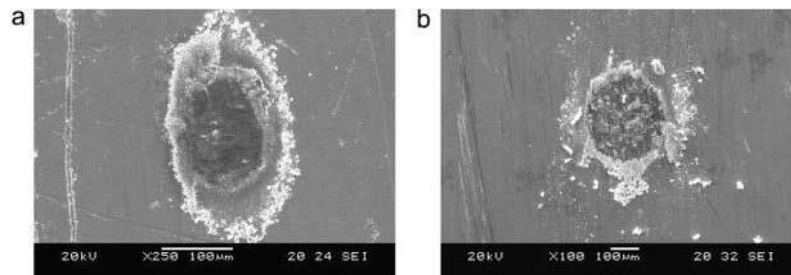


Figura 5 Desgaste químico, corrosión [22].

- **Desgaste abrasivo.** -El material que se removió de la superficie por deformación plástica durante la abrasión puede ocurrir por varios modos de deformación que incluyen arado, corte en cuña y corte. El arado produce una serie de ranuras como resultado del flujo plástico del material más suave, el material se desplaza en una ranura a los lados sin remoción de material. En el desgaste abrasivo en forma de cuña una punta abrasiva ara una ranura y desarrolla una cuña es su frente donde el material desplazado se mostrará arriba como cuña (figura 6), el material se eliminará en forma de partículas de residuos discontinuos o en forma de cintas similares a las producidas en una operación de corte de metal.

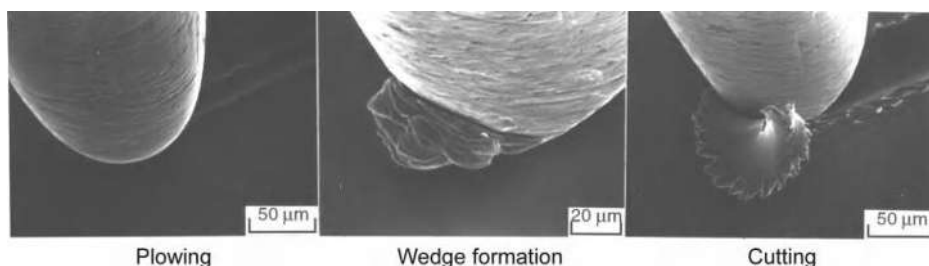


Figura 6 Desgaste abrasivo [20].

2.8. Tribosistema

Debido a que el coeficiente de fricción es una propiedad del sistema, la velocidad de desgaste o resistencia al desgaste dependerán de los materiales, la geometría de contacto y la química del sistema. La geometría del sistema de operación o de caracterización es conocida como tribosistema. Existe una gran variedad de tribosistemas los cuales son usados principalmente dependiendo del uso que se quiere dar a los materiales. La figura 7 muestra diferentes tipos de contactos utilizados para hacer mediciones tribológicas.

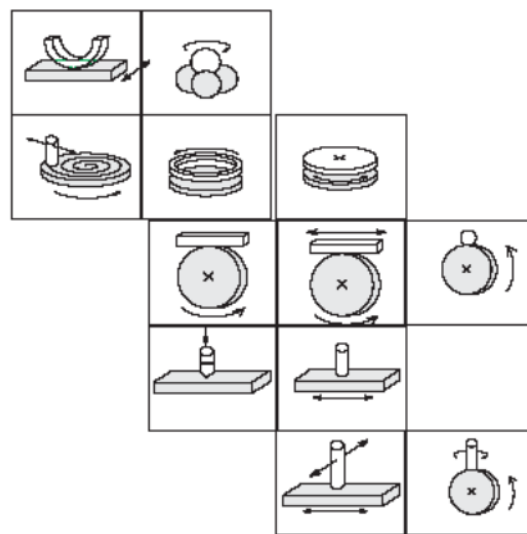


Figura 7. Geometrías de contacto típicas de un tribosistema ^[20].

2.9. Sulfuro de Molibdeno

El sulfuro de molibdeno es un material que posee una morfología elongada de forma laminar y varillas con estructuras cristalinas ortorrómbica y hexagonal, respectivamente [23-25]. Debido a esta estructura laminar y las fuerzas de Van der Waals que existen entre capas, este material es ampliamente usado como aditivo en un aceite o como un lubricante sólido. La figura 8 muestra la estructura cristalina del sulfuro de molibdeno y el grafito, ambos usados en lubricantes sólidos y la figura 9 muestra la relación entre el coeficiente de fricción y la temperatura para diferentes materiales, dentro de los cuales el sulfuro de molibdeno presenta un comportamiento muy atractivo.

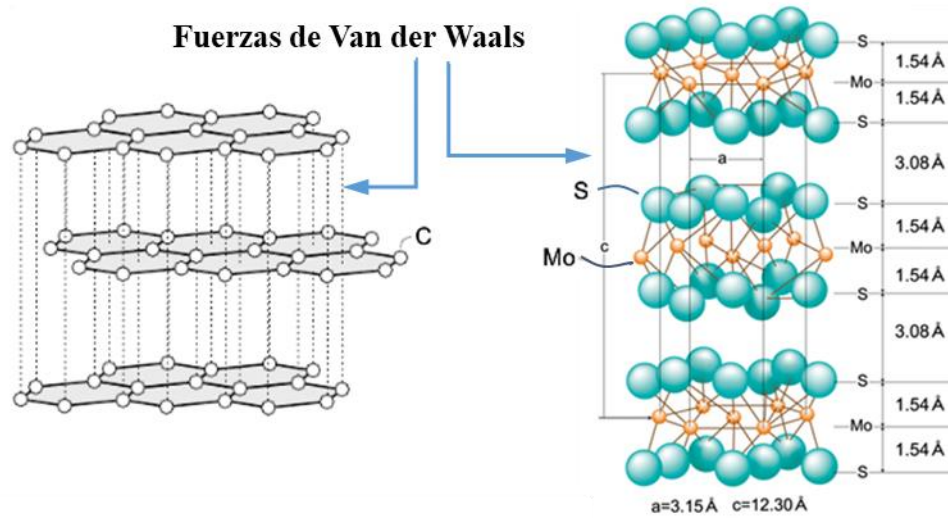


Figura 8. Estructura cristalina de Grafito (izquierda) y MoS₂ (derecha).

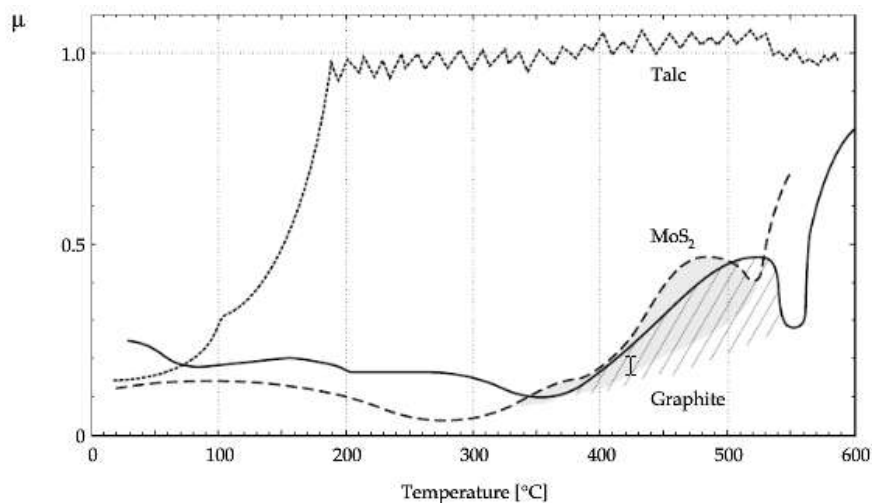


Figura 9. Relación entre el coeficiente de fricción y la temperatura para diferentes materiales [26].

2.10. Microondas

La utilización de radiación microondas para la síntesis de materiales presenta grandes beneficios: ahorro energético, tiempos cortos de procesado, mayor rendimiento, procedimiento económico y respetuoso con el medio ambiente, etc. En un proceso de síntesis asistido por microondas existe un perfil inverso de temperatura comparado con los métodos

convencionales (figura 10): el calentamiento ocurre por conversión en lugar de por transferencia de energía, de esta manera la distribución de la temperatura en la síntesis es uniforme y muy controlada, lo que permite síntesis rápida, eficiente y con mejores resultados que el calentamiento tradicional, este descubrimiento ha permitido la síntesis de nuevos materiales en morfologías más controladas [27].

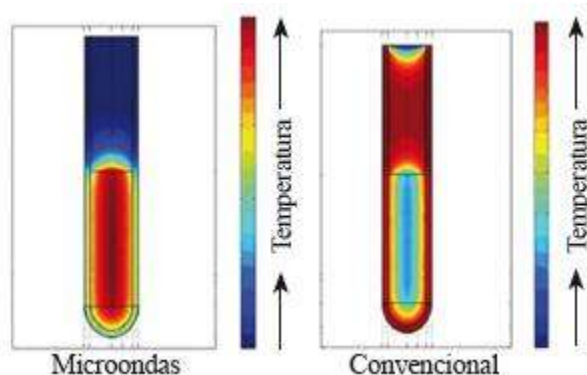


Figura 10. Comparación de la distribución de la temperatura durante un calentamiento por microondas y uno convencional.



Figura 11. Microondas Anton Parr modelo Multiwave PRO.

Las microondas son una forma de energía electromagnética en el rango de 300 a 300.000 MHz. Dentro de esta región de energía electromagnética, sólo la rotación molecular se ve afectada, no la estructura de las moléculas. Generalmente una frecuencia de 2450 MHz es usada en equipos comerciales (figura 11), debido a que el calentamiento por microondas es un proceso muy diferente al método convencional (figura 10), en este proceso la rotación iónica o del dipolo de la molécula generan una interacción en la cual los iones o moléculas

polares intentan alinearse con el campo eléctrico cambiante de las microondas rápidamente; el movimiento rotatorio de la molécula o los iones mientras que trata de orientarse con el campo da lugar a una transferencia de energía. Las microondas afectan las moléculas dando lugar a un rápido aumento de la temperatura, debido a que el proceso no depende de la conductividad térmica de los materiales de los recipientes, el resultado es un sobrecalentamiento localizado de cualquier cosa que reaccione a la rotación dipolar o a la conducción iónica, los dos mecanismos fundamentales para transferir energía de microondas a la sustancia que se está calentando. Hay un número de factores que determinarán en última instancia la eficacia del acoplamiento de la rotación del dipolo; Sin embargo, cualquier especie polar (disolvente y/o sustrato) que esté presente encontrará este mecanismo de transferencia de energía [28].

2.11. Tratamiento Térmico

Los tratamientos térmicos son ampliamente utilizados para diferentes aplicaciones de los materiales, los procedimientos en los tratamientos térmicos son muy variados según el fin que se desea conseguir. Mediante el empleo de tratamientos térmicos se puede cambiar una fase de un material calentándolo en atmósfera estática, de la misma manera si la atmósfera es controlada, mediante un agente reductor es posible reducir los materiales y con una combinación de una atmósfera reductora y un compuesto de azufre es posible hacer un tratamiento de sulfuración. El empleo de las rampas de calentamiento, temperaturas de tratamiento, tiempo de tratamiento y atmósfera de tratamiento hacen de esta técnica una técnica poderosa para obtener materiales con diferentes fases, morfologías y sulfurados.

2.12. Molienda Mecánica

Los molinos de alta energía o molinos de bolas utilizados para hacer molienda mecánica son molinos de laboratorio eficientes y compactos capaces de pulverizar muestras en el rango de 10 gramos tal como el que se muestra en la figura 12. Estos molinos tienen un motor que por un mecanismo provee un movimiento mecánico en un vial cerrado; el vial que

contiene muestra y una o más bolas se agita en movimiento complejo que combina movimientos de balanceo de ida y vuelta con movimientos laterales cortos. Cada extremo del vial describe una figura de ocho y los recipientes son sacudidos aproximadamente 1080 ciclos por minuto (60 Hz). Con cada golpe las bolas impactan entre si y contra un extremo del vial para moler hasta obtener una mezcla de polvo; cada bola desarrolla fuerzas G bastante altas, lo suficiente para pulverizar la muestra a la finura analítica, la mezcla de polvos, la fabricación de emulsiones y la aleación mecánica. Esta técnica de procesamiento de polvo es en estado sólido, lo que implica la soldadura en frío, la fractura y la re-soldadura repetidas de partículas de polvo mezclado en un molino de bolas de alta energía para producir un material homogéneo.

Durante la molienda de alta energía, las partículas de polvo se aplanan repetidamente, se sueldan en frío, se fracturan y se vuelven a soldar. Cada vez que dos bolas de acero chocan, una cantidad de polvo queda atrapada entre ellas. Típicamente, alrededor de 1000 partículas con un peso agregado de aproximadamente 0.2 mg se atrapan durante cada colisión. La fuerza del impacto deforma plásticamente las partículas de polvo que conducen al endurecimiento y la fractura. Dependiendo de los parámetros de operación, la muestra resultante puede tener un tamaño menor a la muestra original o en su defecto, las nuevas superficies creadas permiten que las partículas se suelden juntas, esto conducirá a un aumento en el tamaño de las partículas.

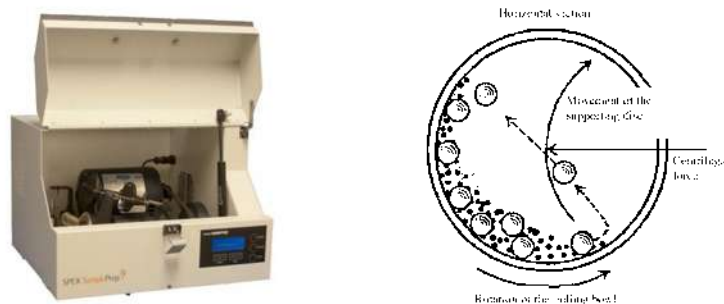


Figura 12. Molino de alta energía SPEX® modelo 8000M.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Síntesis de Óxido de Molibdeno por el Método Hidrotérmico Asistido por Microondas.

Los materiales de óxido de molibdeno (MoO_3) se sintetizarán mediante el método hidrotérmico asistido por micro-ondas utilizando un equipo marca Anton Parr modelo Multiwave PRO (figura 11), el cual consta de un rotor de ocho posiciones, donde se pueden colocar hasta 8 viales de cuarzo con una capacidad de 80 mL cada uno, estos viales operan hasta una temperatura de 300 °C y presión máxima de 80 bar. El magnetrón del equipo con una guía de microondas permite velocidades de calentamiento controlado con alto control en presión y temperatura debido a la distribución uniforme de las microondas.

El método hidrotérmico asistido por microondas permite la síntesis de estructuras de MoO_3 con morfologías específicas de acuerdo a lo reportado previamente por Santos-Beltran et al [18], para lo cual se parte de una solución acuosa de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 0.3 M y pH=5. Por ejemplo, para 14.82 g de heptamolibdato de amonio se adiciona 40 mL de agua tri-distilada y se ajusta el pH utilizando ácido nítrico 2.2 N.

La solución de heptamolibdato de amonio (HMA) es llevada a pH de 5, la cual se pone en un recipiente cerrado y posteriormente se deja en agitación por 45 min a una temperatura de 80 °C. Después de este tiempo se hace una solución con 3 partes iguales de la solución anterior, agua destilada y ácido nítrico al 2.2 N, la cual es colocada en un vial de teflón para hacer la síntesis mediante radiación de microondas a 200 °C por 20 min, posteriormente el equipo es enfriado. La metodología es ejemplificada en la figura 13. Después de síntesis el material es recuperado, lavado con agua hasta bajar la acidez a una acidez cercana a pH=6, posteriormente es decantado y por último el agua remanente se evapora a temperatura de 120 °C por 3.5 h.

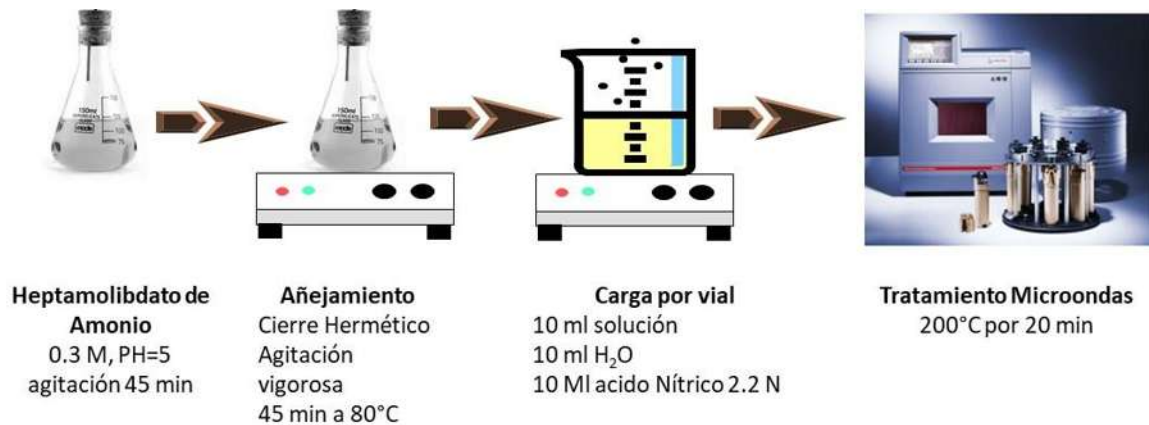


Figura 13. Metodología de síntesis por microondas para estructuras de molibdeno [18].

Con el fin de optimizar el material, se hacen diferentes síntesis por el método hidrotérmico asistido por microondas variando: el tiempo de añejamiento, la acidez de la solución, la concentración, el método de recuperación después de síntesis y en el microondas el efecto de la temperatura, presión, y tiempo de tratamiento. Se monitorean las variables, para lo cual se siguió el método de la figura 13 solo con variación de la variable monitoreada, las pruebas fueron llevadas a cabo en los siguientes rangos y variables (figura 14):

- ✓ Se varió la concentración de HMA en el microondas, se prueba la concentración del método de la figura 13 (0.3 M) y 0.12 M.
- ✓ Tiempo de añejamiento. - Se usó HMA con 45 min de añejamiento y sin añejamiento en la síntesis de acuerdo a la figura 13.
- ✓ Se cambió la presión de la prueba en el microondas usando las presiones de 38.5, 35.2, 31.7 y 29.3 bar.
- ✓ Acidez de la solución. – Se modifica la acidez de la solución que es introducida al microondas, se usó 10 mL de solución de HMA, se varia los mL de ácido nítrico al 2.2 N, se usa, 0, 2, 5, 8, 10, 13 y 15 mL y se ajusta a 30 mL de solución con agua.
- ✓ Efecto de temperatura del microondas, se probaron síntesis a 200, 230 y 240 °C.
- ✓ Se llevó a cabo la síntesis en microondas por 10, 20 y 40 min.
- ✓ Se usó el método descrito anteriormente para recuperar el material y se recuperó solo decantando el líquido y posteriormente secado 120 °C por 3.5 h.

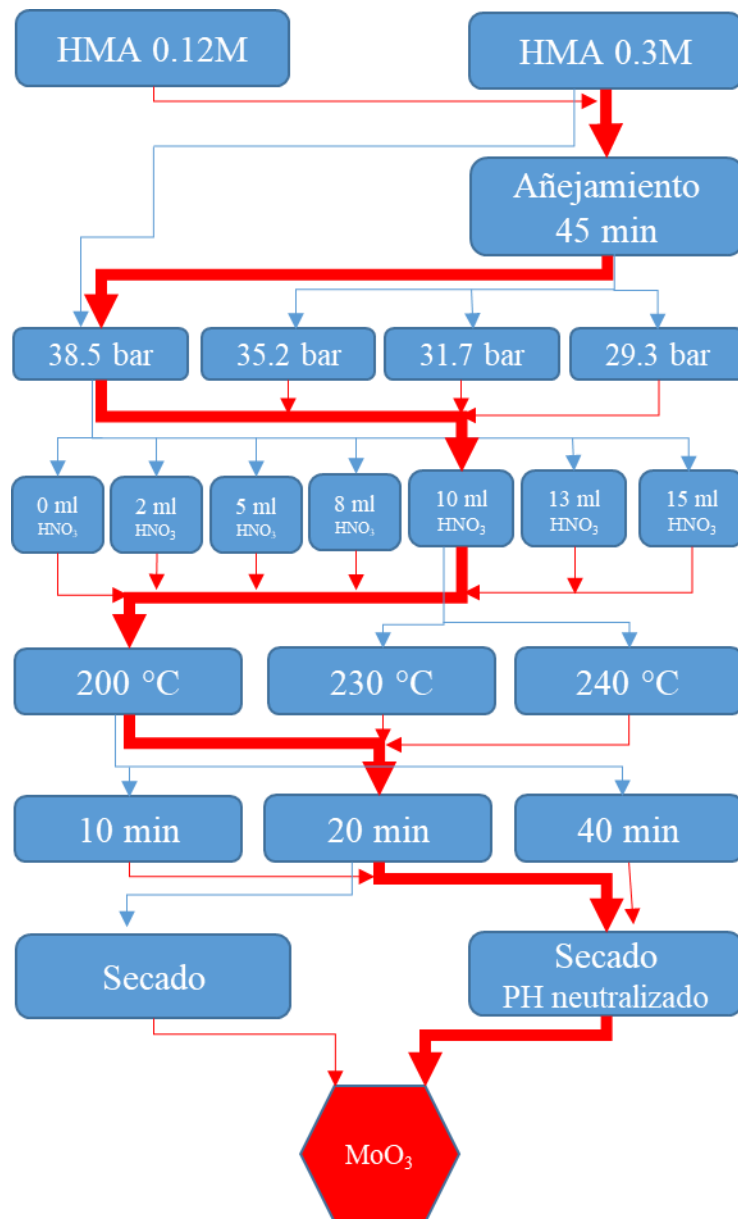


Figura 14. Esquema de síntesis por microondas para estructuras de molibdeno.

3.2. Tratamiento Térmico del MoO₃.

El tratamiento térmico en los óxidos de molibdeno puede llevar a un cambio de fase y/o morfología. Típicamente estos tratamientos térmicos son en atmósfera estática, a una determinada temperatura y tiempo de tratamiento. El MoO₃ sintetizado en método térmico

asistido por microondas es tratado mediante tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos con el fin de ver la variación en la morfología que presenta con estas variables. Previo a este tratamiento se hizo un TGA-DTA a una muestra sintetizada por el método hidrotérmico asistido por microondas, esta se llevó en atmósfera estática para conocer la temperatura donde ocurre el cambio de fase. Tal como se observa en la figura 15 el cambio de fase en atmósfera estática se da a 432,5 °C

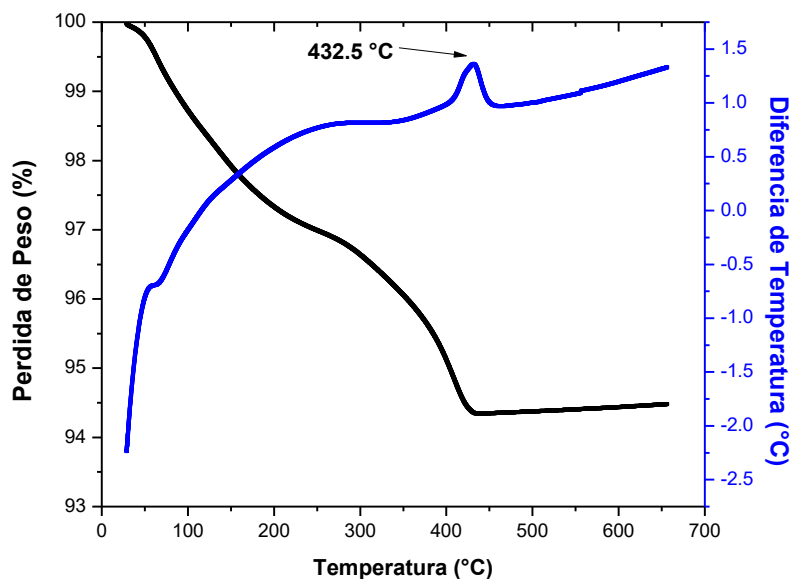


Figura 15. Análisis termogravimétrico de DCML2.

Se usa como base el método de cambio de fase mostrado en la figura 15, para el cual se sube a una rampa de 5 °C por min hasta 450 °C y se deja por una hora; posteriormente se varía las temperaturas de tratamiento a 450, 550, 600, 650, 700 y 720 °C en diferentes tiempos de 1, 2 y 3 h. El esquema se muestra en la figura 16.

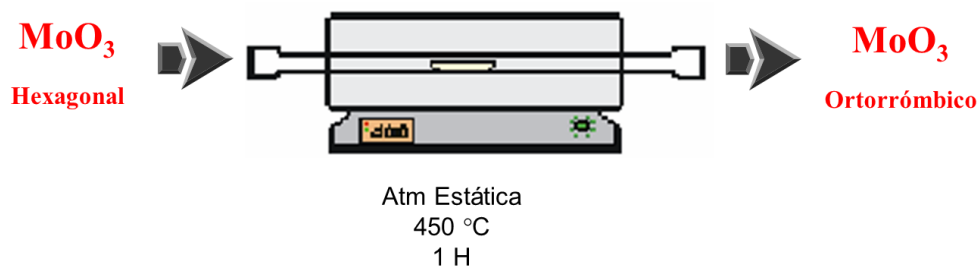


Figura 16. Tratamiento térmico para cambio de fase.

3.3. Molienda Mecánica.

Después de la síntesis por el método hidrotérmico asistido por microondas donde se obtiene estructuras de MoO_3 fase hexagonal y con el fin de obtener estructuras de menor tamaño, las muestras son tratadas por molienda mecánica. Dos tipos de experimentos son llevados a cabo, para ello el tratamiento se da en un vial de acero inoxidable 316 (SS316), donde se pone la muestra y las bolas de dióxido de zirconio en una relación de bolas-muestra igual a 5:1, los materiales fueron sometidos al tratamiento por 1 y 2 h. Para un tratamiento se puso solo el material y las bolas (molienda mecánica seca), mientras que el otro método se usó además 2.5 mL de alcohol isopropílico (molienda mecánica húmeda), el esquema se muestra en a figura 17.

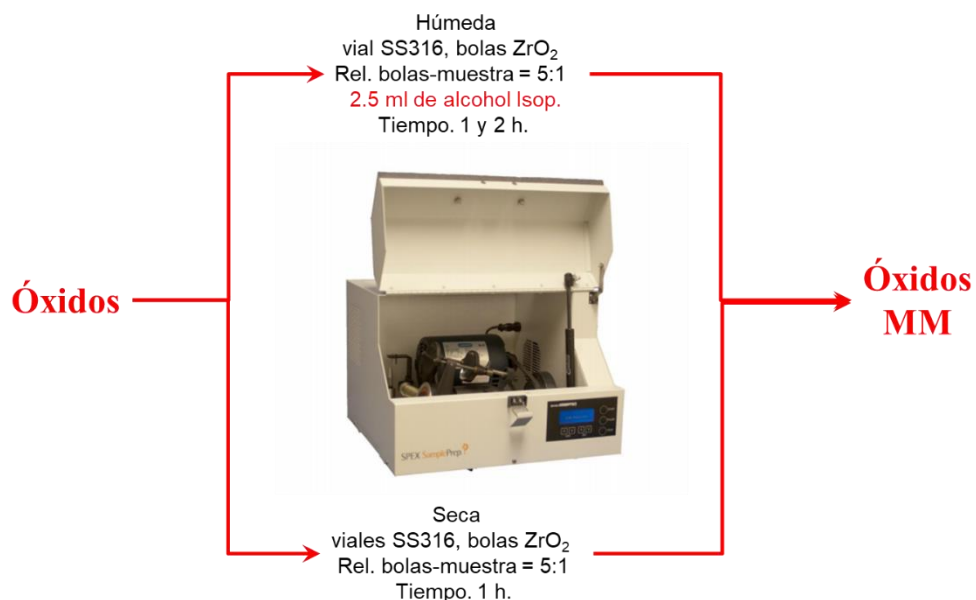


Figura 17. Molienda mecánica de óxidos de molibdeno.

3.4. Sulfuración.

El óxido de molibdeno es sometido a un tratamiento térmico en atmósfera controlada comúnmente conocido como sulfuración, para lo cual el óxido de molibdeno es puesto en un crisol e introducido en un horno tubular, el cual se conecta herméticamente y se pone en una atmósfera al 15 % de ácido sulfhídrico en hidrógeno a un flujo pequeño, para el tratamiento

se usan las temperaturas de sulfuración 400, 500, 550 °C por 1 y 4 h y rampas de 5C/min. El esquema es mostrado en la figura 18.

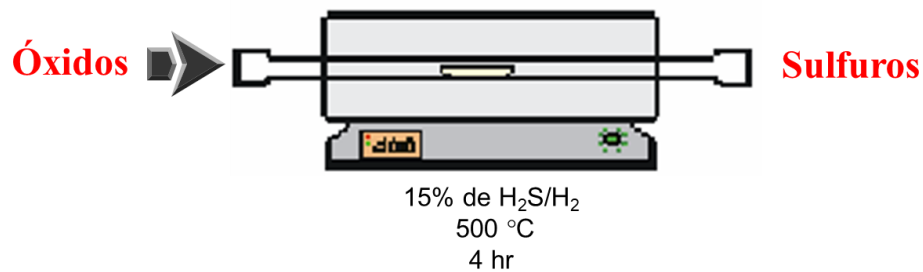


Figura 18. Sulfuración de óxidos de molibdeno.

3.5. Pruebas Tribológicas.

Los materiales de molibdeno son probados en las pruebas tribológicas tal como se muestra en la figura 19. El equipo es un tribómetro marca Nanovea modelo T1 el cual se pueden llevar a cabo diferentes pruebas como: medición recíproca, pin-on-disk en medio líquido y seco.



Figura 19. Esquema para pruebas tribológicas sumergidas en medio líquido.

Antes de llevar a cabo la medición, el tribómetro es alineado para que el brazo presente una carga normal a la superficie, se pone en la punta para el contacto una esfera de 6 mm de diámetro de acero inoxidable 52100 (AISI 52100). Previo a las pruebas tribológicas se cortó un acero al carbón 1018 (AISI 1018), el cual es el más común de los aceros rolados en frío y

es un producto muy útil debido a sus características típicas de buena resistencia mecánica y buena ductilidad. Las probetas son preparadas con las dimensiones de 2 pulgadas de largo por 1 pulgada de ancho y 1/8 de pulgada de espesor, después del corte, las probetas son pulidas en una de sus caras con acabados de lija 1200, la rugosidad superficial de estos materiales es de $0.32 \mu\text{m}$ y tiene una dureza Rockwell C de 24.6 HRC.

Para la medición se baja el brazo sobre la pieza AISI 1018 y se pone carga normal de 20 N. Posteriormente el sustrato AISI 1018 previamente pulido, se sujetó en el portamuestras para líquidos, el cual está conectado a un motor eléctrico de velocidad variable (mostrado en la figura 19). El contacto es completamente sumergido en el fluido de prueba, dicho lubricante es preparado adicionando 0.3 % en peso del material a probar en un aceite vegetal de soya, el cual es mezclado vigorosamente por 30 minutos antes de cada prueba. Se programa el equipo por una hora con una velocidad de 60 mm/min y un radio de 5 mm, estas condiciones representan una distancia total de 3.6 m; bajo estas condiciones las pruebas son llevadas sobre los sustratos en el límite de la lubricación.

Después de cada prueba la bola de acero y el sustrato plano son removidos del tribómetro, luego lavados con alcohol isoporpanol y secados en aire a temperatura ambiente antes de ser guardados para su caracterización.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

Con el fin de probar diferentes morfologías de sulfuro de molibdeno en tribología, se optimiza el método de síntesis de MoO_3 mediante el método hidrotérmico asistido por microondas, posteriormente el MoO_3 es sometido a tratamiento térmico para modificar morfología y fase. Tanto el MoO_3 sintetizado por microondas como el que tiene el tratamiento térmico son tratados por medio de molienda mecánica para disminuir su tamaño previo a la sulfuración para ser probados en el tribómetro mediante el contacto entre dos superficies. En las siguientes secciones se describen los resultados obtenidos durante cada proceso.

4.1. Síntesis de Óxido de Molibdeno por el Método Hidrotérmico Asistido por Microondas.

Los materiales de óxido de molibdeno (MoO_3) se sintetizarán mediante el método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM) utilizando un equipo marca Anton Parr modelo Multiwave PRO descrito en la sección 3.1, como medio de referencia se realizó la síntesis de la figura 13, después de la recuperación de los materiales se obtuvo un material sólido.

La presión alcanzada mediante las condiciones de síntesis de dos lotes diferentes fue de 41 y 38.5 bar, estas muestras se identifica con DCML1 y DCML2 respectivamente, de las cuales se obtienen 10 g de material aproximadamente. La figura 20 tomada por microscopia electrónica de barrido muestra la morfología de estos materiales, se observan estructuras hexagonales en forma de barras con caras bien definidas y terminaciones redondeadas en la punta, también es posible observar algunos defectos en la superficie, las estructuras sintetizadas en los dos lotes muestran morfologías muy similares.

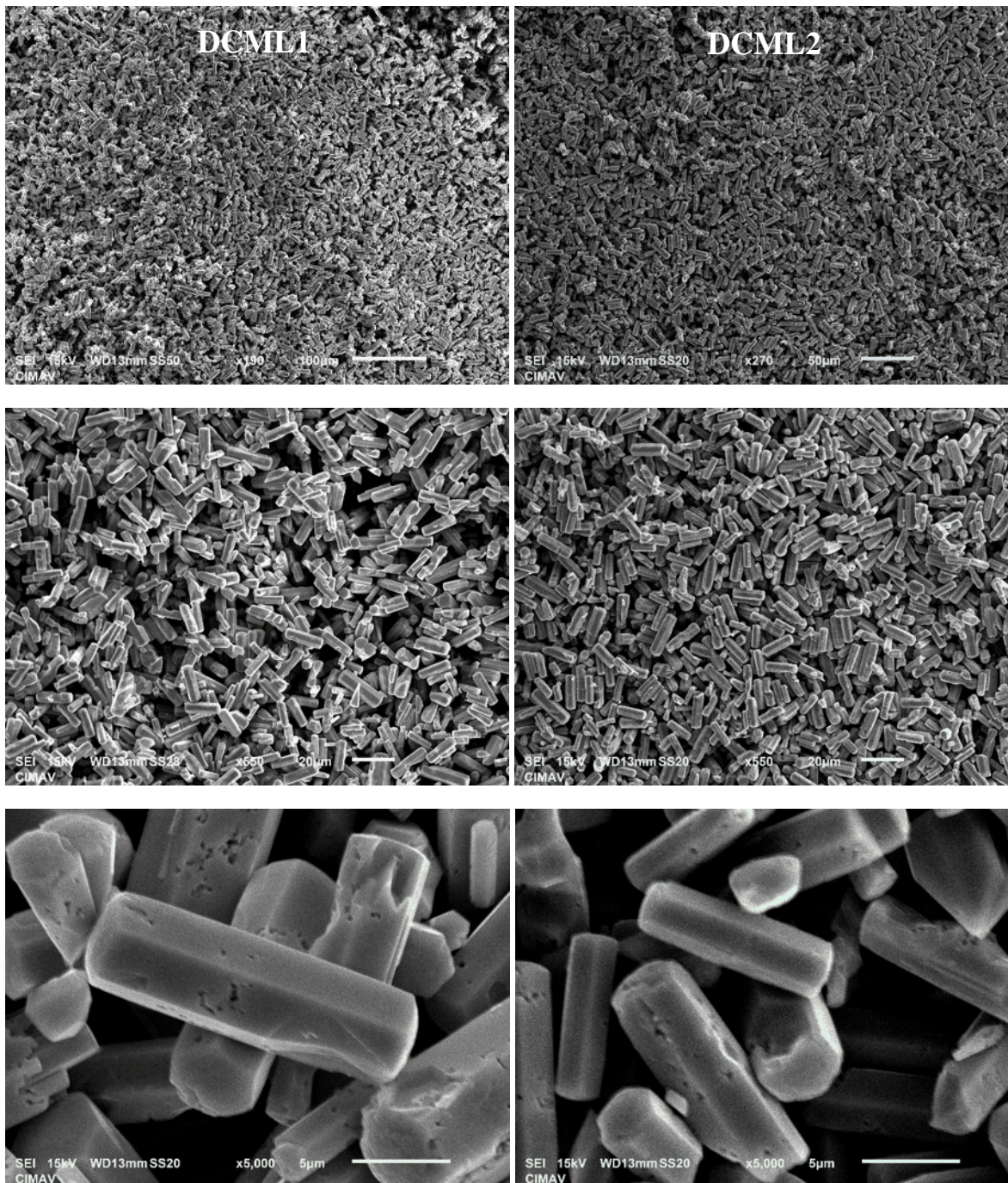


Figura 20. Morfologías de óxido de molibdeno DCLM1 izquierda y DCML2 derecha.

Las estructuras de óxido de molibdeno DCML1 y DCML2 son caracterizadas por difracción de rayos X, se utilizó el equipo Philips X pert Accelerator difractometer con monocromador de grafito usando radiación Cu K_{α} y condiciones de barrido en un ángulo de 2θ de 5 a 80° , con longitud de onda de 1.54 Å y corriente de 40 kV e intensidad de 30 mA.

Los resultados se muestran en la figura 21 y corresponden a estructuras cristalinas de MoO_3 con estructura hexagonal, no se encontró residuos de HMA ni evidencia de alguna otra fase, los resultados muestran solamente estructuras de fase hexagonal, tal como lo muestra el difractograma, una diferencia encontrada entre DCML1 y DCML2 es la intensidad relativa del crecimiento cristalino en las direcciones [100] y [210], los picos muestran un cambio en la relación de estas direcciones.

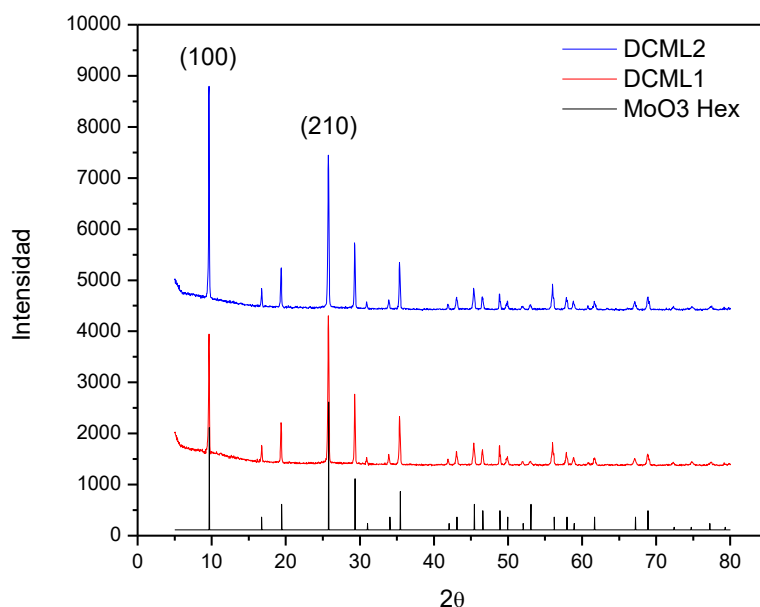


Figura 21. Difracción de rayos X de DCML1 y DCML2.

La descomposición del HMA en el método hidrotérmico e hidrotérmico asistido por microondas genera óxido de molibdeno como producto principal, los materiales sintetizados presentan una conversión de HMA a MoO_3 del 96 % con el MHAM, esto hace el MHAM un método altamente eficiente para llevar a cabo esta reacción. Con el fin de conocer mejor la reacción que se lleva a cabo, después de reacción en el método MHAM se recupera los productos, se filtra el sólido, el cual es MoO_3 fase hexagonal de acuerdo a los resultados obtenidos en la figura 21, el líquido filtrado se cristaliza a temperatura baja con el fin de obtener el material disuelto (DCM-Residuo). La figura 22 muestra el análisis de espectroscopia de infrarrojo hecho al residuo, donde se logra identificar nitrato de amonio $\text{NO}_3(\text{NH}_4)$, adicionalmente el residuo sólido fue caracterizado por difracción de rayos X, los

resultados se muestran en la figura 23, se identificó nitrato de amonio fase ortorrómbica como producto principal ($\text{NO}_3(\text{NH}_4)$) indexado con la carta cristalográfica 00-001-0809, también se identificó residuos de amoniaco óxido de molibdeno ($(\text{NH}_3)(\text{MO}_3)_3$) indexado con la carta cristalográfica 00-039-0035, hexamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)(\text{Mo}_6\text{O}_{18})$) indexado con la carta cristalográfica 01-089-7650 y óxido de molibdeno (e-MoO_3) indexado con la carta cristalográfica 00-009-0209.

La reacción propuesta se describe en las ecuaciones 3, 4 y 5 mostradas a continuación. La primera etapa de la reacción se da de acuerdo a la reacción de la ecuación 3 con formación de nitrato de amonio y posteriormente el nitrato de amonio es descompuesto en óxido de nitrógeno y agua de acuerdo a la ecuación 4. La reacción general cuando se decanta y se seca a temperatura se representa en la ecuación 5.

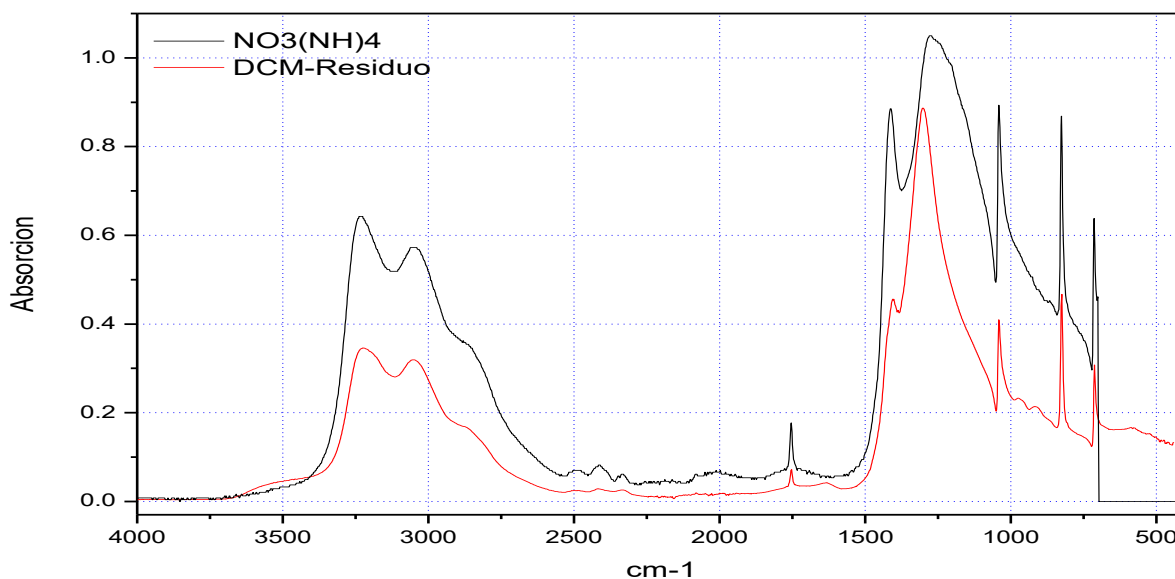
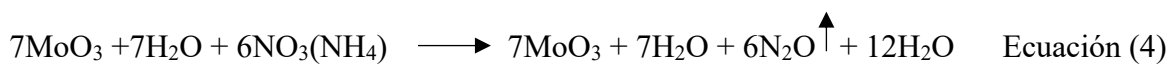
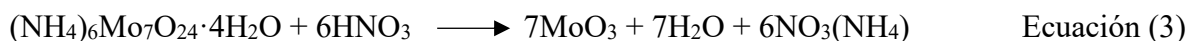


Figura 22. Espectro infrarrojo de DCM-Residuo.

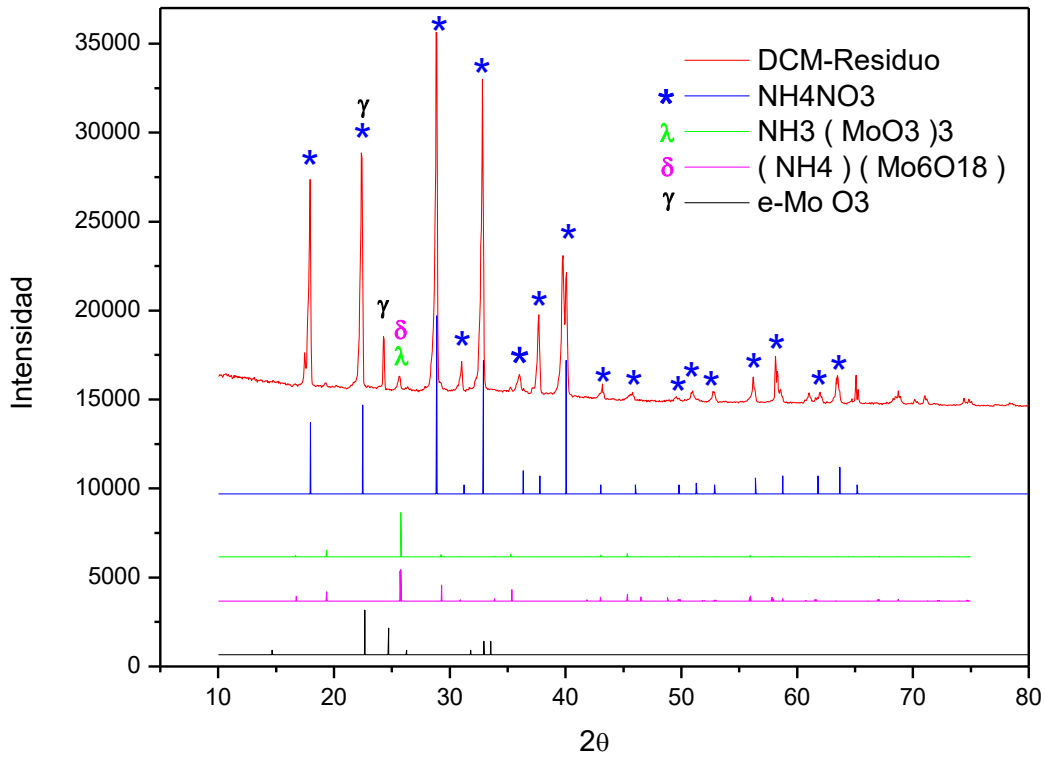


Figura 23. XRD de DCM-Residuo.

Se hizo una medición estadística de la longitud y el diámetro de los materiales DCML1 y 2 para determinar las dimensiones promedio de los cristales hexagonales, la tabla 1 muestra el resumen de las mediciones.

Tabla 1. Medición de tamaño de partícula o longitud de óxido de molibdeno.

	DCML1	DCML2	DCLML1	DCLML2
	Longitud (μm)		Diámetro (μm)	
# Datos	126	177	110	132
Mínimo	3.52	4.29	1.2	1.65
Máximo	22.51	19.82	7.61	5.24
Promedio	12.87	11.88	4.03	3.76
Des. Est. (σ)	4.04	3.21	1.51	0.93

Se puede observar que los cristales en la muestra DCML2 son en promedio $1\ \mu\text{m}$ más cortos (8 %) y $270\ \text{nm}$ más delgados (7 %), además destaca que la desviación estándar es más cerrada, lo que indica que en las estructuras de la muestra DCML2 tenemos cristales con una distribución más pequeña, más homogéneos en tamaño; la desviación estándar para esta muestra es 21 % más cerrada en longitud y 38.4 % más cerrada en diámetro. La figura 24 se ilustra los diferentes tamaños.

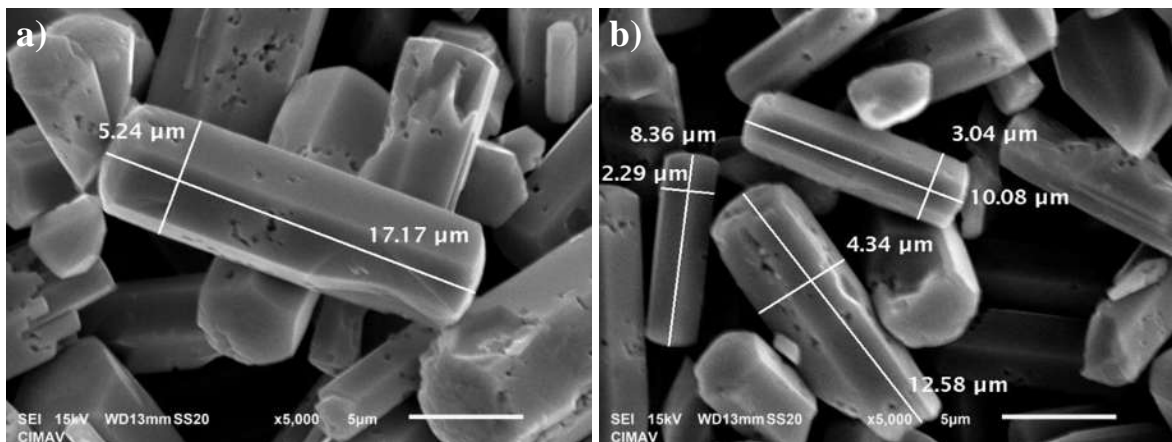


Figura 24. Estructuras de óxido de molibdeno a) DCML1 y b) DCML2.

Con el fin de optimizar los parámetros de síntesis se modifica las condiciones de síntesis para ver el efecto de las mismas sobre la morfología y tamaño de los mismos.

4.1.1. Material Añejado sin Tratamiento por Microondas.

En el proceso de síntesis descrito en la sección 3.1 se describe el método empleado de síntesis, una vez disuelto el HMA en agua se sigue el tiempo de añejamiento, se mezclan 10 mL de HMA 0.3 M y se mezcla con 10 mL de H_2O y 10 mL de HNO_3 al 2.2 N, cuando se mezclan estas soluciones al poner el ácido un precipitado blanco es formado en los viales del microondas antes de tratamiento. Se toma material justo antes de tratamiento por microondas y se secó a temperatura ambiente (A-TA) y a $60\ ^\circ\text{C}$ en una parrilla (A-C65). Los resultados de difracción de rayos X muestran material en el cual no se formó la fase de interés del MoO_3 , el secado rápido da un material amorfo, mientras que el secado lento a temperatura ambiente

da un material que presenta cristalinidad lo que se muestra en la figura 25. La morfología observada mediante SEM es mostrada en la figura 26, en ambas muestras se aprecia material con morfología irregular tipo hojuelas, sin embargo, también en ambos casos es posible observar morfología en forma de barras, similar a la morfología que se obtiene después del tratamiento por microondas, solo que las barras obtenidas sin tratamiento por microondas no tienen forma definida. No se aprecia una diferencia clara en la morfología debido al secado a temperatura ambiente y 65 °C, pero si existe una diferencia clara en estructura cristalina.

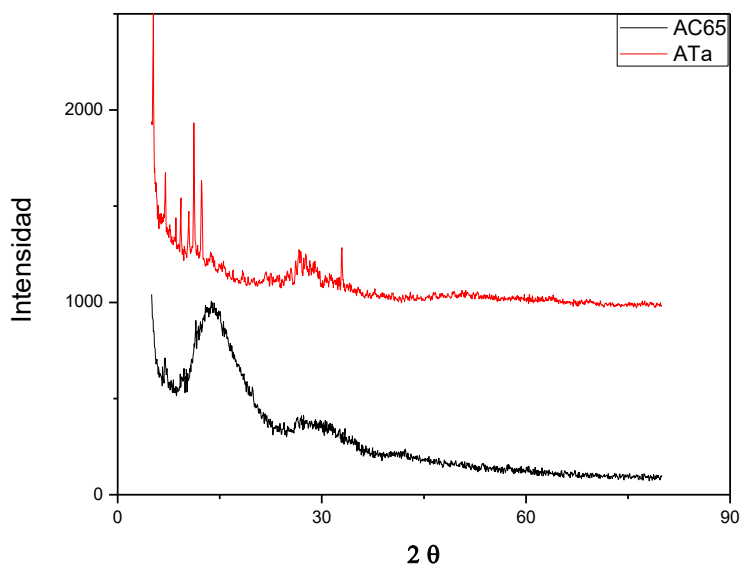


Figura 25. Difracción de rayos X de MoO₃ sin tratamiento por microondas.

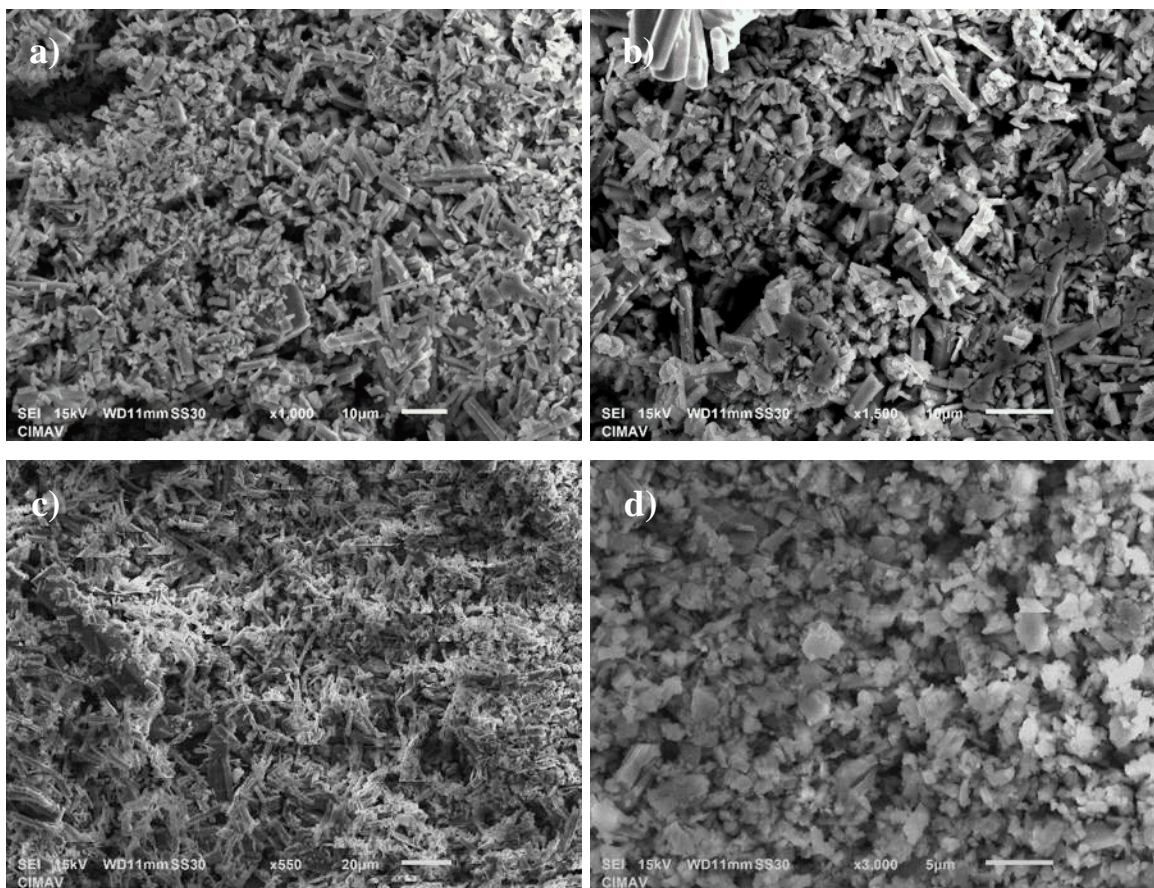


Figura 26. Morfologías de MoO₃ sin tratamiento de microondas a) y b) A-TA, c) y d) A-C65.

4.1.2. Efecto de la Concentración en el Tratamiento por Microondas

Se hizo otra corrida modificando la concentración; típicamente la concentración de HMA usada es de 0.3 M, con el fin de comparar se usó una concentración de 0.12 M de heptamolibdato de amonio. Los resultados se muestran en la tabla 2, el análisis realizado por XRD mostró la misma estructura cristalina de MoO₃ hexagonal, los resultados muestran estructuras con dimensiones muy similares. No hay un efecto marcado en la concentración. Las micrografías de SEM se ven en la figura 27.

Tabla 2. Estadística en la variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.

MUESTRA	Concentración Molar	% Conversion	Long(μm)	Diam(μm)
DCML1	0.3	91.9	12.87	4.03
DCM-0_12M	0.12	98..2	12.55	3.55

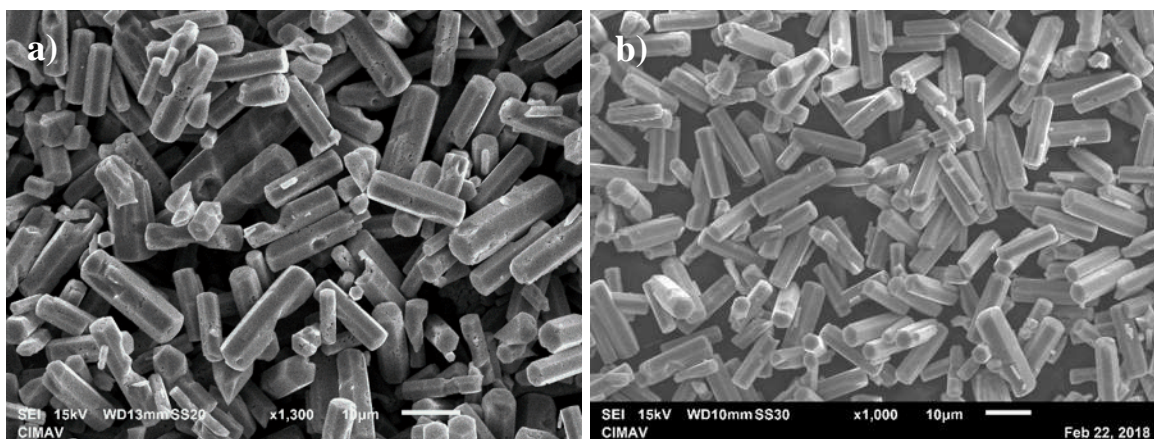


Figura 27. Resumen variación de concentración de heptamolibdato de amonio en síntesis hidrotérmica asistida por microondas a)0.3 M y b)0.12 M.

4.1.3. Efecto del Tiempo de Añejamiento

Con el fin de evaluar el efecto que tiene el proceso de añejamiento sobre la muestra en la síntesis por MHAM, se prepararon dos muestras, una de forma ordinaria de acuerdo al método descrito anteriormente (sección 3.1) y otra eliminando el tiempo de añejamiento, la figura 28 muestra el difractograma de rayos X de las muestras preparadas con y sin el proceso de añejamiento (DCML4-1 y DCML4-2 respectivamente). Se puede observar en ambos casos formación de la fase de MoO_3 hexagonal pura sin señales de otros compuestos o fases, también es notorio que existe una relación diferente de las señales de 9.58 y 25.91 de 2θ para la muestra que se sintetizó a mayor tiempo de añejamiento.

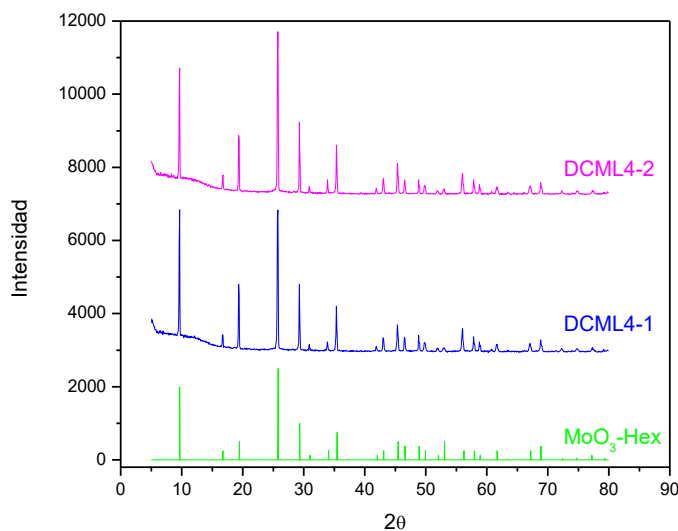


Figura 28. Difracción de rayos X de MoO₃ hexagonal por microondas con y sin tiempo de añejamiento (DCML4-1 y DCML4-2 respectivamente).

El análisis morfológico fue realizado por SEM, las imágenes se muestran en la figura 29, en ambas muestras se observa la misma morfología, mediante SEM el efecto del tiempo de añejamiento se aprecia marcadamente, la muestra que fue sintetizada sin añejamiento (DCML4-2) muestra estructuras con morfología de barras hexagonales aparentemente más grandes que la muestra donde se le dio el tratamiento de añejamiento. Con el fin de analizar mejor los cambios se hizo un análisis estadístico que se muestra en la tabla 3 y la figura 30. Los resultados muestran influencia en el tiempo de añejamiento sobre el tamaño de las muestras sintetizadas, eliminar este tiempo de añejamiento dará como resultado un crecimiento en las estructuras, para longitud de 84.8 % promedio y diámetro un 56.7 % en promedio.

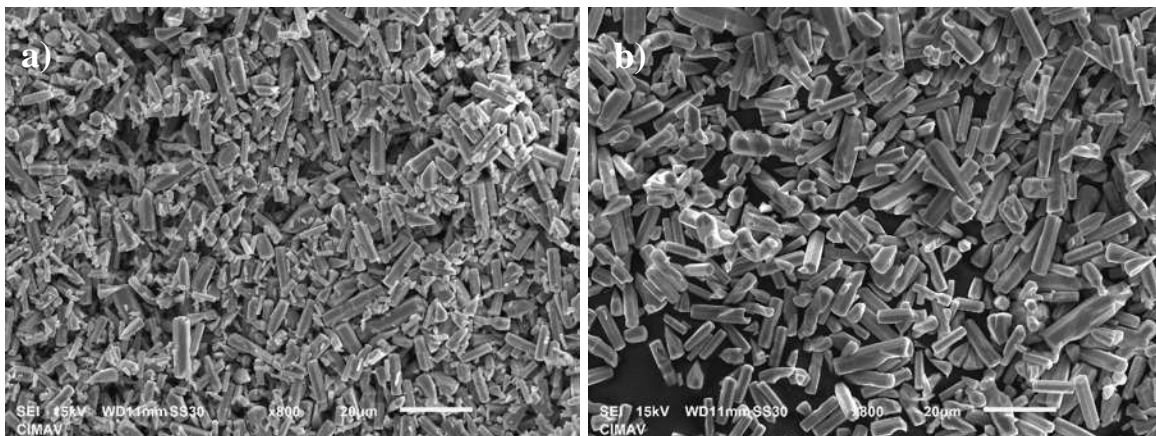


Figura 29. Morfologías de MoO₃ hexagonal Efecto del tiempo de añejamiento a) DCML4-1 y b) DCML4-2.

Tabla 3. Medición de tamaños de MoO₃ hexagonal variando temperatura y tiempo de añejamiento.

	DCML4-1	DCML4-2	DCML4-1	DCML4-2
	Longitud (μm)		Diámetro (μm)	
# Datos	167	108	206	186
Mínimo	1.43	3.70	0.34	0.73
Máximo	20.41	23.75	5.91	7.00
Promedio	6.60	12.20	2.15	3.37
Des. Est. (σ)	3.77	4.37	1.17	1.19

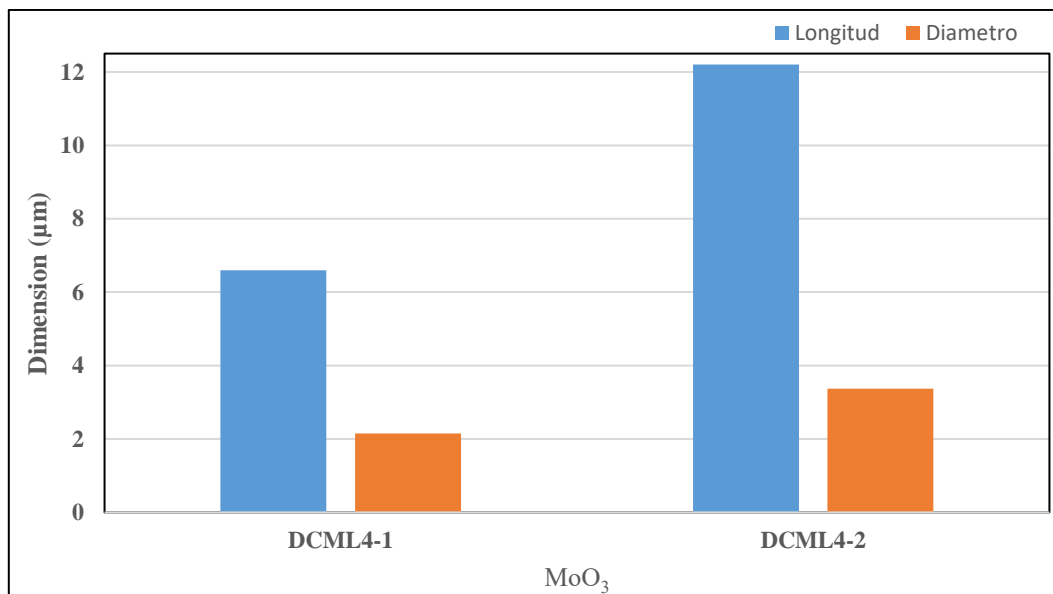


Figura 30. Efecto del tiempo de añejamiento en las dimensiones en síntesis por microondas de MoO_3 hexagonal.

4.1.4. Efecto de la Presión en el Tratamiento por Microondas

Se hizo otra corrida modificando la presión del sistema, la cual es dada por el volumen de líquido que ejerce presión sobre el vaso al cambiar de fase a la temperatura de trabajo de 200°C , los viales del microondas son de 105 mL, las presiones de trabajo fueron 38.7, 35.2, 31.7 y 29.3 bar (33 mL, 30 mL, 27 mL y 24 mL de solución respectivamente). Los resultados de rayos X mostraron que todos los experimentos dan óxido de molibdeno hexagonal sin importar las variaciones de presión probadas en el sistema al momento de la síntesis; la morfología observada por SEM (Figura 31) no muestra cambios aparentes, se analizó estadísticamente cada muestra por separado, se midieron longitud y diámetro de las barras hexagonales encontradas, para cada muestra se analizaron más de 100 mediciones, se encontró que no hay diferencias significativas al variar el volumen de solución de síntesis, tal como se muestra en la tabla 4 y la gráfica 32, se anexa los datos de la síntesis previa DCML2 para fines de comparación.

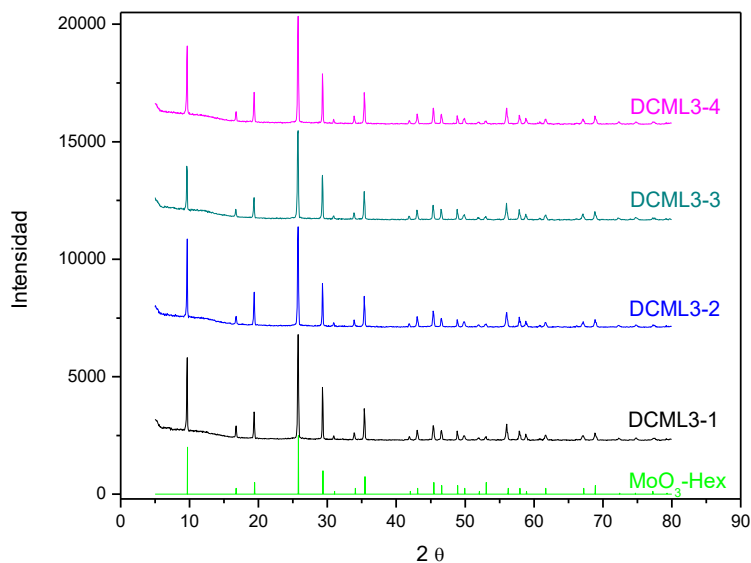


Figura 31. Difracción de rayos X de MoO₃ hexagonal por microondas variando presión.

Tabla 4. Medición de morfologías de MoO₃ hexagonal con variación de presión, en síntesis.

	DCML2	DCML3-1	DCML3-2	DCML3-3	DCML3-4	DCML2	DCLML3-1	DCML3-2	DCML3-3	DCML3-4
	Longitud (μm)					Diámetro (μm)				
# Datos	177	144	189	99	114	132	100	175	177	190
Mínimo	4.29	3.49	3.18	2.92	4.1	1.65	0.89	0.47	0.95	1.31
Máximo	19.82	18.36	24.65	19.66	20.72	5.24	5.25	7.42	7.08	6.66
Promedio	11.88	11.68	11.49	11.23	11.97	3.76	3.27	3.20	3.36	3.35
Des. Est. (σ)	3.21	3.50	4.61	3.53	2.89	0.93	1.15	1.38	1.29	0.91

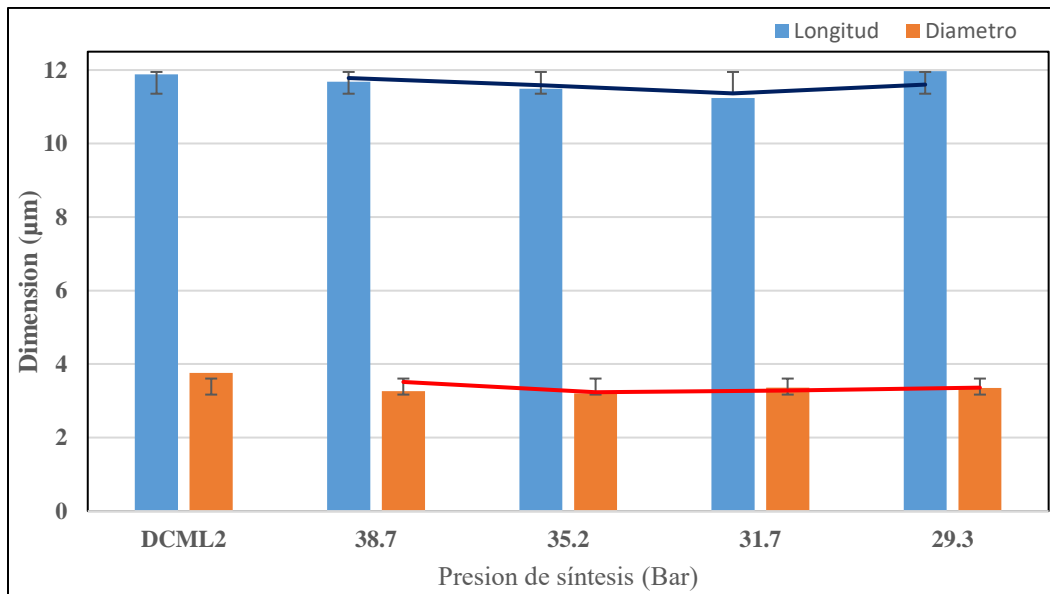


Figura 32. Efecto de la presión en la síntesis de MoO₃ hexagonal en las dimensiones en síntesis por microondas.

El análisis por SEM de la figura 33 se muestra a continuación, se observa la misma estructura de barras hexagonales de diferentes tamaños.

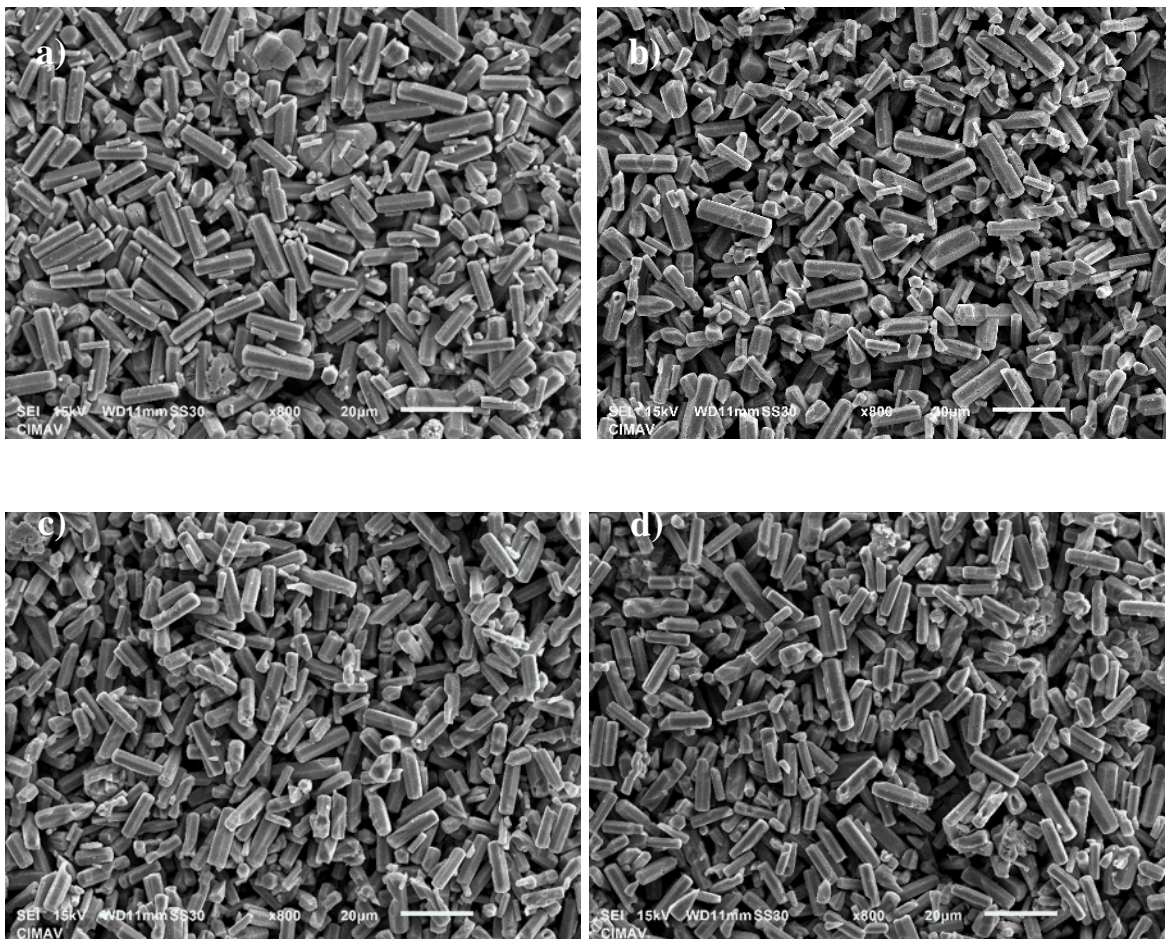


Figura 33. Morfologías de MoO_3 hexagonal a) DCML3-1, b) DCML3-2, c) DCML3-3 y d) DCML3-4.

4.1.5. Efecto de la Acidez en la Síntesis de MoO_3 Hexagonal

Con el fin de ver el efecto de la cantidad de ácido, se modifica el método de síntesis, manteniendo el mismo volumen de líquido en la síntesis de microondas, pero cambiando la cantidad de ácido en cada prueba, el método se sigue igual pero antes de entrar en el microondas se pone la relación de acuerdo a la tabla 5, la cual muestra la cantidad de solución puesta en la síntesis de cada prueba. La figura 34 muestra los patrones de difracción en cada material. La muestra MP0 (0 mL ácido) muestra una estructura cristalina no deseada, así como conversiones más bajas al 10 % (tabla 6), esto se debe a que el ácido es un catalizador para la reacción tal como lo muestra la ecuación 3, en la muestra MPH2 una cantidad de

ácido es adicionada (2 mL), la cual es suficiente para obtener la fase MoO₃ hexagonal, la conversión sube alrededor del 15 % sin embargo los patrones de difracción aún muestran contaminación de una fase no deseada. Con la adición de ácido de 5 mL a 15 mL, el material se muestra con altas conversiones y la estructura deseada de MoO₃, en estos materiales no se observa evidencia de otra estructura cristalina diferente.

Tabla 5. Variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.

	DC-PH-0	DC-PH-2	DC-PH-5	DC-PH-8	DC-PH-10	DC-PH-13	DC-PH-15
mL de Sol'n matriz	10	10	10	10	10	10	10
mL de sol'n HNO₃	0	2	5	8	10	13	15
mL de H ₂ O	20	18	15	12	10	7	5
mL Totales	30	30	30	30	30	30	30

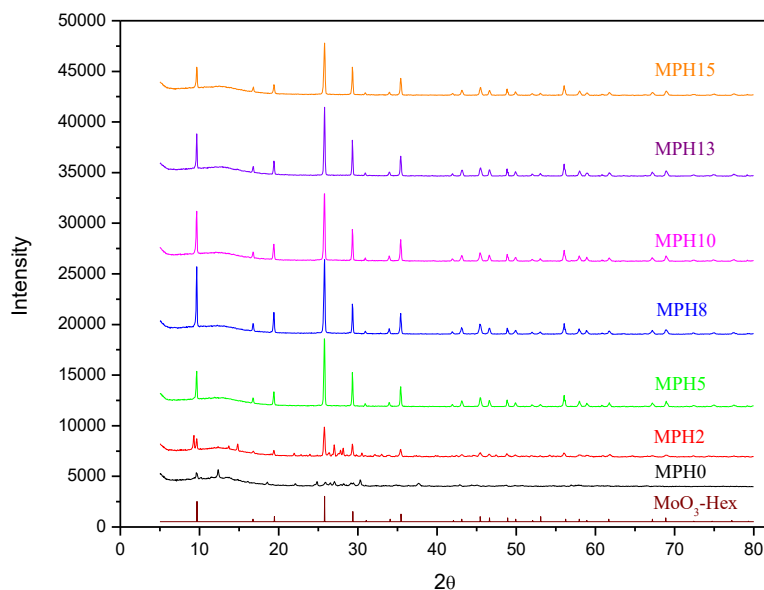


Figura 34. Difracción de rayos X de MoO₃ hexagonal por microondas variando presión.

El resumen de resultados se muestra en la tabla 6. Los resultados obtenidos para la muestra DC-PH-0 a la cual no se le puso HNO₃ mostraron una morfología diferente a la de

interés, el material mostró una aglomeración compacta de diferentes tamaños y morfologías, tal como se muestra en la figura 35 a), además este material presento una fase diferente a la de interés al analizar por XRD. Los resultados obtenidos con adición de HNO₃ mostraron en todos los casos la morfología esperada, así como la fase MoO₃ hexagonal verificada por XRD; una medición estadística fue realizada a más de 100 mediciones y resumida en la tabla 6. Los resultados muestran tamaños muy semejantes para un rango de adición de HNO₃ de 8 a 13 mL, adición de 2 a 5 mL muestra estructuras de barras hexagonales con menor longitud y adición de HNO₃ de 15 mL incrementa grandemente el tamaño de las barras hexagonales, tanto en longitud como en diámetro. La conversión se maximiza para la adición de HNO₃ de 5 a 10 mL, adiciones mayores a 10 mL disminuye la conversión y para adiciones menores a 5 mL disminuye drásticamente la conversión obtenida.

Tabla 6. Estadística en la variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.

MUESTRA	mL de HNO ₃	% Conversión	Long(μm)	Diam(μm)
DC-PH-0	0	9.3	--	--
DC-PH-2	2	24.2	10.2	3.8
DC-PH-5	5	94.6	12.2	3.4
DC-PH-8	8	99.2	12.3	3.5
DC-PH-10	10	91.9	11.9	3.3
DC-PH-13	13	72.2	14.9	4.0
DC-PH-15	15	82.6	32.5	7.0

La figura 35 muestra las morfologías características obtenidas al variar la cantidad de HNO₃, se omite la de 10 mL que se había presentado anteriormente.

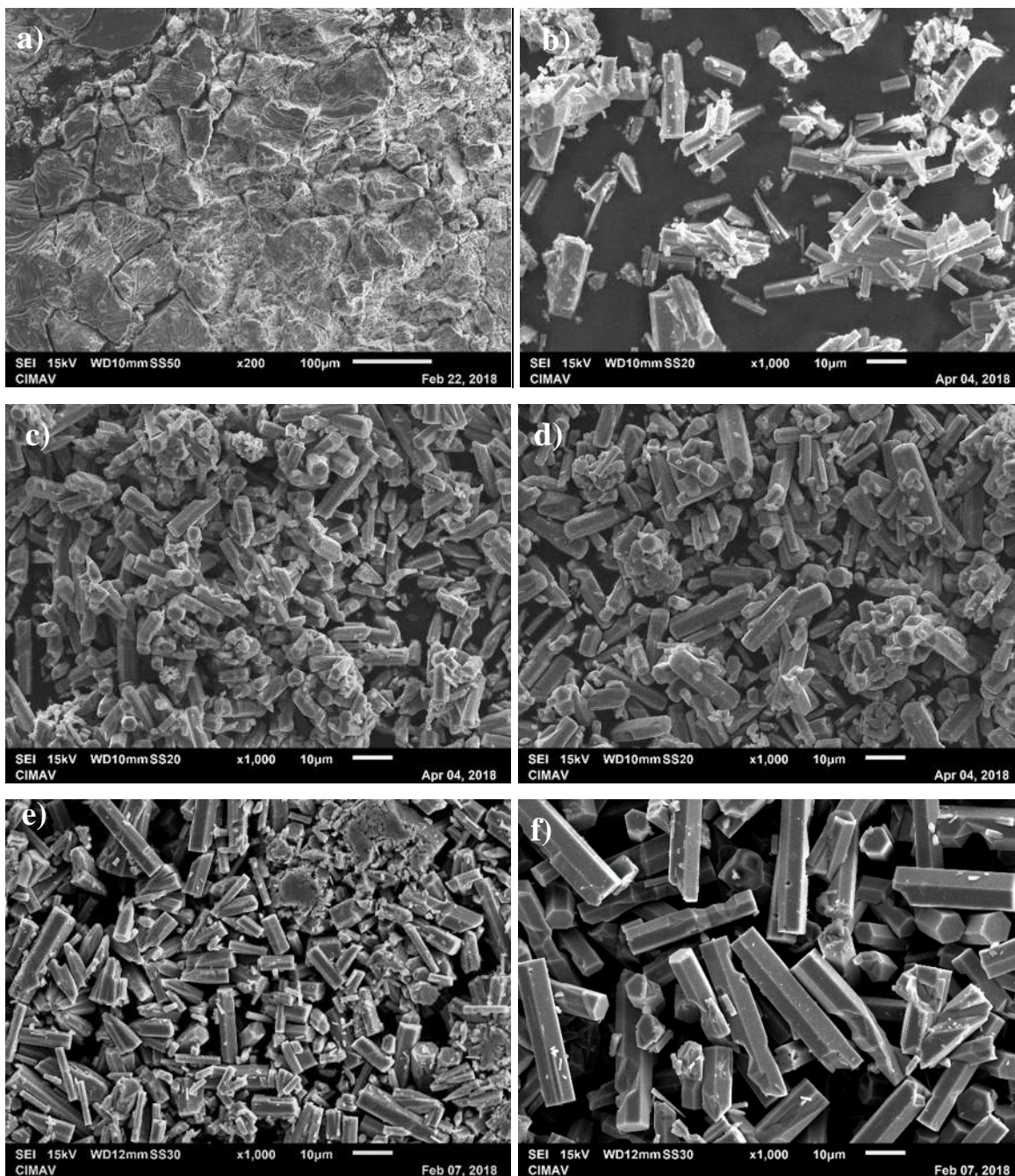


Figura 35. Morfologías obtenidas variando la cantidad de HNO_3 en síntesis hidrotérmica asistida por microondas a) 0 mL b) 2 mL, c) 5 mL d) 8 mL e) 13 mL y f) 15 mL.

La figura 36 muestra un resumen gráfico de la variación de diámetro y longitud al variar la cantidad HNO_3 .

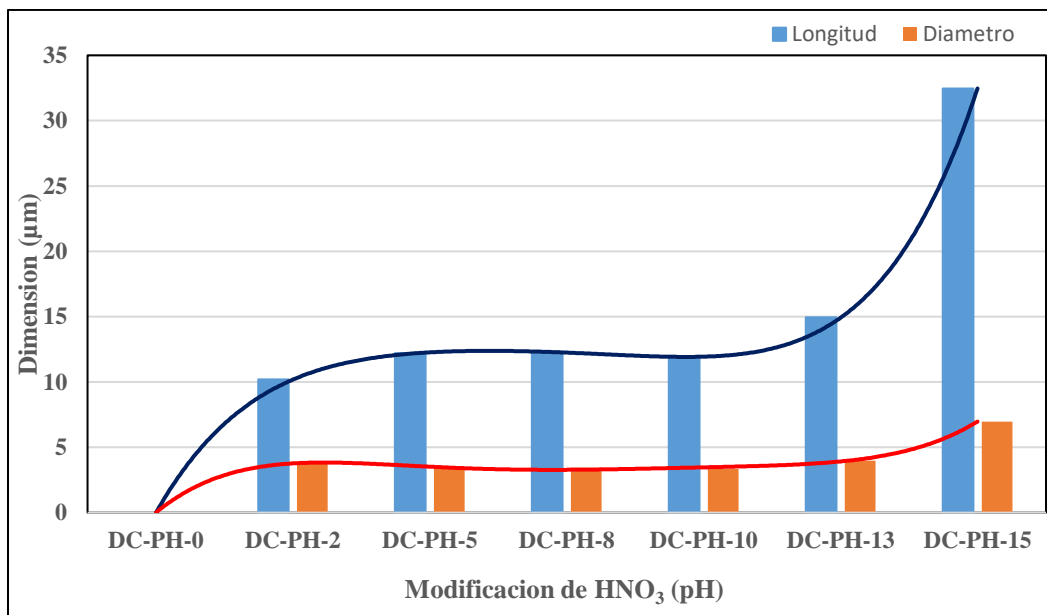


Figura 36. Resumen variación de HNO₃ en síntesis hidrotérmica asistida por microondas.

4.1.6. Efecto de la Temperatura de síntesis en el microondas

La temperatura de síntesis en tratamiento de microondas también es evaluada, para determinar el efecto de la temperatura en el método de síntesis descrito en la sección 3.1, los resultados de XRD se muestran en la figura 37 donde se aprecia que en todos los casos se mantiene la estructura cristalina. Los resultados muestran la misma estructura cristalina en todos los casos y tamaños muy similares.

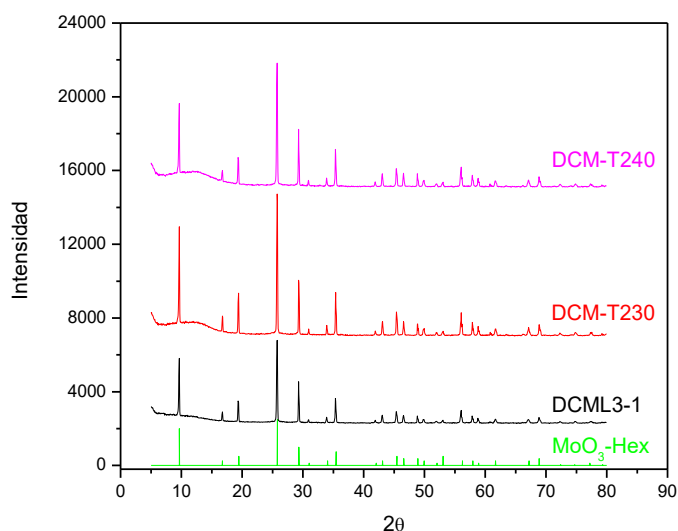


Figura 37. Difracción de rayos X de MoO₃ hexagonal por microondas variando la temperatura.

La figura 38 muestra las micrografías de SEM en las cuales se aprecia la misma morfología, un estudio estadístico de más de 100 partículas mostrado en la tabla 7 y graficado en la figura 39, muestran una tendencia muy pequeña hacia el crecimiento de las barras hexagonales en la longitud con el incremento de la temperatura de síntesis, sin embargo, los resultados muestran variaciones al pasar de 200 a 240 °C de 3.4 % para la longitud y 30 % en el diámetro

Tabla 7. Estadística en la variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.

MUESTRA	Temperatura °C	% Conversión	Long(μm)	Diam(μm)
DCML3-1	200	91.9	11.7	3.3
DCM-T230	230	92.7	11.4	3.8
DCM-T240	240	90.6	12.1	4.3

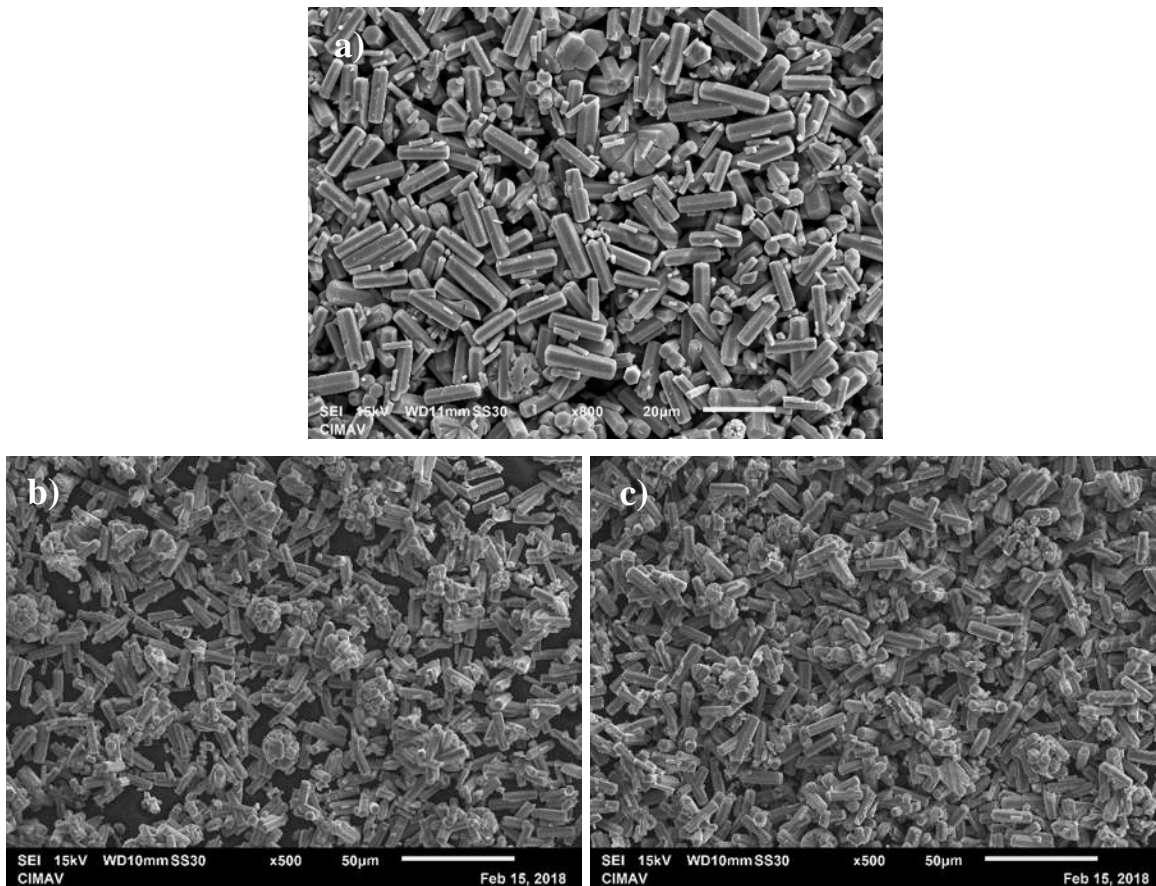


Figura 38. Morfologías de MoO₃ hexagonal; efecto de la temperatura de síntesis a) 200 °C, b)230 °C y c)240 °C.

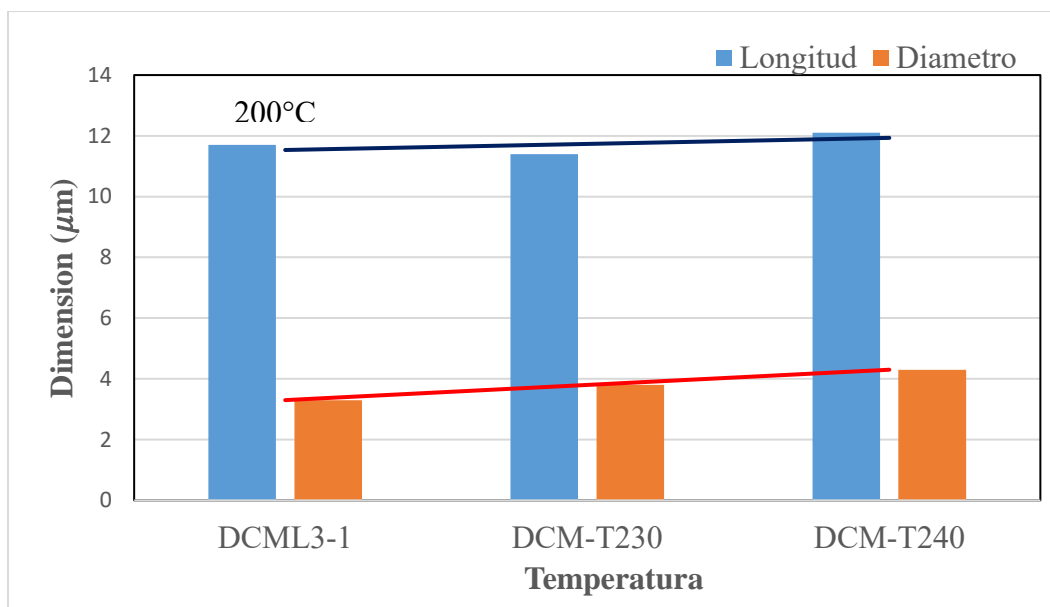


Figura 39. Resumen variación de temperatura en síntesis hidrotérmica asistida por microondas.

4.1.7. Efecto de Tiempo de Síntesis en el Microondas

Se varió el tiempo de síntesis en microondas, para ver el efecto sobre las estructuras, los XRD (figura 40) muestra la estructura cristalina MoO₃ fase hexagonal sin mayores cambios. Los tamaños medidos mediante SEM de las imágenes de la figura 41 presentan una disminución de la longitud con el tiempo de síntesis de 40 min, el resumen se muestra en la tabla 8 y en la figura 42.

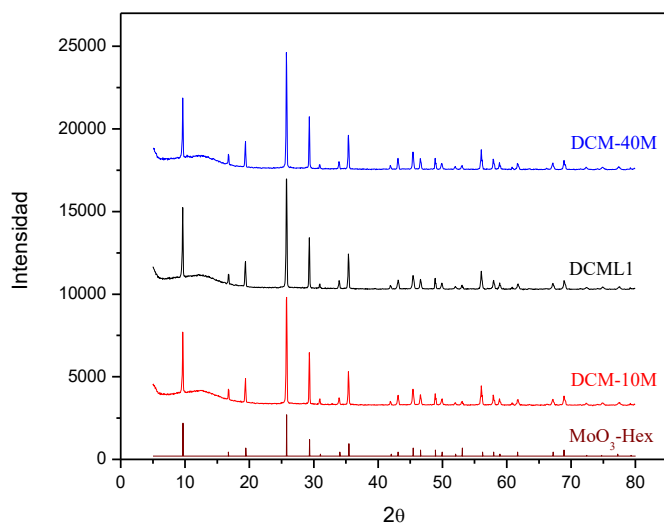


Figura 40. Difracción de rayos X de MoO₃ hexagonal por microondas variando el tiempo.

Tabla 8. Estadística en la variación del tiempo de síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.

MUESTRA	Tiempo en microondas (min)	% Conversión	Long(μ m)	Diam(μ m)
DCM-10M	10	97.4	12.0	3.8
DCML1	20	91.9	12.9	4.0
DCM-40M	40	99.0	9.1	3.33

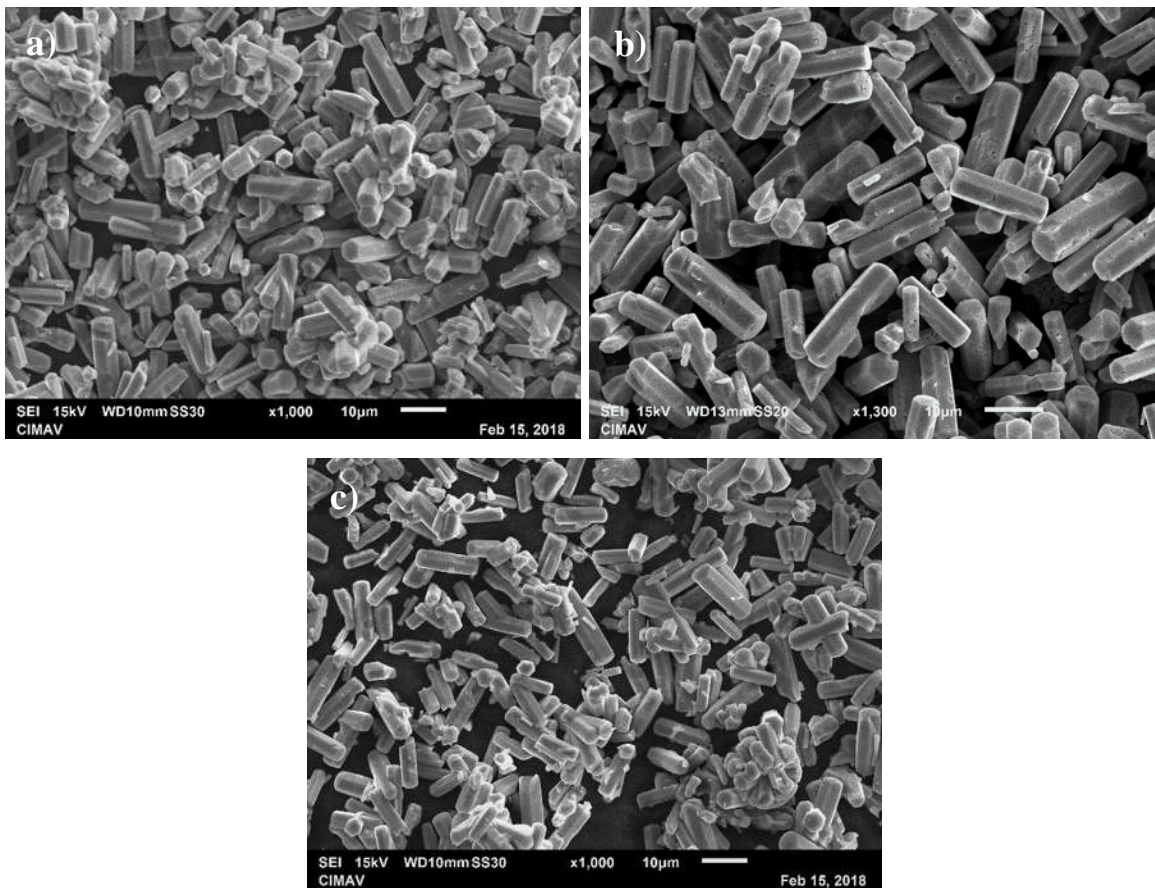


Figura 41. Resumen del tiempo en síntesis hidrotérmica asistida por microondas a)10 min b)20 min y c)40 min.

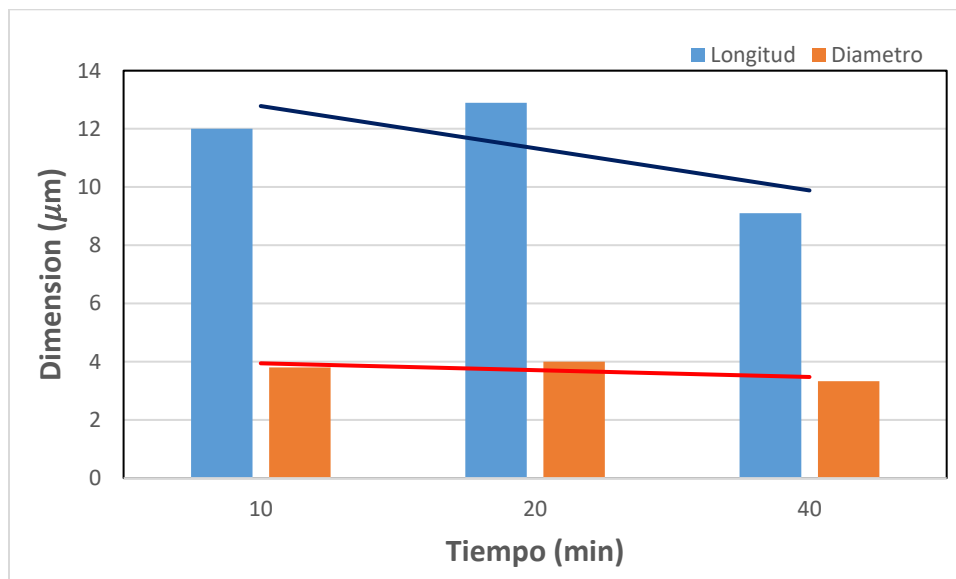


Figura 42. Resumen variación del tiempo en síntesis hidrotérmica asistida por microondas.

4.1.8. Efecto del Método de Recuperación Después del Tratamiento por Microondas.

Después de síntesis en microondas, se recupera el material sintetizado (MoO_3 hexagonal), el cual es lavado con agua destilada posteriormente centrifugado y decantado, este proceso es repetido de 6 a 8 veces para quitar acidez hasta alcanzar al menos $\text{pH}=6$ (el pH es menor de 1 al salir de síntesis); la muestra es secada en un parrilla a temperatura de $130\text{ }^\circ\text{C}$, posteriormente almacenada. Para ver el efecto del proceso de recuperación de la muestra DCML3-2 se recupero de dos formas diferentes, en la primera se tomo el material tal como salio del equipo de microondas y se seco en la parrilla a $130\text{ }^\circ\text{C}$ (DCML3-2a), el otro lote se recupera con el procedimiento normal (DCML2). El análisis de difracción de rayos X de la figura 43 muestra que en ambos casos la estructura cristalina no presneto cambios aparentes, obteniendose la misma fase.

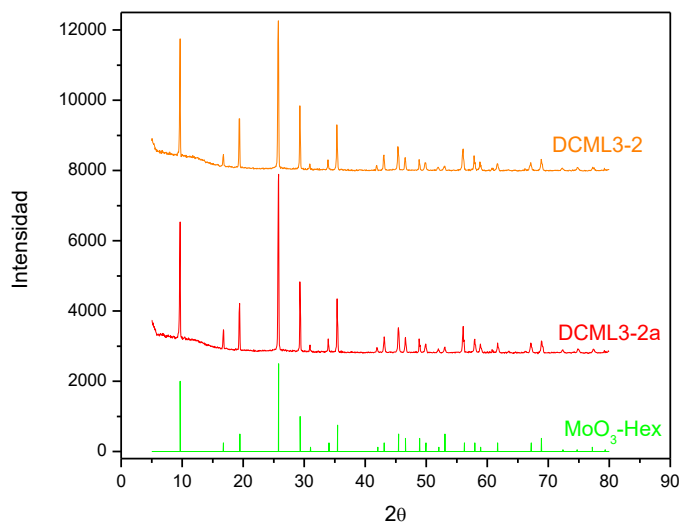


Figura 43. Difracción de rayos X de MoO_3 hexagonal por microondas variando el proceso de recuperación.

El análisis de SEM muestra estructuras similares en ambos casos, barras hexagonales de diferentes tamaños (figura 44), un análisis estadístico de la estructura, no mostró cambios significativos en la estadística de la muestra, tal como lo muestra la tabla 9. Por lo tanto el

método de recuperación después del proceso de síntesis por microondas no presenta ningún cambio en el material sintetizado.

Tabla 9. Medición de Estructuras de MoO₃ hexagonal variando el proceso de recuperación.

	DCML3-2a	DCML3-2	DCML3-2a	DCML3-2
	Longitud (μm)		Diámetro (μm)	
# Datos	104	189	191	175
Mínimo	2.81	3.18	0.29	0.47
Máximo	20.26	24.65	6.37	7.42
Promedio	11.65	11.49	3.14	3.20
Des. Est. (σ)	4.80	4.61	1.44	1.38

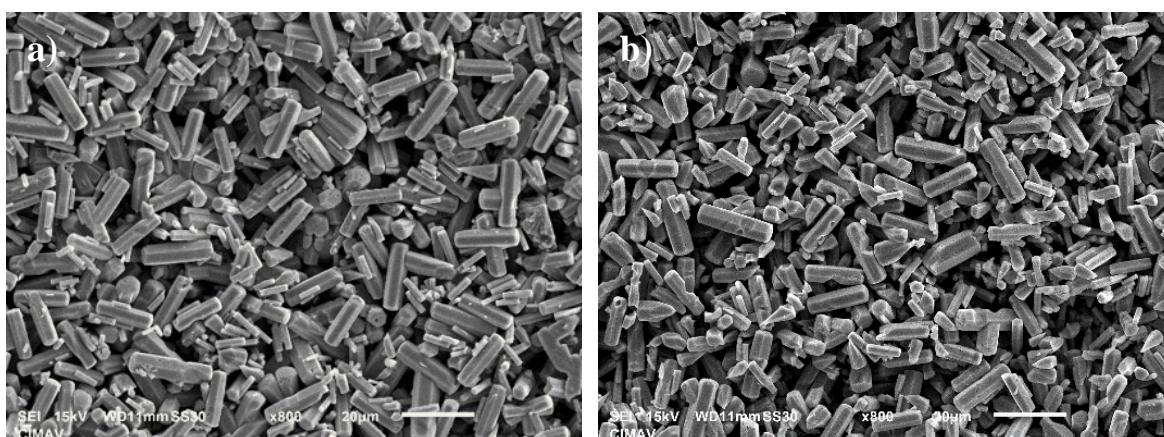


Figura 44. Morfologías de MoO₃ hexagonal variando el proceso de recuperación a) DCML3-2a y b) DCML3-2.

4.1.9. Microscopia Electrónica de Transmisión MoO₃ Fase Hexagonal (DCML1 y DCML2)

El MoO₃ en su fase Hexagonal fue analizado por HRTEM, debido a las dimensiones de la estructura se analizó en las orillas, para analizar la muestra se orientó la barra hexagonal y se tomaron patrones de difracción de electrones en diferentes estructuras, los resultados muestran partículas en forma de barras, el análisis de fase mediante difracción de electrones

mostró principalmente óxido de molibdeno en fase monoclinica Mo_9O_{26} y fase monoclinica de MoO_3 . De acuerdo a los patrones de difracción de la figura 21 se obtiene MoO_3 fase hexagonal, sin embargo, debido a que es una fase meta estable la energía de los electrones del HRTEM modifican la estructura cristalina generando un cambio de fase en el material, a fase monoclinica y haciendo que este pueda perder un átomo de oxígeno por cada 9 átomos de molibdeno para formar una fase monoclinica de Mo_9O_{26} , la cual tiene un átomo de oxígeno menos por cada 9 átomos de molibdeno en comparación con el compuesto original.

Los resultados de la figura 45 a la figura 54 muestran el análisis a 10 diferentes estructuras de estructuras de molibdeno de las muestras DCML1 y DCML2 y en todos los casos existe un cambio de estructura debido a que la fase obtenida es meta estable y es afectada por el haz de electrones.

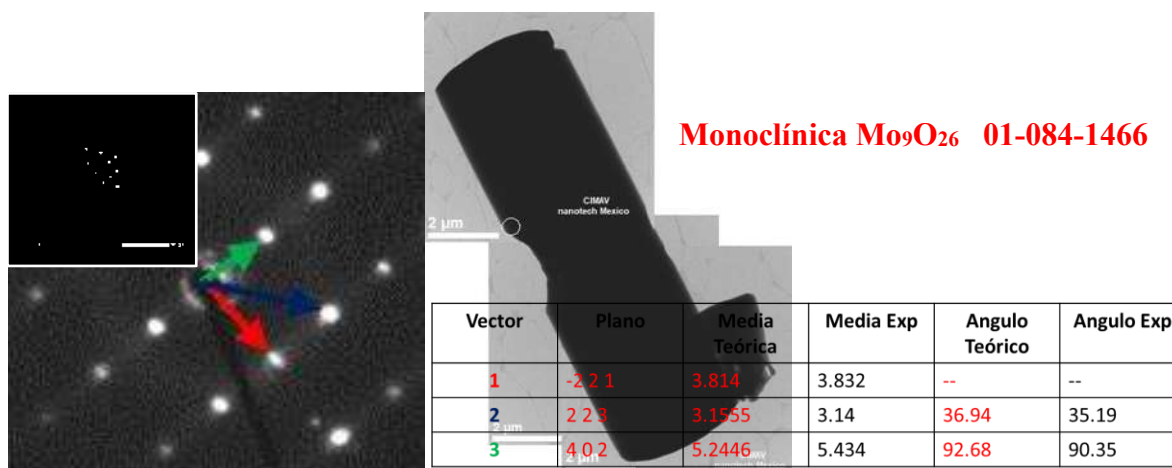


Figura 45. Estructuras de MoO_3 hexagonal DCML1, zona 1.

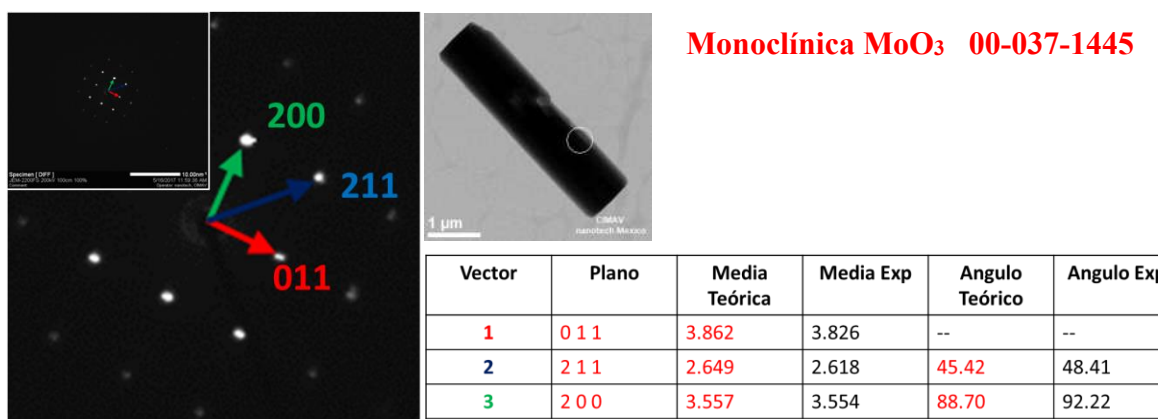


Figura 46. Estructuras de MoO_3 hexagonal DCML1, zona 2.

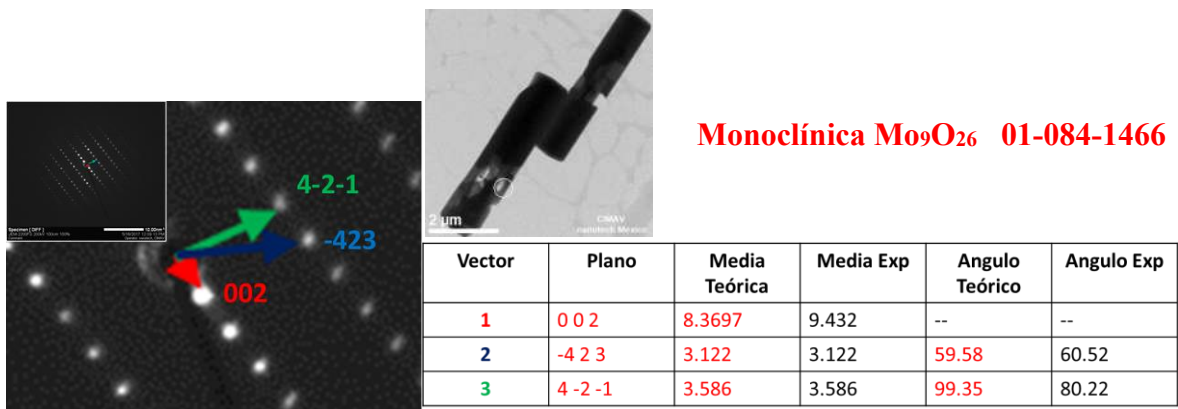


Figura 47. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1, zona 3.

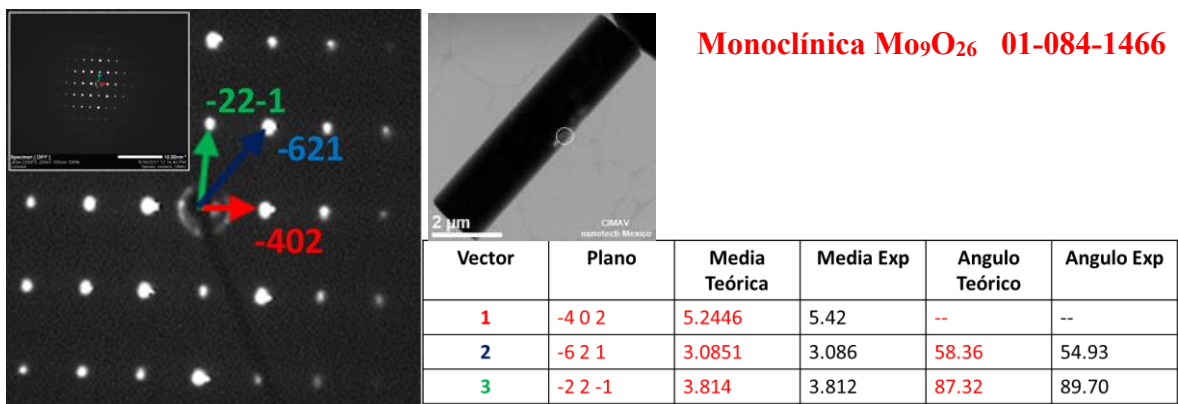


Figura 48. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1, zona 4.

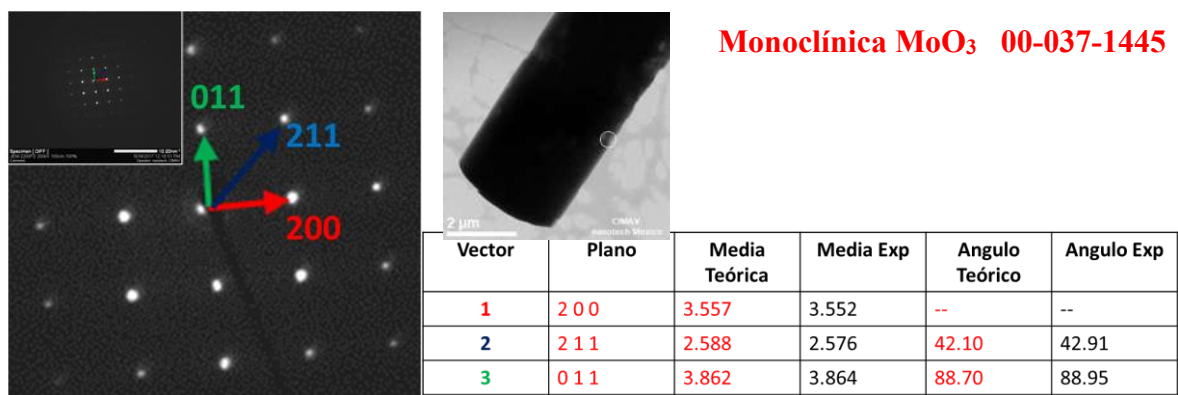


Figura 49. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1, zona 5.

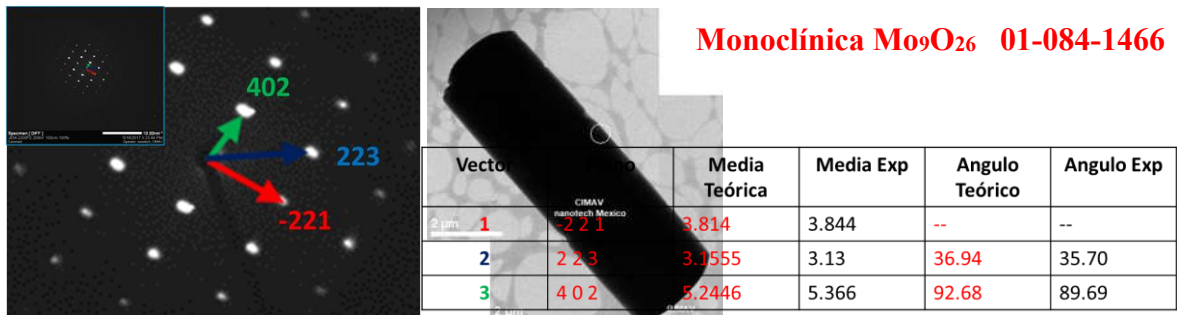


Figura 50. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML2, zona 6.

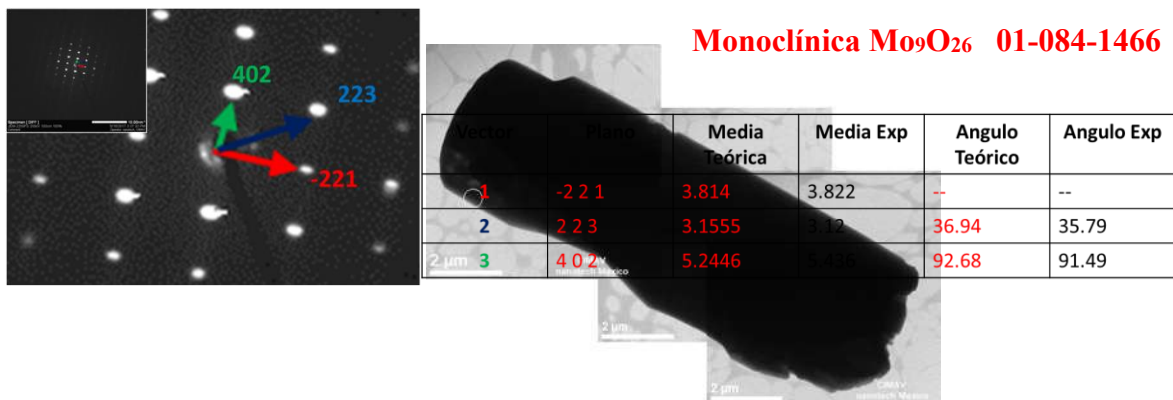


Figura 51. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML2, zona 7.

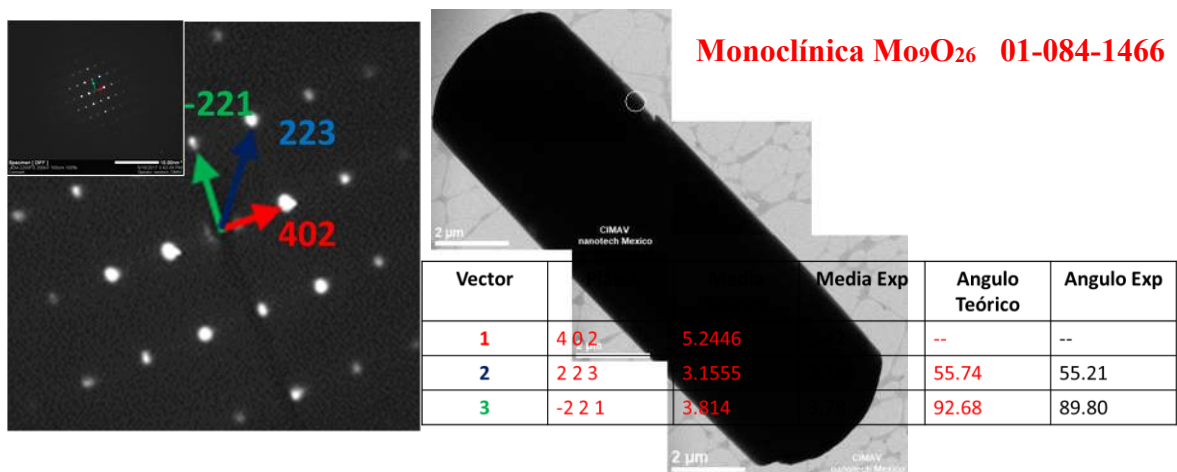


Figura 52. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML2, zona 8.

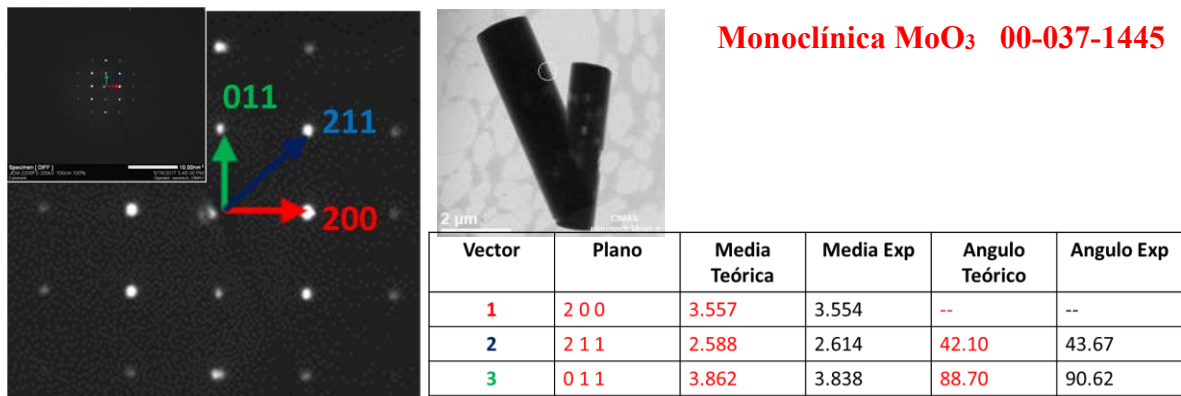


Figura 53. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML2, zona 9.

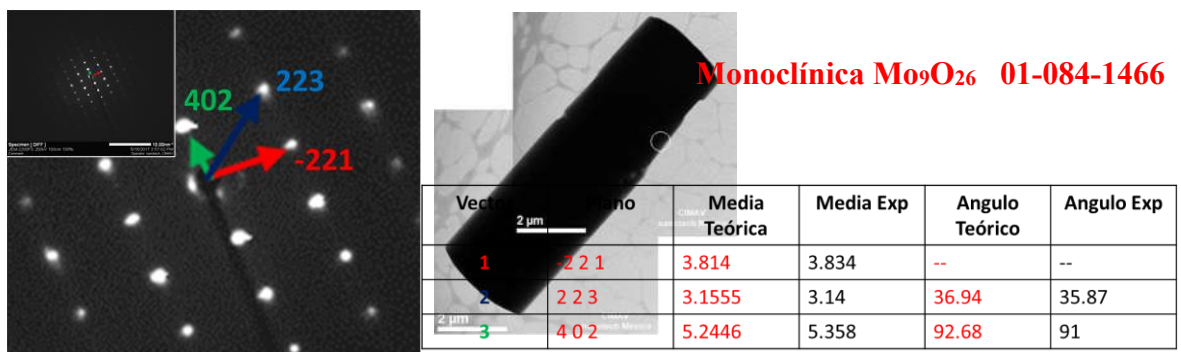


Figura 54. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML2, zona 10.

4.2. Tratamiento Térmico de Estructuras de Molibdeno.

Las muestras DCML1 y DCML2 son analizadas mediante análisis térmico diferencial, los análisis son llevados a cabo en un equipo TA modelo SDTQ600 en atmósfera estática hasta 650 °C, los resultados se muestran en la figura 55, en ambos materiales se puede ver mediante diferencia de temperatura un cambio de fase aproximadamente a 430 °C (429.9 y 432.5 °C para DCML1 y DCML2 respectivamente), se aprecia una pequeña pérdida de entre el 4.3 y 5.6 % en peso, debido a que el material esta desorbiendo humedad, y grupos OH.

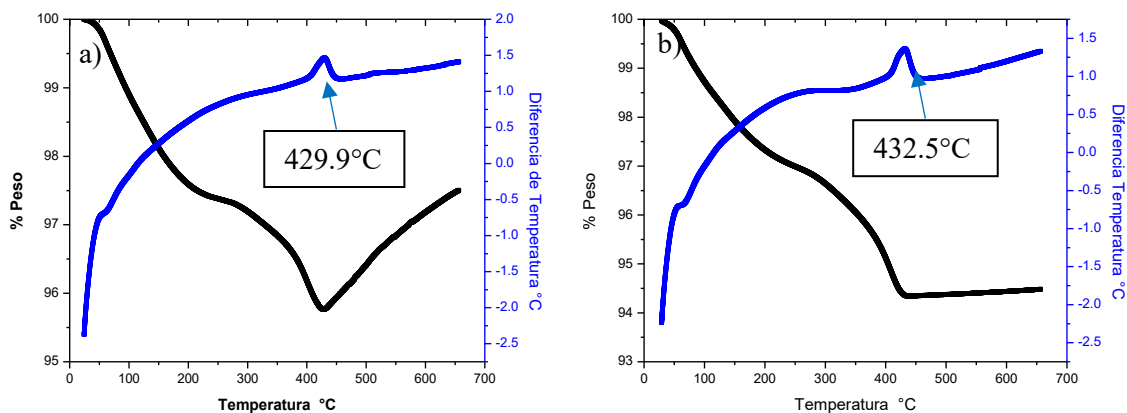


Figura 55. Análisis termoravimétrico de a) DCML1 y b) DCML2.

Las muestras DCML1 y DCML2 son sometidas a un proceso de calcinación a 450 °C por 45 min con el fin de cambiar la fase, para llevar a cabo un cambio de fase en los materiales, este proceso se lleva a cabo de acuerdo al diagrama de la figura 56.

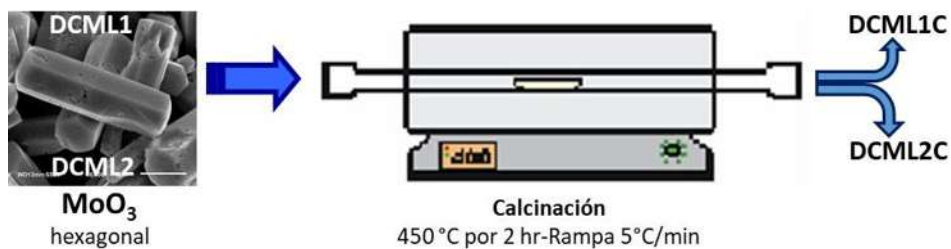


Figura 56. Calcinación de estructuras de molibdeno.

Los materiales después de tratamiento son caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido, los resultados de las muestras tratadas DCML1C y DCML2C se muestran en las figuras 57.

La figura 57 muestra las estructuras de MoO₃ después del tratamiento térmico, se observa deformación en las estructuras en forma de barras hexagonales y la formación de una estructura en tipo de terrazas dentro de las barras, se observan estas terrazas tanto horizontales como verticales con respecto a la barra original.

Las estructuras de óxido de molibdeno DCML1C y DCML2C son caracterizadas por difracción de rayos X, los resultados se muestran en la figura 58 y corresponden a estructuras cristalinas de MoO_3 con estructura ortorrómbica, no se aprecia diferencias en ambas muestras por la técnica de difracción de rayos X

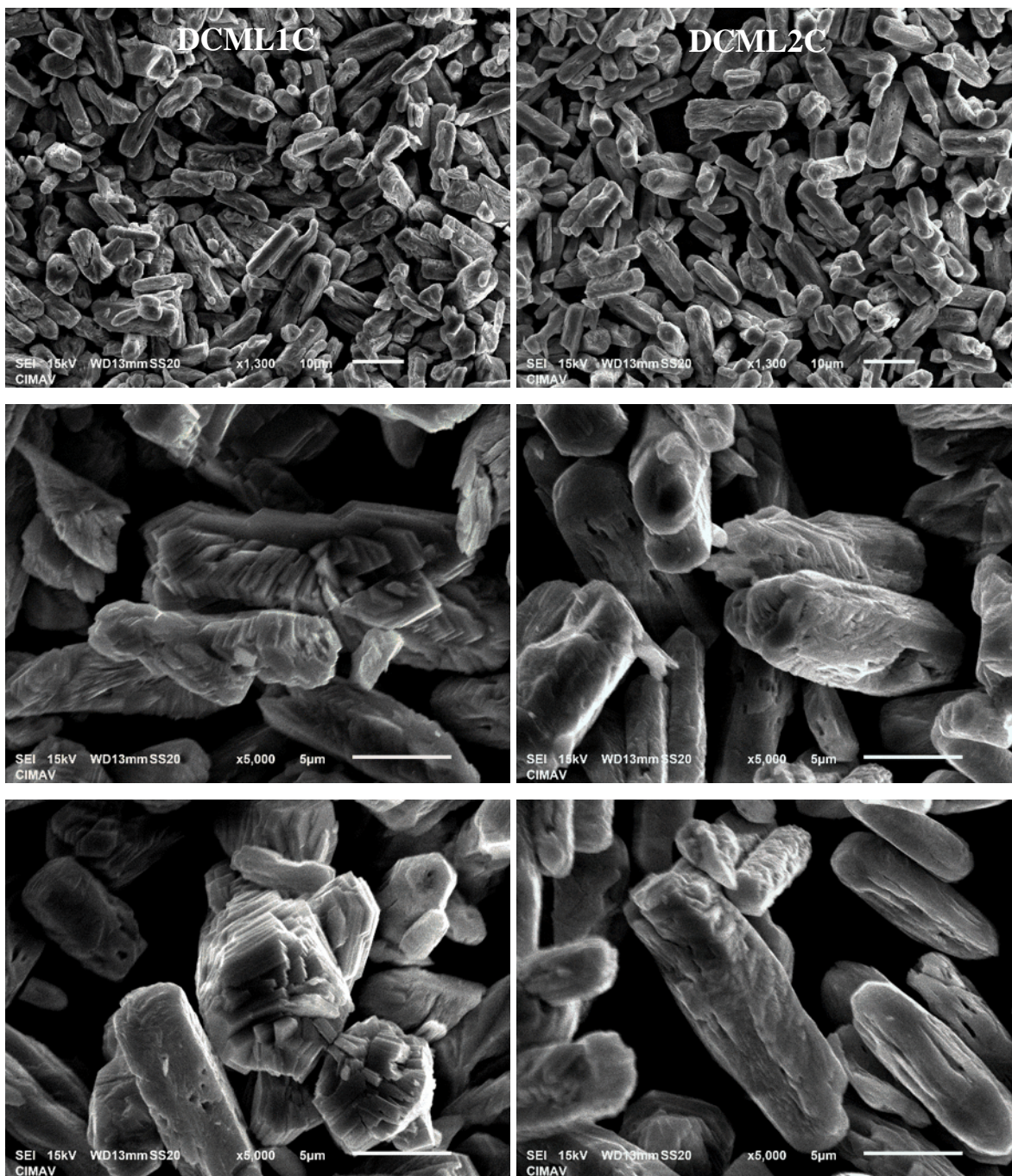


Figura 57. Morfologías de óxido de molibdeno DCLM1C (izquierda) y DCML2C(derecha).

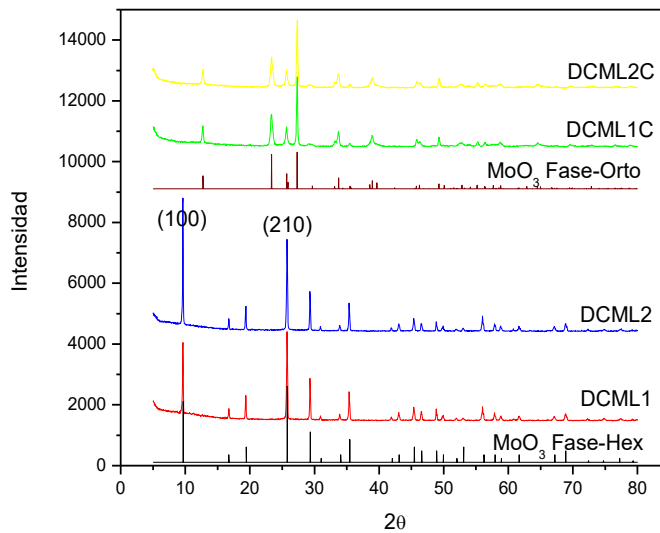


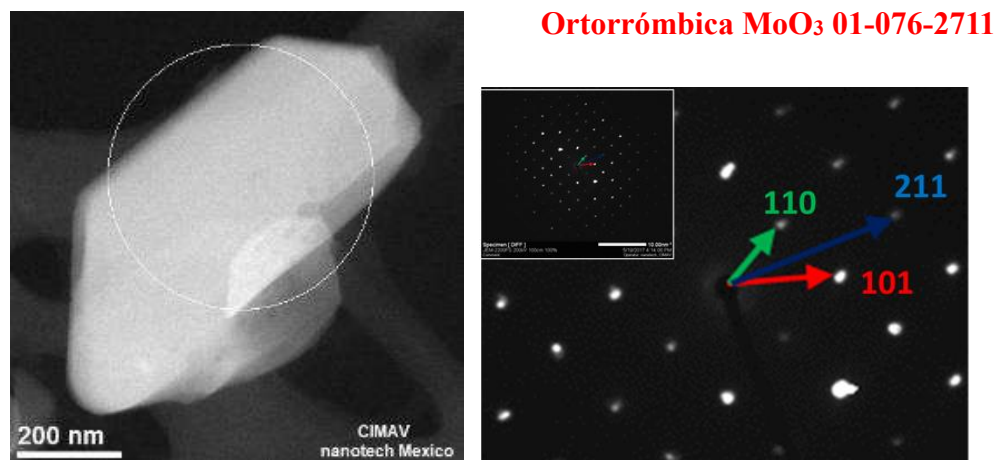
Figura 58. Difracción de rayos X de estructuras hexagonales (DCML1 y DCML2) y ortorrómbicas (DCML1C y DCML2C).

4.2.1. Microscopia Electrónica de Transmisión MoO₃ Fase Ortorrómbica (DCML1C y DCML2C)

El MoO₃ en su fase ortorrómbica (después de calcinación) fue analizado por HRTEM, primero las muestras son sometidas a ultrasonido para dispersar las partículas en la rejilla que sirve de soporte para HRTEM, este proceso ayudo a una delaminación parcial de las estructuras originales, las cuales por SEM muestran la formación de una estructura en tipo de terrazas dentro de las barras, tanto horizontales como verticales con respecto a la barra original, tal como se muestra en la figura 57 obtenida de los materiales DCML1 y DCML2 respectivamente después del proceso de tratamiento térmico.

Los resultados del análisis de HRTEM muestran las estructuras terracadas, en donde es posible observar terrazas horizontales y verticales, sin embargo, se aprecia la misma estructura. En la figura 59 se observa una lámina de dimensiones de 860 nm de longitud por 360 nm de ancho de la muestra DCML1C, estas dimensiones son más pequeñas que las

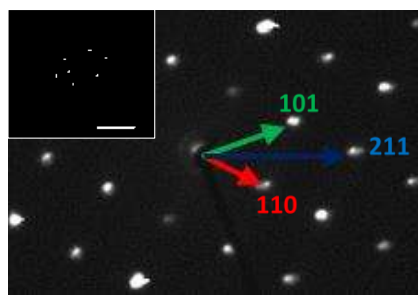
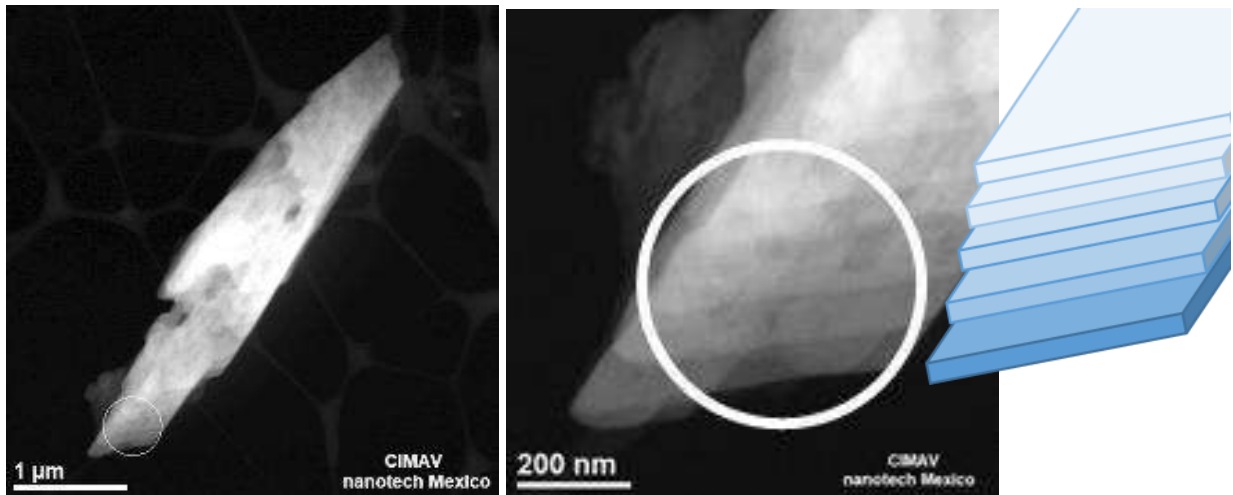
dimensiones de la estructura original debido a que se delaminó, los resultados de difracción son congruentes con la fase ortorrómbica.



Vector	Plano	Media Teórica	Media Exp	Angulo Teórico	Angulo Exp
1	1 0 1	2.7032	2.774	--	--
2	2 1 1	1.7324	1.716	20.08	18.05
3	1 1 0	3.809	3.808	49.00	43.68

Figura 59. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1C.

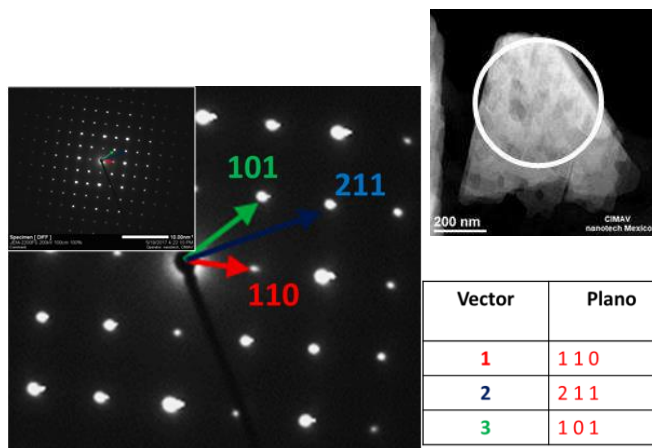
La figura 60 del material DCML1C muestra una estructura que se desprendió mediante ultrasonido, en la parte inferior tal como lo muestra la imagen, es posible observar algunas terrazas o mesetas, se observa varias láminas unidas, el patrón de difracción corresponde a un monocristal, sin señales de otras orientaciones, lo cual indica que a pesar de ser diferentes terrazas, todas tienen la misma orientación cristalina, formando en su conjunto un solo cristal ortorrómbico tal como se demuestra en el patrón de difracción de electrones indexado, el mismo comportamiento se vio en todas las estructuras analizadas del material DCML1C (figura 61 a la 65), independientemente de su orientación cristalina; una excepción se ve en la figura 62 donde el material consta de varias láminas y algunas se sintetizaron en direcciones diferentes, por lo cual se ve dos cristales (de varias láminas) en diferentes direcciones.



Ortorrónica MoO₃ 01-076-2711

Vector	Plano	Media Teórica	Media Exp	Angulo Teórico	Angulo Exp
1	1 1 0	3.809	3.964	--	--
2	2 1 1	1.7324	1.768	28.92	28.04
3	1 0 1	2.7032	2.75	49.00	47.07

Figura 60. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1C, zona 1.



Ortorrónica MoO₃ 01-076-2711

Vector	Plano	Media Teórica	Media Exp	Angulo Teórico	Angulo Exp
1	1 1 0	3.809	4.048	--	--
2	2 1 1	1.7324	1.792	28.92	28.62
3	1 0 1	2.7085	2.774	49.00	47.34

Figura 61. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1C, zona 2.

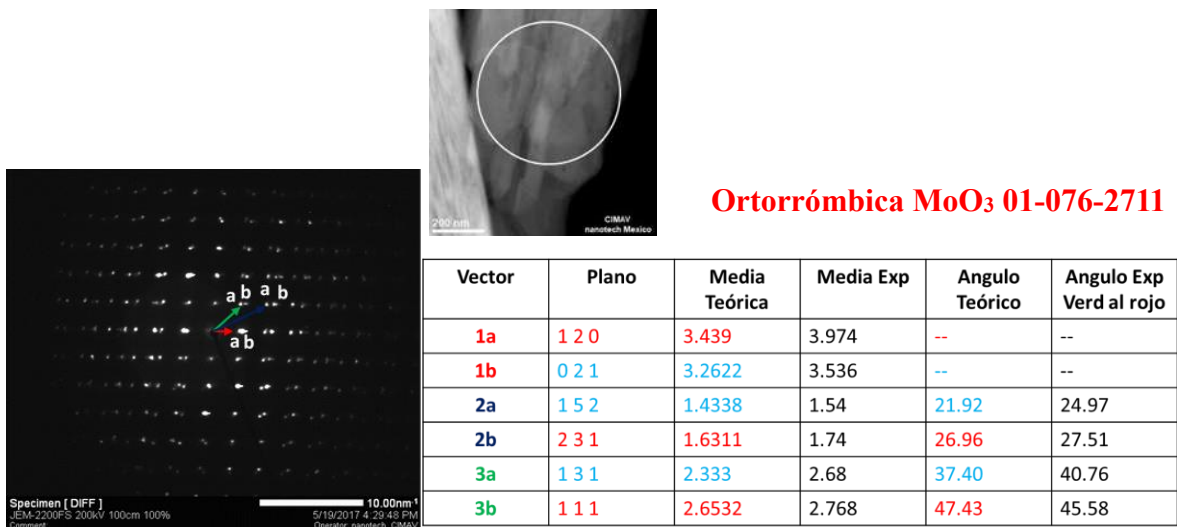


Figura 62. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1C, zona 3.

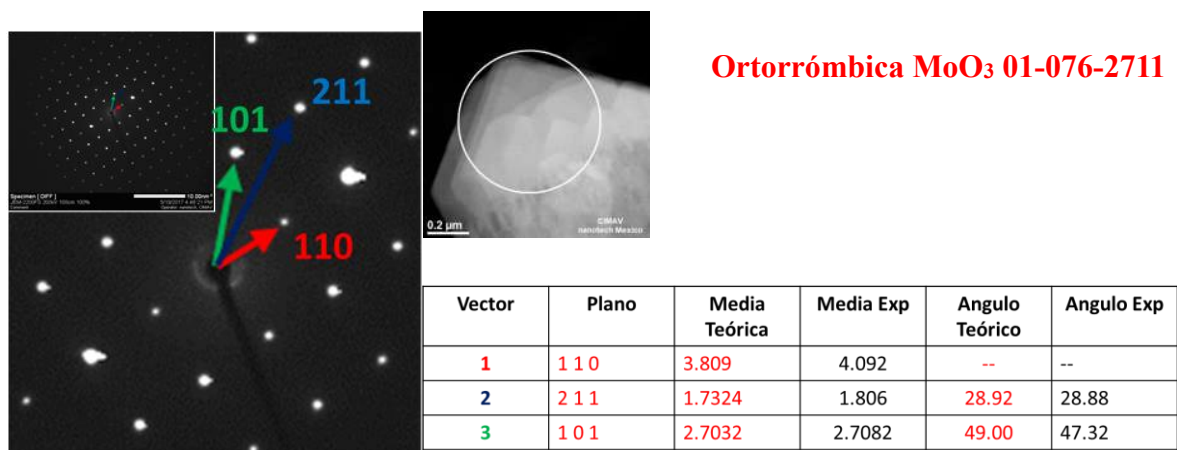


Figura 63. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1C, zona 4.

Figura 64, se ve la formación de terrazas y la formación de material poroso, ambos con la misma estructura cristalina, esto se debe a que la celda se compacta, formándose láminas y material poroso.

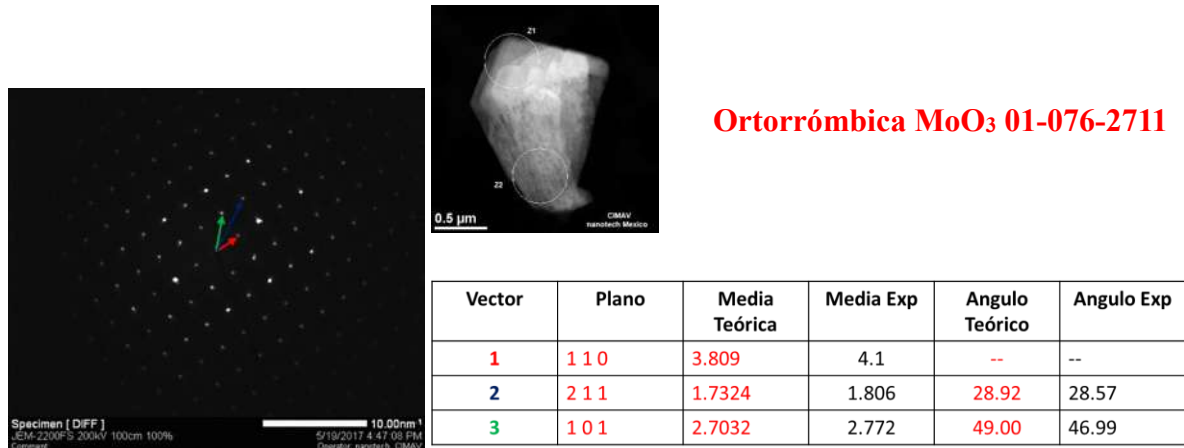


Figura 64. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1C, zona 5.

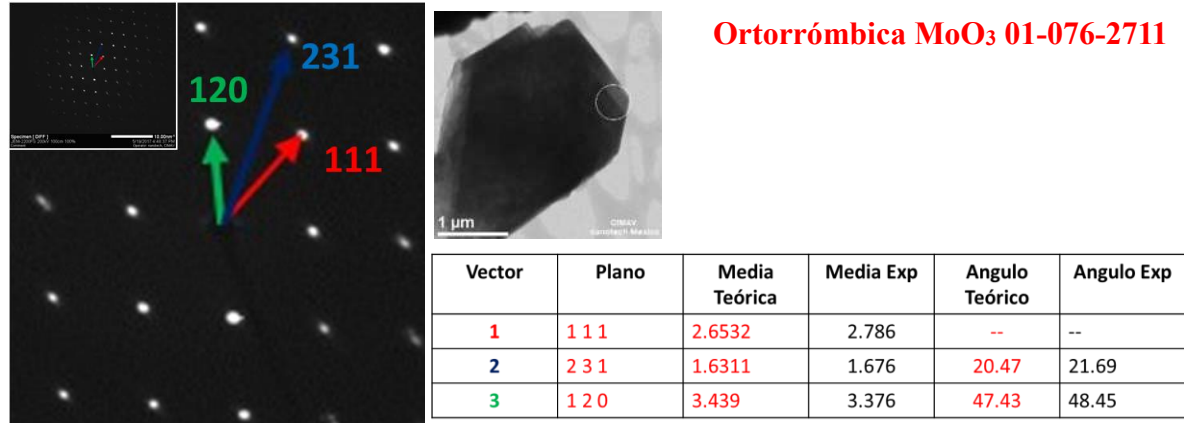


Figura 65. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML1C, zona 6.

De la figura 66 a la 68 se muestran los análisis del material DCML2C, donde se encontró las varillas terracedas completas, en estas estructuras no se desprendieron de la base y por consiguiente aún forman parte del red original, puesto que las imágenes por SEM de la figura 57 muestran estructuras con crecimiento de terrazas en diferentes direcciones, en el análisis mediante HRTEM en las orillas su pudo observar terrazas orientadas en la misma dirección y terrazas orientadas en diferentes direcciones.

La figura 66 muestra cuatro diferentes zonas donde se hizo difracción, en todas las zonas se identificó la fase ortorrómbica; debido al grosor de las estructuras no es posible hacer análisis en la parte gruesa, así que se trabajó con las partes delgadas de la varilla, de

acuerdo a los patrones de difracción obtenidos es posible observar en la parte inferior que en más de una micra de la punta hacia arriba tenemos terrazas orientadas en la misma dirección, posteriormente en la zona 3 hay un cambio de estructura cristalina debido a que las terrazas cambiaron, sin embargo de la zona 3 también se obtiene un patrón de monocristal, lo que indica que las terrazas en esta zona están unidas y orientadas en la misma dirección. En todos los casos el área seleccionada pertenece a un monocristal sin señales de otro plano cristalino, lo que indica que las terrazas presentes están unidas en la misma orientación cristalina.

La figura 67 muestra una partícula desprendida de una varilla, se muestra una estructura donde en las orillas es posible observar las terrazas de una manera más clara, en la zona 2, 3 y 4 se puede observar la misma estructura cristalina, esta misma se observa en la zona 5 la cual es general, esta zona 5 presenta dos tipos de estructuras una igual a la de la zona 2, 3 y 5 y la otra estructura es igual a la de la zona 1, se puede ver la morfología similar al material de la figura 66. También debido al espesor es posible observar mediante la técnica de contraste Z que tenemos un material mayormente poroso en esta zona.

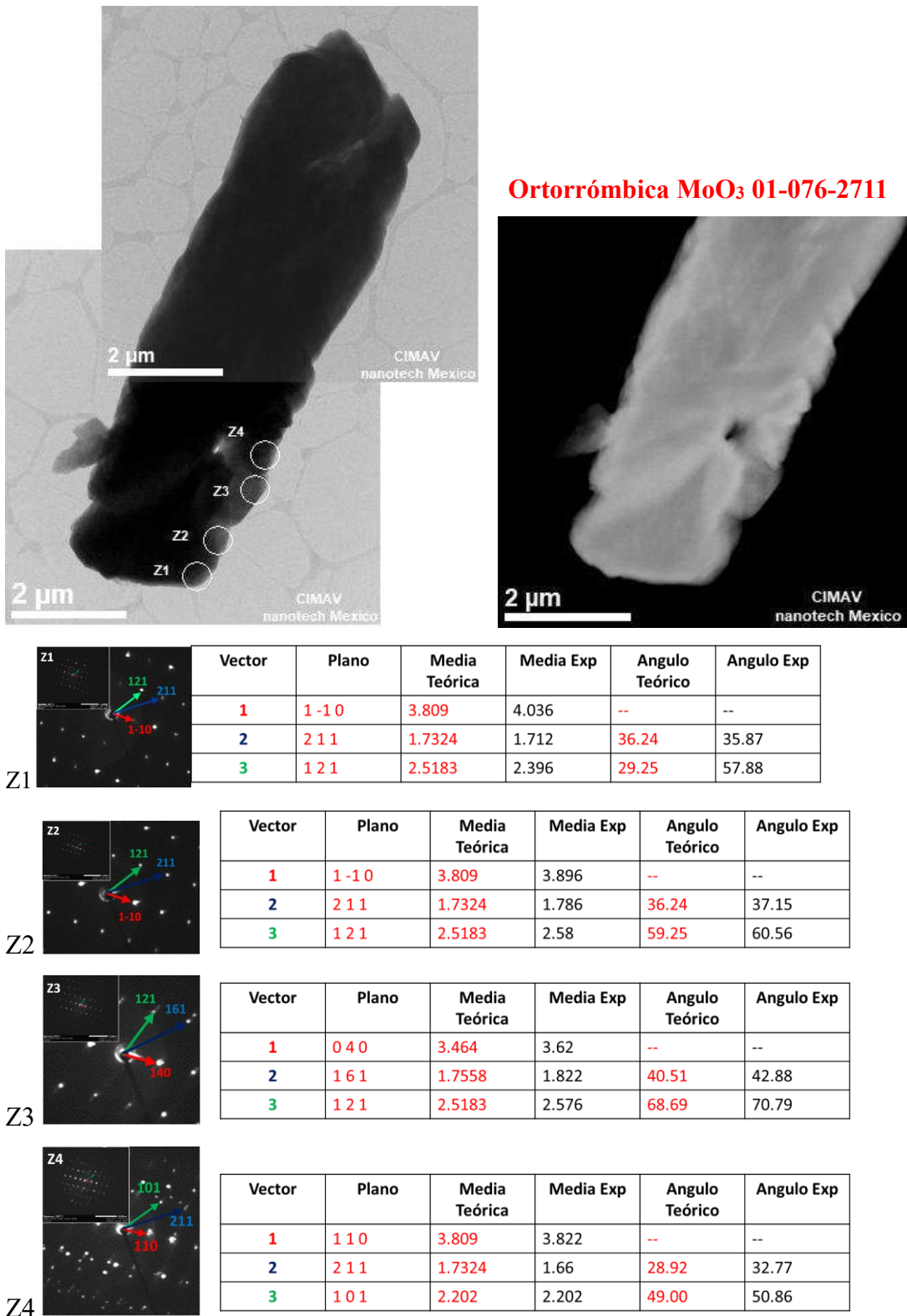
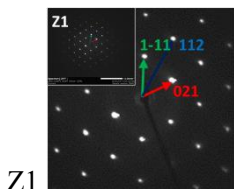
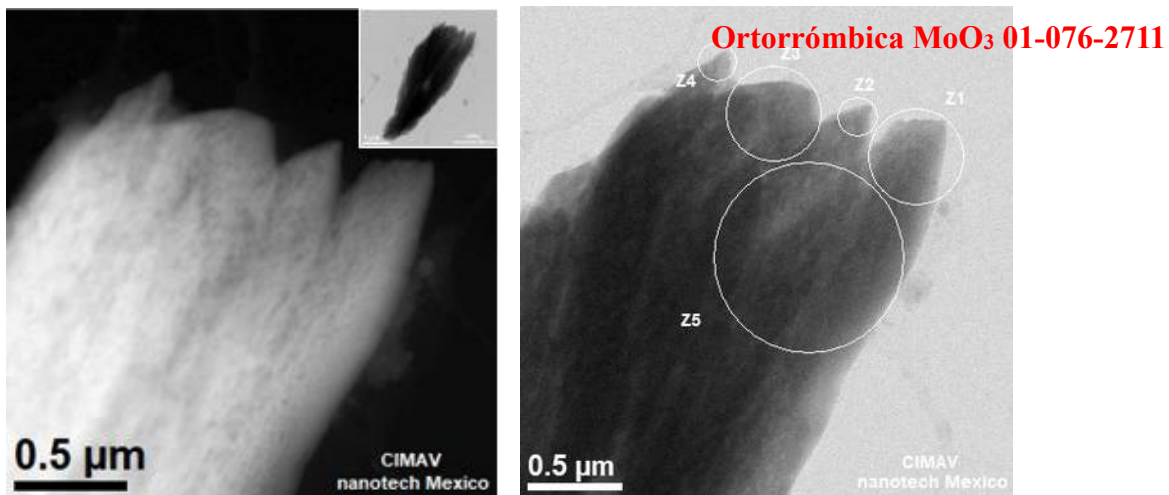
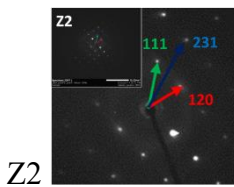


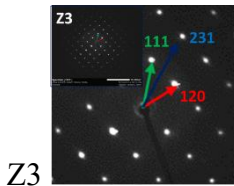
Figura 66. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML2C.



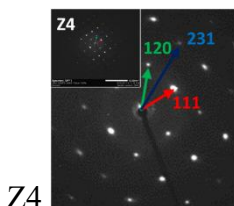
Vector	Plano	Media Teórica	Media Exp	Angulo Teórico	Angulo Exp
1	0 2 1	3.2622	3.374	--	--
2	1 1 2	1.6633	1.72	31.77	31.89
3	1 -1 1	2.6532	2.748	57.12	56.32



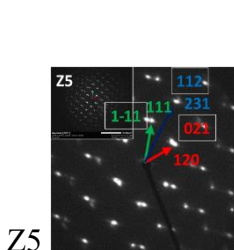
Vector	Plano	Media Teórica	Media Exp	Angulo Teórico	Angulo Exp
1	1 2 0	3.439	3.574	--	--
2	2 3 1	1.6311	1.702	26.96	26.52
3	1 1 1	2.6532	2.79	47.43	46.13



Vector	Plano	Media Teórica	Media Exp	Angulo Teórico	Angulo Exp
1	1 2 0	3.439	3.392	--	--
2	2 3 1	1.6311	1.628	26.96	23.73
3	1 1 1	2.6532	2.736	47.43	43.08



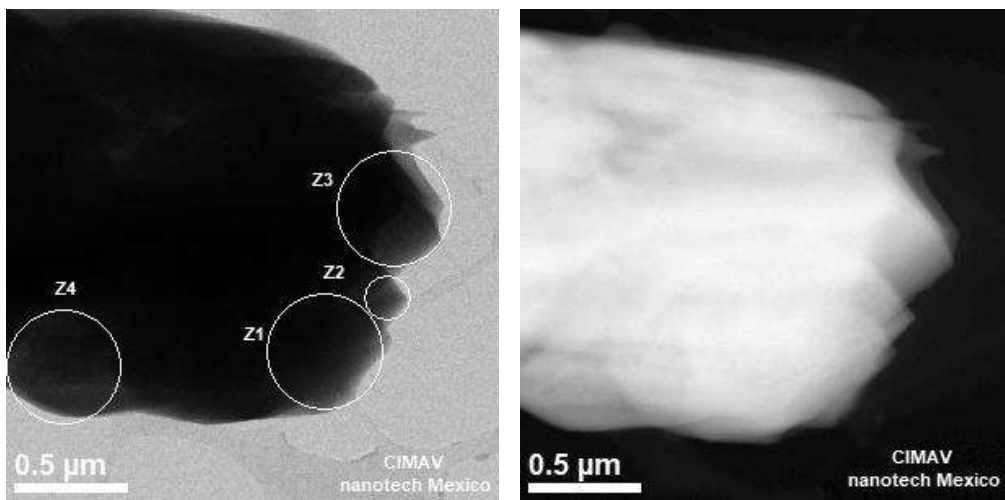
Vector	Plano	Media Teórica	Media Exp	Angulo Teórico	Angulo Exp
1	1 2 0	3.439	3.338	--	--
2	2 3 1	1.6311	1.658	26.96	25.27
3	1 1 1	2.6532	2.782	47.43	47.68



Vector	Plano	Media Teórica	Media Exp	Angulo Teórico	Angulo Exp
1a	120	3.439	3.432	--	--
2a	021	3.2622	3.374	--	--
2	231 112	1.631 1.663	1.712	26.96 31.77	31.49
3a	111	2.6532	2.778	47.43	50.41
3b	1-11	2.7032	2.746	57.12	56.90

Figura 67. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML2C, partícula 2.

La figura 68 muestra una estructura con terrazas en donde la Z1 tiene una estructura diferente, mientras que las otras zonas tienen la misma estructura.



Ortorrónica MoO₃ 01-076-2711

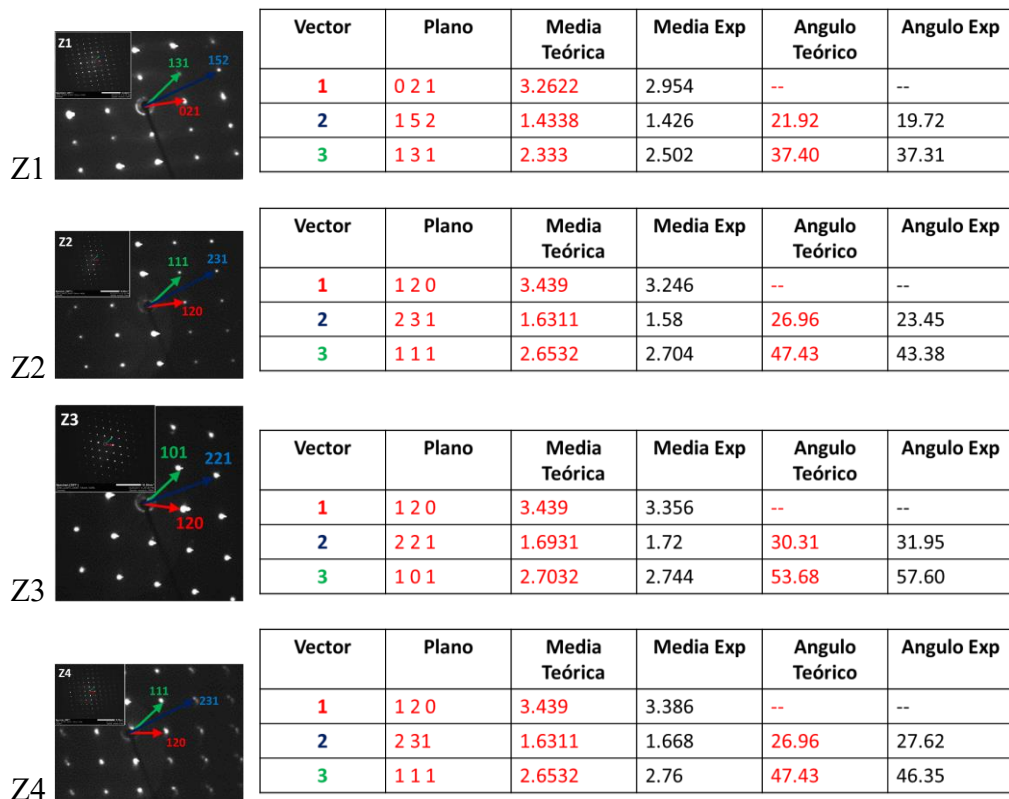


Figura 68. Estructuras de MoO₃ hexagonal DCML2C, partícula 3.

4.2.2. Efecto del Tiempo y la Temperatura en el Tratamiento Térmico

Se estudió el efecto del tiempo y la temperatura en el tratamiento térmico que se da al MoO_3 hexagonal para cambio de fase a MoO_3 ortorrómbico. Se hizo tratamiento a 450 °C, 550 °C y 650 °C por un tiempo de 1, 2 y 4 h, todos los materiales cambiaron de fase a MoO_3 ortorrómbico de acuerdo a XRD (figuras 71-73). Los resultados de SEM se muestran en la figura 69, en las barras hexagonales se forman terrazas a 450 y 550 °C, la temperatura ayuda al crecimiento de las terrazas. A 650 °C las terrazas son completamente separadas en láminas de dos dimensiones (2D), la tabla 10 muestra el análisis estadístico de las láminas encontradas, longitud y ancho de las láminas incrementan conforme incrementa el tiempo del tratamiento, el espesor no tiene mucho cambio, aparentemente esta muestra una pequeña disminución con el incremento del tiempo del tratamiento. El cambio de fase muestra una delaminación completa de las terrazas a 650 °C, dando estructuras 2D.

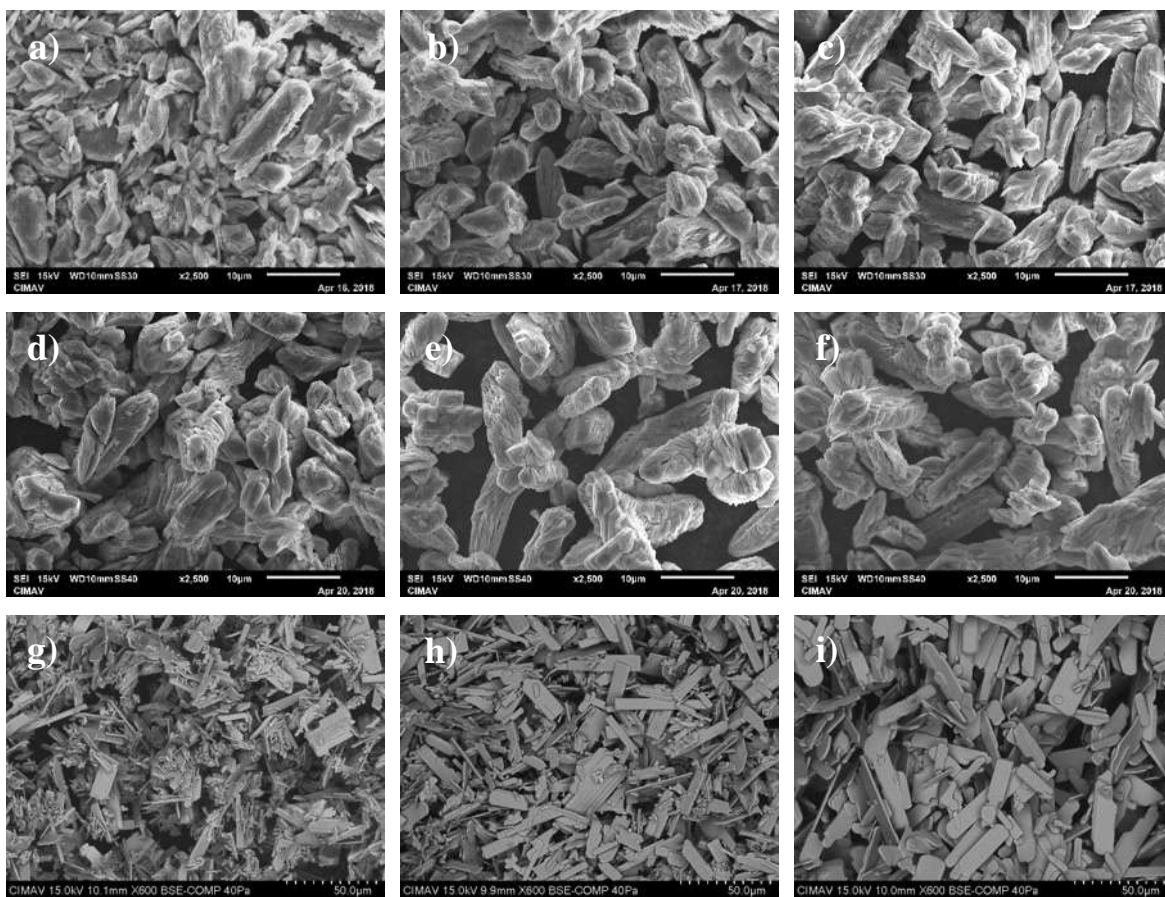


Figura 69. Morfología de MoO_3 ortorrómbico a 450 °C a) 1 h, b) 2 h y c) 4 h; 550 °C d) 1 h, e) 2 h y f) 4 h; 650 °C g) 1 h, h) 2 h e i) 4 h.

La tabla 10 muestra el estadístico de las láminas 2D obtenidas a 650 °C, se observa un crecimiento en la longitud y ancho de las láminas con el incremento de la temperatura, el espesor continuo sin mucho cambio, aunque con una pequeña tendencia a disminuir. Los resultados graficados se muestran en la figura 70, donde se ve que el crecimiento preferencial de las láminas 2D es longitudinal, con menor proporción en lo ancho y una leve tendencia a disminuir su espesor. La temperatura una vez que las láminas son separadas favorece su crecimiento.

Tabla 10. Estadística en la variación de la acidez en la síntesis de estructuras hexagonales de molibdeno.

MUESTRA	Tiempo (h)	Espesor (μm)	Long(μm)	Ancho(μm)	Temp °C
DC-650-1H	1	1.42	7.45	3.98	650
DC-650-2H	2	1.18	10.77	4.64	650
DC-650-4H	4	1.27	13.10	5.56	650

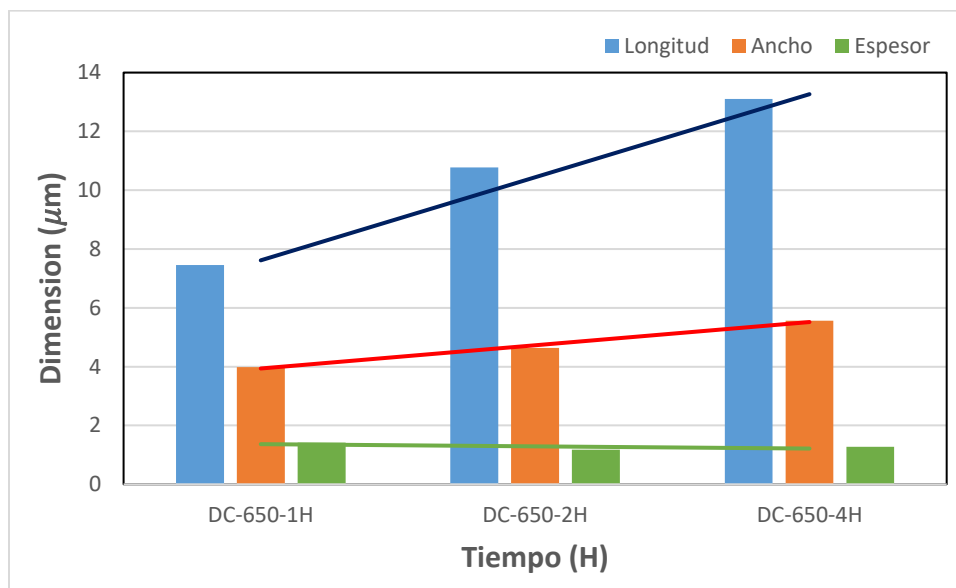


Figura 70. Resumen variación del tiempo en síntesis hidrotérmica asistida por microondas.

La figura 71, 72 y 73 muestran los patrones de difracción de los materiales sintetizados a 450 °C, 550 °C y 650 °C, solo se observan cambios significativos en los patrones de las

muestras a 650 °C donde el cristal crece en la dirección (020) y (060) conforme se deja mas tiempo en el tratamiento.

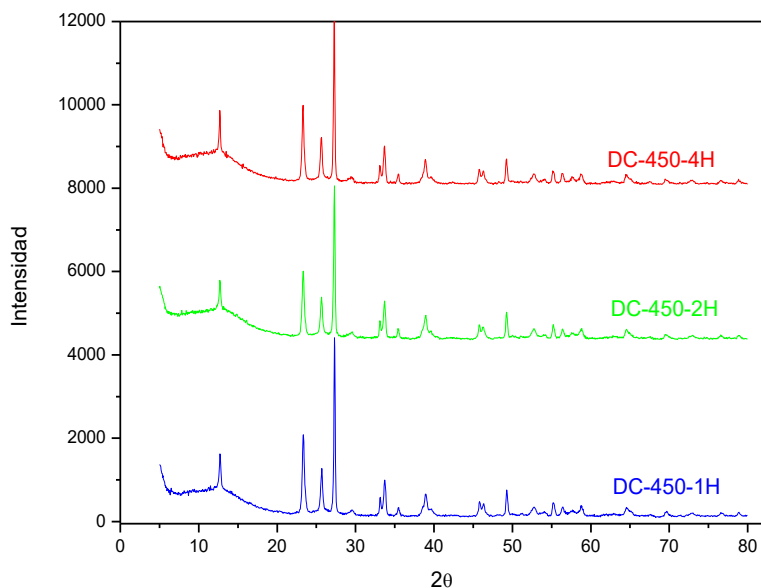


Figura 71. XRD de MoO₃ ortorrómbico sintetizados a 450 °C por diferentes tiempos (1, 2 y 4 h).

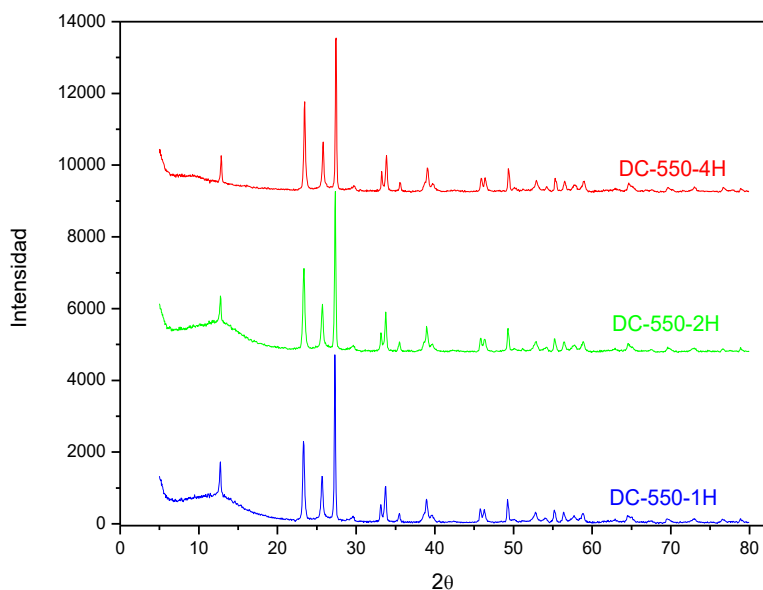


Figura 72. XRD de MoO₃ ortorrómbico sintetizados a 550 °C por diferentes tiempos (1, 2 y 4 h).

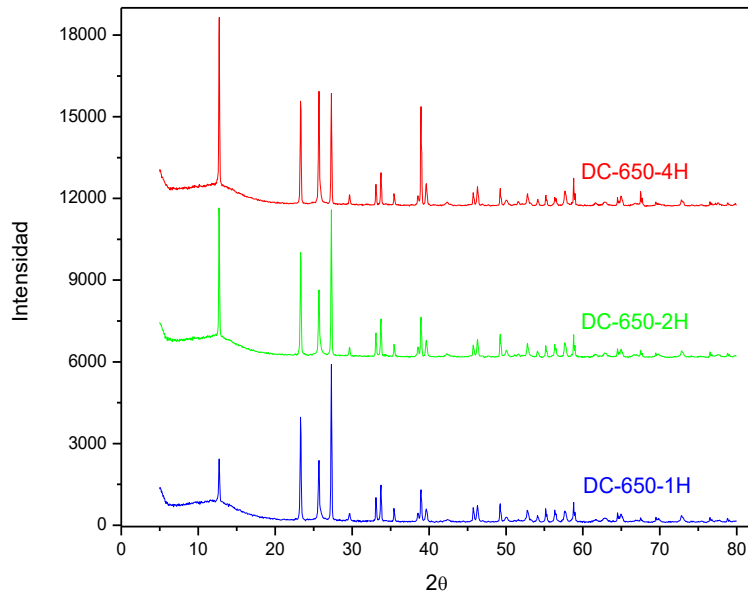


Figura 73. XRD de MoO_3 ortorrómbico sintetizados a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tiempos (1, 2 y 4 h).

4.2.3. Seguimiento en la formación de estructuras 2D a partir de varillas hexagonales 3D, mediante tratamiento térmico.

En la sección anterior se estudió el efecto del tiempo a tres condiciones diferentes de temperatura de tratamiento térmico, se observó un marcado cambio de morfología a $650\text{ }^\circ\text{C}$ donde se formaron láminas 2D. El cambio morfológico se dio de barras hexagonales a barras formadas de láminas, tipo terrazas y a mayor temperatura se observó una completa delaminación del material. A bajas temperaturas no se observó mayor cambio debido al tiempo de tratamiento, sin embargo, a $650\text{ }^\circ\text{C}$ se observa un incremento en el tamaño de las láminas con mayor tiempo de tratamiento. Se hace un estudio de DTA-TGA a mayores temperaturas para ver el comportamiento de la muestra, los resultados se muestran en la figura 74 donde se observa el cambio de fase de hexagonal a ortorrómbico a $421.5\text{ }^\circ\text{C}$, una sublimación a $786.8\text{ }^\circ\text{C}$, la cual comienza alrededor de $730\text{ }^\circ\text{C}$. Para estudiar el cambio de fase y la morfología asociada se deja fijo el tiempo de 1 h en el tratamiento térmico y se hace un estudio más completo de cambio de fase; se diseña un experimento para monitorear el cambio de fase con tratamientos térmicos a $450, 550, 600, 650, 700$ y $720\text{ }^\circ\text{C}$.

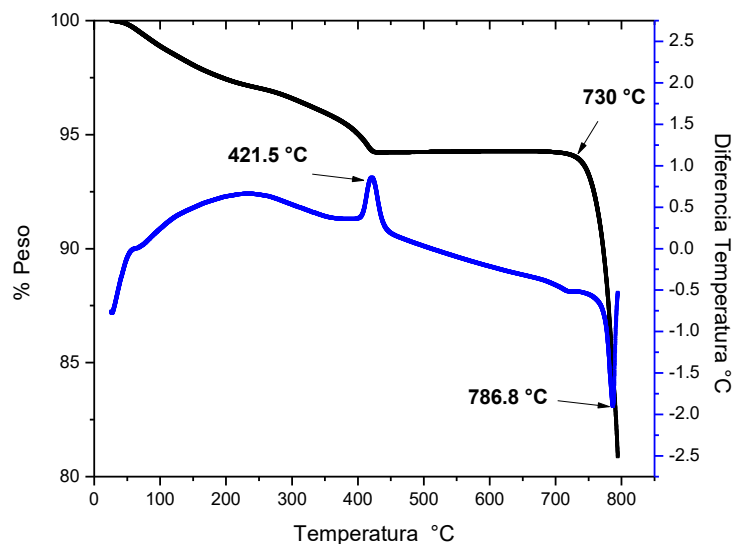


Figura 74. DTA-TGA de DCML2 (MoO₃ ortorrómbico).

Los resultados del tratamiento térmico son mostrados en la figura 75, donde se observan los resultados obtenidos por SEM y se aprecia el cambio de morfología; la morfología de barras hexagonales DCML2 al cambiar de fase se modifica a estructuras tipo laminares 2D. Al ocurrir el cambio de fase a temperaturas cercanas a los 421.5 °C la muestra forma barras compuestas de terrazas principalmente superficialmente, de acuerdo a lo demostrado en la sección 4.2.1, estas terrazas están unidas hacia el centro del material y se mantienen dentro de la misma forma original de barras, la figura 75 a) muestra claramente las barras hexagonales originales, pero formadas en las caras de la barra se aprecian pequeñas terrazas unidas a la morfología original formando estructuras hexagonales tipo varillas. A partir del cambio de fase y hasta 600 °C se observa aún la permanencia de la morfología original, pero crecimiento del tamaño de las terrazas a medida que el tratamiento es llevado a mayor temperatura, este crecimiento, no solo es superficial, sino que se prolonga al interior de la estructura original, hasta esta temperatura no se aprecian terrazas sueltas. Debido a que el crecimiento de las terrazas continúa, entre 600 y 650 °C este alcanza el centro de la barra original y las terrazas quedan libres, la figura 75 d) muestra como las terrazas han quedado libres y ya no se observa más la morfología hexagonal original, también se aprecia un incremento del tamaño de las mismas en este rango de temperatura. Después de los 650 y

hasta los 720 °C se aprecia que las láminas 2D incrementaron su tamaño, además de su espesor. A 720 °C (figura 75 f)), se observan las láminas 2D más grandes y gruesas, a esta temperatura aproximadamente el 50 % del material que se puso en tratamiento es perdido debido a la sublimación del material, por lo que no es recomendable llevar el experimento a temperaturas superiores.

Todos los experimentos de la figura 75 son llevados a 5 °C/min por una hora, en la sección 4.2.1 se determinó que a mayor tiempo las estructuras laminares 2D crecen, sin embargo, con el fin de ver el efecto de la rampa de temperatura se hizo otro experimento, donde el material DCML2 se trató a 650 °C por una hora, pero en esta ocasión el horno se calienta a 650 °C y una vez que alcanza esta temperatura el material DCML2 es introducido en un solo paso, por lo que no es necesario esperar las 2 h que normalmente tarda en calentar. En la figura 76 se observa la morfología de los materiales con una rampa de calentamiento de 5 °C/min (figura 76 a)) y el que se trató calentando primero el horno e inmediatamente después introduciendo el material (figura 76 b)). Se observa que no hay un efecto en la rampa de calentamiento, el material se comporta igual y se concluye que las variables que definirán su morfología final son la temperatura principalmente y el tiempo de tratamiento de una manera menos marcada.

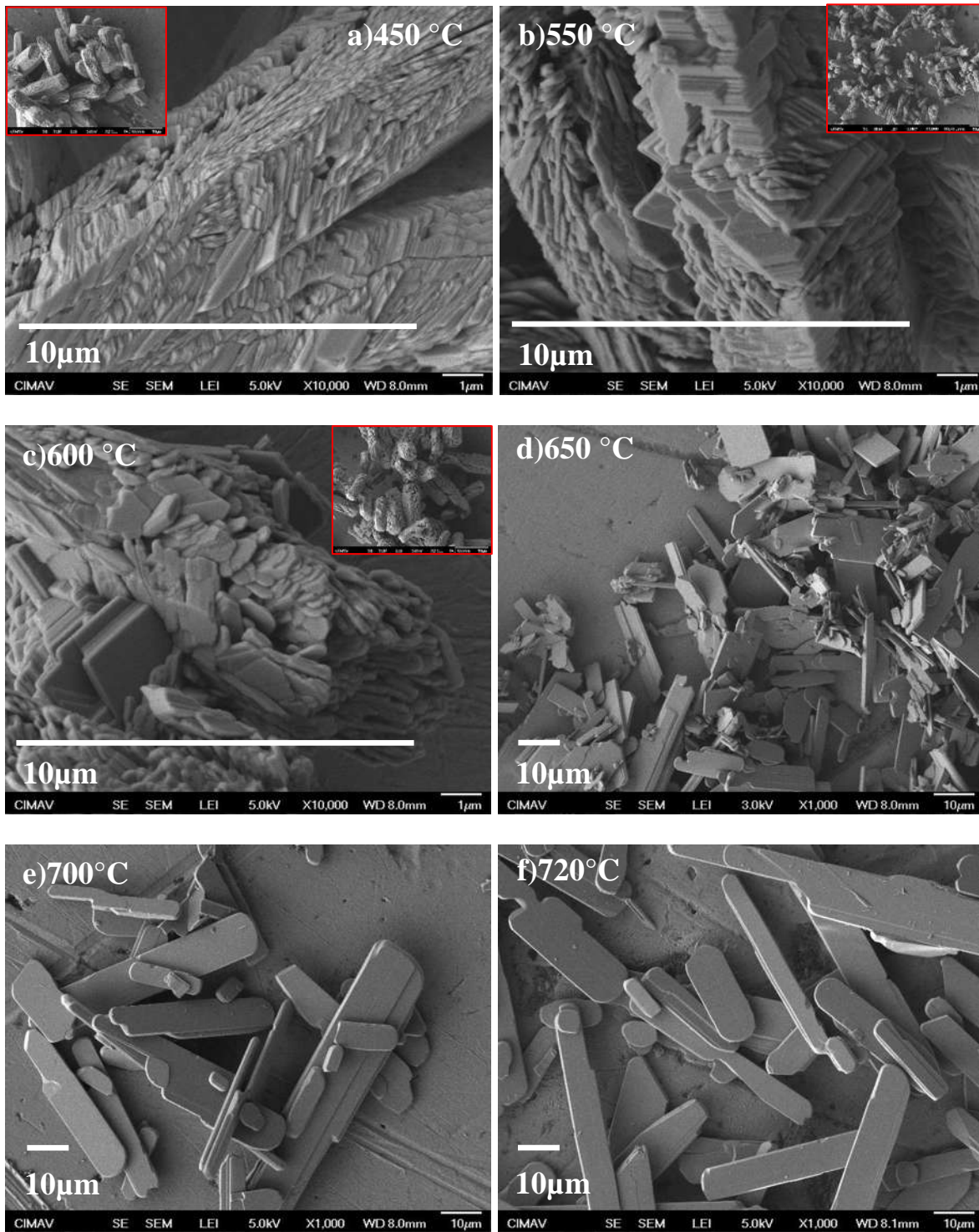


Figura 75. SEM de DCML2 después de tratamientos a: a) DCT450 a 450 °C, b) DCT550 a 550 °C, c) DCT600 a 600 °C, d) DCT650 a 650 °C, e) DCT700 a 700 °C y e) DCT720 a 720 °C.

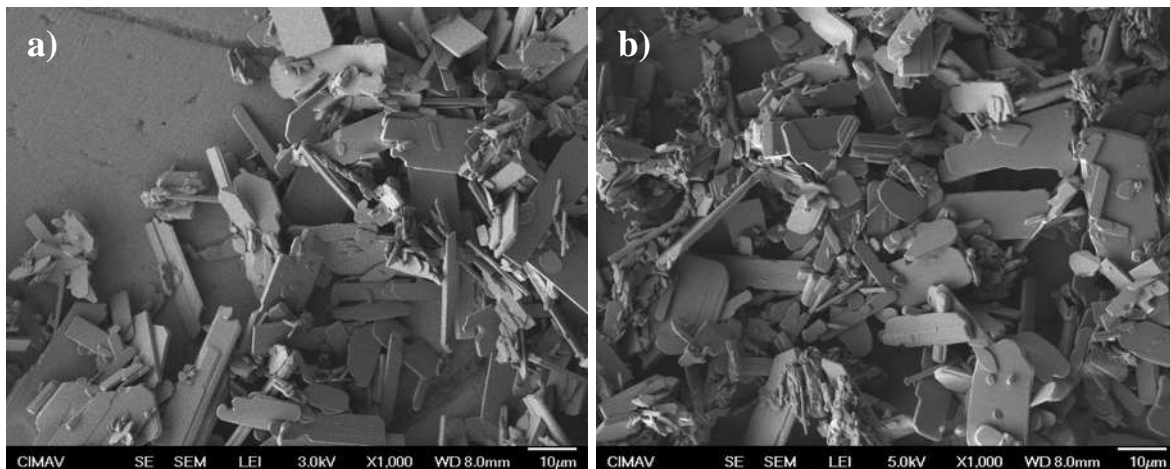


Figura 76. SEM de DCML2 después de tratamientos a 650 °C a) DCT650 con una rampa 5 °C/min y b) DCT650-SR sin rampa.

Los materiales son analizados por XRD con el fin de ver los posibles cambios estructurales. Todos los materiales fueron llevados a una fase MoO_3 ortorrómbica como se puede apreciar en la figura 77, en los patrones obtenidos de 450 a 600 °C no se aprecia cambios por difracción, sin embargo, en la delaminación y formación de estructuras 2D de 600 a 650 °C se observa un incremento en las direcciones (020), (081), (110) y (040) y un decremento de las señales (002). De 650 a 700 °C se aprecia un incremento importante con la temperatura en las direcciones (020), (110), (040), (060), en menor escala en (130), (041), (171) y (081), también un decremento en la dirección (002). De 700 a 720 °C se observa un decremento muy importante en la señal (021), seguido de un decremento en (110), además se aprecia incrementos en las direcciones de (040) y (002), el mecanismo de crecimiento de los cristales trae como consecuencia el cambio en la intensidad de las mismas, de la misma manera la sublimación también afecta la intensidad de las señales.

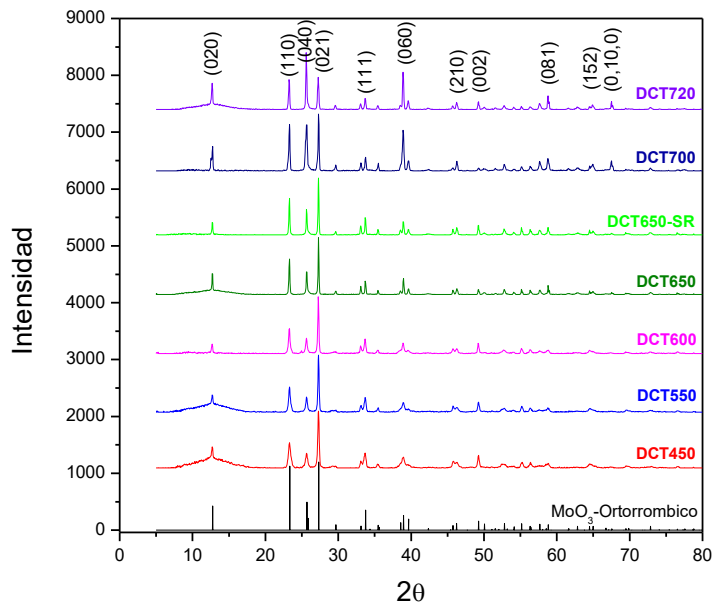


Figura 77. XRD de DCML2 después de tratamientos térmicos a diferentes temperaturas.

4.3. Molienda Mecánica

Después de la síntesis por el método hidrotérmico asistido por microondas donde se obtiene estructuras de MoO₃ fase hexagonal y con el fin de obtener estructuras de menor tamaño, las muestras son tratadas por molienda mecánica; para este tratamiento se utilizó un molino SPEX[®] modelo 8000M (figura 77).



Figura 78. Molino de alta energía SPEX[®] modelo 8000M.

Se utilizó el molino de alta energía para disminuir el tamaño de las estructuras obtenidas, se utilizaron dos métodos para este fin.

4.3.1. Molienda Mecánica Medio Húmedo

Con el fin de reducir el tamaño de las partículas obtenidas por el método hidrotérmico asistido por microondas se usó el método de molienda mecánica en húmedo, para lo cual se pone la muestra en un molino de bolas empleando viales de acero inoxidable con balines de dióxido de zirconio durante el proceso de molienda. La relación bolas-muestra es de 5:1, se utilizó 2.5 mL de alcohol isopropílico como agente de control. La molienda mecánica se llevó a cabo por un tiempo de 1 y 2 h.

Las muestras sometidas a este tratamiento son DCML2 indexado como MoO_3 fase hexagonal, DCML2C indexado como MoO_3 fase ortorrómbica (DCML2 calcinada a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 min) y DC-650-1H indexado como MoO_3 fase ortorrómbica, pero con morfología de láminas (DCML2 calcinada a $650\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min), la morfología se muestra en la figura 79 y corresponde a barras hexagonales, barras hexagonales con terrazas y láminas 2D respectivamente. Después de la molienda las muestras son caracterizadas por SEM y XRD.



Figura 79. Muestras de MoO_3 a) DCML2, b) DCML2C y c) DC-650-1H.

La figura 80 muestra los patrones de difracción de los materiales fase hexagonal DCML2 antes y después de molienda mecánica húmeda, de acuerdo a los resultados no se observa cambio de fase en la estructura cristalina, se observa un cambio estructural con decremento de la señal (100) con respecto a la señal (210); las imágenes tomadas por SEM y expuestas en la figura 81 muestran las estructuras sin cambio aparente en la morfología original; se aprecian pequeñas partículas en las estructuras originales, las cuales son efecto de la molienda, la muestras expuestas a molienda mecánica por 1 y 2 h presentan muy poco cambio

y el tamaño de partícula, el método de molienda húmedo propuesto no disminuyó el significativamente el tamaño del material.

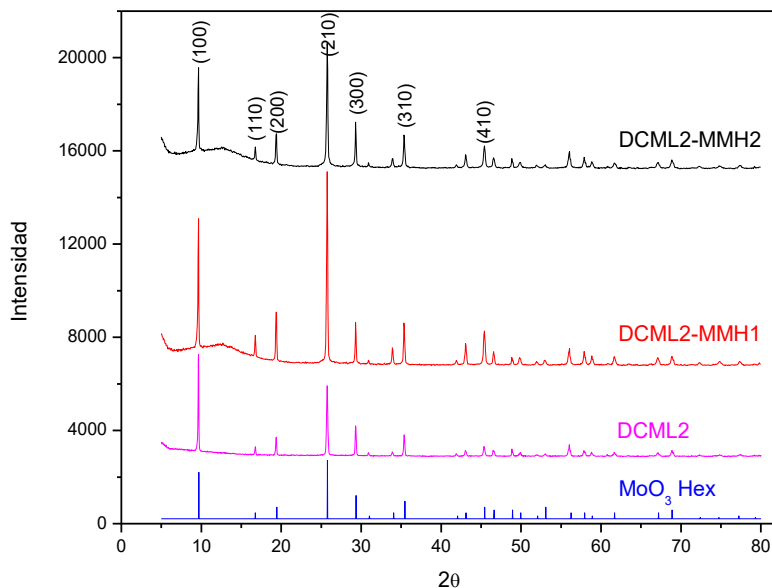


Figura 80. XRD de MoO₃ hexagonal después de molienda mecánica húmeda (1 y 2 h).

La figura 82 muestra los patrones de difracción obtenidos de los materiales en fase ortorrómbica DCML2C y DC-650-1H después de la molienda mecánica húmeda, para la muestra DCML2C los resultados de XRD no muestran cambio significativo en la estructura del material, sin embargo si existe cambio para la muestra DC-650- 1H, la cual es una muestra 2D en forma de láminas, se observa un incremento muy marcado en las direcciones de (020), (040) y (060), además de un decremento fuerte en la señal (021) y pequeño en (101) y (111), las imágenes obtenidas en las figuras 83 y 84 muestran la morfología obtenida por SEM, se observa también muy poco cambio por SEM, la morfología es muy similar a antes de la molienda mecánica, con la aparición de pequeñas partículas muy escasas, el material es similar después de 1 y 2 h de molienda.

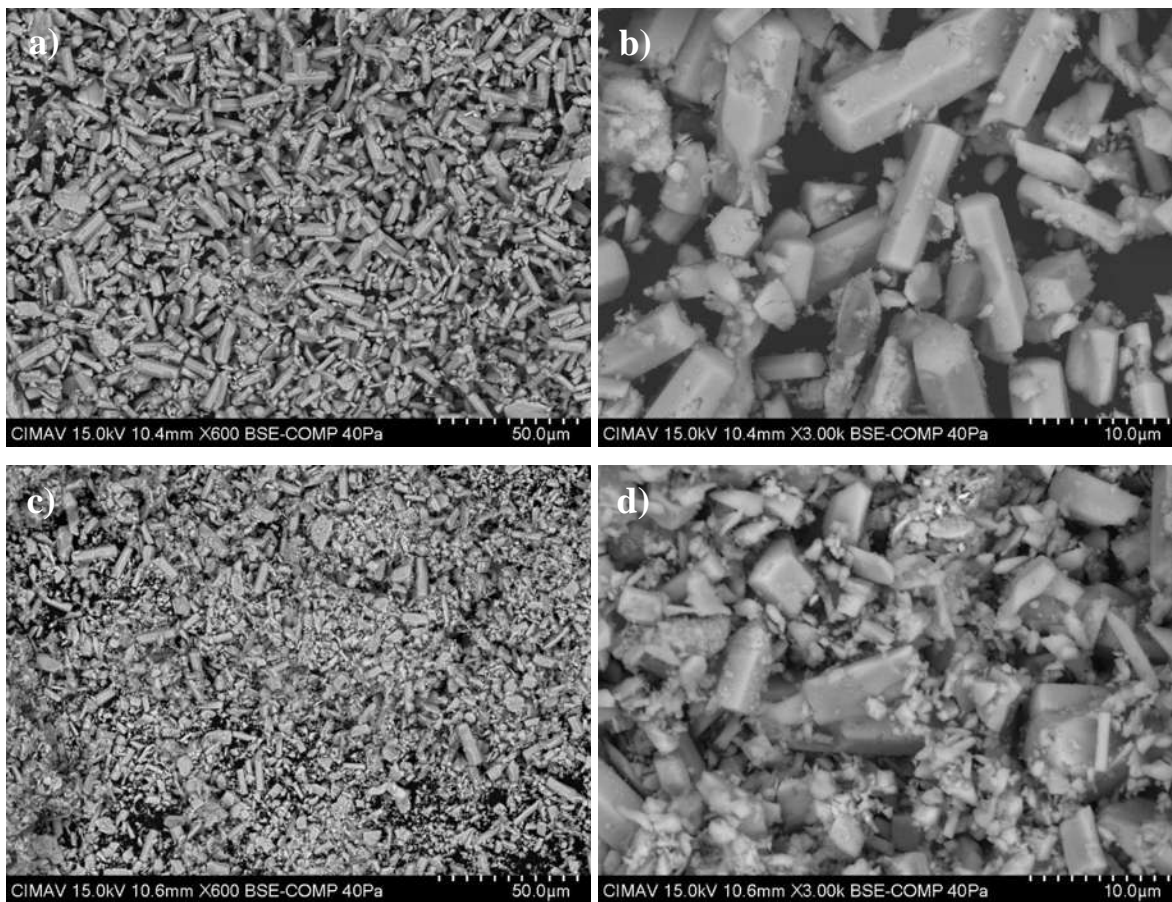


Figura 81. DCML2-MMH después de molienda mecánica húmeda a) y b) 1 h y c) y d) 2 h.

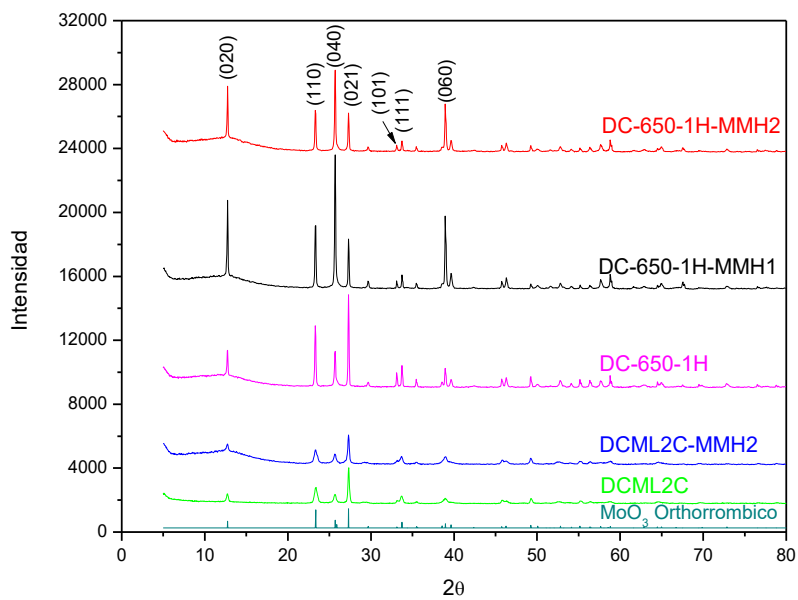


Figura 82. XRD de MoO_3 ortorrómbico después de molienda mecánica húmeda (1 y 2 h).

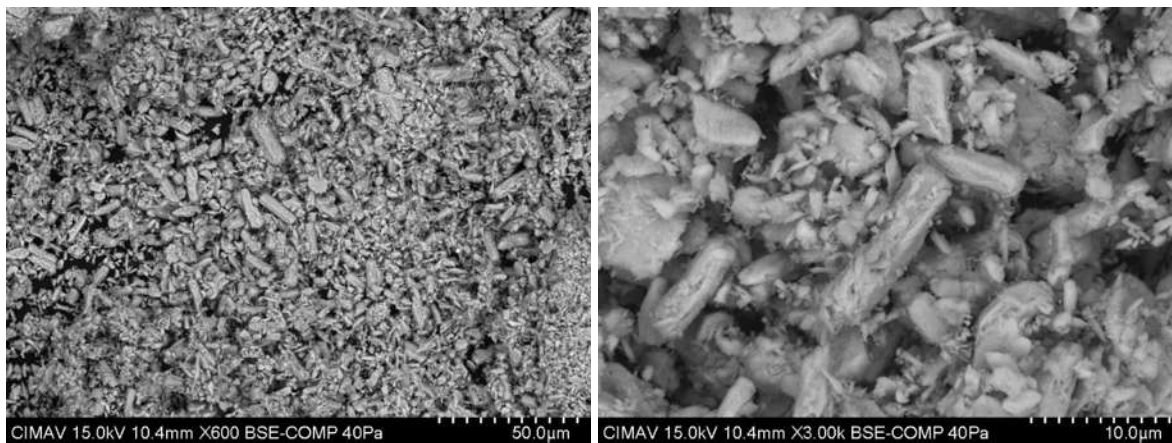


Figura 83. DCML2C-MMH después de molienda mecánica húmeda 2 h.

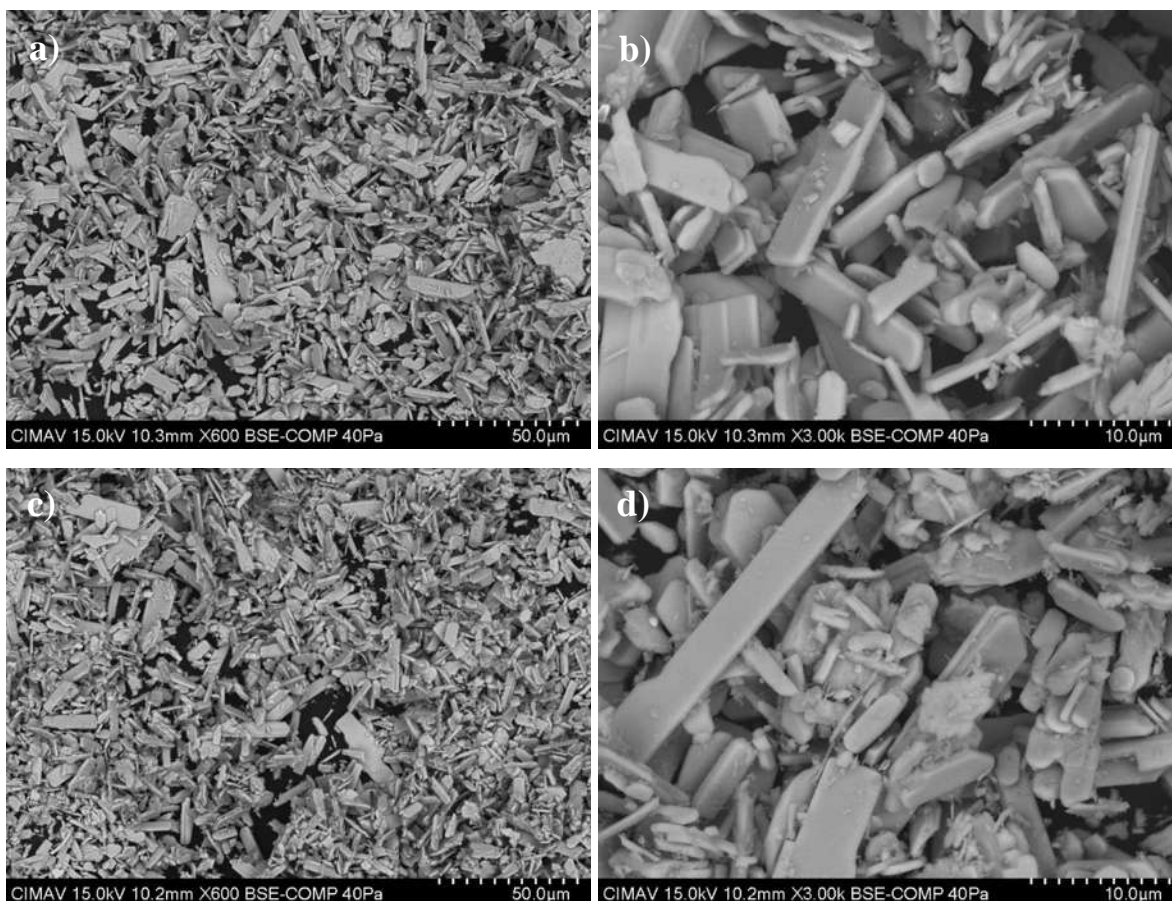


Figura 84. DC-650-1H después de molienda mecánica húmeda a) y b) 1 h y c) y d) 2 h.

Después de Molienda Mecánica los análisis elementales arrojan una composición cercana a MoO_3 , no se detectó algún otro elemento presente en la muestra.

4.3.2. Molienda Mecánica Medio Seco

Debido a que el medio húmedo no cumplió con el fin de reducir el tamaño de las estructuras, se trató la muestra de fase hexagonal DCML2 sintetizada por el método hidrotérmico asistido por microondas en molienda mecánica medio seco en diferentes condiciones, la muestra es introducida en un molino de bolas donde se emplearon viales de acero inoxidable con balines de dióxido de zirconio durante el proceso de molienda. La relación bolas-muestra es de 5:1. La molienda mecánica se llevó a cabo por un tiempo de 1, 2 y 3 h sin la adición de alcohol isopropílico.

Las muestras DCML2 sometida a este tratamiento se muestra en la figura 85 donde se observa la morfología después de 1 h (DCML2-MMS-1H), 2 h (DCML2-MMS-2H) y 3 h de molienda (DCML2-MMS-3H), de acuerdo a los resultados, en todos los tratamientos se observó una disminución considerable del tamaño de partícula, las estructuras originales en forma de barras hexagonales se reducen a partículas muy pequeñas mediante este método de molienda.

La molienda seca permite una reducción importante del tamaño del cristal, las imágenes por SEM mostradas en la figura 85 muestran aglomerados de partículas, en algunas zonas es posible identificar partículas menores a 100 nm.

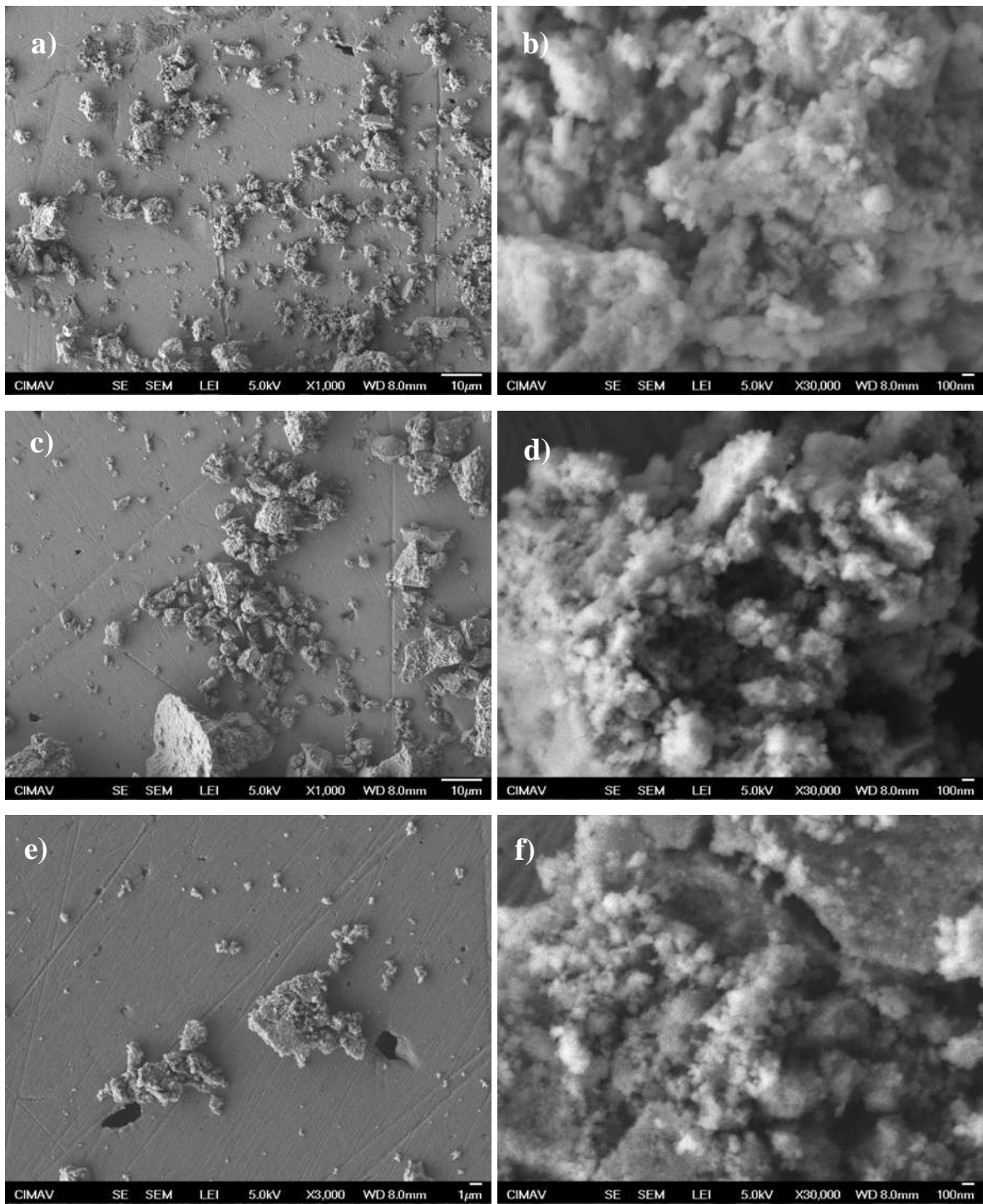


Figura 85. Molienda mecánica seca de: a) y b) DCML2-MMS-1H, c) y d) DCML2-MMS-2H 1 h y e) y f) DCML2-MMS-3H.

4.3.3. Tratamiento Térmico de Muestras Obtenidas por Molienda Mecánica Medio Seco

Se toma la muestra DCML2 después del proceso de molienda mecánica por 1 h para reducción de tamaño, de acuerdo a la sección anterior en estas condiciones se logra reducir el tamaño de partícula de micrómetros a tamaños nanométricos, los resultados de XRD mostrados en la figura 86 muestran el patrón de difracción antes (DCML2) y después de la molienda mecánica (DCML2-MMH1), el patrón de difracción muestra que la fase hexagonal se mantiene en el material aún después de la molienda mecánica, se observa también una disminución en la cristalinidad del material; después de molienda mecánica el material presenta picos menos afilados y de base más ancha lo cual es característico de la reducción del tamaño del cristal.

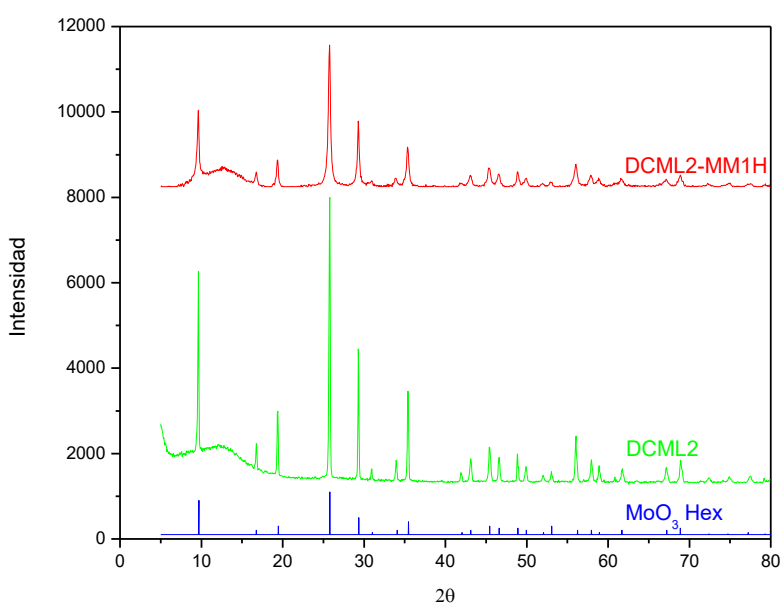


Figura 86. XRD de DCML2 después de molienda mecánica seca 1 h.

La muestra DCML2-MMH1 fue calcinada para pasar el material a fase ortorrómbica, se tomaron dos temperaturas 550 y 650 °C, en estas temperaturas la muestra antes de moler genera terrazas unidas y estructuras 2D consecutivamente. Los resultados de la imagen 87 tomados por SEM muestran la morfología de las muestras que fueron previamente expuestas a molienda mecánica seca, los resultados muestran estructuras 2D en ambos casos, sin

embargo, de tamaños mucho menores a los obtenidos por las condiciones ordinarias de síntesis sin el tratamiento de molienda mecánica.

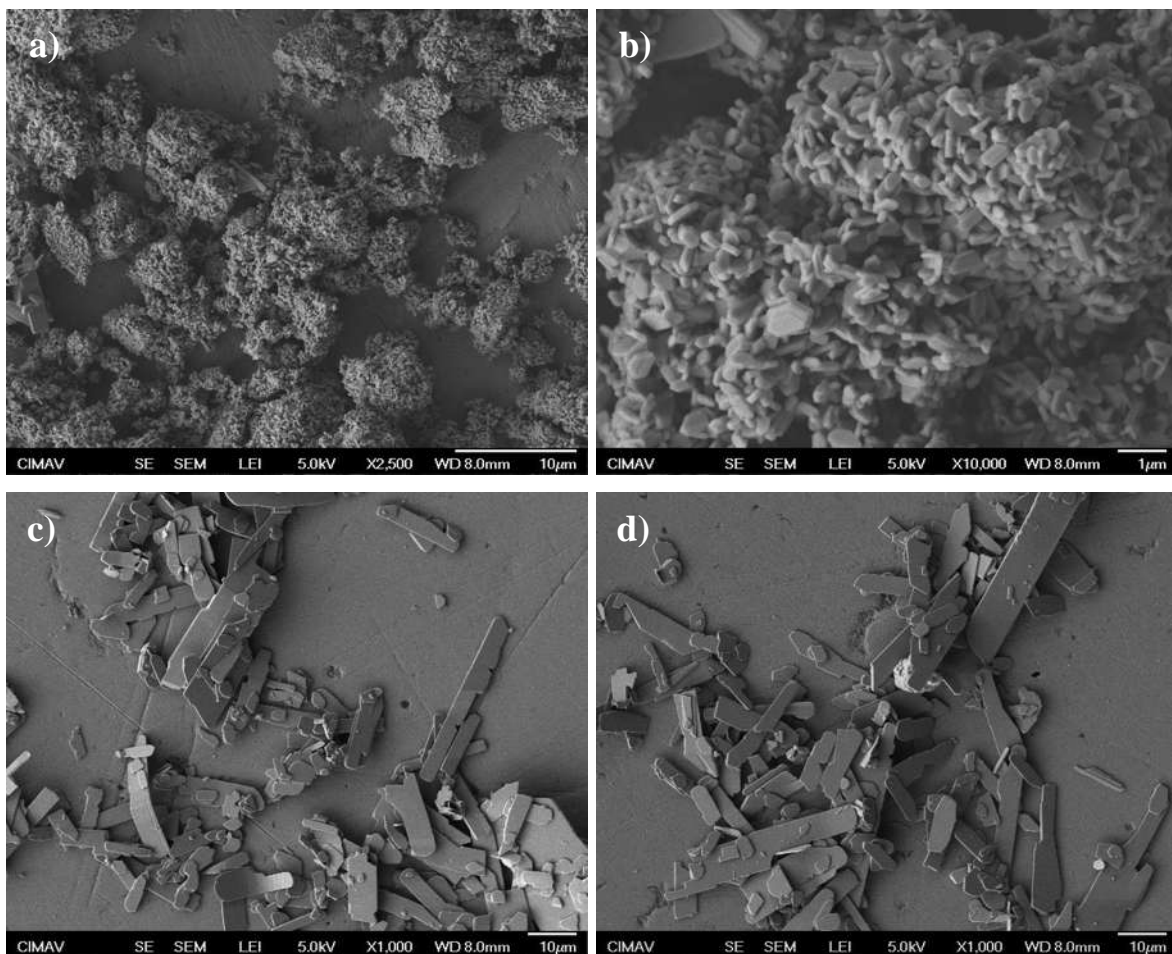


Figura 87. DCML-MM1H calcinada a diferentes temperaturas a) y b) 550 °C, DCML2-MM1H-550 y c) y d) 650 °C, DCML2-MM1H-650.

La figura 88 muestra los patrones de difracción obtenidos después del tratamiento térmico, los resultados muestran un cambio total de fase. Los materiales sometidos a tratamiento térmico muestran señales características de material más cristalino, lo cual se ve reflejado en picos afilados, el tamaño de partícula de la muestra inicial hace que el tratamiento térmico genere estructuras 2D a menor temperatura, incrementar la temperatura hace que las estructuras 2D incrementen su tamaño tal como lo muestra la figura 87 c) y d), las señales del patrón de difracción incrementan en las direcciones (020), (040) y (060), disminuye en (021), en un comportamiento similar a el tratamiento que se dio con temperatura para ver el efecto del mismo.

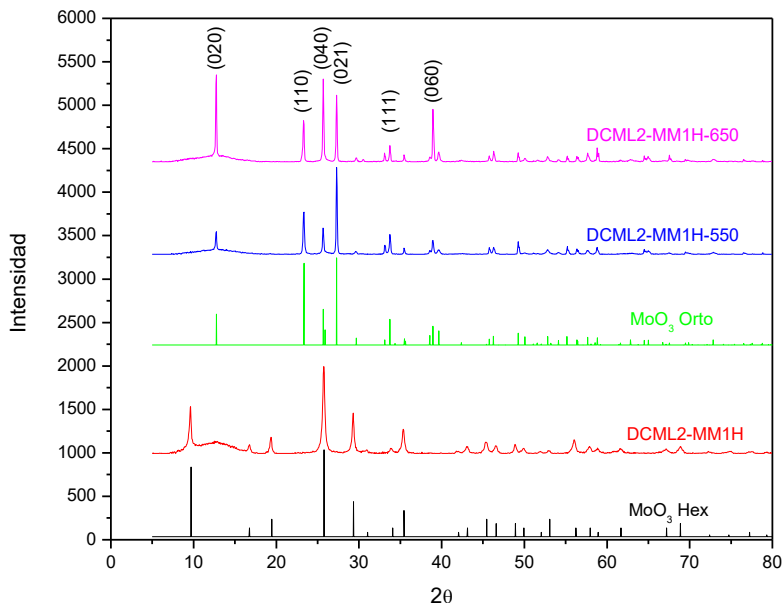
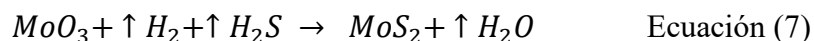
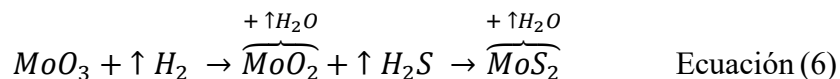


Figura 88. DCML-MM1H calcinada a diferentes temperaturas, DCML2-MM1H-550 (550 °C) y DCML2-MM1H-650 (650 °C).

4.4. Sulfuración de Estructuras de Molibdeno.

La reacción que ocurre durante la sulfuración de acuerdo a T. Leisegang [29] es primeramente una reducción de molibdeno de MoO_3 a MoO_2 (ecuación 6) donde el molibdeno se reduce de Mo^{+6} a Mo^{+4} , lo cual se lleva a cabo gracias a un ambiente reductor y posteriormente se da la sulfuración (ecuación 7) en donde el oxígeno es remplazado por azufre;



Con el fin de determinar la temperatura de reducción del MoO_3 se llevó a cabo un análisis de TGA, donde se metió la muestra DCML2 en un ambiente reductor del 5 % de H_2 en Ar, el análisis se llevó hasta 680 °C a una rampa de 10 °C/min. Los resultados se muestran en la imagen 89, la muestra presento una pérdida de humedad y grupos adsorbidos (OH) a 183 °C posteriormente se observa la reducción de MoO_3 a MoO_2 en dos etapas, en una

primera etapa existe una pérdida de oxígeno en la estructura tal como se observó en la sección 4.1.9 donde el MoO_3 al ser analizado por TEM perdió oxígeno y cambio de fase a Mo_9O_{26} , finalmente a $393.1\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera reductora el material pasa a su forma estable reducida MoO_2 y finalmente se observa una sublimación después de los $600\text{ }^\circ\text{C}$ en esta atmósfera.

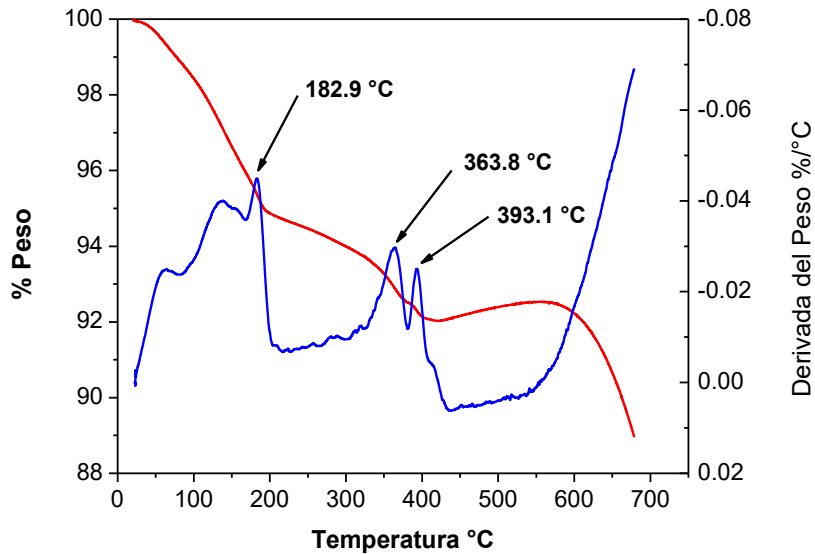


Figura 89. TGA de muestra DCML2 en atmósfera reductora.

De acuerdo a los resultados anteriores los materiales en estructura hexagonal (DCML1 y DCML2) y ortorrómbica (DCML1C y DCML2C) son sometidos a un proceso de sulfuración tradicional, el cual se lleva a cabo a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h con el fin de sulfurar el molibdeno, la temperatura se alcanzó a una rampa de $4\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo reductor de 15 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. El esquema de sulfuración se muestra en la figura 90.

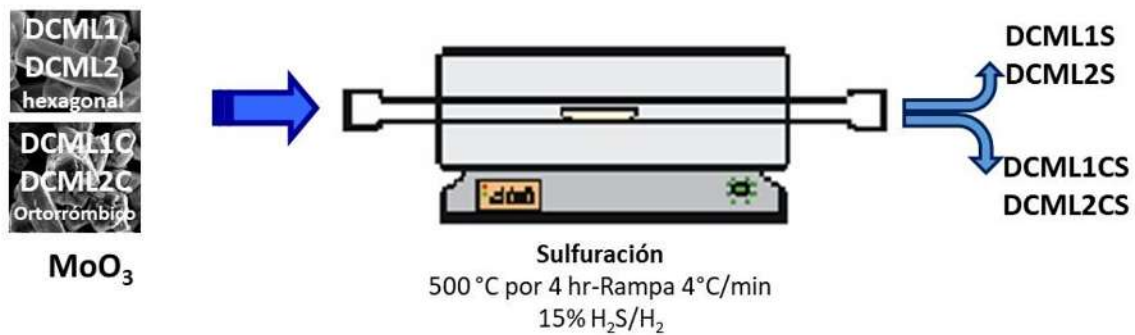


Figura 90. Calcinación de estructuras de molibdeno.

Los materiales después de sulfuración fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido (SEM), y por difracción de rayos X, los resultados se muestran a continuación.

Las muestras DCML1 y DCML2 después de sulfuración (DCML1S y DCML2S) muestran estructuras muy similares (Figura 91 y 92), en ambos casos los materiales antes del proceso de sulfuración presentaban la misma estructura cristalina. Después del proceso de sulfuración las muestras en general presentan una morfología de varillas hexagonales, sin embargo es posible observar la formación de partículas más pequeñas, las cuales se forman principalmente sobre las caras de la estructura hexagonal y en algunos casos, al parecer toda la estructura hexagonal es transformada a una estructura de morfología hexagonal, pero formada por muchas partículas pequeñas, el análisis estadístico mostró un promedio de 473 nm con desviación estándar de 114.6 nm para DCML1S y de 328.2 nm con desviación estándar de 112.3 nm para DCML2S. Se observa también estructuras hexagonales formadas de partículas pequeñas más abundantes para la muestra DCML2S.

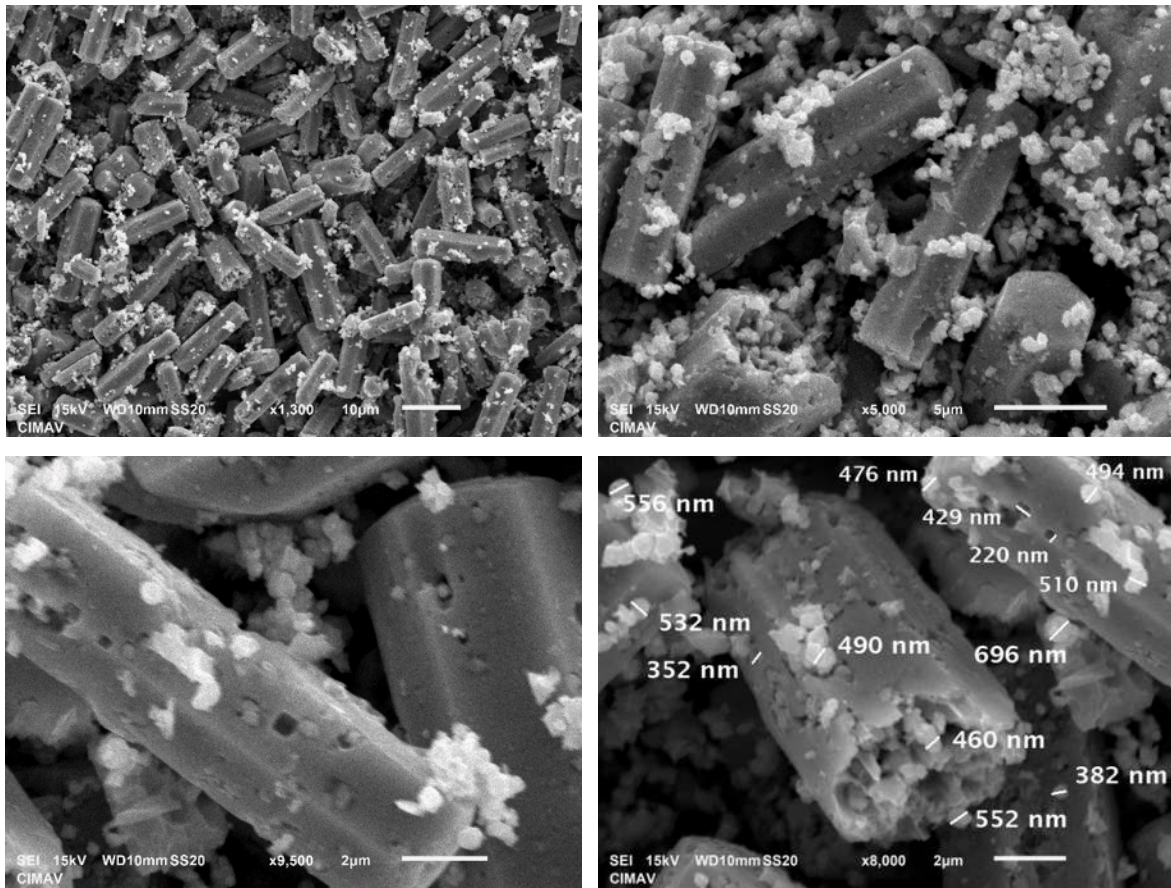


Figura 91. Morfologías de óxido de molibdeno después de sulfuración (DCLM1S).

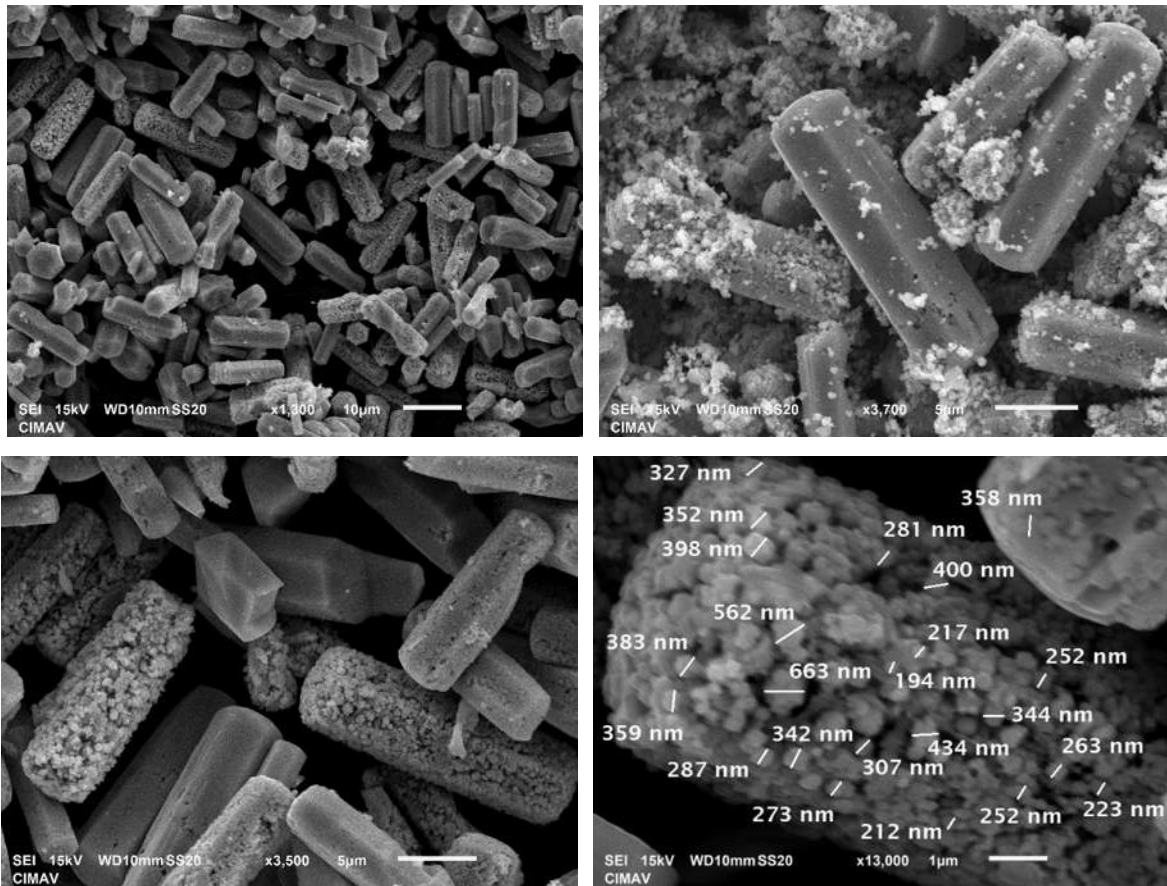


Figura 92. Morfologías de óxido de molibdeno después de sulfuración (DCLM2S).

Las muestras DCML1C y DCML2C después de sulfuración (DCML1CS y DCML2CS) muestran también estructuras muy similares (Figura 93 y 94), en ambos casos los materiales antes del proceso de sulfuración y después del proceso de sulfuración presentan morfologías muy similares a las discutidas en la sección 4.2, se observan estructura en forma de barras, las cuales están formadas por un tipo láminas en dirección transversal u horizontal con respecto a la barra. No se aprecian cambios aparentes en la morfología, solo se aprecia en algunos casos una mayor separación al interior de las barras entre algunas estructuras laminares y en consecuencia se aprecia mayor fragilidad a la ruptura de estas estructuras en forma de barra.

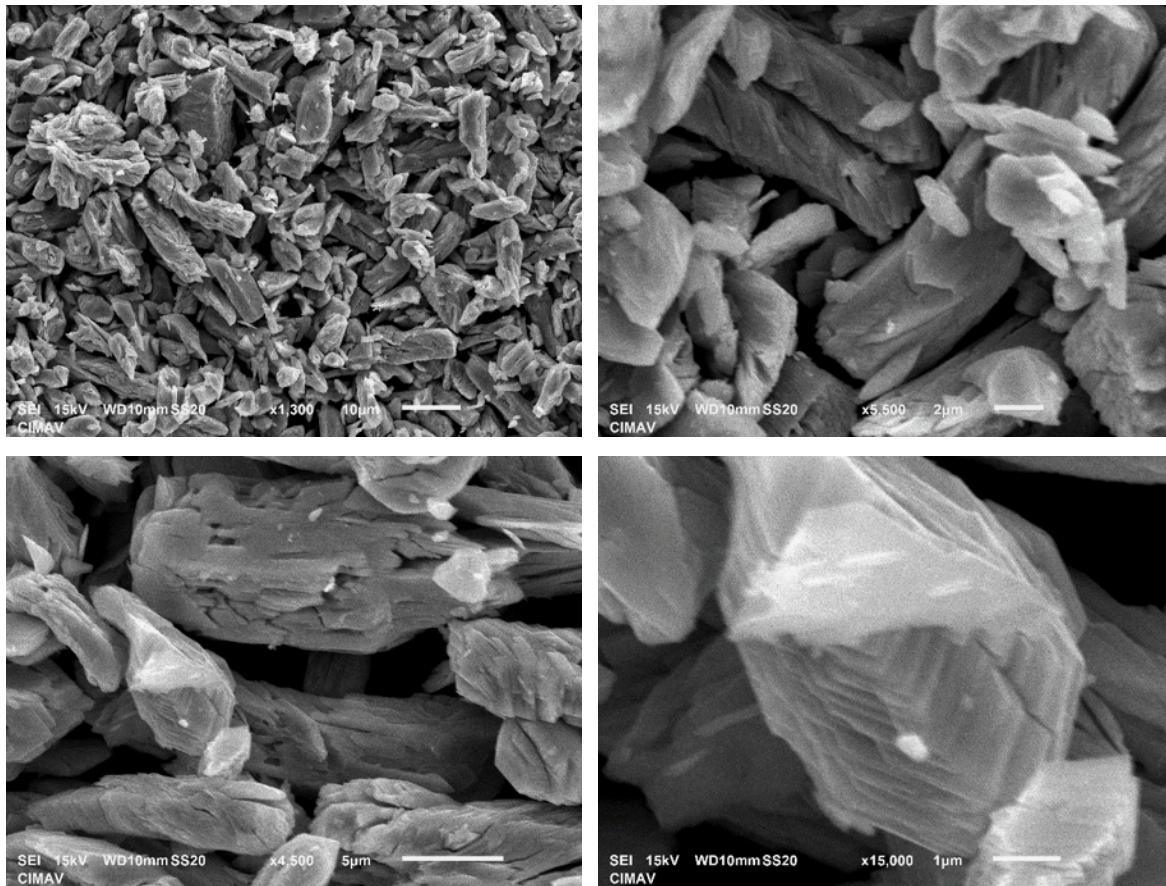


Figura 93. Morfologías de óxido de molibdeno después de sulfuración (DCLM1CS).

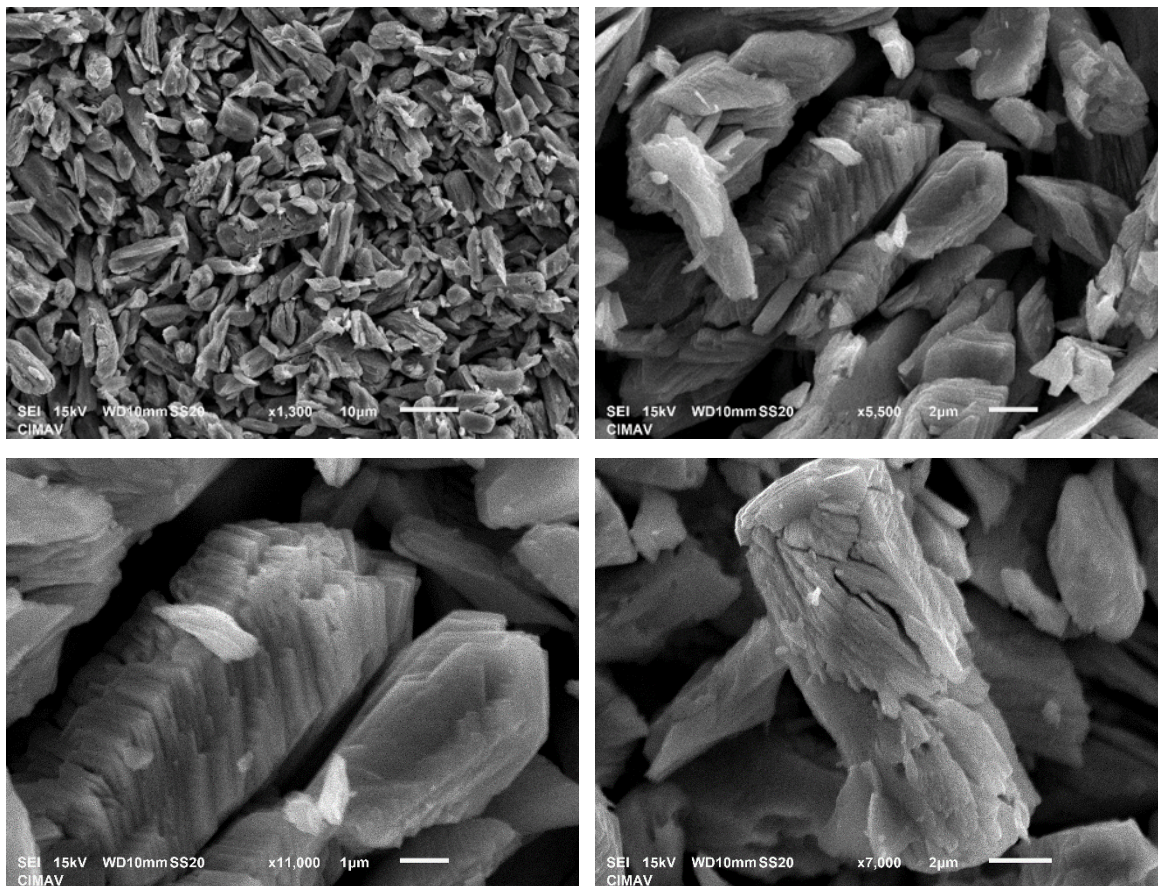


Figura 94. Morfologías de óxido de molibdeno después de sulfuración (DCLM2CS).

La figura 95 muestra la difracción de rayos X de los cuatro materiales sulfurados, en todos los materiales se observa la desaparición del MoO_3 , el cual fue reducido a MoO_2 y una parte sulfurada a MoS_2 , el molibdeno se reduce de Mo^{+6} a Mo^{+4} .

Los materiales en fase hexagonal después del proceso de sulfuración (DCML1S y DCML2S) muestran picos altos y afilados que demuestran una abundante fase de MoO_2 , en estas muestras se identificó también la fase de sulfuro de molibdeno (MoS_2), para estos materiales después del tratamiento de sulfuración aún hay mucho material en forma de óxido; se observa un crecimiento mayor en la dirección (110) del MoO_2 para la muestra DCML1S y también mayor crecimiento del sulfuro de molibdeno.

Los materiales en fase ortorrómbica (DCML1C y DCML2C) después de sulfuración (DCML1CS y DCML2CS) muestran señales más débiles, sin embargo, aún fue posible

identificar las mismas fases que se identificaron en el tratamiento a los materiales con fase hexagonal; el MoO_3 fue reducido a MoO_2 y una parte sulfurada a MoS_2 , en estos materiales no se aprecia una diferencia significativa entre ambos materiales (DCML1CS y DCML2CS).

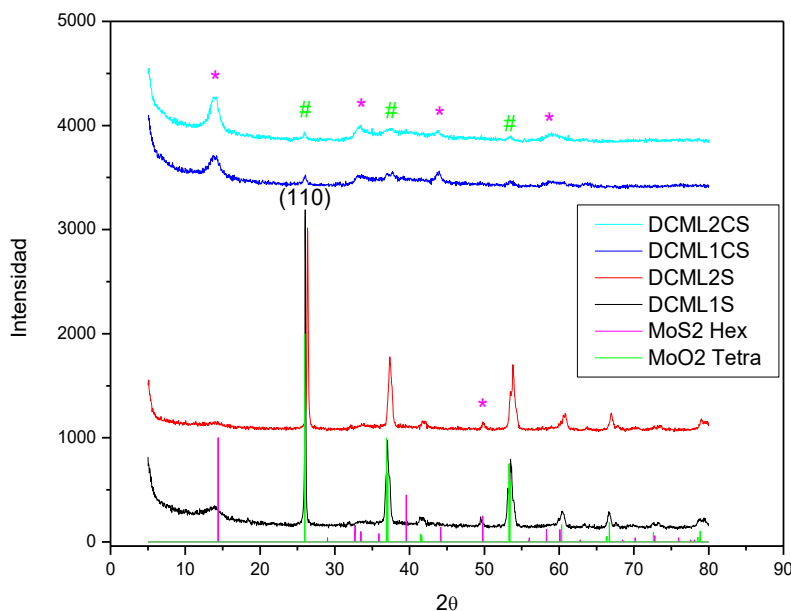


Figura 95. Difracción de rayos X de materiales sulfurados.

De acuerdo a los resultados obtenidos la morfología de estructuras en tipo de láminas dentro de las barras, se favorece la reducción del material, así como su sulfuración; en estos materiales la sulfuración muestra un proceso más eficiente con señales más intensas de la fase MoS_2 y menos señales de molibdeno en forma de MoO_2 .

Con el fin de entender mejor el efecto del proceso de sulfuración de estos materiales y entender cómo se distribuye el oxígeno y el azufre, se hizo análisis elemental y mapeos mediante SEM por el detector de espectroscopia de energía dispersiva (EDS).

Los análisis de mapeo y análisis elemental mostrados en las figuras 96 y 97 de la muestra DCML1S muestra una sulfuración parcial y una reducción del material, el oxígeno y el azufre se encuentran presentes en todo el material, después del proceso de sulfuración, la barra compuesta de partículas nanométricas muestra mayor cantidad de oxígeno lo que

parece indicar que las estructuras nanométricas son de óxido de molibdeno, esto se evidencia en la estructura mostrada en el mapeo de la figura 14 donde se ve mayor presencia de oxígeno en esta estructura.

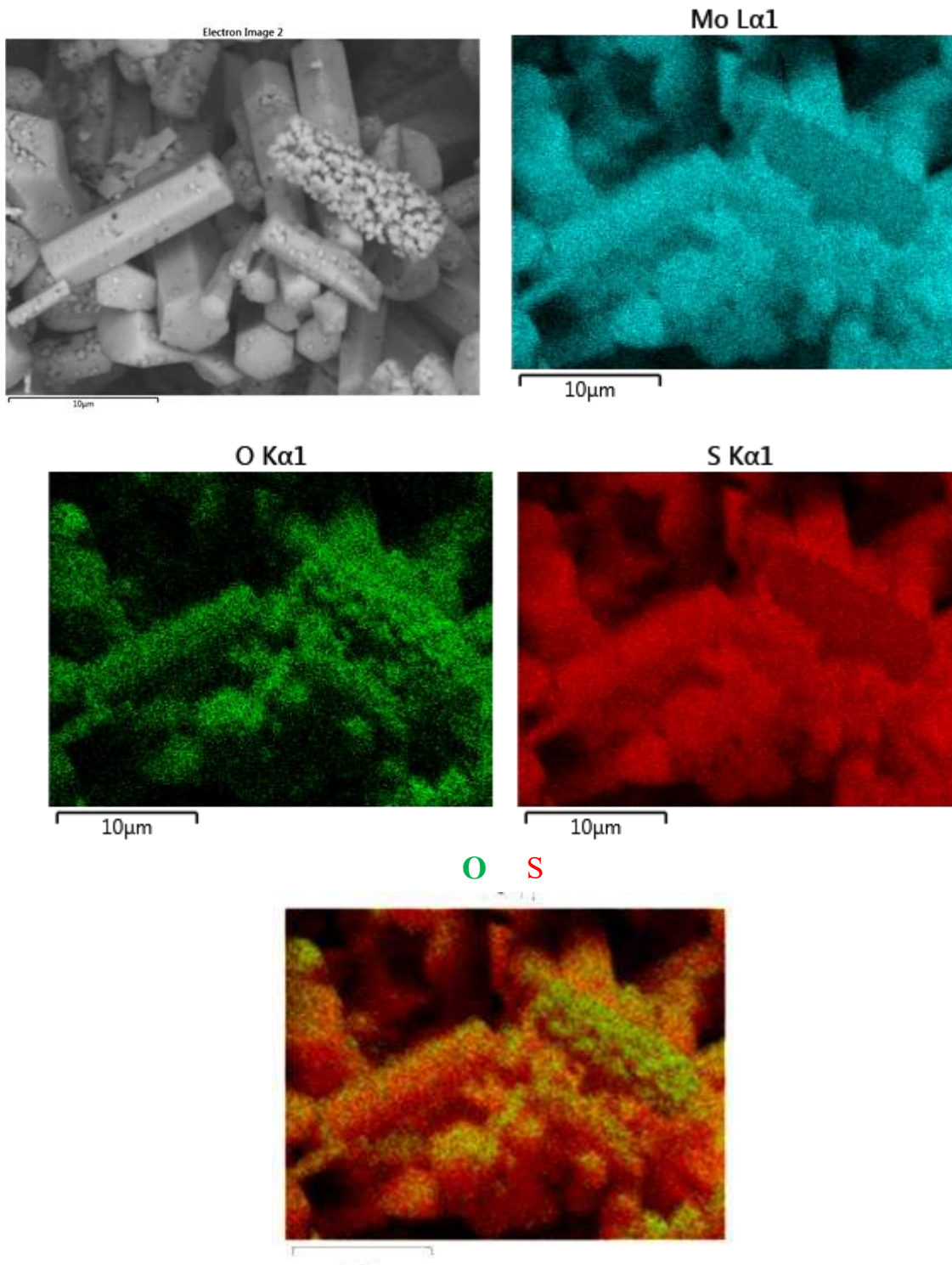


Figura 96. Mapeo elemental por SEM después de sulfuración del material DCML1S.

El análisis puntual de esta misma muestra mostrada en la figura 97 evidencia lo descrito en el párrafo anterior, se observa una muestra con estructuras mayormente compactas y un bajo nivel de sulfuración, las barras más compactas muestran un contenido mayor de sulfuro de molibdeno en promedio de 36 % y un alto contenido de óxido de molibdeno en promedio alrededor del 64 %, también se observa un mayor contenido de óxido de molibdeno en la barra compuesta de estructuras nanométricas (zona 4 al 6), donde en promedio hay 6.6 % de sulfuro de molibdeno y un 93.4 % de molibdeno en forma de MoO₂.

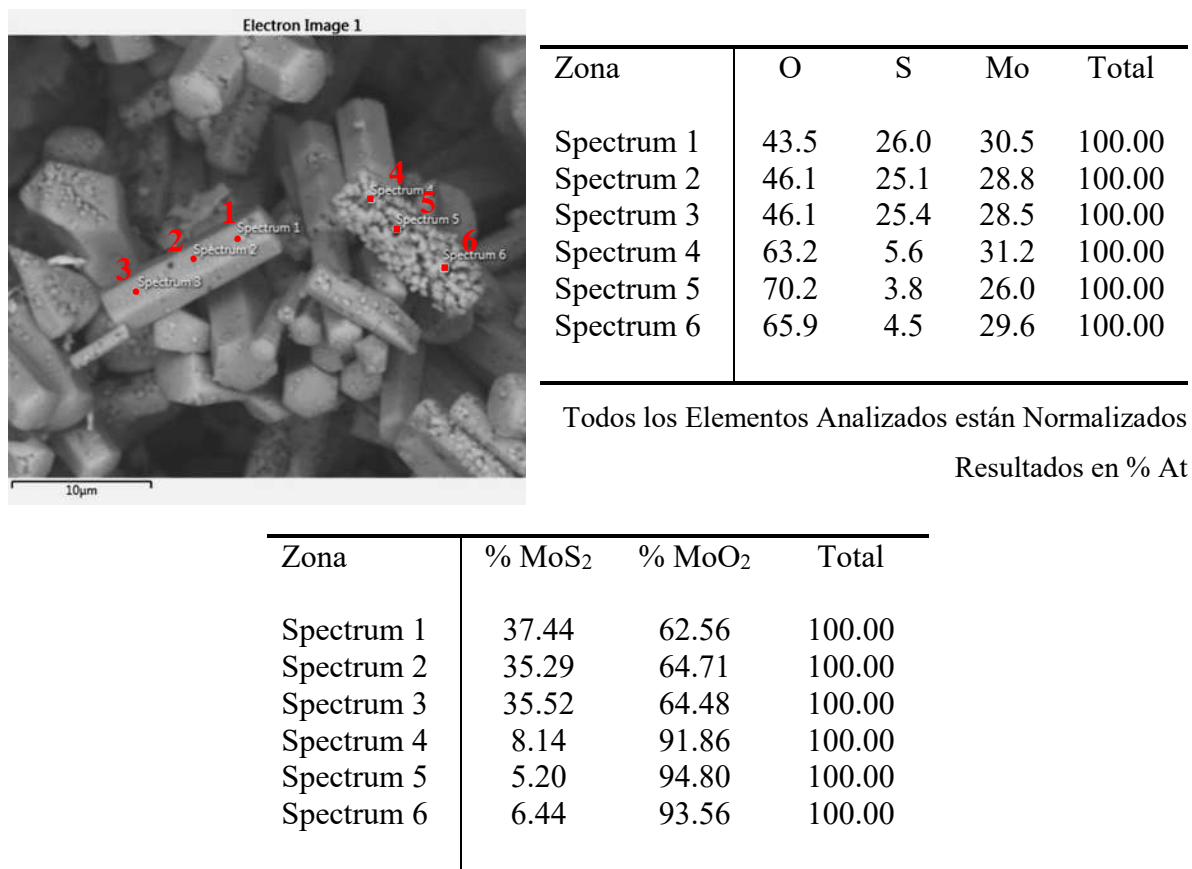


Figura 97. Análisis elemental por SEM después de sulfuración del material DCML1S.

Los resultados de mapeo elemental y análisis elemental por medio de EDS en un SEM para la muestra DCML2s se muestran en la figura 98 y 99, en esta muestra se aprecia una distribución más homogénea de azufre y oxígeno en las estructuras del molibdeno, al aparecer mayor cantidad de estructuras formadas por nanoestructuras contribuye a una mayor

formación de molibdeno oxidado como MoO_2 , el mapeo de la figura 16 muestra un mapeo con distribución de elementos más homogénea.

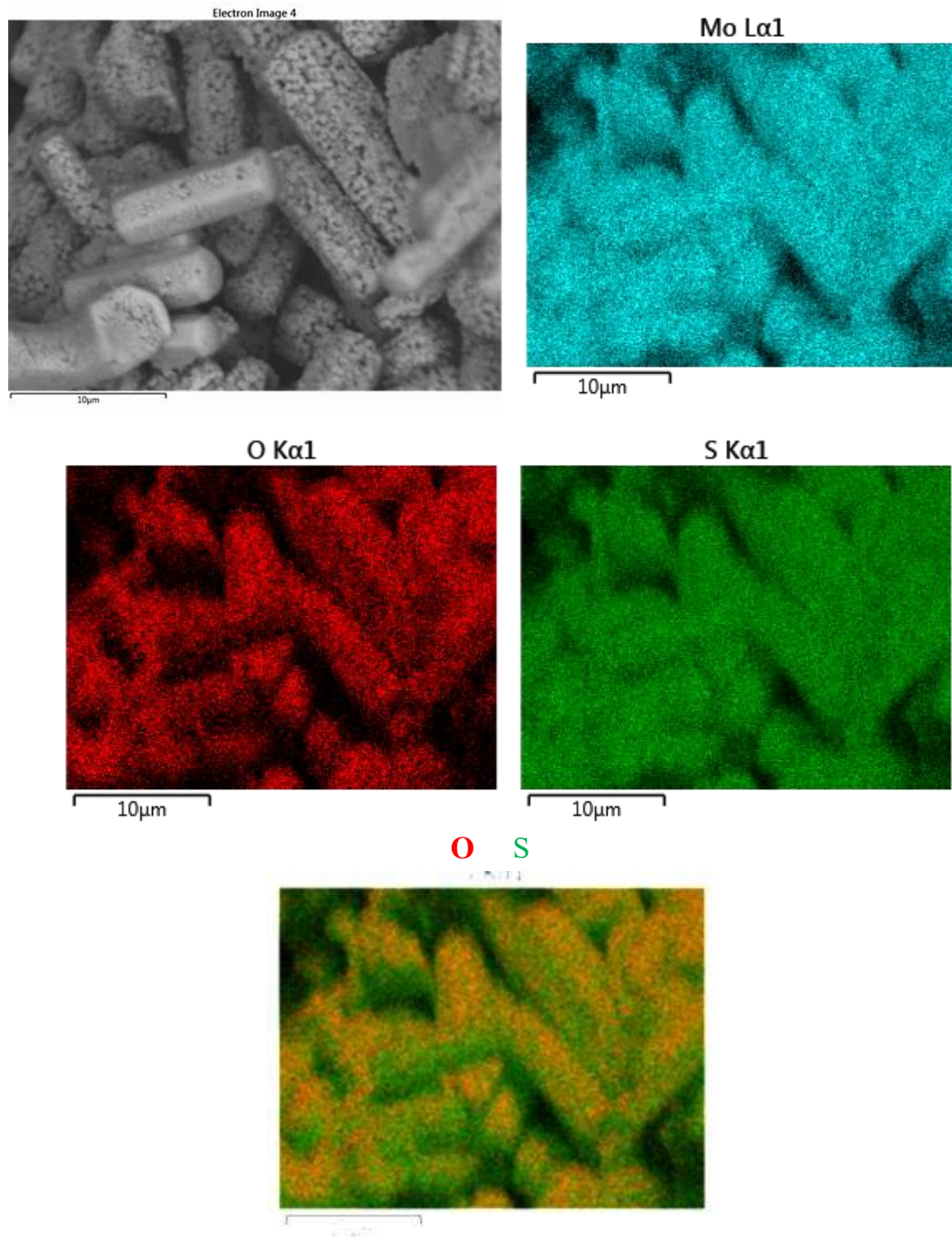
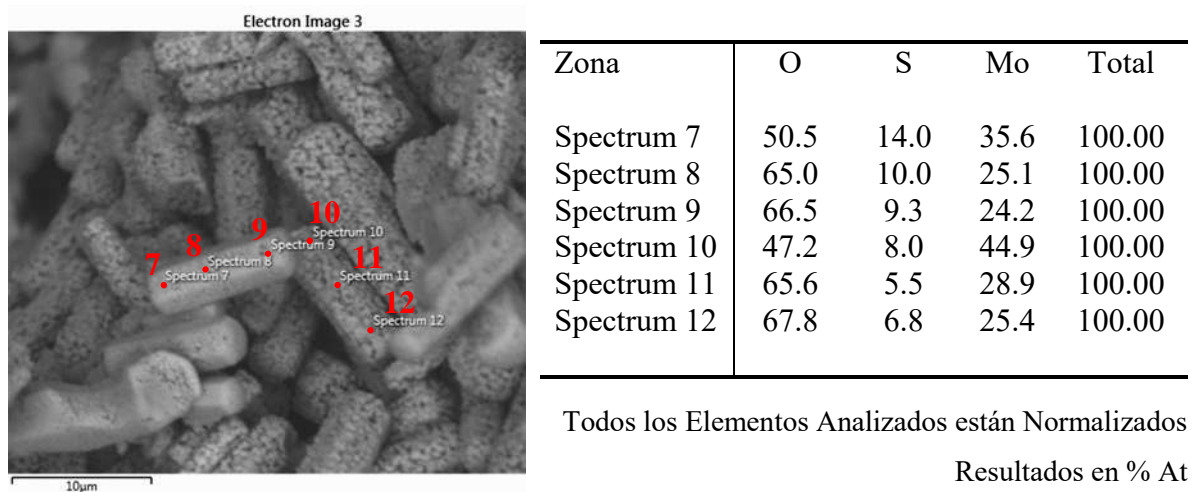


Figura 98. Mapeo elemental por SEM después de sulfuración del material DCML2S.

El análisis elemental de la muestra DCML2S muestra un material con alto contenido de oxígeno en las dos barras analizadas, la figura 99 muestra una mayor cantidad de oxígeno en los análisis elementales en porcentaje atómico; la barra analizada por los sitios 7 al 9 muestra en promedio un 15.75 % de molibdeno sulfurado y un 84.25 % de molibdeno oxidado en forma de MoO_2 , mientras que la barra de los sitios 10 al 12 muestran un promedio de molibdeno en forma de sulfuro de 10.41 % y un promedio de 89.59 % en forma de óxido de molibdeno.



Zona	% MoS_2	% MoO_2	Total
Spectrum 7	21.68	78.32	100.00
Spectrum 8	13.31	86.69	100.00
Spectrum 9	12.26	87.74	100.00
Spectrum 10	14.43	85.57	100.00
Spectrum 11	7.73	92.27	100.00
Spectrum 12	9.07	90.03	100.00

Figura 99. Análisis elemental por SEM después de sulfuración del material DCML2S.

El análisis por EDS en un SEM para la muestra DCML1CS se muestra en las figuras 100 y 101, donde se puede apreciar una distribución homogénea de oxígeno y azufre, lo que indica que el material fue parcialmente sulfurado, las estructuras en esta ocasión muestran morfologías muy similares, lo que se discutió anteriormente.

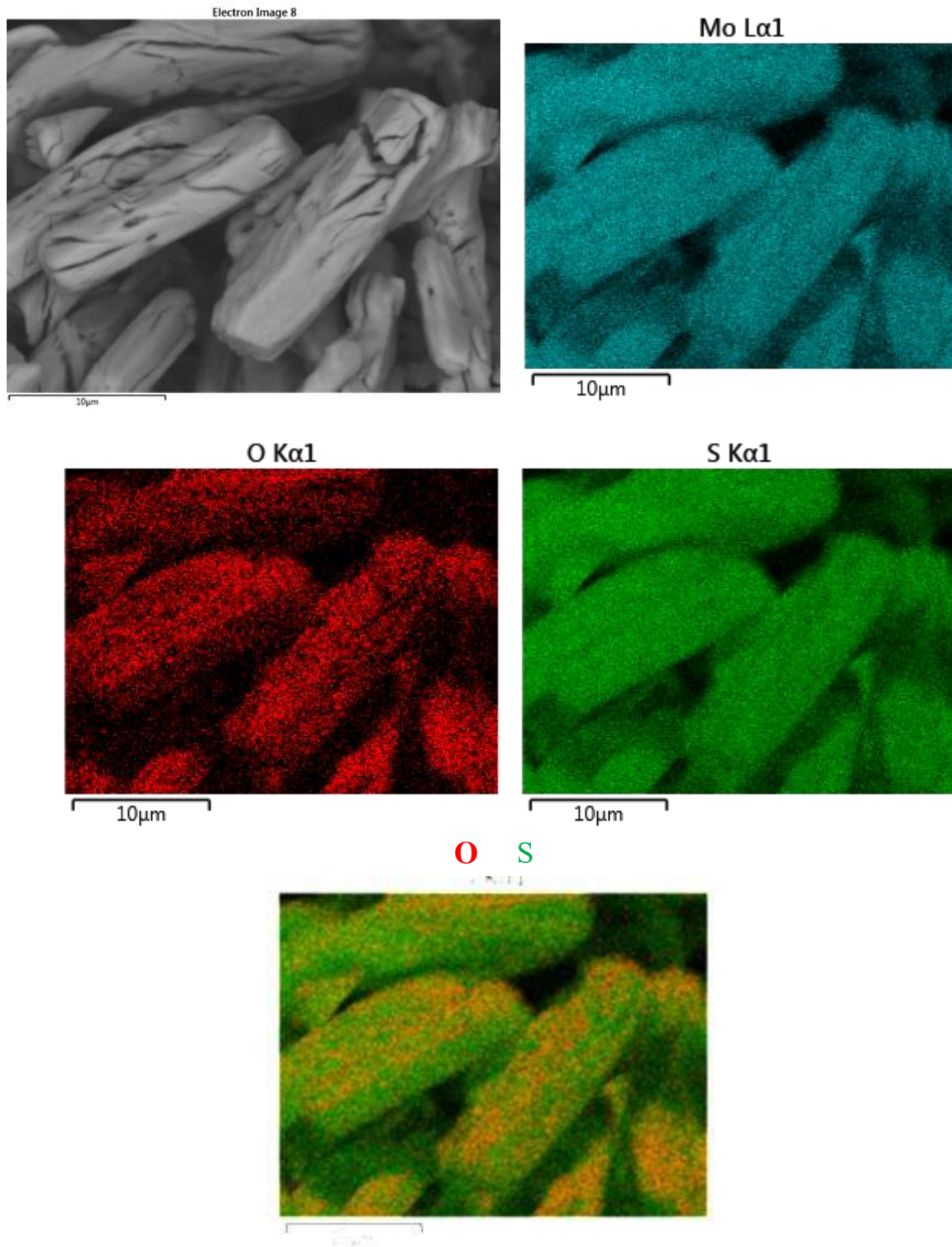
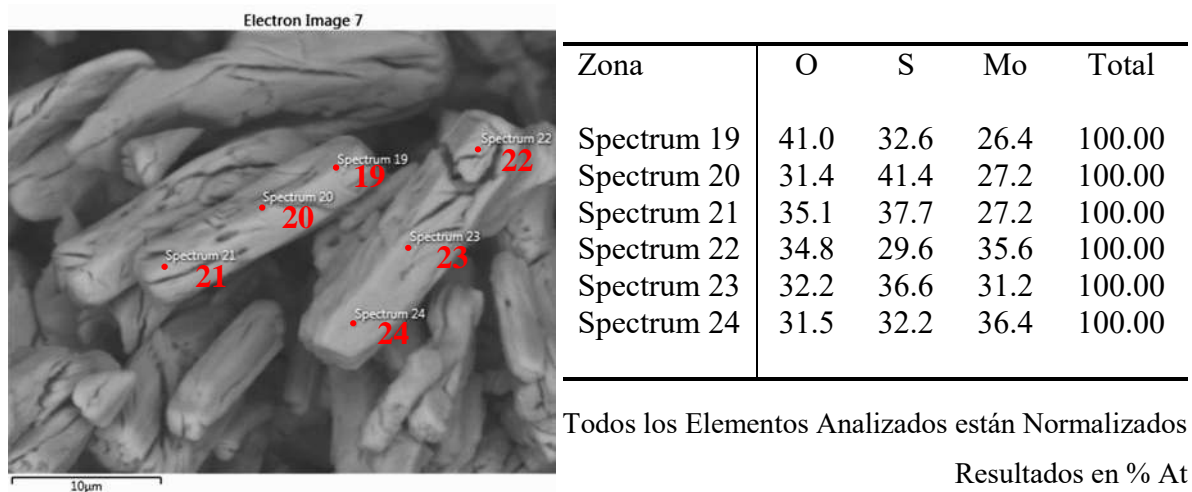


Figura 100. Mapeo elemental por SEM después de sulfuración del material DCML1CS.

El análisis elemental de la muestra DCML1CS muestra un material parcialmente sulfurado, los resultados muestran una sulfuración con eficiencia cercana al 50 %, para las sitios 19 al 21 analizados en la barra de la imagen de la figura 101, se tiene un promedio de 51 % de molibdeno sulfurado y un 49 % promedio de molibdeno oxidado en forma MoO₂, para la barra de los sitios analizados del 22 al 24 el promedio es muy similar donde para molibdeno en forma de sulfuro es de 49.93 % y para el molibdeno en forma de óxido es de 50.07 % en promedio.



Zona	% MoS ₂	% MoO ₂	Total
Spectrum 19	44.28	55.72	100.00
Spectrum 20	56.89	43.11	100.00
Spectrum 21	51.82	48.18	100.00
Spectrum 22	46.00	54.00	100.00
Spectrum 23	53.23	46.77	100.00
Spectrum 24	50.55	49.45	100.00

Figura 101. Análisis elemental por SEM después de sulfuración del material DCML1CS.

Las figuras 102 y 103 muestran los resultados de mapeo y análisis elemental para la muestra DCML2CS, el mapeo de la figura 102 muestra una distribución homogénea del oxígeno y del molibdeno en todas las barras analizadas.

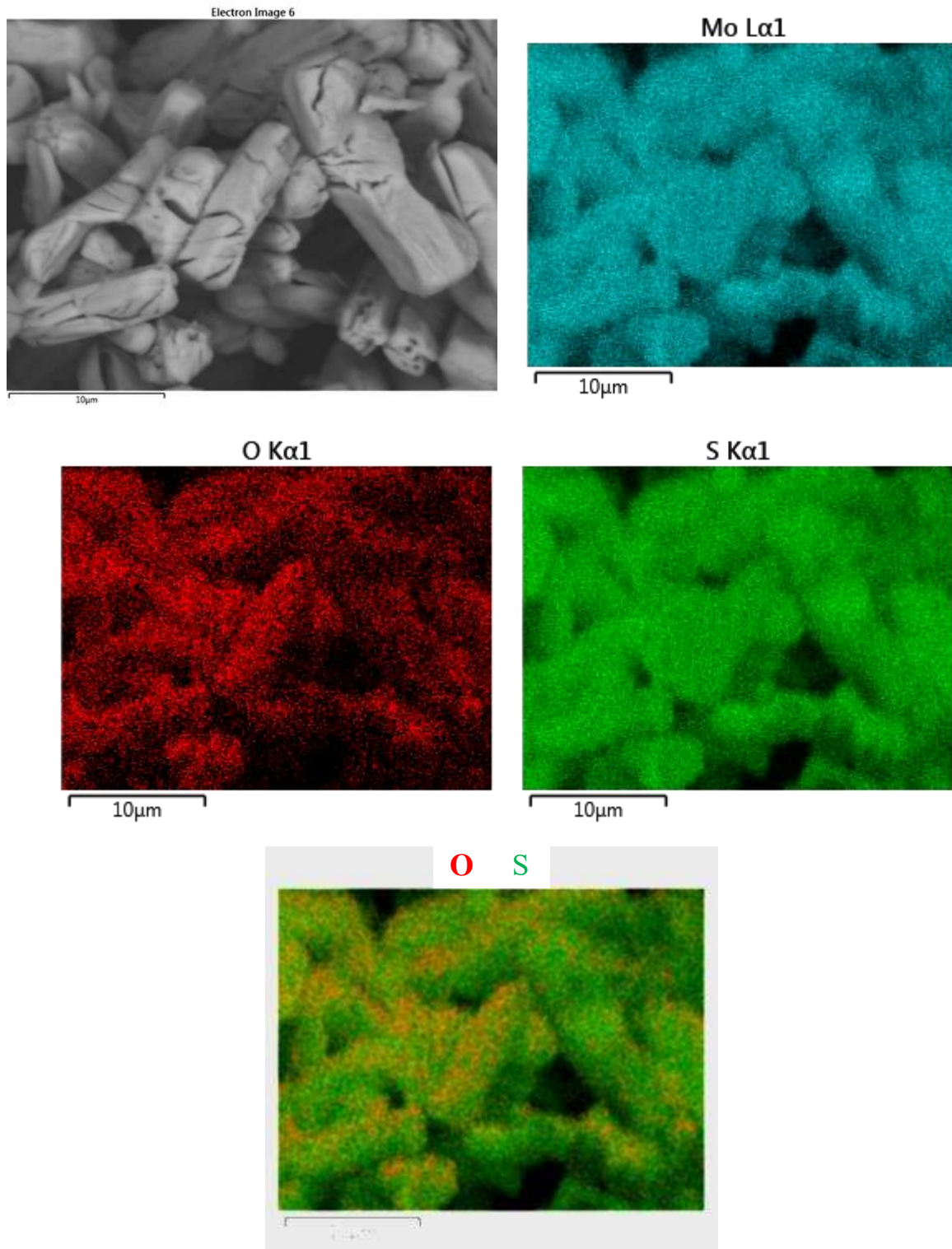
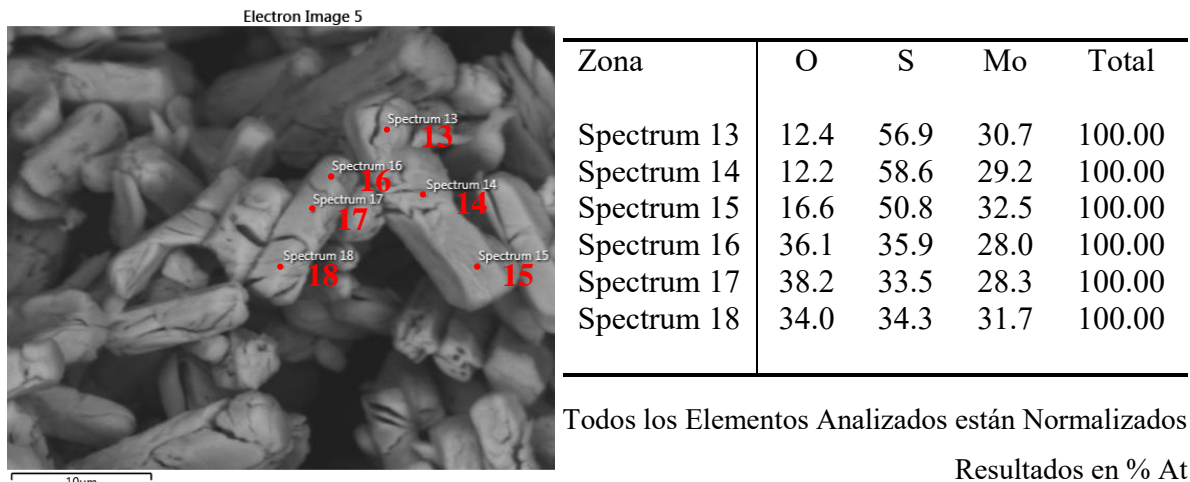


Figura 102. Mapeo elemental por SEM después de sulfuración del material DCML2CS.

La figura 103 muestra el análisis elemental, en esta ocasión existen diferencias en dos estructuras analizadas, pero en ambas el porcentaje de sulfuración es mayor o muy cercano al 50 %, las estructuras de los análisis 13 al 15 muestran un molibdeno sulfurado en promedio de 80 % y un promedio de 20 % de molibdeno en forma oxidada como MoO₂, para la barra analizada en los puntos del 16 al 18 el molibdeno está en promedio 48.93 % en forma de sulfuro y 51.07 % en forma de óxido.



Zona	% MoS ₂	% MoO ₂	Total
Spectrum 13	82.07	17.93	100.00
Spectrum 14	82.76	17.24	100.00
Spectrum 15	75.36	24.64	100.00
Spectrum 16	49.84	50.16	100.00
Spectrum 17	46.68	53.32	100.00
Spectrum 18	50.26	49.74	100.00

Figura 103. Análisis elemental por SEM después de sulfuración del material DCML2CS.

Los resultados en la tabla 11 muestran un resumen de los sitios analizados, donde se presenta un promedio de la sulfuración en los materiales, para los casos de los materiales provenientes de muestra de barras con estructura hexagonal DCML1S y DCML2S, el nivel de sulfuración fue deficiente con niveles en promedio del 13 al 21 % y el resto en forma de óxido de molibdeno MoO₂, se observó una gran formación de nanoestructuras dentro de las barras con promedios de 328 a 473 nm las cuales según los resultados de SEM al parecer son

formadas principalmente de molibdeno en forma oxidada (MoO_2), esta gran cantidad de molibdeno en forma de óxido es la responsable de las señales altas en rayos X (figura 95). Para los materiales que provienen de una estructura ortorrómbica en forma de barras formadas de láminas transversales o longitudinales, el nivel de sulfuración es mucho mejor, alcanzando niveles superiores al 50 %, sin embargo aún con ese nivel de sulfuración la cantidad de molibdeno oxidado es considerable, se observó aquí que unas estructuras de menor tamaño contribuyen a una mejor sulfuración, se puede concluir que el proceso de sulfuración no fue el adecuado para estos materiales, M. Albiter et al reportó previamente la sulfuración parcial de estructuras y su dependencia con la morfología [23], en su trabajo de investigación encontró sulfuración parcial a esta temperatura y dependencia de la morfología en la relación masa/superficie, las estructuras que reporta tienen una menor relación masa/superficie que las de este trabajo, el reportó para esta temperatura una sulfuración del 46 %, parece claro que además de la relación masa/superficie es importante considerar la influencia de la fase cristalina.

Tabla 11. Medición de estructuras de óxido de molibdeno.

Material	% MoS_2	% MoO_2	Total
DCML1S	21.34	78.66	100.00
DCML2S	13.08	86.92	100.00
DCML1CS	50.46	49.54	100.00
DCML2CS	64.49	35.51	100.00

4.4.1. Preparación de Sección Transversal

Con el fin de entender mejor el proceso de sulfuración de las estructuras de MoO_3 fase hexagonal y fase ortorrómbica, complementar la sección 4.4 y entender el efecto de estos en las mediciones tribológicas se sacó una sección transversal mediante la técnica de Haz de Iones Enfocado (conocida por sus siglas en inglés FIB), para lo cual la muestra fue dispersada y depositada mediante un capilar en un portaobjetos de vidrio, después fue recubierta con una capa de oro e introducida al FIB. Una sección transversal de las barras con estructura hexagonal sulfurada y ortorrómbica sulfurada es extraída de acuerdo al esquema de la figura

104 y posteriormente analizada por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

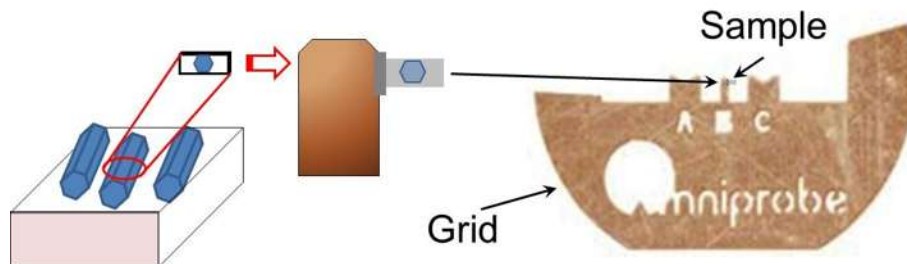


Figura 104. Preparación de sección transversal por FIB.

4.4.1.1. Microscopía Electrónica de Transmisión de MoS₂ (DCML2S)

De acuerdo a los resultados previamente descritos en la sección 4.4, la muestra DCML2S (que es una muestra con estructura hexagonal sometida al proceso de sulfuración) presenta una sulfuración parcial, donde de acuerdo a los análisis descritos anteriormente existen una mezcla de fases de alrededor de 86 % de MoO₂ y el resto de MoS₂. El mapeo elemental no mostró segregación de fases, por el contrario, muestra una dispersión homogénea de todos los elementos en el material. La figura 105 muestra la sección de la cual se extrajo la muestra de sección transversal por medio de FIB.

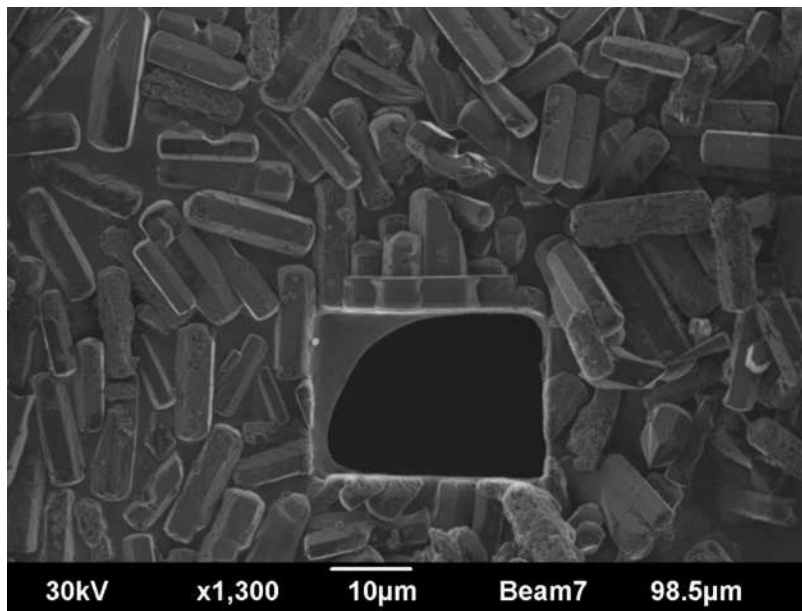


Figura 105. Preparación de sección transversal por FIB de la muestra DCML2S.

Los resultados obtenidos por HRTEM se muestran en las siguientes figuras, la figura 106 muestra un mapa general de la zona extraída por FIB. Donde se observa la sección transversal de algunas barras después del proceso de sulfuración. En todas las barras tomadas en esta sección se observa la misma estructura general; hexágonos con lados bien definidos y unas estructuras diferentes en el interior de la misma.

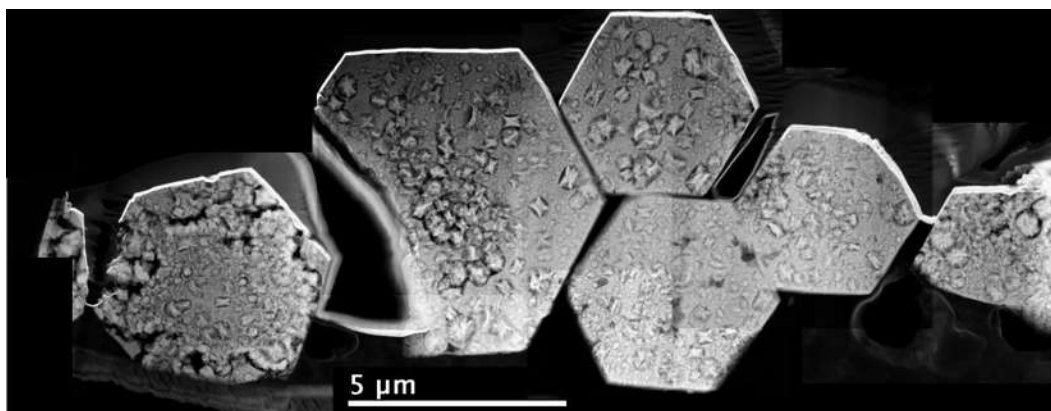


Figura 106. Sección transversal general por FIB de la muestra DCML2S.

Se tomó una de las barras para hacer un análisis más profundo, la micrografía adquirida por campo claro(CC) y contraste Z (HAADF) se muestra en la figura 107.

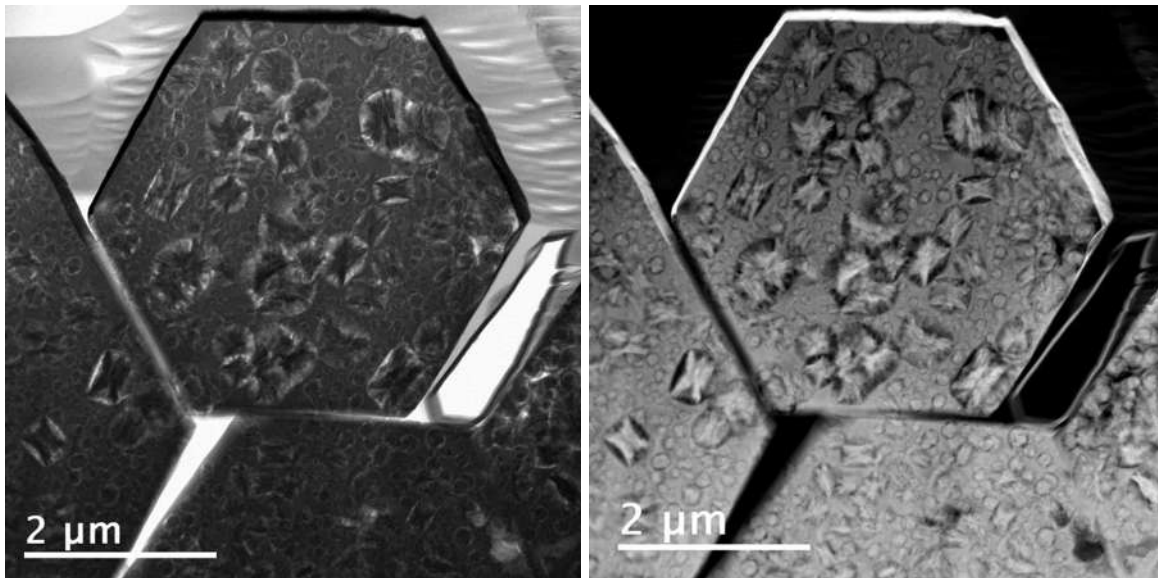


Figura 107. Sección transversal DCML2S.

Con el fin de determinar la distribución de los elementos en la barra se hizo un mapeo, el cual se muestra en la figura 108. Se encontró al igual que en SEM que los elementos se distribuyen de manera homogénea en el material, no se observan a bajas ampliaciones segregación de los elementos, lo que indica que en la sulfuración el azufre penetró a toda la estructura de la barra, sin embargo, este análisis no nos revela claramente cómo se distribuyó y la formación de las estructuras, además la señal del azufre se empalma con la de molibdeno, por lo que el mapeo de azufre se mantendrá muy similar al de molibdeno debido a la solapación de los picos y no da un resultado contundente; de igual manera a pesar de que el oxígeno no se sobrepone con otro pico tampoco se observa segregación clara en oxígeno.

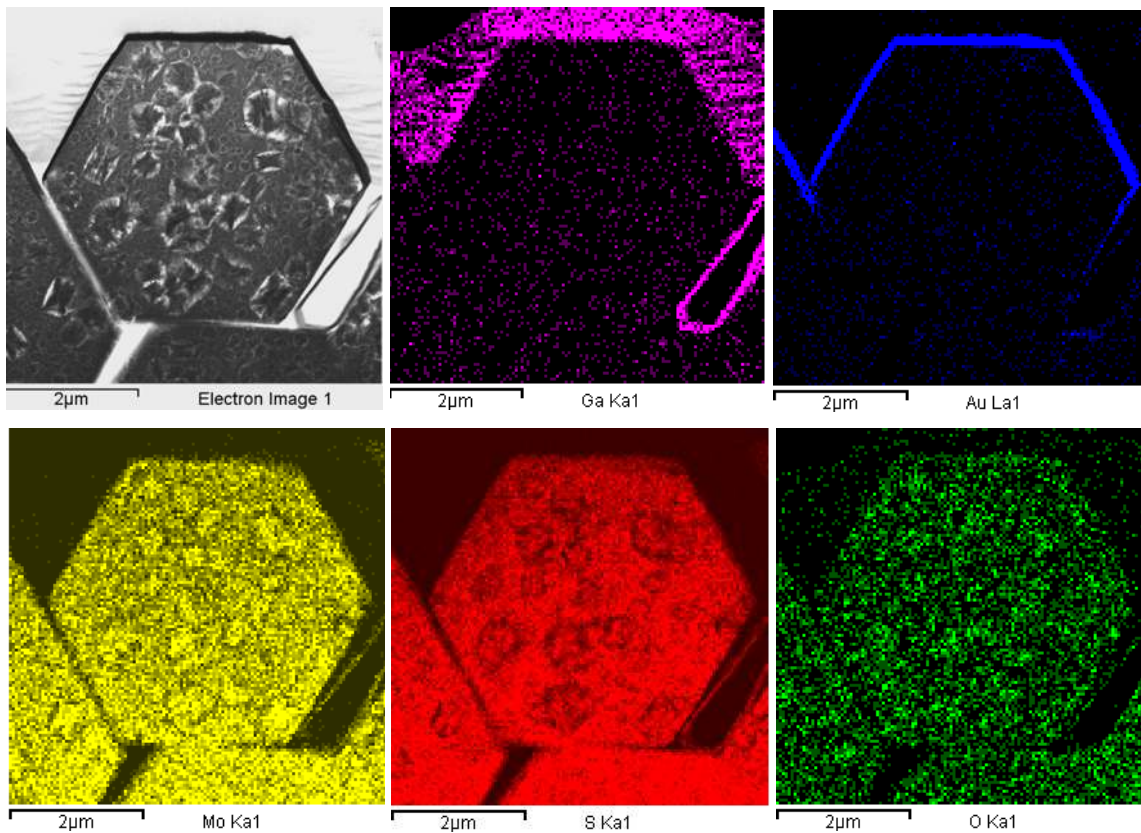
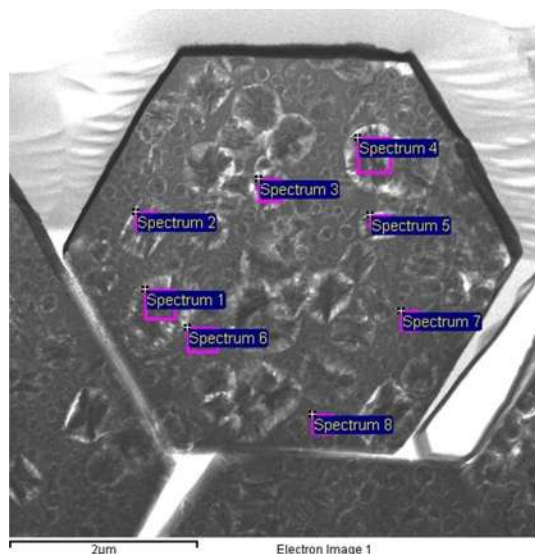


Figura 108. Mapeo de sección transversal de DCML2S.

Análisis elementales individuales fueron realizados al interior de la barra de la muestra DCML2S, los resultados de la figura 109 muestran alta concentración de oxígeno en las estructuras internas semiesféricas formadas. Las estructuras dispersas en el interior de la barra tipo esféricas son estructuras principalmente de MoO_2 , mientras que las zonas más lisas son más ricas en MoS_2 .



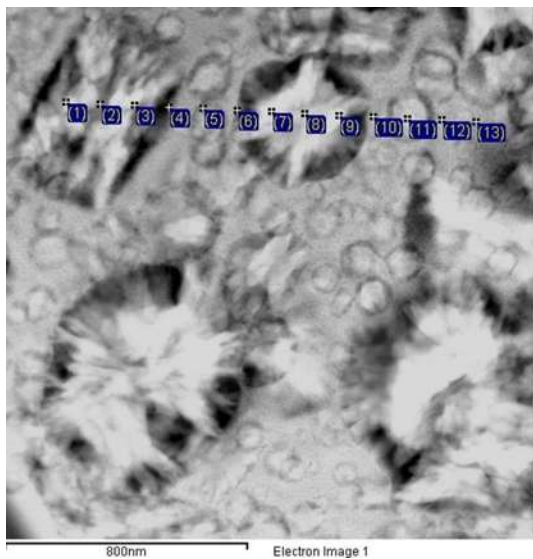
Zona	O	S	Mo	Total
Spectrum 1	41.26	12.99	45.75	100.00
Spectrum 2	25.68	16.37	57.96	100.00
Spectrum 3	40.93	18.64	40.43	100.00
Spectrum 4	38.16	14.51	47.33	100.00
Spectrum 5	25.81	21.18	53.01	100.00
Spectrum 6	8.95	53.98	37.07	100.00
Spectrum 7	8.66	53.93	37.40	100.00
Spectrum 8	16.84	41.21	41.94	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados
Resultados en % At

Zona	% MoS ₂	% MoO ₂	Total
Spectrum 1	23.94	76.06	100.00
Spectrum 2	38.93	61.07	100.00
Spectrum 3	31.29	68.71	100.00
Spectrum 4	27.55	72.45	100.00
Spectrum 5	45.07	54.93	100.00
Spectrum 6	85.78	14.22	100.00
Spectrum 7	86.16	13.84	100.00
Spectrum 8	70.99	29.01	100.00

Figura 109. EDS de sección transversal de DCML2S.

Un análisis más a detalle fue hecho para corroborar lo anteriormente expuesto (figura 110), 13 análisis EDS fueron hechos a lo largo de dos estructuras semiesféricas al interior de la barra. Los resultados muestran claramente las morfologías semiesféricas ricas en MoO₂, también se aprecian de forma más clara pequeñas partículas esféricas igualmente ricas en MoO₂. Las zonas oscuras o más lisas se aprecian con una composición más rica en MoS₂.



Zona	O	S	Mo	Total
1	42.86	8.72	48.42	100.00
2	7.75	23.18	69.07	100.00
3	20.94	18.48	60.58	100.00
4	13.28	58.45	28.27	100.00
5	10.72	47.98	41.30	100.00
6	8.33	58.24	33.43	100.00
7	36.87	17.5	43.63	100.00
8	29.66	19.51	51.03	100.00
9	41.56	14.68	43.77	100.00
10	5.2	63.50	31.29	100.00
11	24.84	33.13	42.03	100.00
12	12.55	53.18	34.27	100.00
13	7.43	60.81	31.76	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % At

Zona	% MoS ₂	% MoO ₂	Total
1	16.91	83.09	100.00
2	74.94	25.06	100.00
3	46.88	53.15	100.00
4	81.49	18.51	100.00
5	81.74	18.26	100.00
6	87.49	12.51	100.00
7	32.19	67.81	100.00
8	39.68	60.32	100.00
9	26.10	73.90	100.00
10	92.43	7.57	100.00
11	57.15	42.85	100.00
12	80.91	19.09	100.00
13	89.11	10.89	100.00

Figura 110. EDS de sección transversal de DCML2S, zona 2.

La figura 111 muestra el análisis de EDS de los 13 puntos en donde se grafica en la parte superior la distribución por elementos y en la parte inferior la distribución de porcentajes de MoS₂ y MoO₂ como se puede observar claramente las estructuras con morfologías

semiesféricas son ricas en óxido de molibdeno, mientras que la demás parte de la muestra es rica en sulfuro de molibdeno.

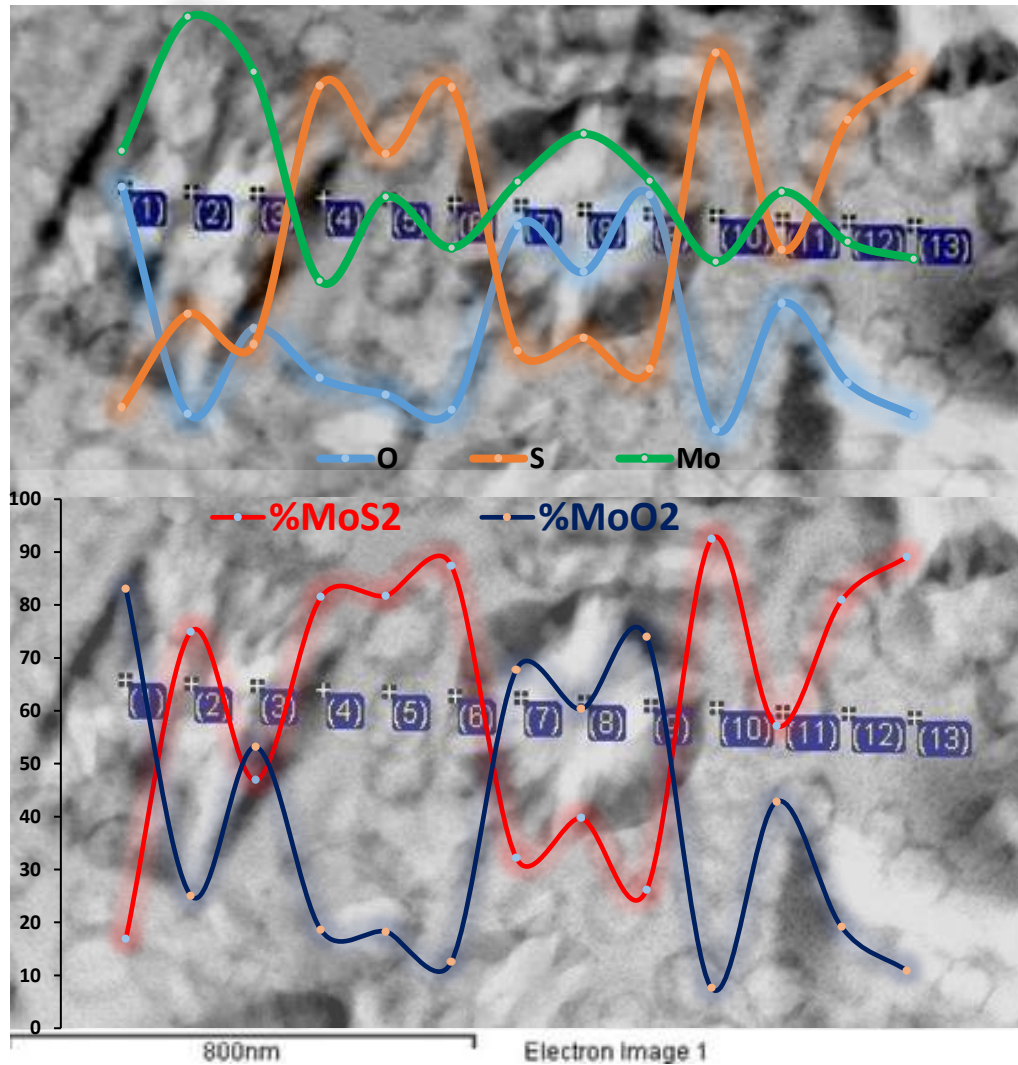


Figura 111. Distribución elemental (superior) y de compuestos a lo largo de los análisis de EDS de sección transversal de DCML2S.

Un análisis estadístico mostrado en la tabla 12 muestra en promedio las partículas semiesféricas de 375.4 nm lo cual es coincidente con la morfología de pequeñas partículas encontradas en SEM y reportadas en la sección 4.4.1 donde se encontró partículas de 328 nm, en ambos análisis se encuentra desviación estándar similar.

Tabla 12. Medición de morfologías de partículas al interior de las estructuras hexagonales de molibdeno después de sulfuración DCML2S.

DCML1S	Semiesféricas	esféricas
	Diámetro (nm)	
# Datos	20	31
Mínimo	183.6	41.5
Máximo	659.5	130.0
Promedio	375.4	73.6
Des. Est. (σ)	124.7	21.6

Imágenes a más alta resolución fueron tomadas para observar con más detalle la morfología. Las partículas semiesféricas están compuestas de pequeñas estructuras alargadas tipo barras, las cuales crecen del centro hacia el exterior, formando en conjunto una partícula semiesférica, estas estructuras están compuestas de MoO_2 y se encontró en todas ellas un recubrimiento de dos a tres capas de MoS_2 en la dirección (002) tal como se muestra en la figura 112 d), la parte más lisa en la figura 112 a) está compuesta de esferas muy pequeñas, generalmente menores de 20 nm, las cuales son de MoO_2 recubiertas con dos a tres capas de MoS_2 en la dirección (002), también se encontró MoS_2 en las zonas más oscuras de la figura 112 a) tal como se muestran en la figura 112 c), las cuales corresponden a MoS_2 desordenado; se aprecia claramente el plano [002], el cual tiene un crecimiento no mayor a 10 láminas de MoS_2 , generalmente entre 4 y 6 láminas apiladas, de acuerdo a la figura 113. Lo cual es congruente con la figura 95 de la sección 4.4.1, donde se muestran los XRD, para este material DCML2S se ven las señales de MoO_2 y se ven picos muy pequeños de MoS_2 en la dirección (002).

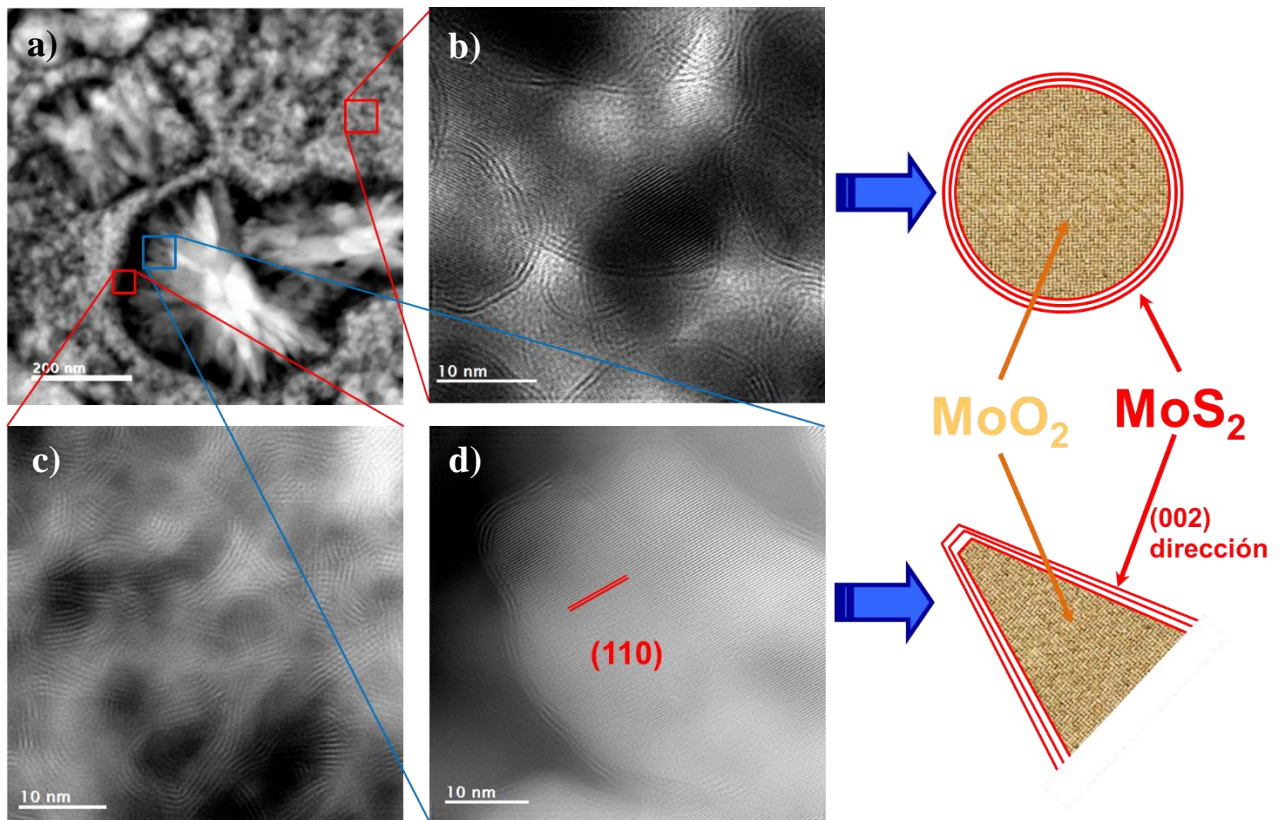


Figura 112. HRTEM de la sección transversal DCML2S.

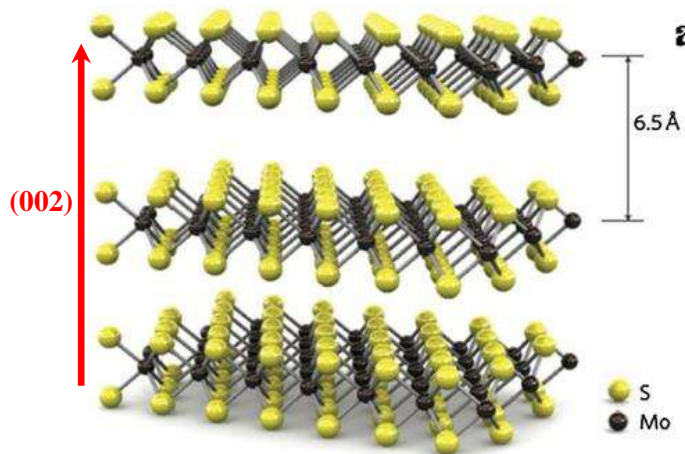


Figura 113. Apilamiento cristalino de 3 hojas de MoS₂ en la dirección (002).

4.4.1.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de MoS₂ (DCML1CS)

De acuerdo a los resultados previamente descritos en la sección 4.4.1, la muestra DCML1CS (con estructura ortorrómbica sometida al proceso de sulfuración) presenta una sulfuración parcial, de acuerdo a los análisis descritos en esta sección, la sulfuración para esta muestra fue mayor que para DCML2S. Sin embargo, aún en esta muestra hay una mezcla de fases identificadas por XRD y SEM, esta mezcla de fases en DCML1CS contiene mayor proporción de MoS₂, alrededor de 64.5 % de MoS₂ y el resto de MoO₂. El mapeo elemental por EDS en SEM no mostró segregación de fases, por el contrario, muestra una dispersión homogénea de todos los elementos en el material. La muestra fue tomada de una sección transversal mediante preparación por FIB, la muestra fue extraída de una zona similar a la muestra DCML2 (figura 105) y siguiendo el mismo procedimiento. La figura 114 muestra un mapa general de la zona extraída mediante la técnica de FIB.

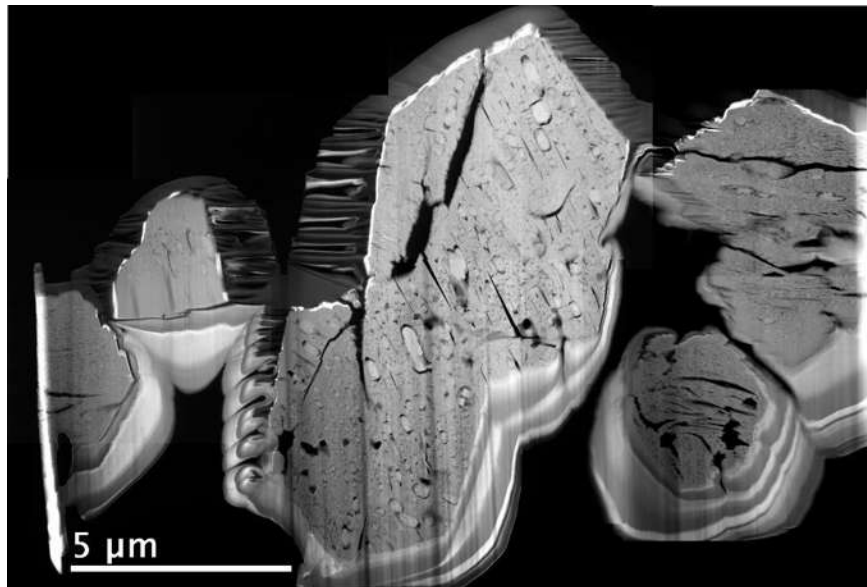


Figura 114. Sección transversal general por FIB de la muestra DCML2CS.

Con el fin de determinar la distribución de los elementos en la barra se hizo un mapeo, el cual se muestra en la figura 115. Se encontró al igual que en SEM que los elementos se distribuyen de manera homogénea en el material, no se observan a bajas ampliificaciones segregación de los elementos, sin embargo, la señal de EDS del oxígeno es más tenue en este caso. Estos resultados indican que en la sulfuración el azufre penetró a toda la estructura de

la barra, sin embargo este análisis no nos revela claramente cómo se distribuyó y la formación de las estructuras, además la señal del azufre se empalma con la de molibdeno, por lo que el mapeo de azufre se mantendrá muy similar al de molibdeno debido a la solapación de los picos y no da un resultado contundente; de igual manera a pesar de que el oxígeno no se sobrepone con otro pico tampoco se observa segregación clara en oxígeno.

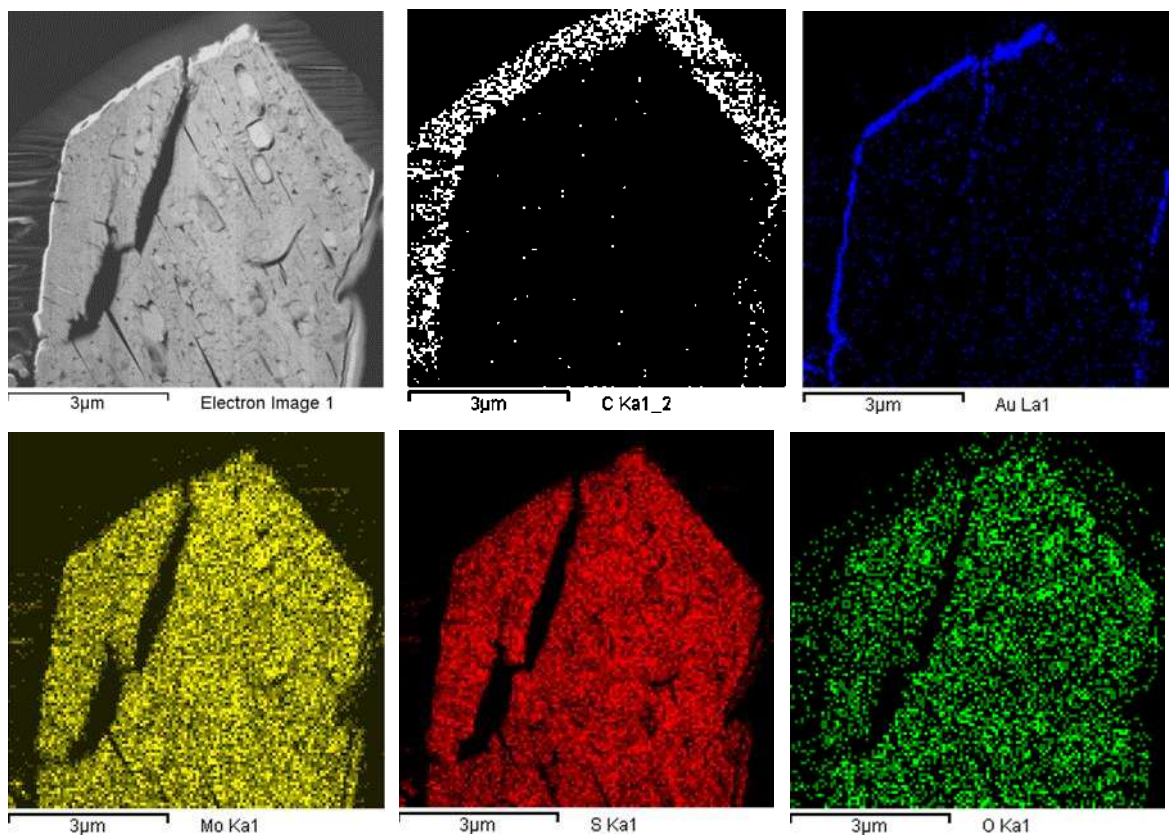


Figura 115. Mapeo de sección transversal de DCML1CS.

Un análisis en dos diferentes zonas mostrada en la imagen 116, muestra cambios en la composición elemental y por consiguiente en el contenido de MoS_2 , sin embargo, se aprecia una mayor cantidad de molibdeno sulfurado en comparación con la muestra DCML2.

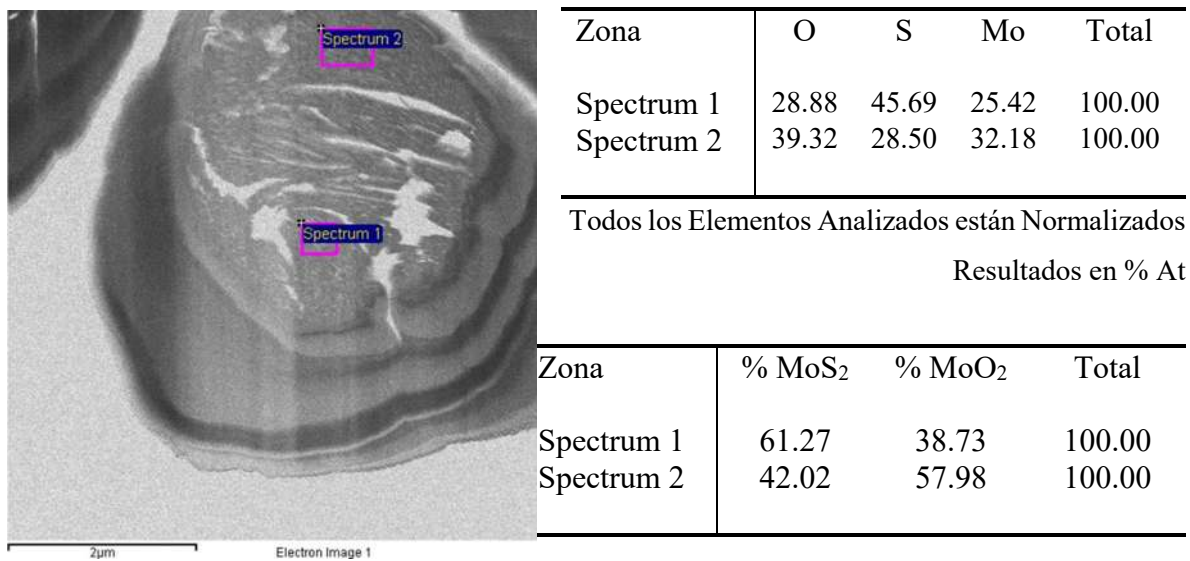


Figura 116. EDS de sección transversal de DCML1CS.

Análisis elementales individuales fueron realizados al interior de la barra de la muestra DCML1CS, los resultados de la figura 117 muestran la aparición de grietas en la misma dirección (señaladas con flechas rojas), esto es debido a la formación de terrazas, el material comienza a separarse formando las terrazas observadas por SEM, también es posible observar la formación de unas estructuras ovaladas en la misma dirección que las grietas. Análisis elementales son hechos para identificar composición y HRTEM es realizada para morfología.

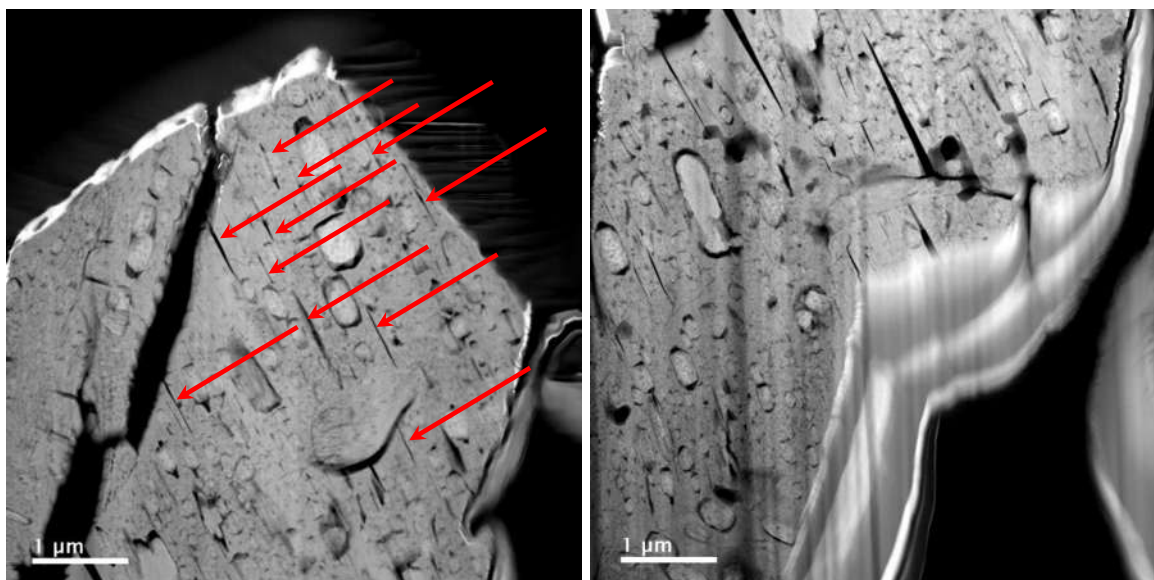
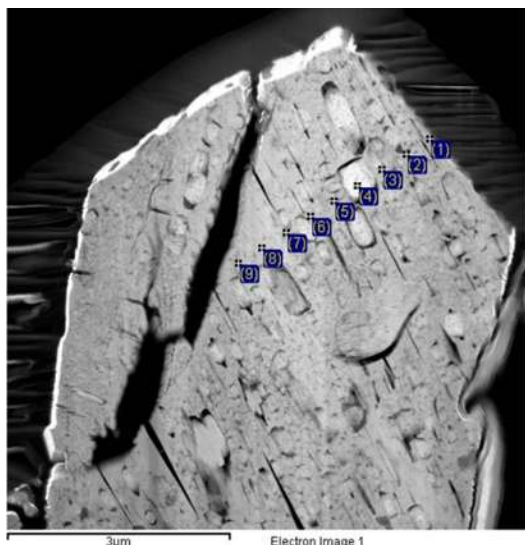


Figura 117. Sección transversal por FIB de la muestra DCML2CS.

Análisis elementales fueron hechos en la muestra, en la figura 118 se muestran diferentes composiciones a lo largo de la muestra, se puede observar que las estructuras ovaladas presentan mayor cantidad de MoO₂.



Zona	O	S	Mo	Total
1	37.60	25.78	34.54	100.00
2	49.39	19.36	31.25	100.00
3	34.40	30.44	35.17	100.00
4	40.88	7.97	51.51	100.00
5	4.90	60.52	34.58	100.00
6	24.32	33.60	42.07	100.00
7	14.23	52.72	33.06	100.00
8	26.70	29.96	43.34	100.00
9	31.18	24.64	44.18	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados
Resultados en % At

Zona	% MoS ₂	% MoO ₂	Total
1	40.68	59.32	100.00
2	28.16	71.84	100.00
3	46.95	53.05	100.00
4	16.32	83.68	100.00
5	92.51	7.49	100.00
6	58.01	41.99	100.00
7	78.75	21.25	100.00
8	52.88	47.12	100.00
9	44.14	55.86	100.00

Figura 118. EDS de sección transversal de DCML1CS.

La figura 119 muestra el análisis una distribución de compuestos a lo largo de los puntos analizados, se puede observar variación en las composiciones, la concentración más alta de óxido de molibdeno es encontrada dentro de las estructuras ovaladas (punto 4), mientras que la concentración más alta de sulfuro de molibdeno es encontrada en la zona sin estructuras ovaladas.

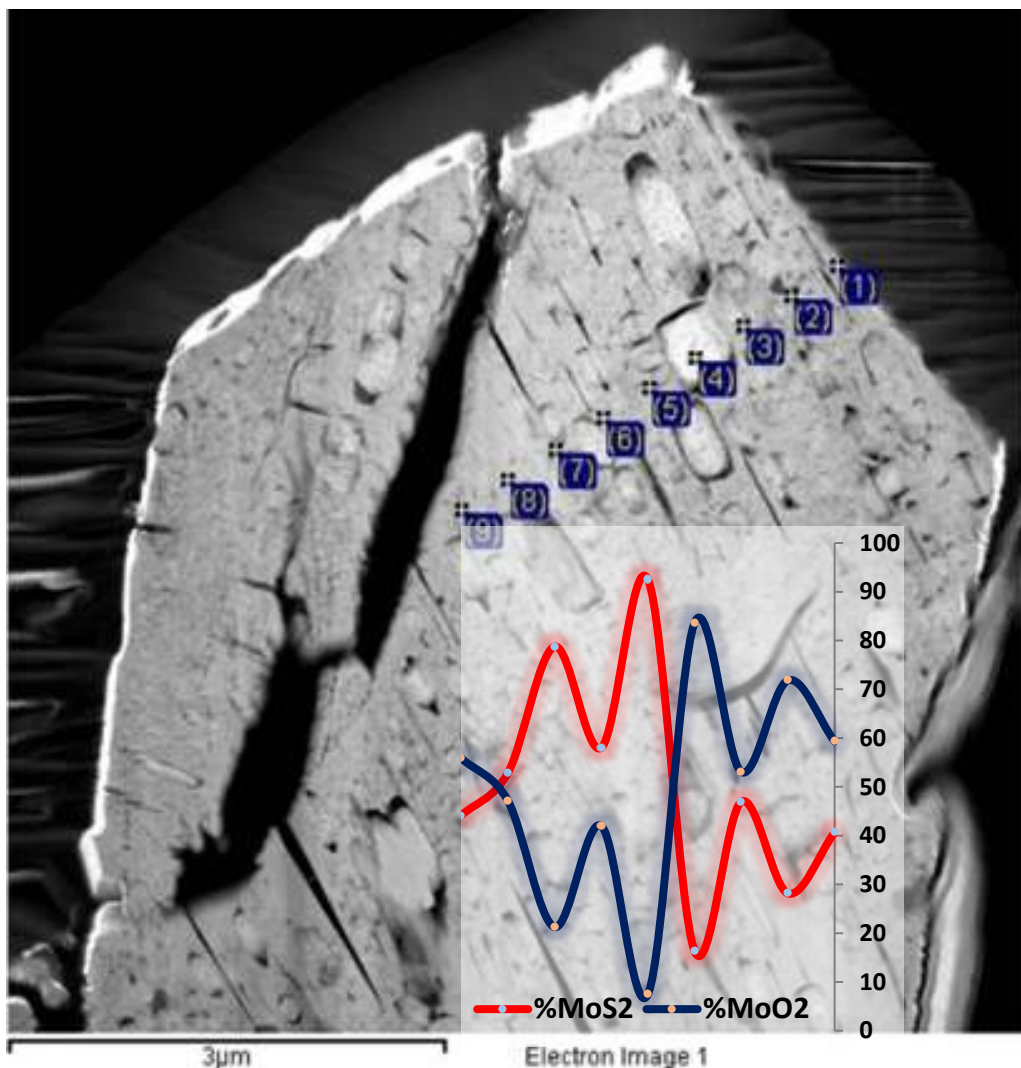
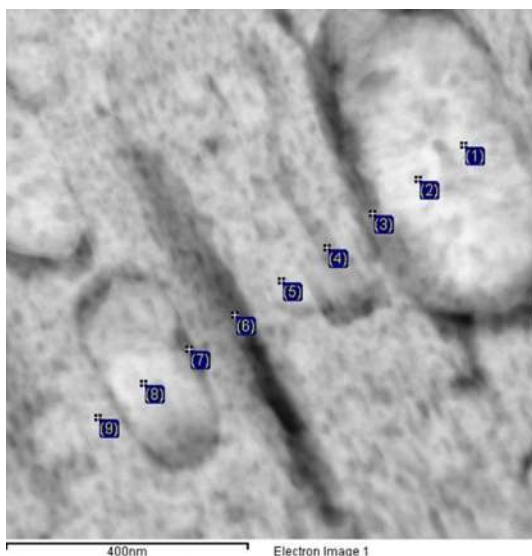


Figura 119. Distribución de compuestos a lo largo de los análisis de EDS de sección transversal de DCML1CS.

Un análisis con más detalle fue realizado, en la figura 120 se muestran los resultados de EDS, los análisis son consistentes y muestran mayor cantidad de MoO₂ en las partículas ovaladas, mayor composición de MoS₂ en las zonas oscuras, grietas y alrededor de las partículas ovaladas y composición variable en las zonas más homogéneas en morfología, sin embargo, predomina el MoS₂ en estas zonas.



Zona	O	S	Mo	Total
1	53.12	7.12	39.76	100.00
2	53.10	6.89	40.02	100.00
3	22.20	29.25	48.54	100.00
4	47.95	24.12	27.93	100.00
5	38.70	28.38	32.92	100.00
6	18.91	51.48	29.61	100.00
7	9.81	55.46	34.73	100.00
8	33.92	15.38	50.70	100.00
9	26.53	33.99	39.48	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados
Resultados en % At

Zona	% MoS ₂	% MoO ₂	Total
1	11.82	88.18	100.00
2	11.49	88.51	100.00
3	56.85	43.15	100.00
4	33.47	66.53	100.00
5	42.31	57.69	100.00
6	73.14	26.86	100.00
7	84.97	15.03	100.00
8	31.20	68.80	100.00
9	56.16	43.84	100.00

Figura 120. EDS de sección transversal de DCML1CS, zona 2.

La figura 121 muestra el análisis una distribución de compuestos a lo largo de los puntos analizados en la figura 120, se puede observar variación en las composiciones, se corrobora lo anteriormente analizado, donde la concentración más alta de óxido de molibdeno es encontrada dentro de las estructuras ovaladas (punto 1, 2 y 8).

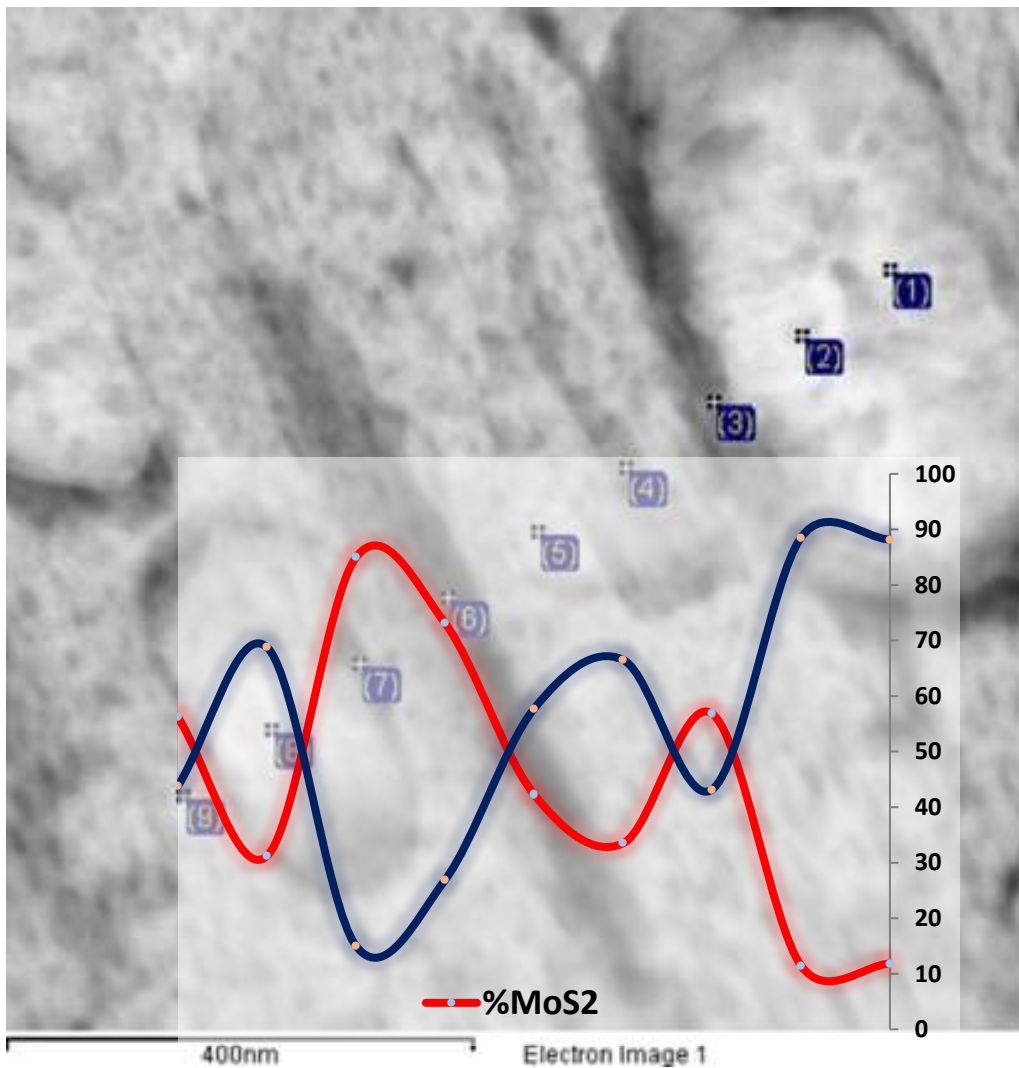


Figura 121. Distribución de compuestos a lo largo de los análisis de EDS de sección transversal de DCML1CS, zona 2.

La figura 122 a) muestra la morfología de las partículas ovaladas. Las micrografías de la figura 122 b) a 122 d) muestran HRTEM del borde; al igual que la muestra DCML2, se identifica la morfología del MoO_2 dentro de las partículas ovaladas, rodeadas de MoS_2 en láminas, en este caso existe mayor apilamiento en el plano (002) del MoS_2 , se contaron de 10 a 20 láminas de MoS_2 . Las partículas ovaladas no son sólidas, presentando también defectos en la superficie y huecos, los cuales están cubiertos por unas capas de MoS_2 .

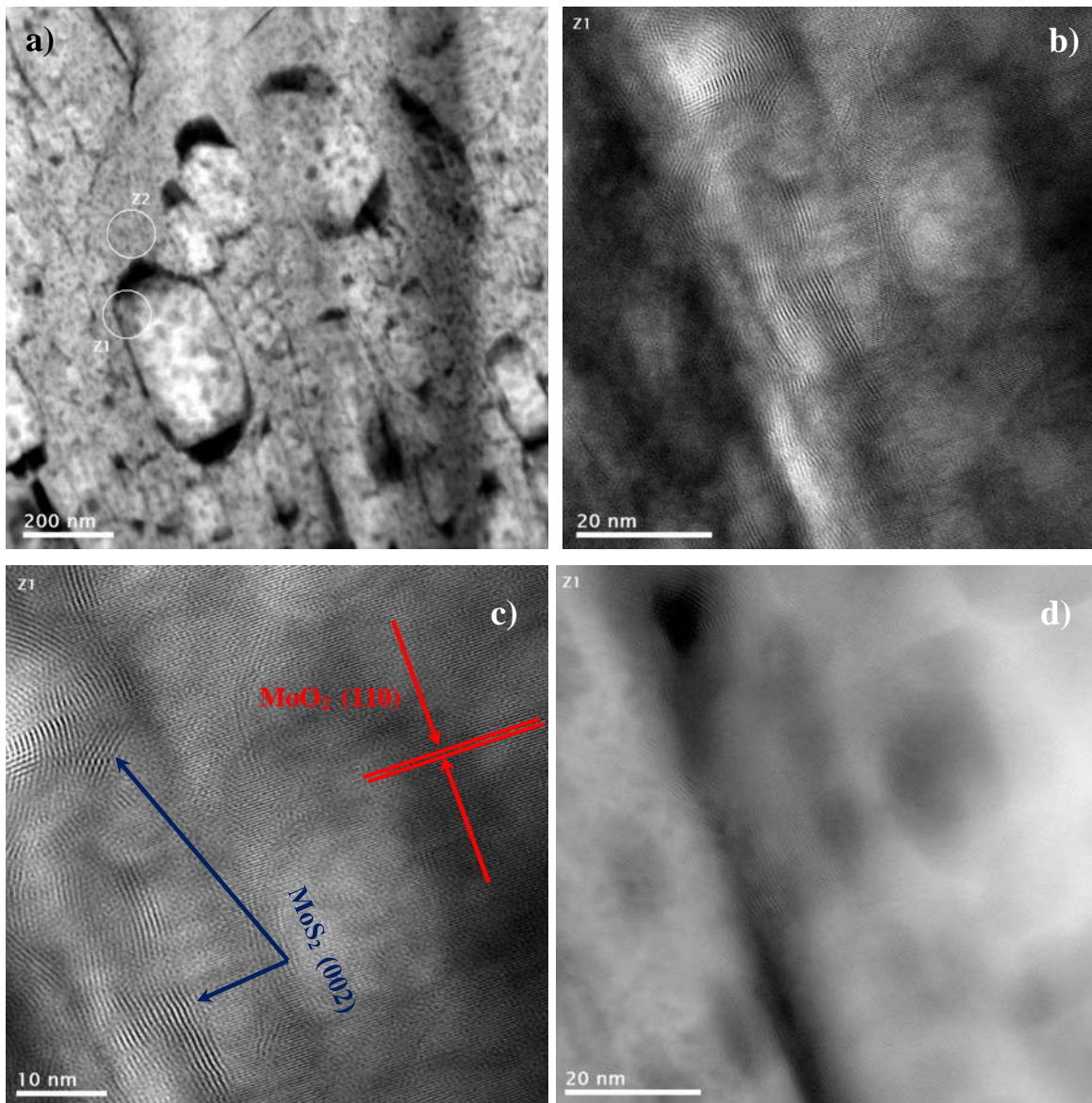


Figura 122. HRTEM de la muestra DCML2CS partícula ovalada.

La figura 123 muestra la zona que no tiene las estructuras ovaladas, indicada en la figura 122 a) como Z2; se observa una estructura mayormente de MoS₂ en el plano (002) porosa, de igual manera se observa entre 10 y 20 láminas en la dirección (002), no se observa otra estructura cristalina diferente.

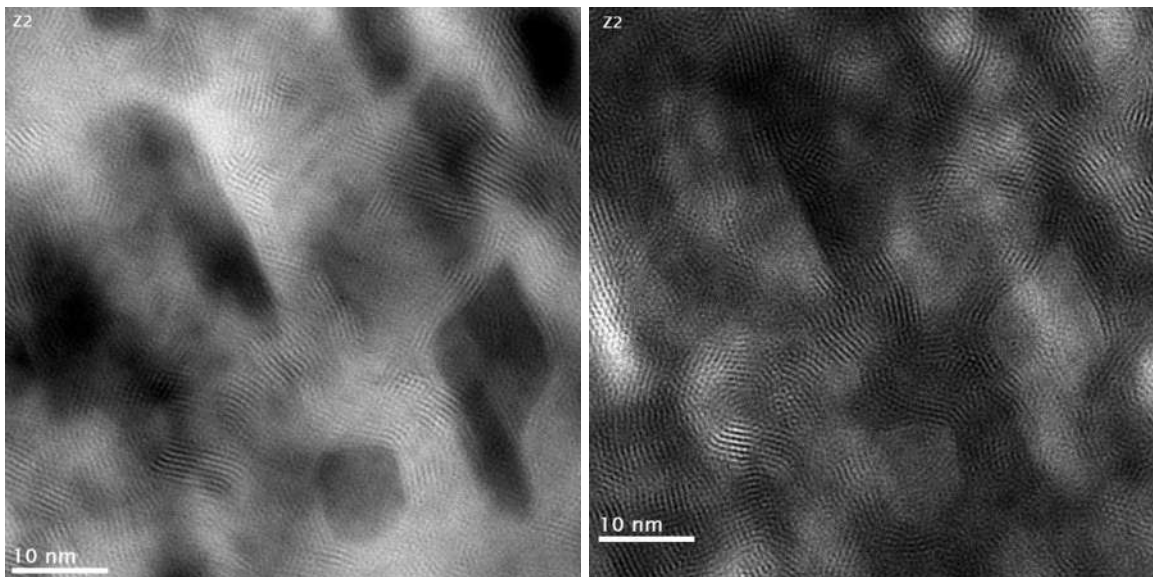


Figura 123. HRTEM de la muestra DCML2CS partícula ovalada, zona 2.

La figura 124 muestra otra zona en donde se observan partículas ovaladas un poco más pequeñas, el efecto es igual que las partículas grandes, se observa partículas ovaladas porosas, los planos cristalinos corresponden al MoO_2 en la dirección (110) y en los bordes se observan hasta 10 capas de MoS_2 en la dirección (002), la estructura de la Zona 3 (S3) donde no hay partículas ovaladas también se observa la estructura característica del plano (002) del MoS_2 en diferentes direcciones.

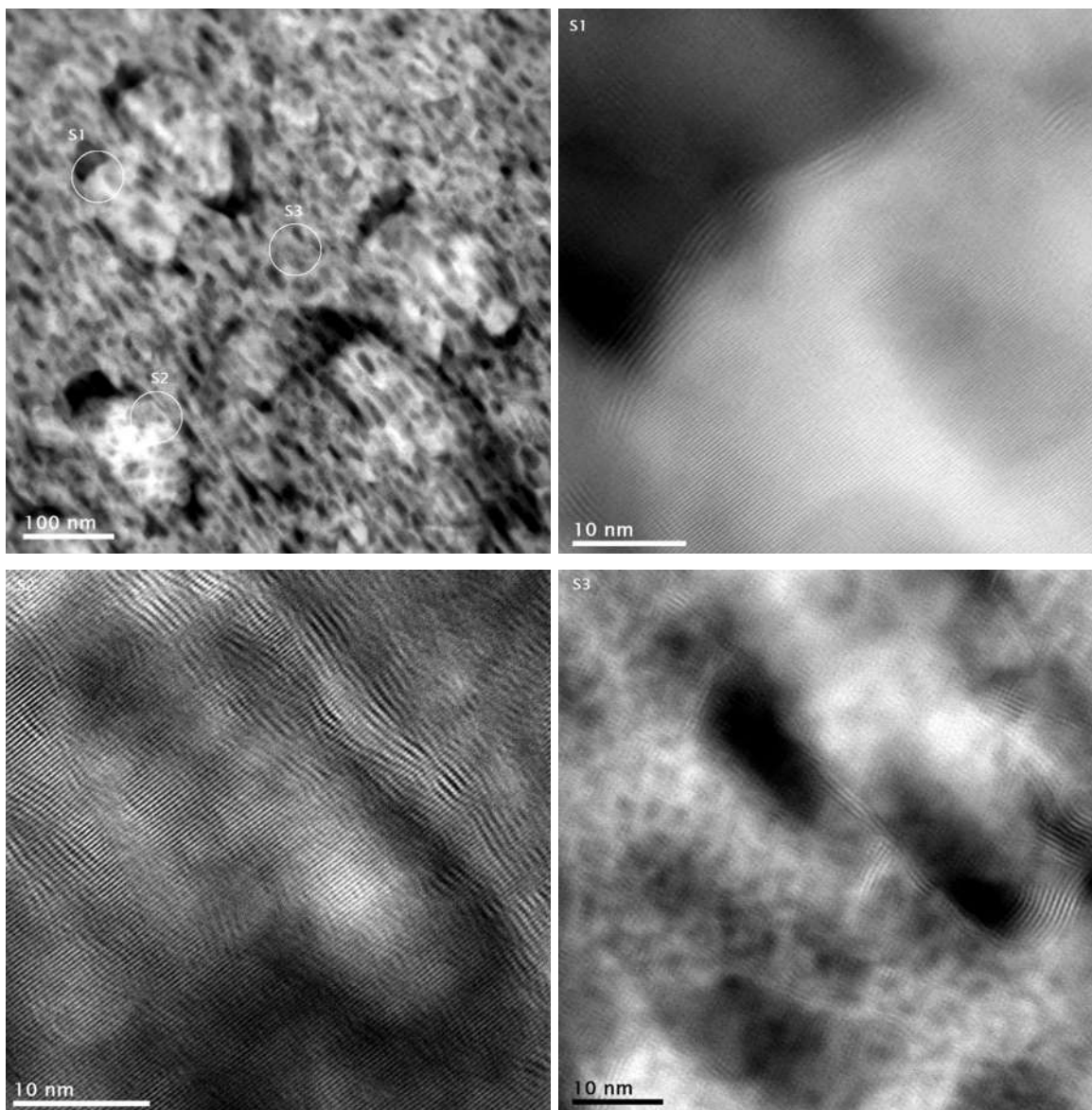


Figura 124. HRTEM de la muestra DCML2CS.

En la figura 125 se hizo alta resolución de la parte donde no hay partículas ovaladas, se aprecia claramente una estructura porosa llena de MoS_2 en la dirección (002), se observan en promedio 10 capas y el rango muestra variación de unas cuantas capas hasta 20 capas en todas las direcciones alrededor de los poros.

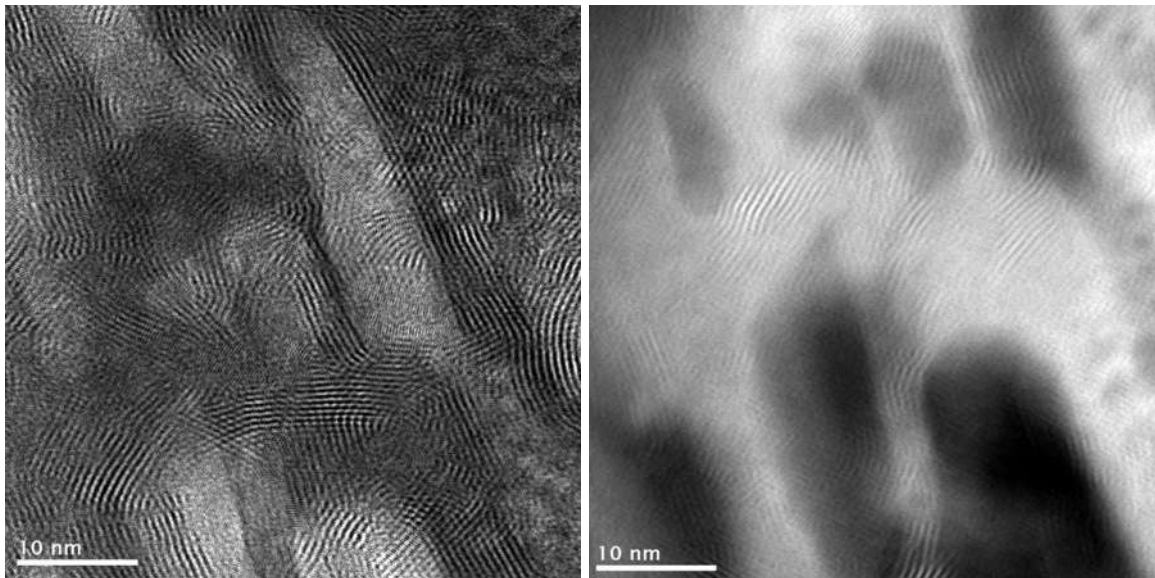


Figura 125. HRTEM de la muestra DCML2CS, zona 2.

La figura 126 muestra los patrones de difracción de 3 zonas diferentes, la zona D3 muestra un patrón característico de MoO_2 fase monoclinica orientado en la dirección (221), el cual es obtenido de una partícula ovalada, corroborando lo anteriormente descrito, también es posible observar la dirección (002) del MoS_2 de manera muy tenue. El patrón de difracción D4 muestra un patrón de anillos característico de MoS_2 policristalino en fase hexagonal y también es posible identificar de una manera tenue la difracción debida a un monocristal más pequeño de MoO_2 fase monoclinica orientada en la dirección (242). El patrón de difracción D5 muestra la difracción característica del MoS_2 policristalino, tal como se observó en las imágenes, sin embargo, es posible observar también un poco de textura, lo que significa que la dirección (002) del MoS_2 crece de manera preferencial en una dirección, la dirección de las grietas que se ven en la figura 117, el material se sulfura preferentemente en esa dirección, a pesar de la porosidad del material, la cual como se observa en la figura 124 también tiene una orientación preferencial hacia la dirección de las grietas, ya que forman poros alargados en esta dirección, lo que hace que los planos del MoS_2 (002) estén texturizados en esta dirección. La estructura cristalina del DCML2CS que es en terrazas logra una mejor sulfuración ya que el azufre puede penetrar más adentro y sulfurar mejor el material. El mecanismo de sulfuración es similar para DCML2CS y para DCML1S, pero debido a efectos difusionales, la sulfuración es más efectiva en DCML2CS que es una estructura tipo terrazas.

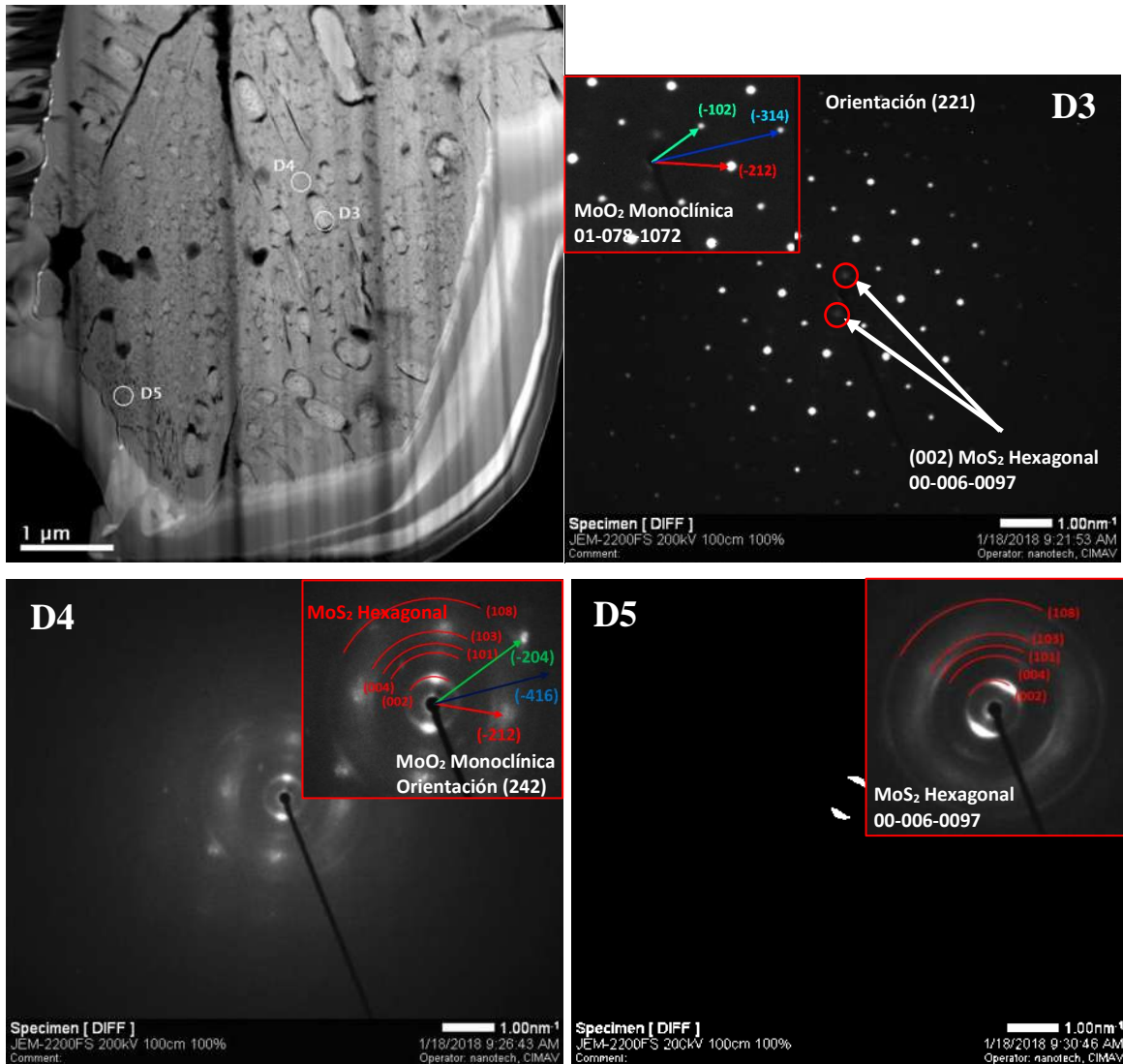


Figura 126. Patrones de difracción de la muestra DCML2CS.

4.4.1.3. Mecanismo de Sulfuración

En nuestros experimentos la sulfuración no fue completa de acuerdo al método propuesto de T. Leisegang et al [29] y expresado mediante las ecuaciones 7, este mecanismo de sulfuración contempla la difusión del hidrógeno a través de la estructura para reducir el molibdeno, el hidrógeno al ser de un tamaño muy pequeño no muestra problemas difusionales, penetrando la estructura a sulfurar y reduciendo todo el material a MoO₂. De acuerdo a la ecuación 6 y lo descrito anteriormente el molibdeno se redujo adecuadamente

de Mo^{+6} a Mo^{+4} , lo cual concuerda con los difractogramas de la figura 95 donde en ambos casos se encontró MoO_2 y ninguna señal de MoO_3 fue identificada corroborando la reducción completa del molibdeno. Para la segunda reacción descrita por la ecuación 6 el ácido sulfhídrico como fuente de azufre es más grande que el hidrógeno y presenta problemas difusionales importantes, lo que impide que el azufre esté disponible en toda la estructura, debido a ello a estas condiciones no se logra la sulfuración completa. Los resultados muestran partículas de MoO_2 en ambas estructuras (DCML2S y DCML2CS), las cuales están recubiertas de MoS_2 en la dirección (002), se encontró dos a tres capas de MoS_2 para la muestra DCML1S y de 10 a 20 capas para la estructura DCML2CS, las estructura con terrazas de la muestra DCML2CS al tener lamina existe una separación natural entre ellas, lo que permite una más eficiente difusión del ácido sulfhídrico y en consecuencia un mayor grado de sulfuración, para la muestra terraceda también se observó una textura en porosidad y en la orientación del MoS_2 , los cuales concuerdan con la formación de las terrazas.

4.4.1.4. Sulfuración de Estructuras Calcinadas a Diferentes Temperaturas y Sometidas a Molienda Mecánica.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la sección anterior, se tomó algunos materiales calcinados a diferentes temperaturas y sometidos al proceso de molienda mecánica para sulfuración. Los resultados se muestran a continuación.

4.4.1.4.1. Efecto de la Temperatura de Sulfuración en las Estructuras de Molibdeno.

Las muestras DCML2 y DCML2C en fase hexagonal y tetragonal respectivamente fueron sometidas a sulfuración a diferentes temperaturas, se sulfuro a 400 y 550 °C y se comparó con los resultados de estas muestras sulfuradas a 500 °C (sección 4.4.1), los resultados de SEM no muestran un cambio evidente en la morfología al cambiar las temperaturas de sulfuración en el rango de 400 a 550 °C.

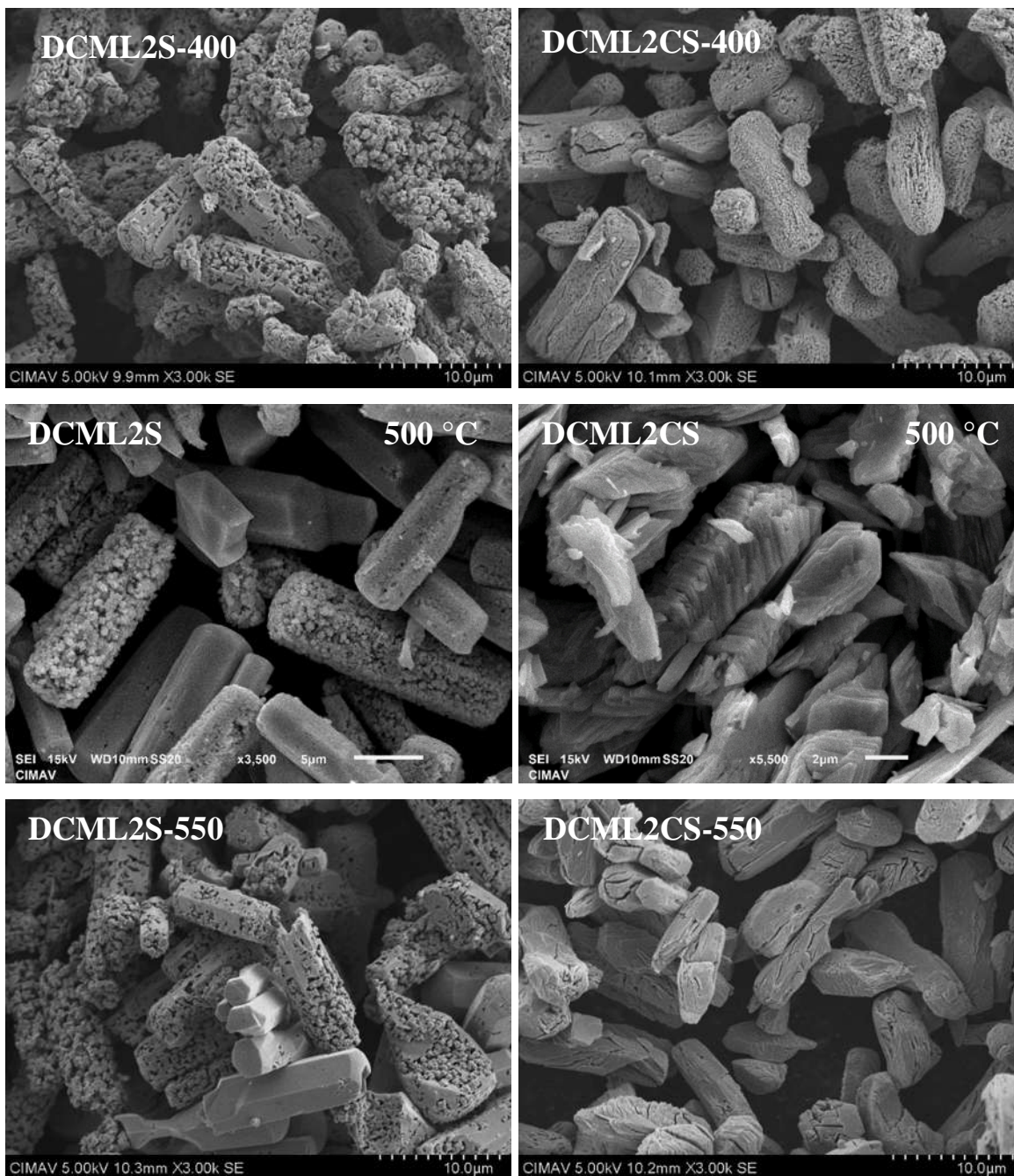


Figura 127. Imágenes de SEM de DCML2 y DCML2C sulfuradas a 400, 500 y 550 °C.

La tabla 13 muestra el resumen obtenido por análisis elemental para estas muestras obtenido mediante EDS en SEM, el análisis gráfico se encuentra en la figura 128, donde se muestra la composición de los materiales sulfurados a 400, 500 y 550 °C, los resultados demuestran muy poca dependencia del grado de sulfuración con la temperatura para estos materiales, el efecto de las estructuras, barras hexagonales o barras con terrazas (estructura

cristalina hexagonal y ortorrómbica respectivamente) muestran una pequeña dependencia, donde se logra mejor sulfuración para las estructuras de barras con terrazas, esta tendencia fue mucho más marcada en la muestra sulfurada a 500 °C, lo cual se discutió anteriormente. En este rango de temperaturas y a estas condiciones de sulfuración existe poca diferencia en el grado de sulfuración obtenido.

Tabla 13. Resumen sulfuración 4 h 4 °C/min y flujo 15 % H₂S/H₂ a 400, 500 y 550 °C.

Muestra	Temperatura	% MoS ₂	% MoO ₂
DCML2S-400	400	18.0	82.1
DCML2S	500	13.1	86.8
DCML2S-550	550	10.2	89.8
DCML2CS-400	400	21.8	78.2
DCML2CS	500	48.9	51.1
DCML2CS-550	550	14.1	85.9

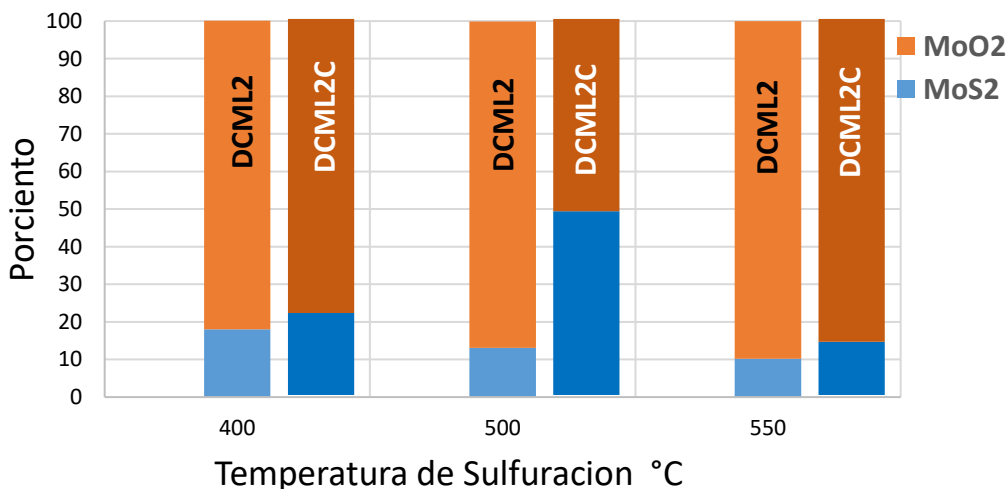


Figura 128. Sulfuración a 400, 500 y 550 °C de las muestras DCML2 y DCML2C.

4.4.1.4.2. Sulfuración de Muestras Laminares a Diferentes Temperaturas.

La muestra de MoO₃ Ortorrómbica donde las terrazas se ven más definidas (DCT550) así como la muestra DCT650-1H donde las láminas están completamente sueltas, fueron

sometidas al proceso de sulfuración en las mismas condiciones descritas anteriormente (sección 4.4.1); con el fin de observar el efecto del tiempo de sulfuración, se empleó la sulfuración tradicional para la muestra DCT650-1HS (4 h) y a las muestras DTC550S y DTC650S se les dio un proceso de sulfuración de 1 h. Los resultados mostrados en la figura 129 muestran las estructuras después de sulfuración, todos los materiales presentan la morfología característica del óxido, sin embargo, en las muestras donde las láminas están completamente sueltas, se observa la formación de estructuras tipo esféricas en la superficie, muy similares a las encontradas cuando se sulfuro la muestra DCML2.

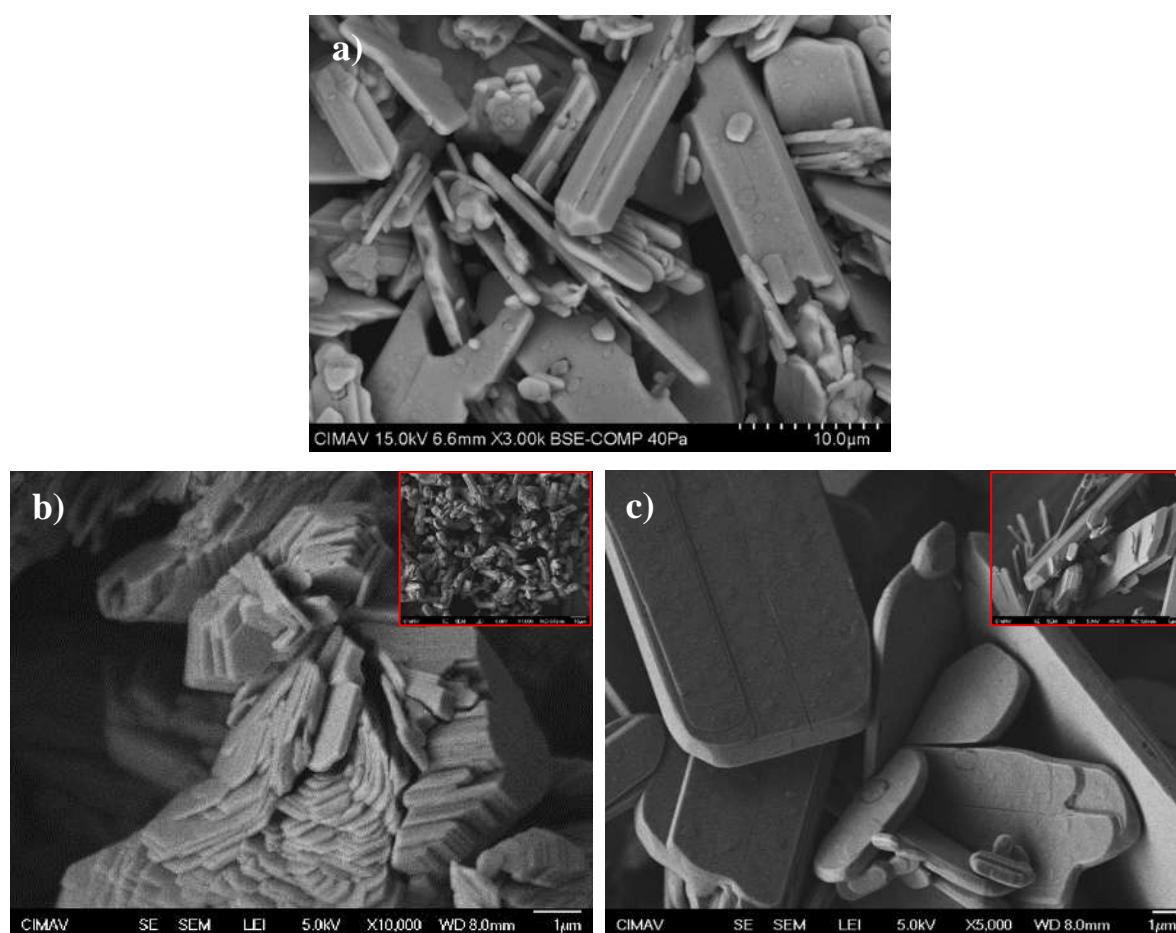


Figura 129. Imágenes de SEM de a) DCT650-1HS, b) DCT550S sulfurada por 1 h y c) DCT650S sulfurada por 1 h.

La tabla 14 y figura 130 muestran el grado de sulfuración para ambos casos, se puede observar que al estar las láminas aún unidas en el centro cuando son sintetizadas a 550 °C no

muestran un efecto diferente a cuando están totalmente formadas a 650 °C, ambas presentan niveles de sulfuración muy parecidos, el llevar a cabo la sulfuración de 1 h a 4 h tuvo un efecto muy pequeño, durante la primera hora se sulfuro un 42.5 %, mientras que en las siguientes 3 h de tratamiento solo se logró una sulfuración del 8.4 % adicional. Los resultados confirman la sulfuración mas importante ocurre durante los primeros minutos del tratamiento.

Tabla 14. Resumen sulfuración 4 h 4 °C/min y flujo 15 % H₂S/H₂.

Muestra	Temperatura	% MoS ₂	% MoO ₂
DCT550-S	500-1H	39.4	60.6
DCT650-S	500-1H	42.5	57.5
DCT650-S	500-4H	50.9	49.1

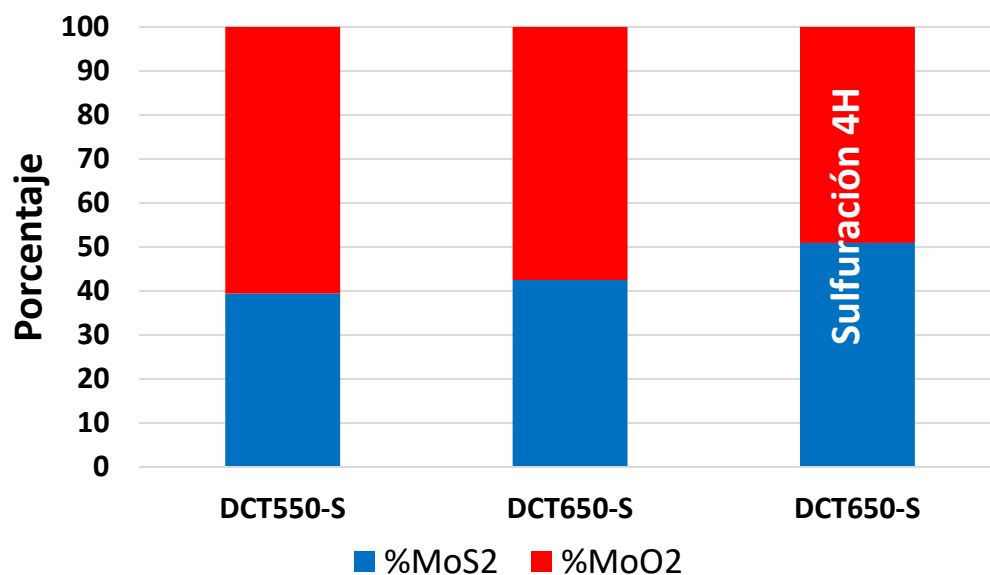


Figura 130. Sulfuración de las muestras DCT550 y DCT650-1H por 1 h y 4 h.

La figura 131 muestran los patrones de difracción de las muestras sulfuradas con 1 h de tiempo, los resultados muestran patrones con poca cristalinidad, donde es posible identificar la señal del MoO₂, adicionalmente algunas señales de MoS₂ son mostradas, lo que indica que el sulfuro de molibdeno está en tamaño nanométrico.

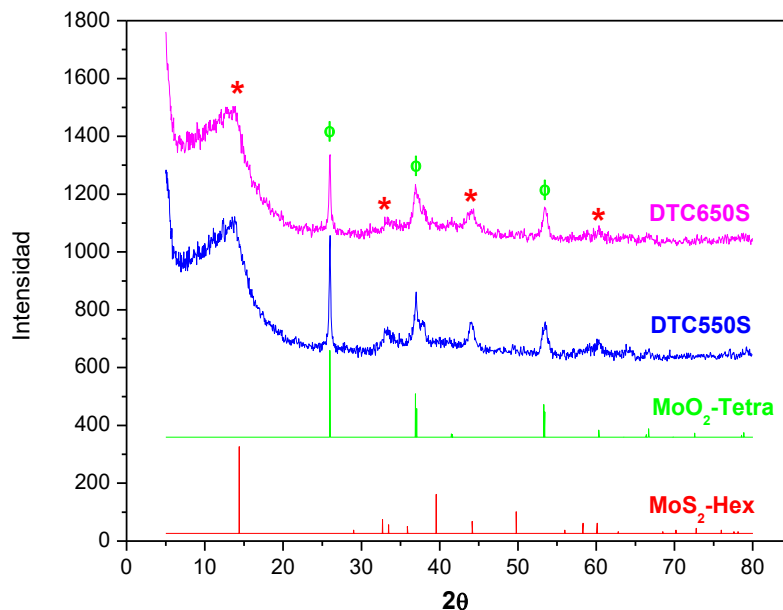


Figura 131. Difracción de XRD de DCT550S y DCT650S.

4.4.1.4.3. Sulfuración de Muestras Después de Molienda Mecánica Húmeda.

La muestra DC-650-1H que es una muestra obtenida a partir de la calcinación de DCML2 a 650 °C por 1 h para la formación de estructuras en forma de láminas (sección 4.2.3), la muestra DCML2 (barras hexagonales-MoO₃ Hexagonal) y la muestra DCML2C (barras hexagonales con terrazas-MoO₃ Ortorrómico) fueron sometidas al tratamiento de molienda mecánica húmeda por 1 y 2 h (sección 4.4.1). La sulfuración de las muestras DC-650-1H, DCML2 y DCML2C después de molienda mecánica 1 y 2 h se lleva a cabo en un horno tubular a 500°C por 4 h, la temperatura se alcanzó a una rampa de 4 °C/min en un flujo reductor de 15 % H₂S/H₂. Las figuras 132, 133 y 134 muestran la morfología después del tratamiento de sulfuración.

La muestra DCT650-1HS en forma de láminas (sulfurada) muestra una morfología muy similar a antes del proceso, en SEM es posible ver la formación de estructuras tipo esféricas en la superficie de las láminas, esta formación es muy similar a las formaciones encontradas en las estructuras DCML2S, las láminas después de la molienda húmeda

morfológicamente sufren pocos cambios, sin embargo la morfología después de sulfuración muestra el mismo comportamiento que la muestra DCT650-1HS, en la muestra sometida a molienda mecánica de 2 h se aprecia más la formación de láminas con estructuras tipo esféricas, la tabla 15 y figura 135 muestran el grado de sulfuración obtenido de estas estructuras, las muestra laminada (DC-650-1H) y la muestra laminada sometida a molienda mecánica húmeda por una hora, presentan prácticamente el mismo grado de sulfuración, el cual está arriba del 50 % y es mejor que el reportado en las estructuras de barras hexagonales (DCML2) y en las estructuras hexagonales con terrazas (DCML2C), el tener estructuras en forma de láminas fomenta la sulfuración del material, sin embargo el tratamiento de molienda mecánica a una hora no tiene mayor efecto en el grado de sulfuración, se encontró que al someter la muestra a molienda mecánica húmeda la sulfuración decrece alrededor del 46 % formando mayor cantidad de MoO_2 .

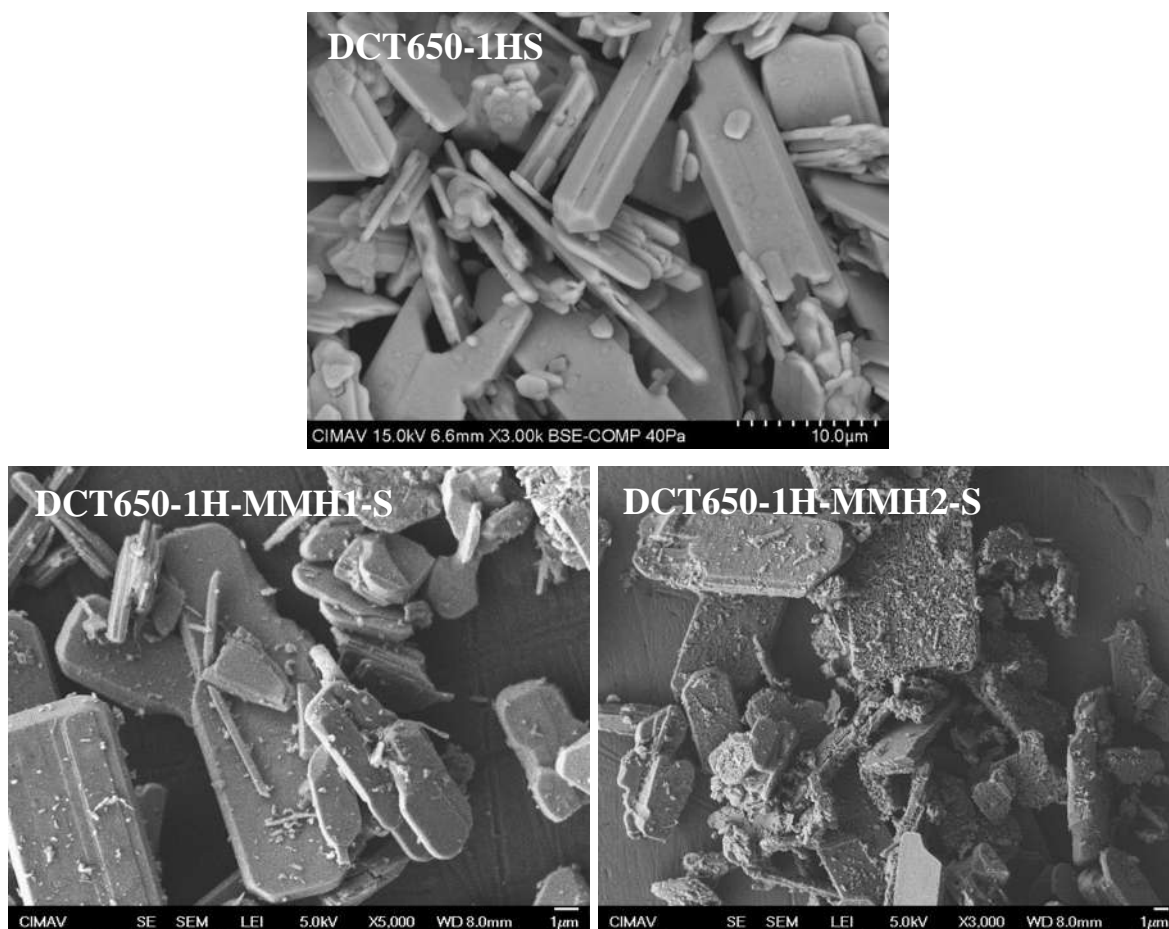


Figura 132. Imágenes de SEM de DCT650-1HS, DCT650-1H-MMH1-S y DCT650-1H-MMH2-S sulfuradas a 500 °C.

La figura 133 muestra los materiales DCML2 después de molienda mecánica húmeda por 1 y 2 h, en la muestra que fue sometida a molienda mecánica húmeda por 1 h, su morfología es muy parecida a la de la muestra sin molienda mecánica, sin embargo, el grado de sulfuración obtenido incrementa alrededor de un 76 %, mostrando sulfuración arriba del 50 %, sin embargo, al someter a molienda mecánica por 2 h, el grado de sulfuración cae arriba del 50 %, esto de acuerdo a la tabla 15 y figura 135.

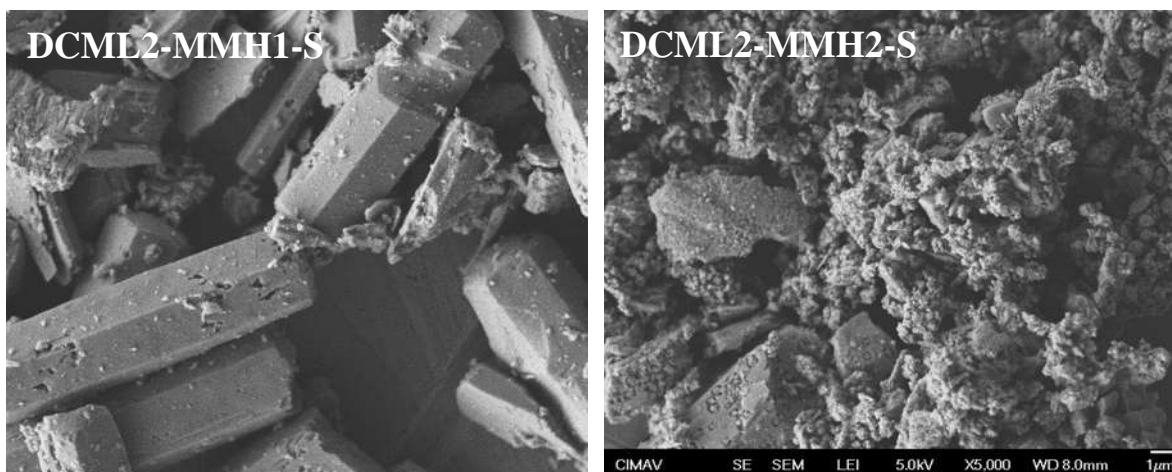


Figura 133. Imágenes de SEM de DCML2-MMH1-S y DCML2-MMH2-S sulfuradas a 500 °C.

La figura 134 muestra las estructuras hexagonales con formación de terrazas después del tratamiento de molienda mecánica húmeda por 2 h, la morfología mostrada por SEM es muy similar a la de la muestra sin tratamiento por molienda mecánica, sin embargo, la tabla 15 y figura 135 muestran un incremento cercano al 22 % en el grado de sulfuración.

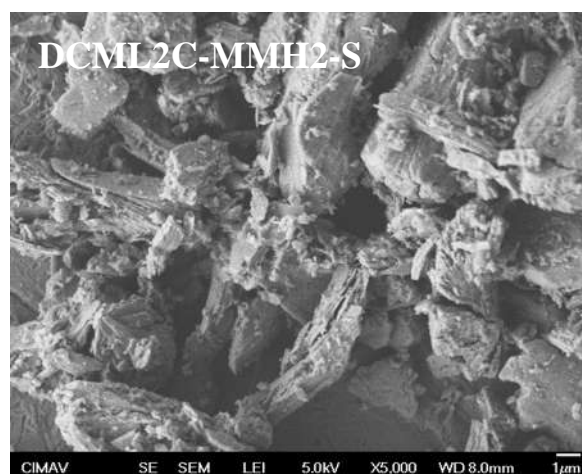


Figura 134. Imágenes de SEM de DCML2C-MMH2-S sulfurada a 500 °C.

Tabla 15. Resumen sulfuración 4 h 4 °C/min y flujo 15 % H₂S/H₂ después de molienda mecánica húmeda.

Muestra	Temperatura	% MoS ₂	% MoO ₂
DCT650-1HS	500	50.9	49.1
DCT650-1H-MMH1-S	500	53.5	46.5
DCT650-1H-MMH2-S	500	27.3	72.7
DCML2S	500	13.1	86.8
DCML2-MMH1-S	500	54.2	45.8
DCML2-MMH2-S	500	22.2	77.8
DCML2CS	500	48.9	51.1
DCML2C-MMH2-S	500	62.6	37.4

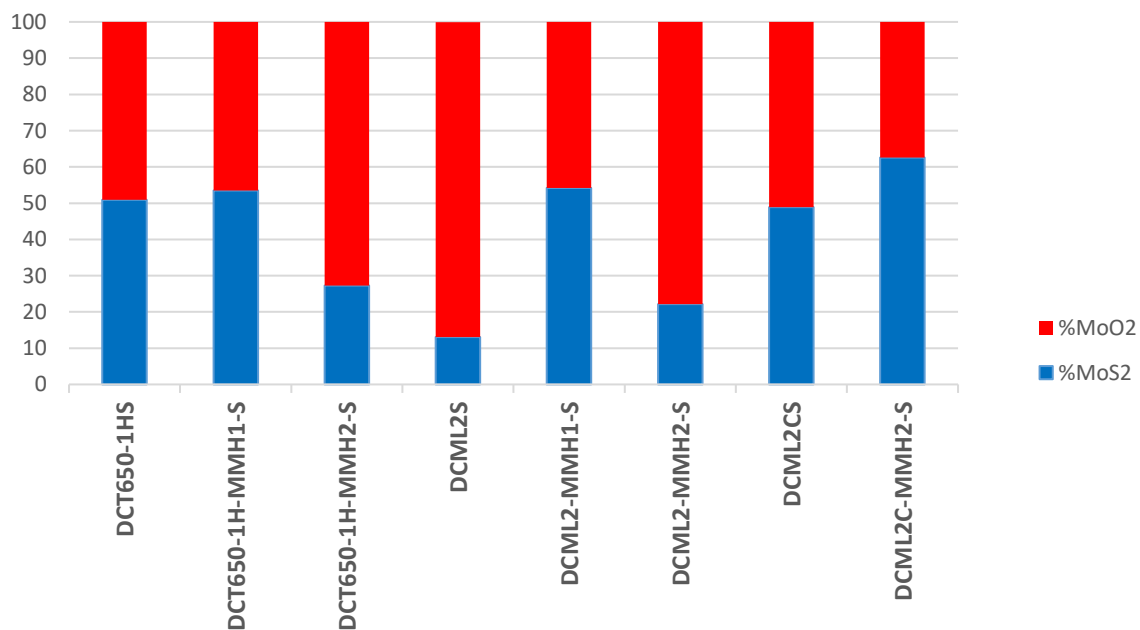


Figura 135. Sulfuración después de molienda mecánica húmeda.

4.4.1.4.4. Sulfuración de Muestras Después de Molienda Mecánica Seca.

La muestra DCML2 después de molienda mecánica en seco por 1 h por el procedimiento descrito en la sección 4.3,2 y sulfurada por 1 h (DCML2-MM1H-S), además la muestra anterior pero sometida antes de sulfuración a un proceso de calcinación de 550 °C (DCML2-MM1-550-S) y a 650 °C (DCML2-MM1-650-S) fueron analizadas mediante EDS.

La figura 136 muestra las imágenes antes (izquierda) y después (derecha) de sulfuración, para la muestra en la cual se logró una gran reducción en el tamaño del material, como es la muestra DCML2-MM1H-S y la muestra calcinada a 550 °C previa a la sulfuración (DCML2-MM1-550-S) el proceso de sulfuración formó estructuras esféricas en el material tal como se muestra en la figura 136 b) y d), donde las partículas crecieron a tamaños de 200 a 300 nm, independientemente del tamaño de la muestra previa a la sulfuración, en la muestra DCML2-MM1H-650S calcinada a 650 °C previa a la sulfuración se formaron láminas, las cuales después de la sulfuración tienen una morfología muy parecida a la que tenían antes de ser sulfuradas, se observa en superficie también la formación de partículas esféricas.

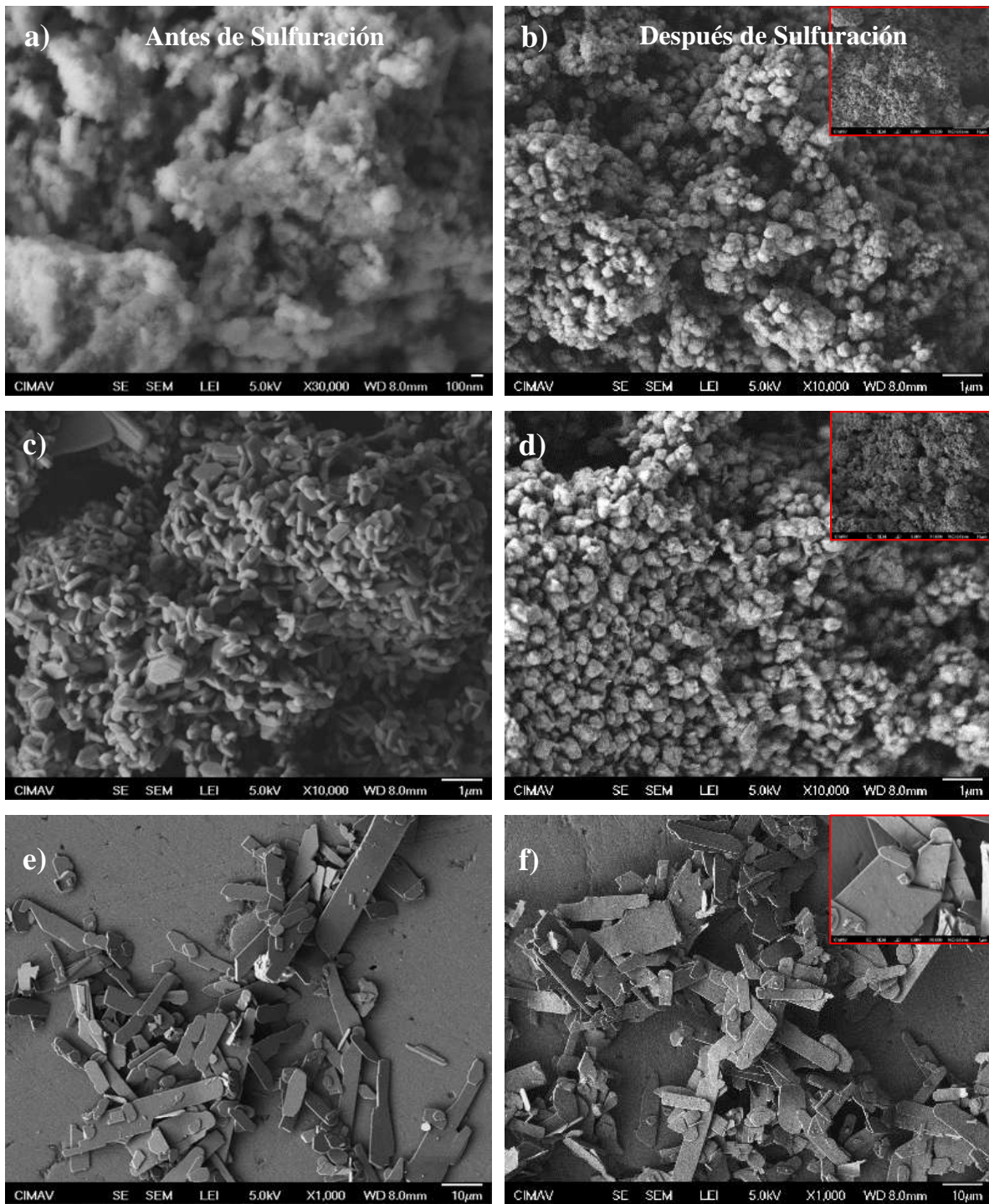


Figura 136. EDS a) DCML2-MM1H, b) DCML2-MM1HS, c) DCML2-MM1H-550 d) DCML2-MM1H-550S, d) DCML2-MM1H-650 y e) DCML2-MM1H-650S.

La tabla 16 y la figura 137 muestra el grado de sulfuración de los materiales sometidos a molienda mecánica, el resultado indica una muy pobre sulfuración para los materiales con

tamaño de partícula muy pequeño, la disminución de tamaño de las estructuras inhibió la sulfuración de los materiales generando una gran formación de MoO_2 , el cual mostró un crecimiento de acuerdo a los resultados de SEM de la figura 136. A pesar de que las estructuras laminares tuvieron mayor grado de sulfuración, este disminuyó alrededor del 31 % de la muestra calcinada a estas mismas condiciones sin molienda mecánica.

Tabla 16. Resumen sulfuración 1 h 4 °C/min y flujo 15 % $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ después de molienda mecánica seca.

Muestra	Temperatura	% MoS_2	% MoO_2
DCML2S	500-4H	13.1	86.8
DCML2-MM1H-S	500-1H	8.9	91.1
DCML2-MM1H-550-S	500-1H	9.6	90.4
DCML2-MM1H-650-S	500-1H	35.2	64.8

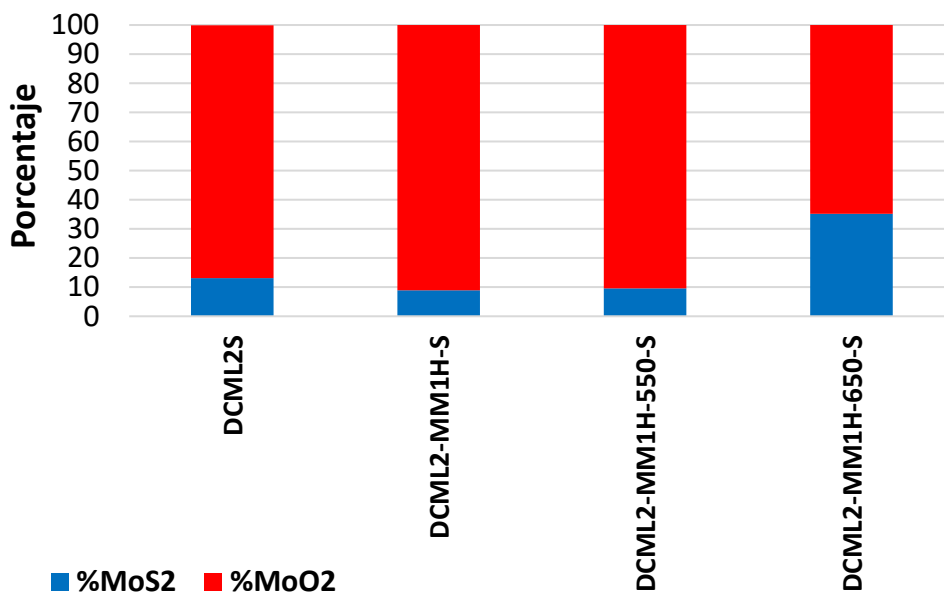


Figura 137. Sulfuración a 500 °C 1 h después de molienda mecánica seca.

La figura 138 muestra el patrón de difracción de las muestras sometidas a molienda mecánica seca, se pueden ver señales muy intensas para el MoO_2 , mientras que la señal del MoS_2 es casi imperceptible, al igual que el análisis de la muestra compuesta de láminas el

patrón de difracción para la muestra DCML2-MM1H-650S muestra una estructura pobremente cristalina, en donde las señales del MoO_2 están muy tenues, lo que indica un bajo crecimiento cristalino de ambas fases.

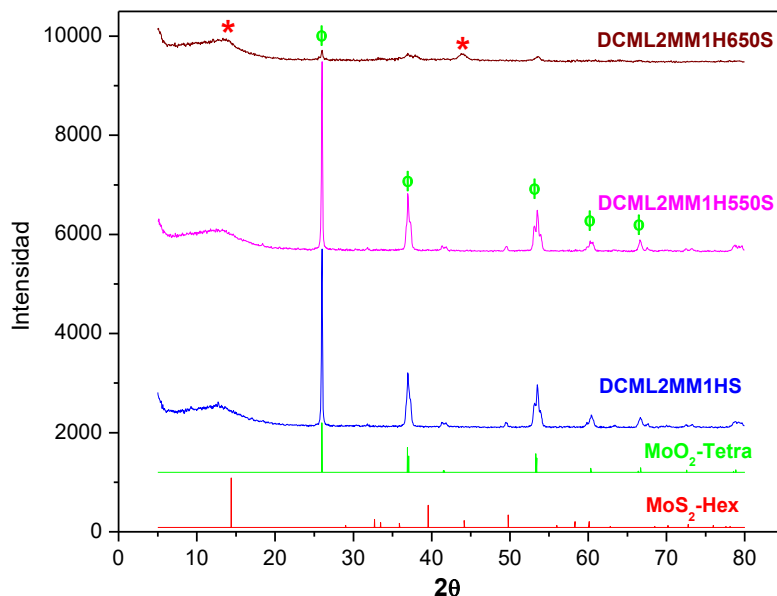


Figura 138. Difracción de XRD de DCML2 sulfurado después de una hora de molienda mecánica (DCML2MM1HS), calcinación a 550 °C previo a sulfuración (DCML2MM1H550S) y D calcinación a 650 °C previo a sulfuración (DCML2MM1H650S).

4.5. Pruebas Tribológicas

Las pruebas tribológicas son llevadas a cabo en un tribómetro marca Nanovea modelo T1 en el cual se pueden llevar a cabo diferentes pruebas como: medición recíproca, pin-on-disk en medio líquido y seco. Las pruebas tribológicas son corridas en modo pin-on-disk en medio líquido, tal como se muestra en la figura 139.



Figura 139. Esquema para pruebas tribológicas sumergidas en medio líquido.

Previo a las pruebas tribológicas se cortó un acero al carbón 1018, el cual es el más común de los aceros rolados en frío y es un producto muy útil debido a sus características típicas de buena resistencia mecánica y buena ductilidad. Las probetas son preparadas con las dimensiones de 2 pulgadas de largo por 1 pulgada de ancho y 1/8 de pulgada de espesor, después del corte, las probetas son pulidas en una de sus caras con acabados de lija de carburo de silicio grano 1200 granos por unidad. La figura 140 muestra la superficie analizada por AFM en una zona de $75 \times 75 \mu\text{m}$, la rugosidad encontrada por esta técnica fue de 41.6 nm, mientras que, en una técnica más general, donde el barrido fue de algunos milímetros se encontró una rugosidad de 320 nm. La dureza del material encontrada fue dureza Rockwell C de 24.6 HRC.

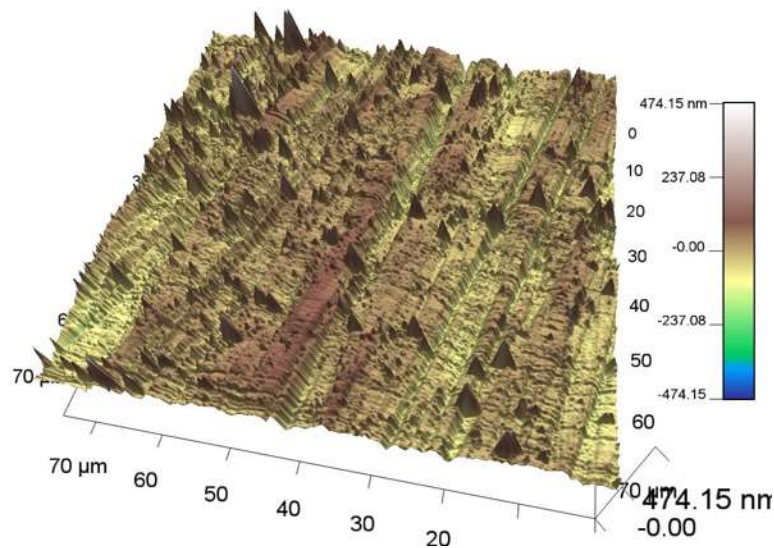


Figura 140. Medición de AFM del acero al carbón 1018 pulido lija 1200.

Para las pruebas tribológicas se tomó el sustrato previamente pulido de acero al carbono 1018 y se sujetó en el portamuestras para líquidos, donde 50 mL de una solución al 3 % del material a probar en aceite de soya es vertida en el recipiente inundando el sustrato a probar. Previamente el tribómetro fue alineado para que el brazo presente una carga normal a la superficie y se puso en la punta una esfera de 6 mm de acero inoxidable 2100. Una vez preparado el tribómetro se baja el brazo sobre la pieza de acero al carbono 1018 y se pone una carga de 20 N.

Se programa el equipo por una hora con una velocidad de 60 mm por minuto y un radio de 5 mm, las mediciones de coeficiente de fricción en función del tiempo son tomados para cada material.

4.5.1. Mediciones tribológicas de materiales de molibdeno fase hexagonal y ortorrómbica.

Los materiales de óxido de molibdeno (MoO_3) con morfología de barras hexagonales con estructura hexagonal (DCML2), óxido de molibdeno (MoO_3) con morfología de compuestas de láminas transversales o longitudinales con estructura ortorrómbica (DCML2C) y ambos materiales después del proceso de sulfuración, parcialmente sulfurados (DCML2S y DCML2CS) son probados en las pruebas tribológicas.

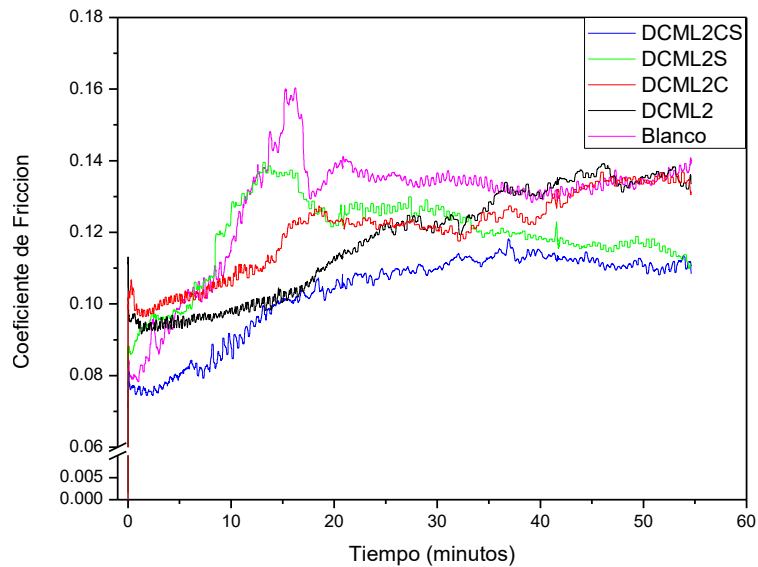


Figura 141. Pruebas tribológicas de materiales en forma de óxido (DCML2, DCML2C) y parcialmente sulfurados (DCML2S, DCML2CS).

La figura 141 muestra los resultados de los coeficientes de fricción entre el acero al carbono 1018 y el acero inoxidable 2100 en medio líquido de aceite de soya al 0.3 % de los materiales probados (DCML2, DCML2C, DCML2S y DCML2CS), previamente a los análisis se corrió una prueba solamente con el aceite de soya para ver el desgaste y el coeficiente de fricción con fines de comparación. Los resultados indican que cuando la prueba es corrida solo en medio de aceite de soya se tiene un incremento del coeficiente de fricción y posteriormente este tiende a estabilizarse, al final de la prueba su coeficiente es 0.1396. Los materiales en forma de óxido de molibdeno (DCML2 y DCML2C) inician con un coeficiente ligeramente superior, sin embargo, el coeficiente no sube tan abruptamente como cuando existe solo el líquido, estos materiales ayudan a disminuir el coeficiente de fricción en los primeros minutos, sin embargo, al final de la prueba el coeficiente de fricción es muy similar al del blanco para ambos materiales. Los materiales parcialmente sulfurados (DCML2S y DCML2CS) muestran un comportamiento muy diferente, a pesar de no estar completamente sulfurados, el material con más dióxido de molibdeno (discusión sección 4.4) DCML2S, presenta un incremento en el coeficiente de fricción, sin embargo después de 15 minutos de la prueba el coeficiente de fricción comienza a disminuir, para el material más sulfurado (DCML2CS) el coeficiente de fricción comienza más bajo que todos los materiales,

luego este sube gradualmente, sin embargo se estabiliza en un valor bajo a partir de la media hora; los dos materiales parcialmente sulfurados mostraron un decremento en el coeficiente de fricción al final de la prueba mayor al 20 %.

Las placas de acero 1018 son recuperadas después de la prueba, lavadas con aceite de soya, secada con alcohol y guardadas para su caracterización. Las pruebas son etiquetadas de acuerdo a la prueba con la nomenclatura de la tabla 17.

Tabla 17. Nomenclatura de las placas

Material Probado	Nombre de la Placa
BLANCO	TB
DCML2	T2
DCML2C	T2C
DCML2S	T2S
DCML2CS	T2CS
DCML2CS	*T2CS1 %

*El material DCML2CS fue probado con una concentración de 1 % mayor al 0.3 % que fue la de prueba de los demás materiales.

Las placas son caracterizadas por microscopia electrónica de barrido, los resultados son mostrados y discutidos en las siguientes figuras.

La figura 142 muestra uno de los blancos probados en las mismas condiciones en el tribómetro, los resultados muestran un desgaste de la pieza consistente con la prueba tribológica realizada, donde se pudo medir el ancho de la huella de 239 y 235 μm ; en este reporte solo se muestran resultados del blanco de la figura 141.

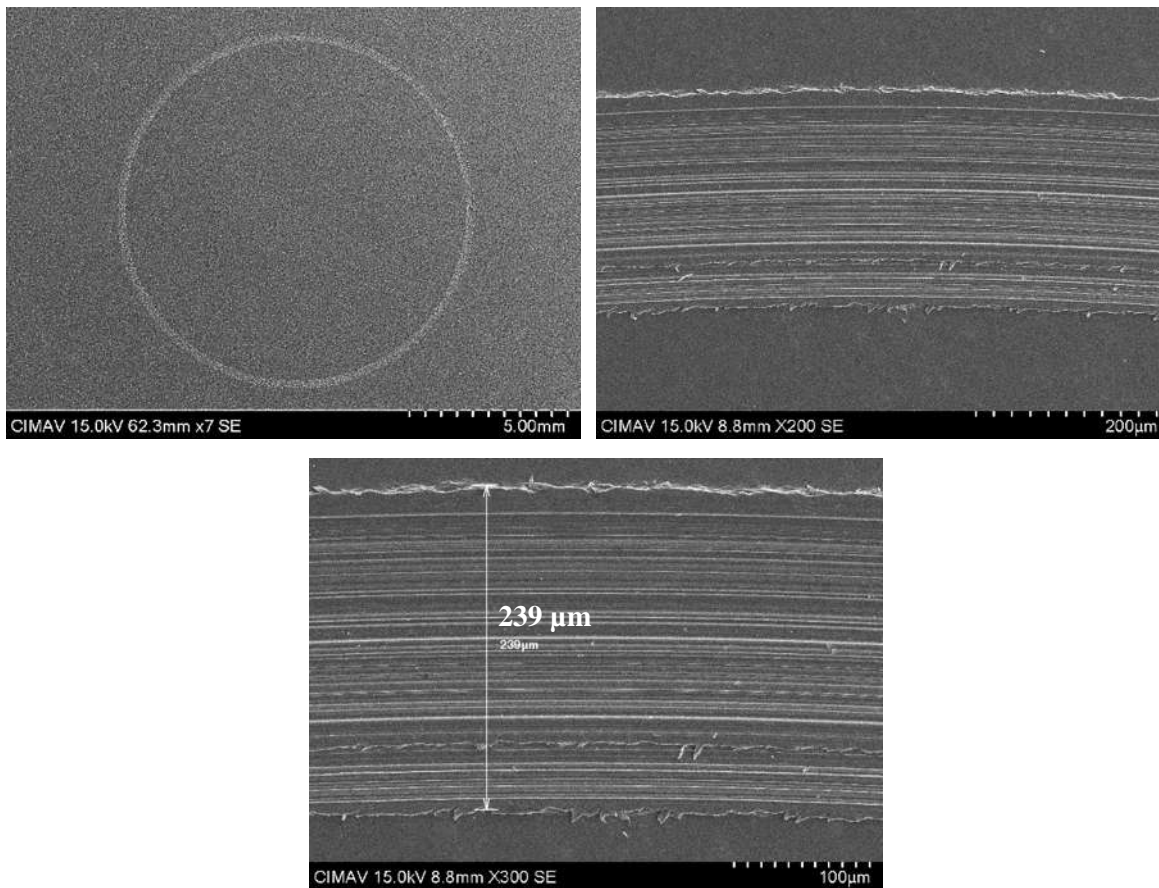


Figura 142. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido de aceite de soya TB.

La figura 143 muestra las imágenes tomadas al sustrato T2 donde fue probada la muestra DCML2, los resultados muestran una huella consistente de 178 μm , lo cual representa una disminución del desgaste del 25.5 % con la adición de DCML2, se aprecia también algunas partículas entre la huella.

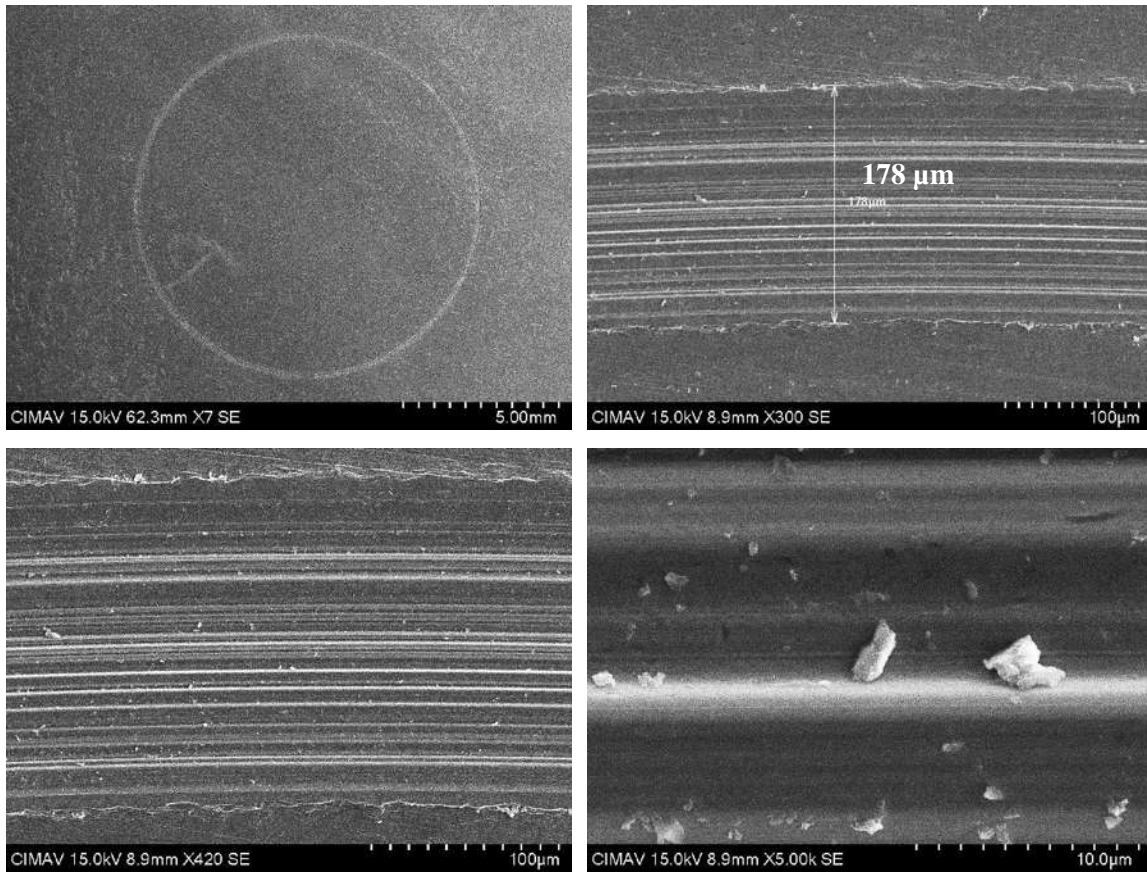
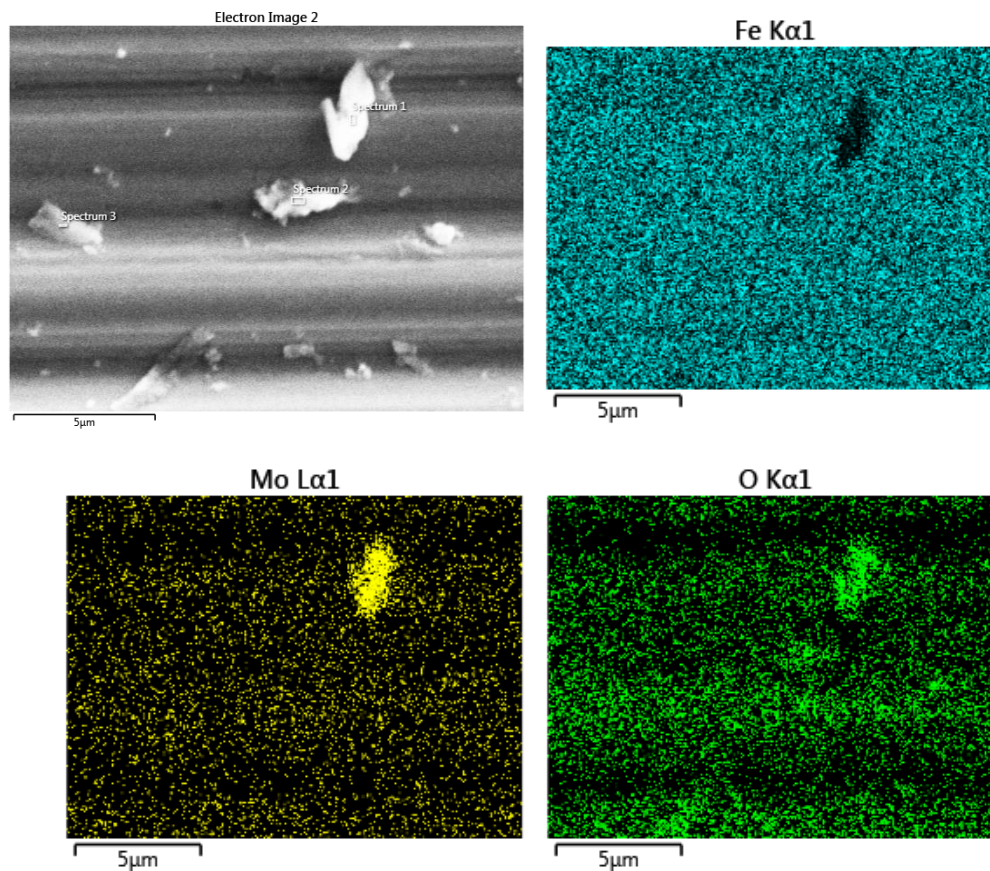


Figura 143. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2 en aceite de soya T2.

La figura 144 muestra un mapeo y análisis elemental de una zona con partículas dentro de la huella del acero al carbón 1018, la cual dejó el tribómetro, para fines de análisis no se ponen todos los elementos resultado del mapeo presentes en el acero al carbón 1018, sino que se muestran solo aquellos que tienen interés con la hipótesis de que las barras del óxido de molibdeno hexagonal, están entrando en contacto con el lubricante disminuyendo el desgaste de las piezas, para este fin solo se mostrara los elementos mapeados de Fe, Mo, O y S cuando se trate de los materiales sulfurados. En la figura 144 se muestran los mapeos donde es claramente evidente que algunas partículas de óxido de molibdeno entran en contacto, las cuales son quebradas por las dos piezas en movimiento y contribuyen a minimizar el desgaste y bajar el coeficiente de fricción como se mostró anteriormente, los sitios analizados se encontró molibdeno, lo que demuestra la función del óxido de molibdeno como lubricante, también se encontró otras partículas, las cuales se deben al desprendimiento del mismo material.



Zona	C	O	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	9.6	24.9	0.1	0.4	31.1	33.9	100.00
Spectrum 2	8.9	7.2	0.3	0.9	81.9	0.9	100.00
Spectrum 3	7.0	1.8	0.2	0.9	90.2	-	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 144. Análisis elemental y mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2 en aceite de soya T2.

La figura 145 muestra las imágenes tomadas al sustrato T2C donde fue probada la muestra DCML2C, los resultados muestran una huella consistente de 142 μm , lo cual representa una disminución del desgaste cercana al 41 % con la adición de DCML2C, se aprecia también algunas partículas entre la huella, debido a la morfología de esta muestra discutida en la sección 1.2, es probable que las láminas de las estructuras hexagonales se

hallan desprendido más fácilmente y entrado en medio del contacto, logrando una lubricación de las piezas en movimiento.

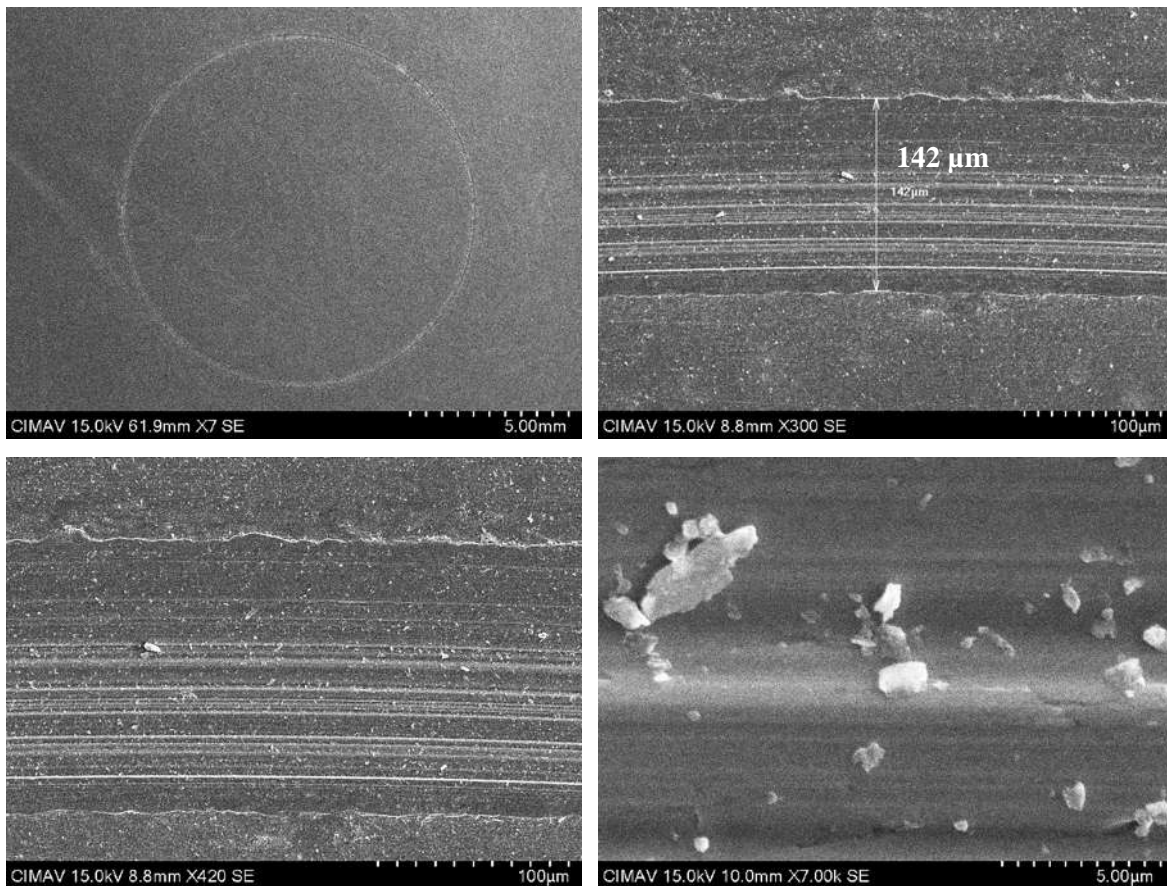
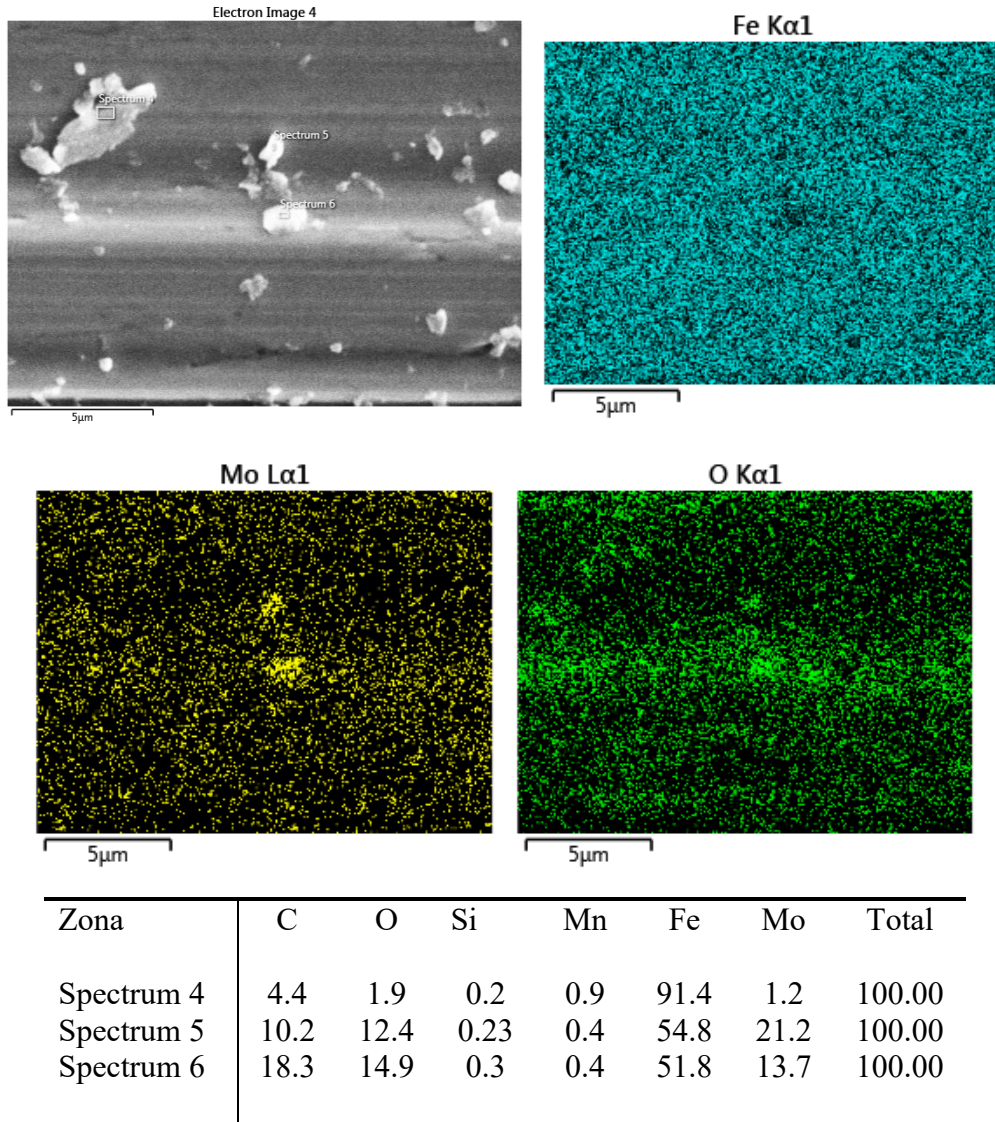


Figura 145. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2C en aceite de soya T2C.

La figura 146 muestra un mapeo y análisis elemental de una zona con partículas dentro de la huella del acero al carbón 1018, la cual dejó el tribómetro, se muestran solo aquellos elementos mapeados que tienen interés con la hipótesis de que las barras del óxido de molibdeno ortogonal están entrando en contacto con el lubricante disminuyendo el desgaste de las piezas. En los mapeos mostrados en la figura 28 claramente evidencian la presencia de algunas partículas de óxido de molibdeno, de acuerdo a los resultados las estructuras laminares de las barras son quebradas por las dos piezas en movimiento y contribuyen a minimizar el desgaste y bajar el coeficiente de fricción, los sitios analizados se encontró molibdeno, lo que demuestra la función del óxido de molibdeno como lubricante, también se encontraron otras partículas, las cuales se deben al desprendimiento del mismo material.



Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 146. Análisis elemental y mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2C en aceite de soya T2C.

La figura 147 muestra las imágenes tomadas al sustrato T2S donde fue probada la muestra parcialmente sulfurada DCML2S, los resultados muestran una huella consistente de 164 μm , lo cual representa una disminución del desgaste del 31.4 % con la adición de DCML2S, se aprecia también la presencia de partículas más abundantes entre la huella, este material consta una parte de dióxido de molibdeno y una parte de sulfuro de molibdeno, el comportamiento tribológico mostró una incremento en el coeficiente de fricción y

gradualmente una disminución del mismo, al parecer el óxido de molibdeno contribuye a un mayor desgaste mientras que el sulfuro de molibdeno hace la función de lubricante.

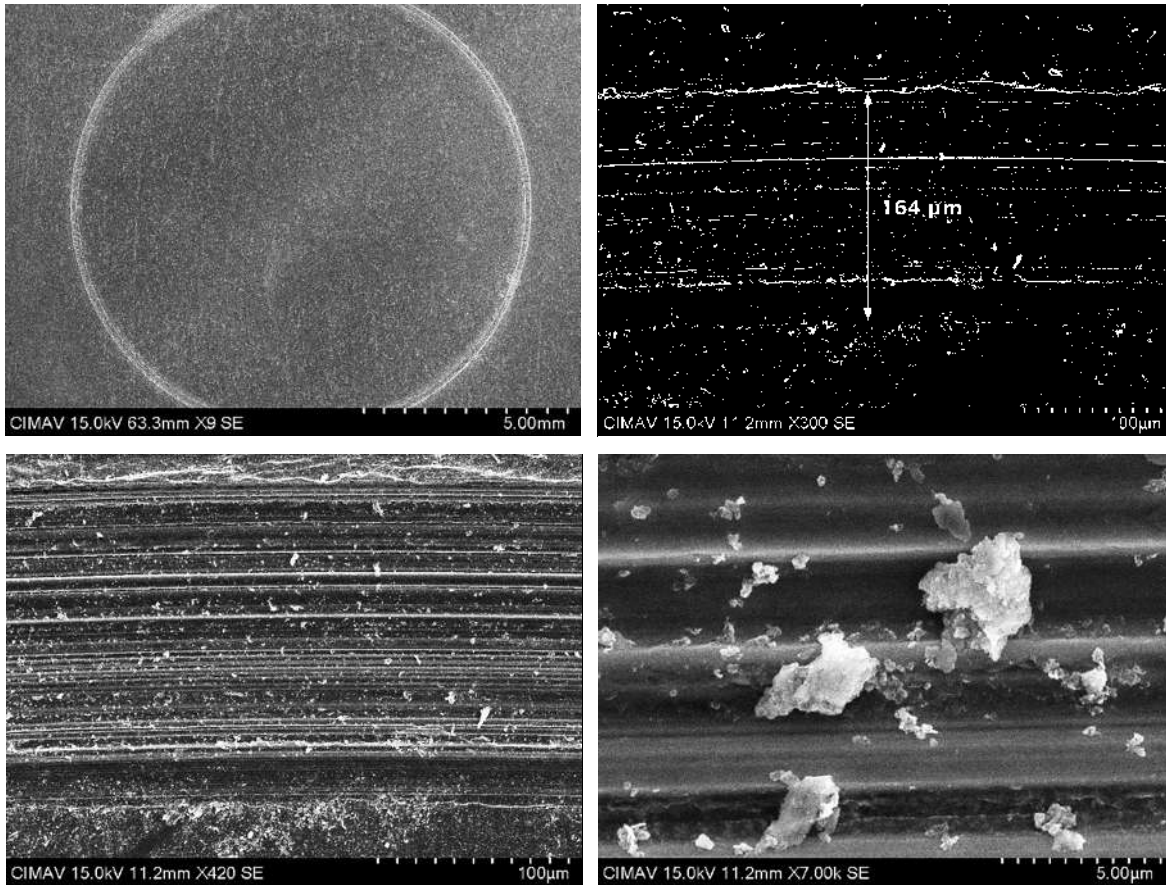
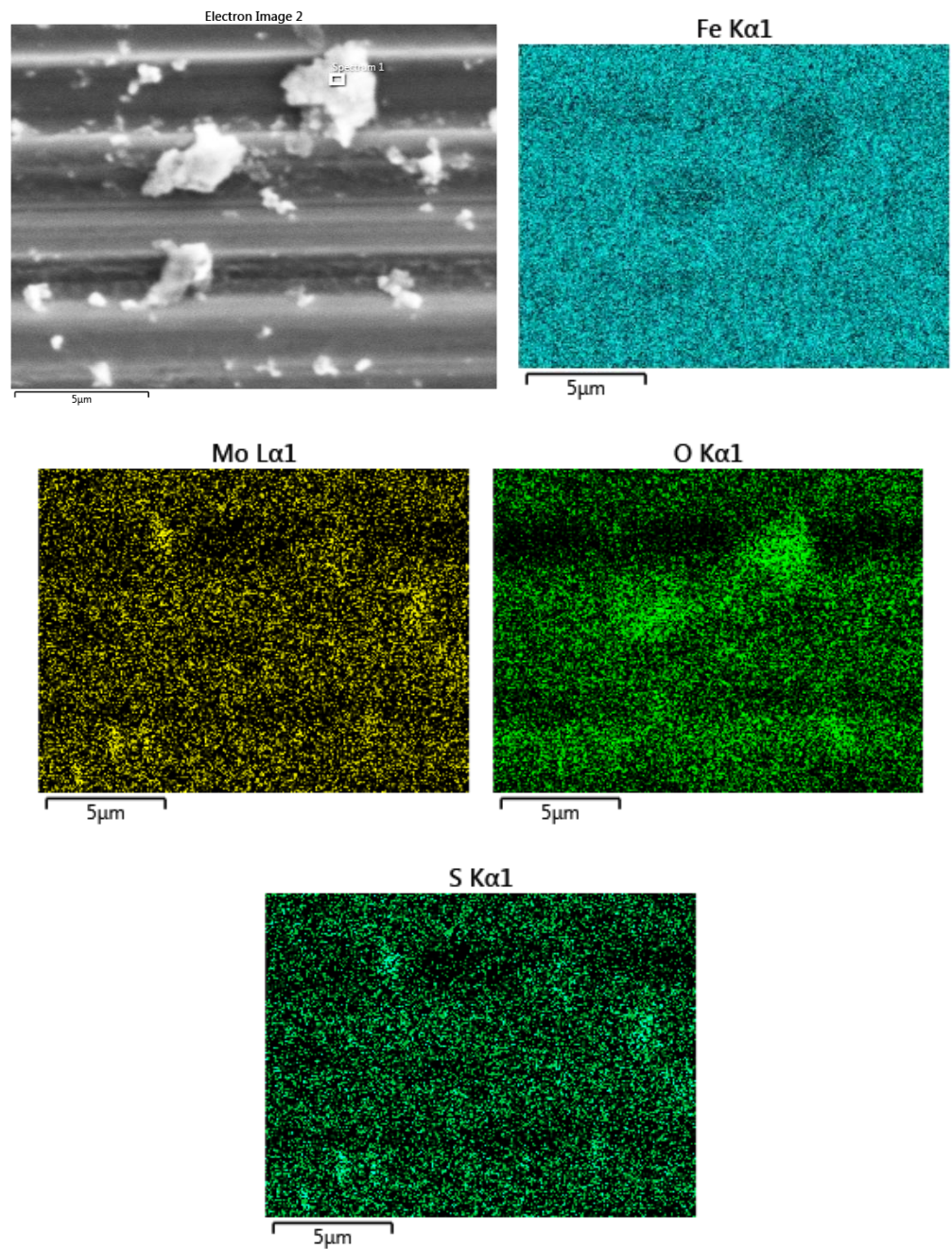


Figura 147. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2S en aceite de soya T2S.

La figura 148 muestra un mapeo y análisis elemental de una zona con partículas dentro de la huella del acero al carbón 1018, la cual dejó el tribómetro, se muestran solo aquellos elementos mapeados que tienen interés con la hipótesis de que la muestra de molibdeno está entrando en contacto con el lubricante disminuyendo el desgaste de las piezas. En los mapeos de la figura 148 claramente se muestra la presencia de algunas partículas de óxido de molibdeno, así como sulfuro de molibdeno, los análisis elementales también muestran la presencia de estos elementos, también se encontró otras partículas, las cuales se deben al desprendimiento del mismo material.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
General	6.8	1.9	0.1	0.2	0.8	90.0	0.2	100.00
Spectrum 1	11.3	9.6	0.2	0.1	0.6	75.7	2.4	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 148. Análisis elemental y mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2S en aceite de soya T2S.

La figura 149 muestra las imágenes tomadas al sustrato T2CS donde fue probada la muestra parcialmente sulfurada DCML2CS, los resultados muestran una huella consistente de 165 μm , lo cual representa una disminución del desgaste del 31 % con la adición de DCML2CS, se aprecia también la presencia de partículas entre la huella, este material consta una parte de dióxido de molibdeno y una parte de sulfuro de molibdeno, el comportamiento tribológico mostró una coeficiente de fricción bajo desde el inicio de la prueba tribológica, esto se atribuye a una mayor sulfuración de esta muestra, se presume que el óxido de molibdeno presente contribuye a un mayor desgaste mientras que el sulfuro de molibdeno hace más la función de lubricante.

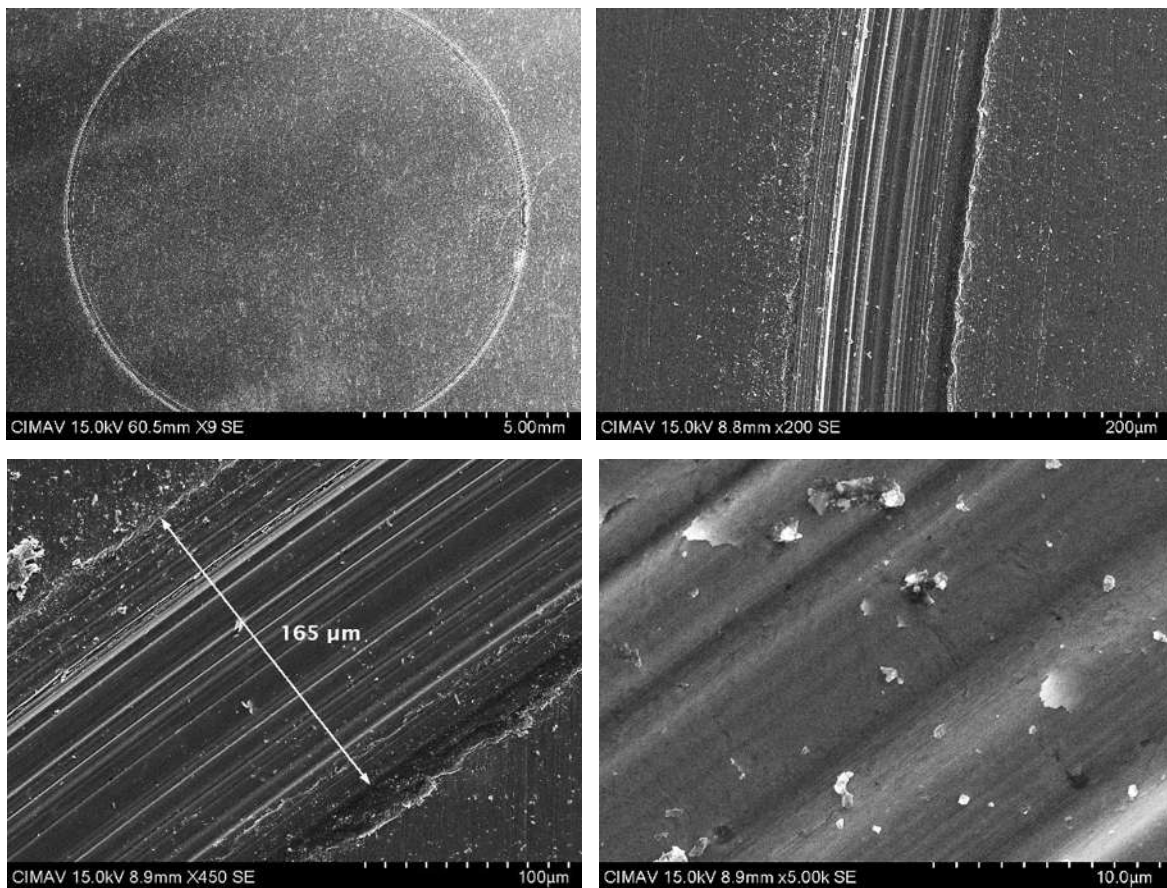


Figura 149. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS.

La figura 150 muestra un mapeo de una zona con partículas dentro de la huella del acero al carbón 1018, la cual dejo el tribómetro, se muestran solo aquellos elementos mapeados que tienen interés con la hipótesis de que la muestra de molibdeno está entrando

en contacto con el lubricante disminuyendo el desgaste de las piezas; en los mapeos se muestra la presencia de algunas partículas de sulfuro de molibdeno.

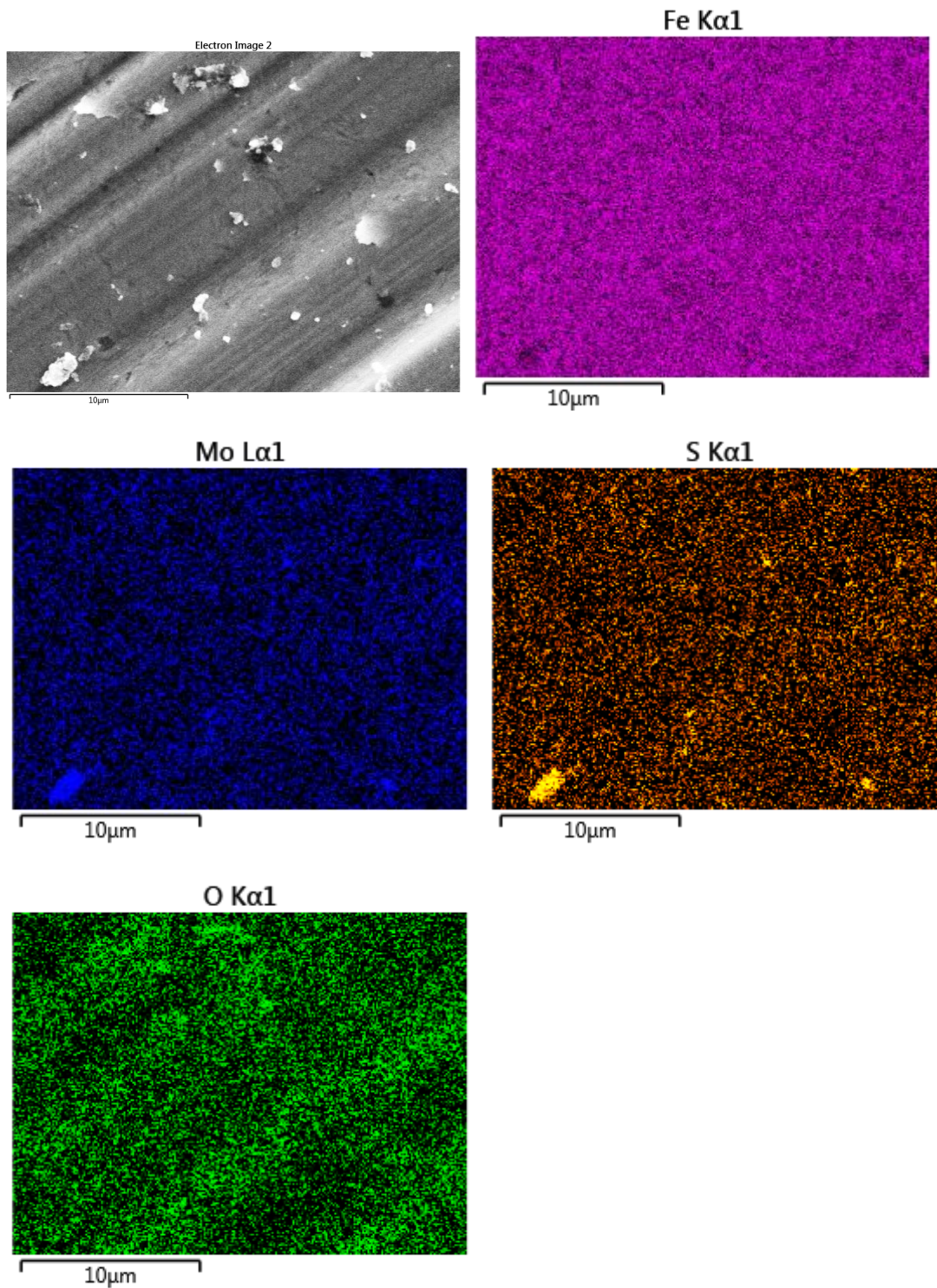
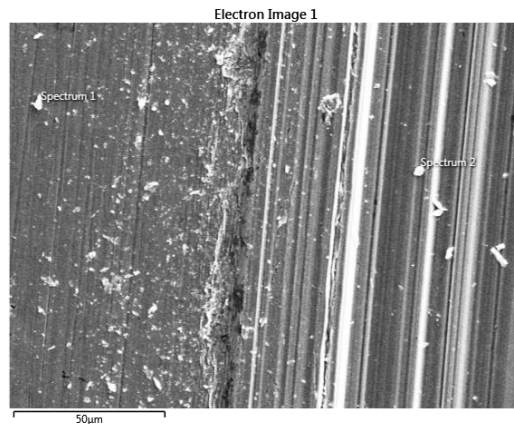


Figura 150. Mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS.

La figura 151 muestra el análisis elemental de la prueba T2CS, en las zonas analizadas se observa claramente la presencia de molibdeno, oxígeno y azufre.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	10.7	7.0	0.6	0.2	0.8	79.8	0.9	100.00
Spectrum 2	11.5	11.9	0.7	0.2	0.6	73.3	1.7	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 151. Análisis elemental por EDS de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS.

Con el fin de determinar el efecto de la concentración se corrió una prueba de la muestra DCML2CS sin embargo se aumentó la concentración de la solución, esta prueba fue llevada a cabo con una concentración de 1 %, los resultados son mostrados en las figuras 152 y 153. La figura 152 muestra las imágenes tomadas al sustrato T2CS1% donde fue probada la muestra parcialmente sulfurada DCML2CS con concentración del 1%, los resultados muestran una huella más tenue, de 145 µm, lo cual representa una disminución del desgaste del 39.3 % con respecto al blanco y un 12.1 % menos con respecto a la misma muestra en menor concentración. Se encontró lo que se esperaba, a mayor concentración menor es el desgaste del material.

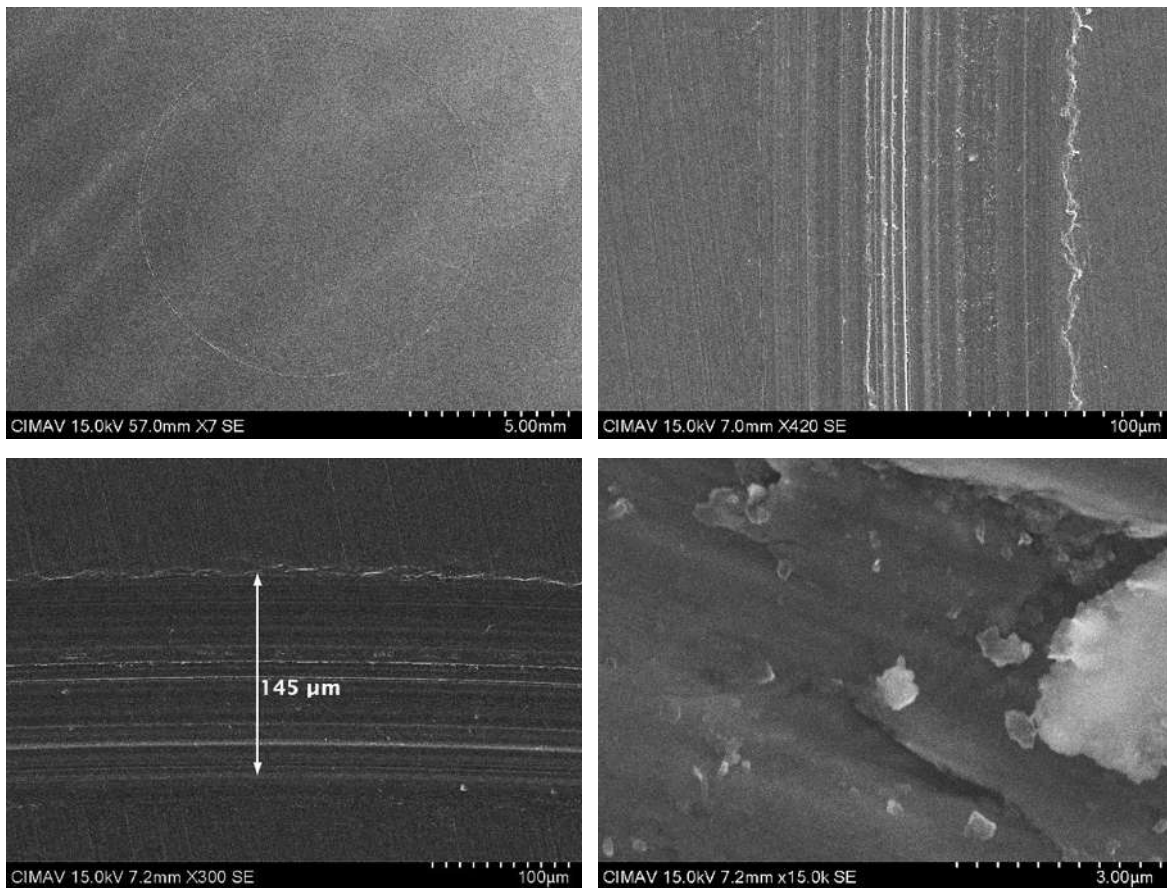


Figura 152. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 1 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS 1%.

La figura 153 muestra un mapeo de una zona con partículas dentro y fuera de la huella del acero al carbón 1018, la cual dejó el tribómetro, se muestran solo aquellos elementos mapeados que tienen interés con la hipótesis de que la muestra de molibdeno está entrando en contacto con el lubricante disminuyendo el desgaste de las piezas; en los mapeos se muestra claramente la presencia de algunas partículas de sulfuro de molibdeno, las cuales están en los bordes de la huella y tiene una morfología diferente a la muestra original, aunque en el centro de la huella hay pocas partículas por mapeo no se evidencia claramente la presencia de los elementos de interés.

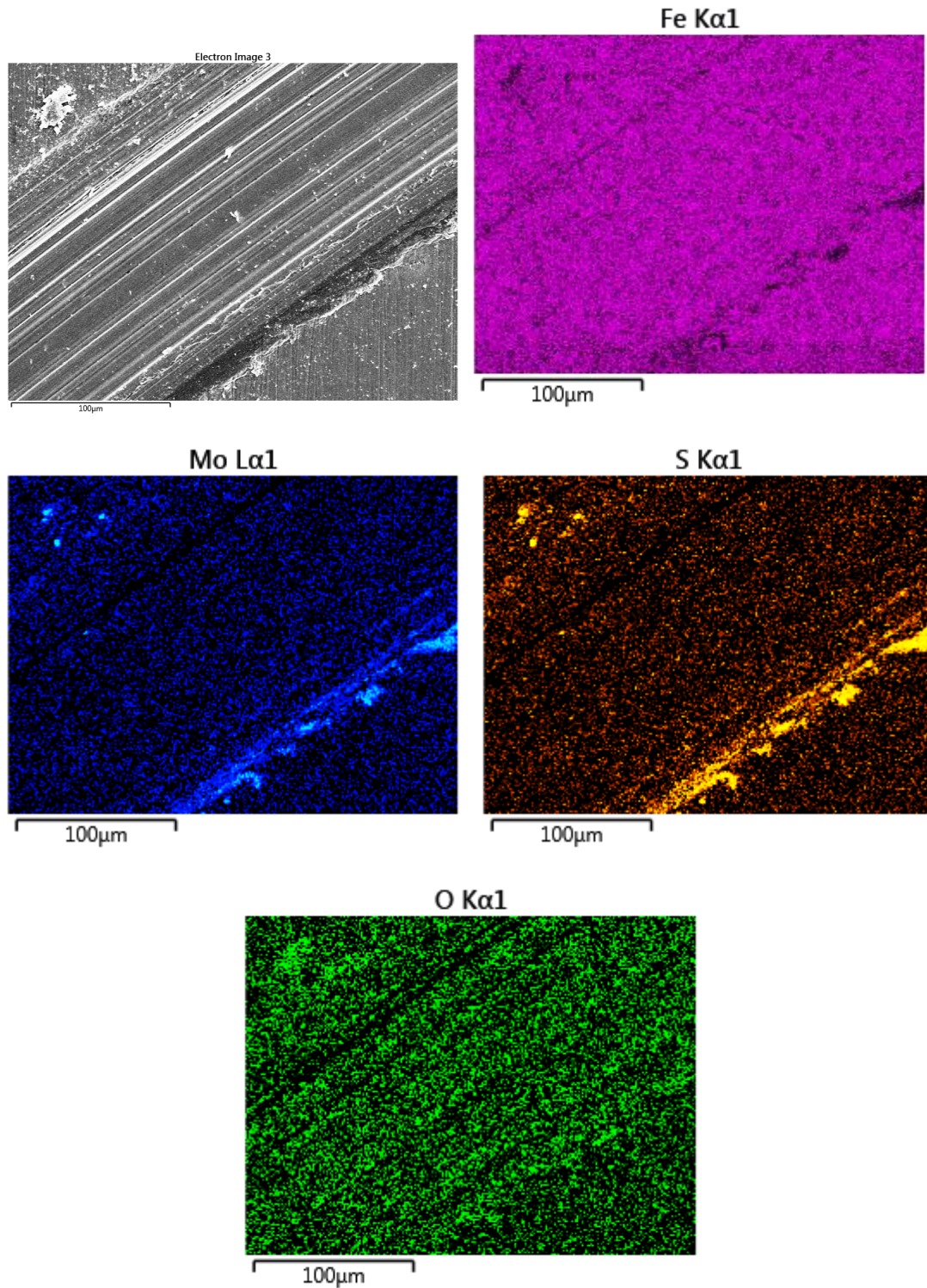
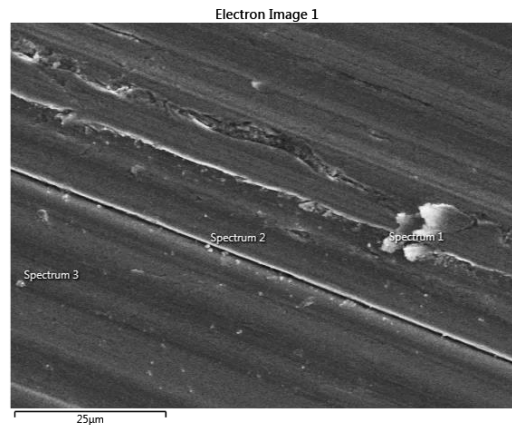


Figura 153. Mapeo por EDS de AC 1018 en medio líquido al 1.0 % de DCML2CS1% en aceite.

La figura 154 muestra el análisis elemental de la prueba T2CS1%, al interior de la huella, en algunas zonas analizadas se observa claramente la presencia de molibdeno, oxígeno y azufre, lo que confirma la presencia de molibdeno dentro de la huella como lubricante.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	6.7	2.4	0.2	0.3	0.8	89.6	ND	100.00
Spectrum 2	2.1	1.0	2.0	ND	1.0	89.0	5.0	100.00
Spectrum 3	10.4	4.0	0.6	0.2	0.7	82.6	1.4	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 154. Análisis elemental por EDS de AC 1018 en medio líquido al 1.0 % de DCML2CS en aceite de soya T2CS1%.

La tabla 18 muestra un resumen de los desgastes, así como los coeficientes de fricción al finalizar la prueba, es posible observar en todos los casos al adicionar la muestra de molibdeno como la longitud de la huella disminuye y al aumentar la concentración de material el desgaste disminuye mas, se observa menor coeficiente de fricción en las muestras sulfuradas,

Tabla 18. Medición de estructuras de óxido de molibdeno (DCML2 y DCML2C) y parcialmente sulfurados (DCML2S y DCML2CS).

Material	Prueba	Desgaste (μm)	*Coeficiente de Fricción
BLANCO	TB	239	0.1396
DCML2	T2	178	0.1346
DCML2C	T2C	142	0.1310
DCML2S	T2S	164	0.1108
DCML2CS	T2CS	165	0.1103
DCML2CS	T2CS1%	145	

*Coeficientes de fricción después de una hora de prueba.

Se observa que, a pesar del gran tamaño de las estructuras, debido a las condiciones de operación el contacto se da en el límite de la lubricación, donde las estructuras analizadas son fracturadas e introducidas en el contacto formando una capa protectora, la cual disminuye el coeficiente de fricción y minimiza el desgaste de las piezas.

4.5.2. Efecto de la temperatura de sulfuración de DCML2 en Tribología.

El material DCML2 sulfurado a diferentes temperaturas es probado mediante tribología en las condiciones descritas en la sección 4.5. La figura 155 muestra los resultados de las propiedades tribológicas y la tabla 19 muestra el resumen de los desgastes, el coeficiente fricción y el porcentaje de sulfuración de los materiales probados. Los resultados muestran un rápido incremento en el coeficiente de fricción, para después de 15 minutos estabilizándose en un valor aproximadamente constante durante todo el tiempo restante del análisis. De acuerdo con los resultados de la tabla 19, existe una tendencia de mayor grado de sulfuración a medida que la temperatura de sulfuración se incrementa, sin embargo, no existe una dependencia directa en la tribología con el porcentaje de sulfuración, de acuerdo a estos resultados una sulfuración a temperatura baja resulta desfavorable para la tribología, de igual manera que una sulfuración a temperatura elevada esta resulta perjudicial para las mediciones tribológicas, a pesar de presentar mayor contenido de sulfuro de molibdeno. La

cantidad de sulfuro de molibdeno o el porcentaje de sulfuración de un material en una medición tribológica no determina la eficacia del material durante pruebas de contacto.

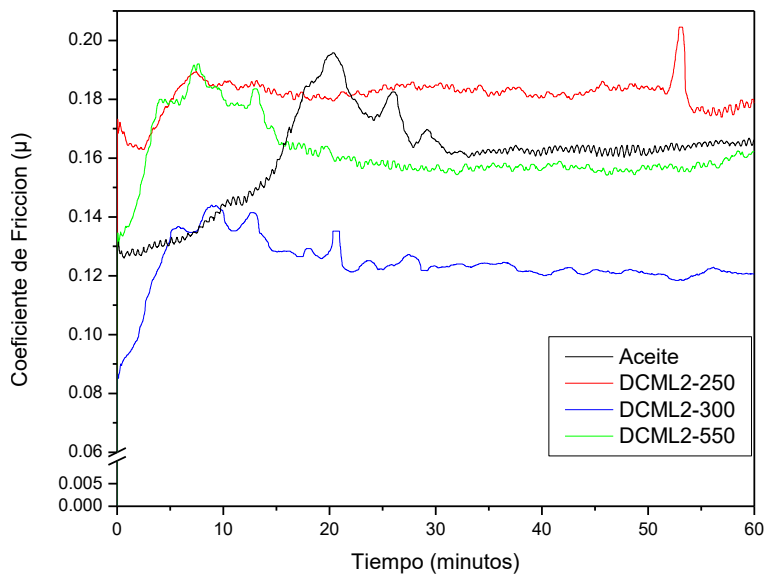


Figura 155. Pruebas tribológicas de DCML2 sulfurado a diferentes temperaturas.

La tabla 19 y figura 155 muestra también los resultados de la medición en aceite (blanco) sin material de prueba, para el material sulfurado a 250 y 550 °C los coeficientes de fricción son muy cercanos al de la prueba sin material (aceite), incluso el material sulfurado a 250°C presenta mayor resistencia que el obtenido con la prueba solo con aceite. Los resultados muestran que se obtuvo mejores resultados en la sulfuración a 300°C, donde también el desgaste fue menor.

Tabla 19. Medición tribológica de estructuras de molibdeno DCML2 sulfurado a diferentes temperaturas.

Material	Desgaste (μm)	*Coeficiente de Fricción	**% MoS ₂
ACEITE	255	0.1663	---
DCML2-250	270	0.1786	6.32
DCML2-300	207	0.1206	9.13
DCML2-550	230	0.1622	10.20

*Coeficientes de fricción después de una hora de prueba.

**Tomados de EDS y DCML2-550 tomado de Tabla 13.

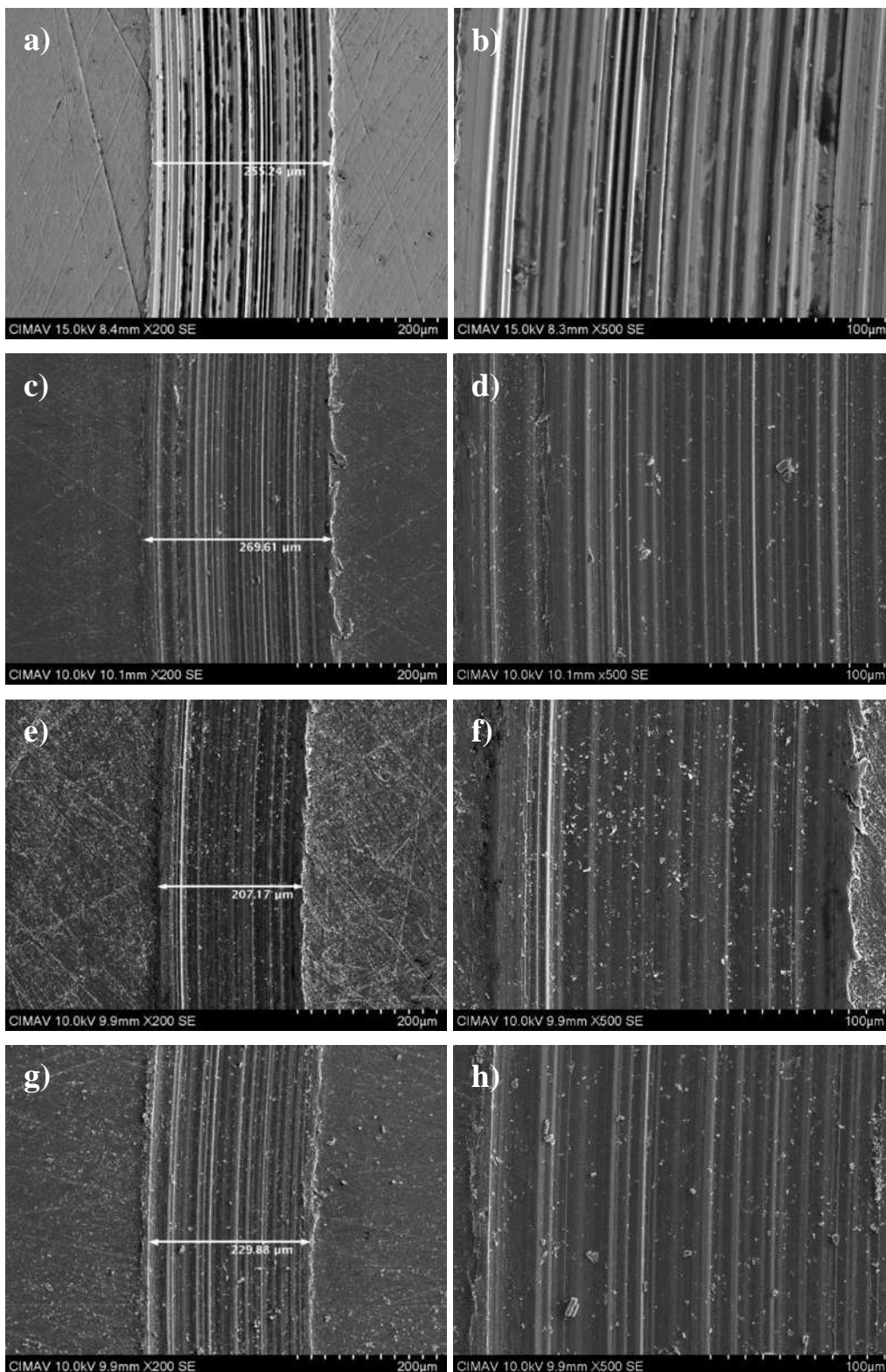
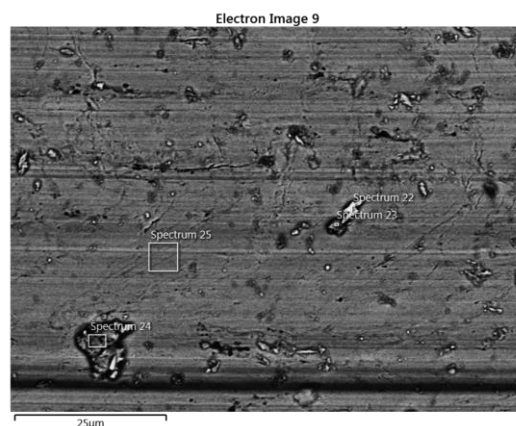


Figura 156. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2 sulfurado a diferentes temperaturas a) y b) Aceite, c) y d) DCML2-250, e) y f) DCML2-300 y g) y h) DCML2-550.

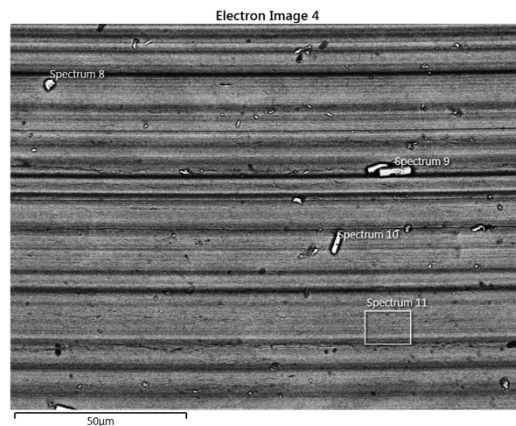
La figura 156 muestra las imágenes obtenidas de los contactos por SEM donde se puede ver la huella del contacto, en todos los casos se observa material remanente en la huella el cual corresponde a sulfuro y óxido de molibdeno de acuerdo con los resultados mostrados en las figuras 157, 158 y 159 donde se aprecia claramente una alta concentración de molibdeno, azufre y oxígeno en los análisis realizados en las partículas incrustadas dentro de las huellas de las mediciones.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 22	9.5	16.7	2.8	0.1	0.2	23.5	47.2	100.00
Spectrum 23	10.9	16.1	0.2	0.3	0.6	71.2	0.7	100.00
Spectrum 24	10.1	8.5	0.2	0.2	0.7	80.0	0.3	100.00
Spectrum 25	4.1	1.2	ND	0.2	0.8	93.7	ND	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados
Resultados en % Wt

Figura 157. Análisis de EDS por SEM de DCML2-250.

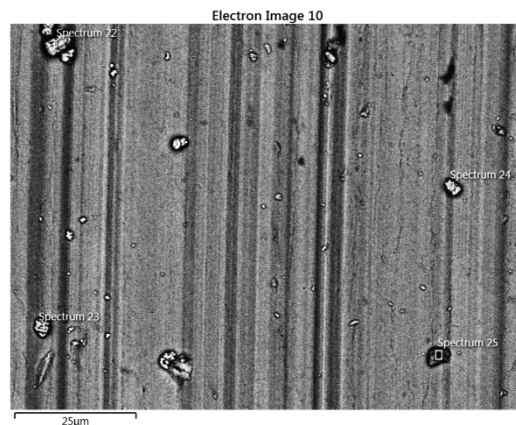


Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 8	9.7	15.5	8.5	0.1	ND	9.6	56.7	100.00
Spectrum 9	9.8	20.7	7.9	ND	ND	4.9	56.7	100.00
Spectrum 10	8.3	13.5	5.8	0.1	0.3	21.6	50.5	100.00
Spectrum 11	3.7	1.3	ND	0.2	0.7	94.0	ND	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 158. Análisis de EDS por SEM de DCML2-300.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 22	9.4	23.0	4.3	ND	ND	4.8	58.5	100.00
Spectrum 23	10.9	18.2	5.8	ND	ND	12.5	52.6	100.00
Spectrum 24	10.9	23.0	3.5	ND	ND	13.4	49.2	100.00
Spectrum 25	22.3	14.3	0.2	0.2	0.6	61.9	0.6	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 159. Análisis de EDS por SEM de DCML2-550.

4.5.3. Efecto de la temperatura de sulfuración de DCML2C en Tribología.

El material DCML2C sulfurado a diferentes temperaturas es probado mediante tribología en las condiciones descritas en la sección 4.5. La figura 160 muestra los resultados de las propiedades tribológicas y la tabla 20 muestra el resumen de los desgastes, el coeficiente fricción y el porcentaje de sulfuración de los materiales probados, los resultados muestran un incremento en el coeficiente de fricción por los primeros 15 minutos y después muestra un coeficiente de fricción aproximadamente constante excepto para los el material sulfurado a la mayo temperatura, el cual al final de la prueba muestra valores semejantes a los encontrados cuando se hace la prueba con puro aceite (blanco).

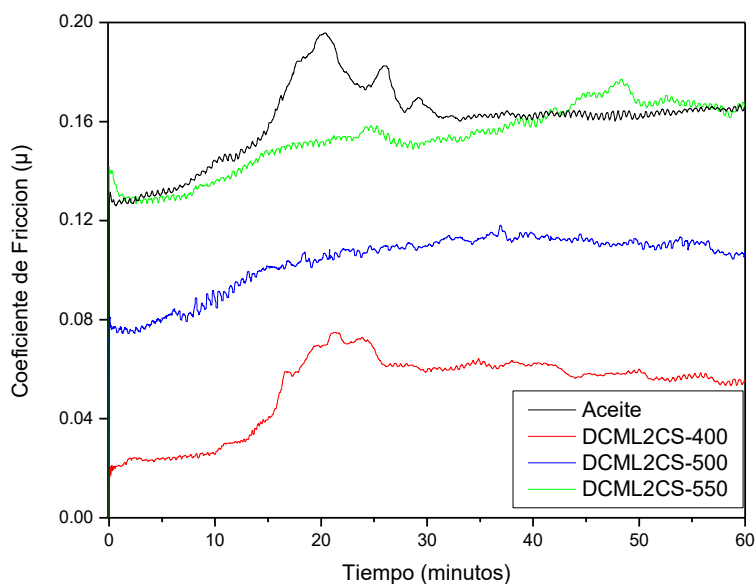


Figura 160. Pruebas tribológicas de DCML2C sulfurado a diferentes temperaturas.

De acuerdo con los resultados de la tabla 20, no existe dependencia del grado de sulfuración con los resultados obtenidos con las pruebas tribológicas, a pesar de un alto grado de sulfuración el material DCML2CS-500 no resulto ser el mejor en su desempeño tribológico, en estas pruebas se obtienen el mejor resultado con el material sulfurado a 400°C, el cual presenta también el coeficiente de fricción más bajo; el material DCML2CS-400 comienza con un coeficiente de fricción promedio de 0.025 durante los primeros 10 minutos, de los 10 a los 20 minutos presenta un incremento importante para mantenerse

aproximadamente constante después de los 25 minutos hasta terminar la prueba, la cual termina con un coeficiente aproximado en este periodo de 0.0557, destaca el comportamiento excelente de este material en las pruebas tribológicas.

Tabla 20. Medición tribológica de DCML2C sulfurado a diferentes temperaturas.

Material	Desgaste (μm)	*Coeficiente de Fricción	**% MoS ₂
ACEITE	255	0.1663	---
DCML2CS-400	194	0.0557	21.8
DCML2CS-500	165	0.1103	48.9
DCML2CS-550	160	0.1656	14.1

*Coeficientes de fricción después de una hora de prueba.

**Tomados de tabla 13

La figura 161 muestra las imágenes obtenidas en las palcas de acero 1018 después de 60 minutos de prueba, se puede observar las huellas que deja el contacto de 20N sobre la superficie, también es posible observar en las huellas, al igual que los experimentos pasados, la existencia de partículas dentro de las huellas, las cuales están en la superficie de contacto y son responsables de la disminución del coeficiente de fricción durante el contacto, el análisis por EDS en SEM muestra claramente la existencia de molibdeno, azufre y oxígeno en estas partículas, lo cual se presenta en las figuras 151, 162 y 163 con más detalle.

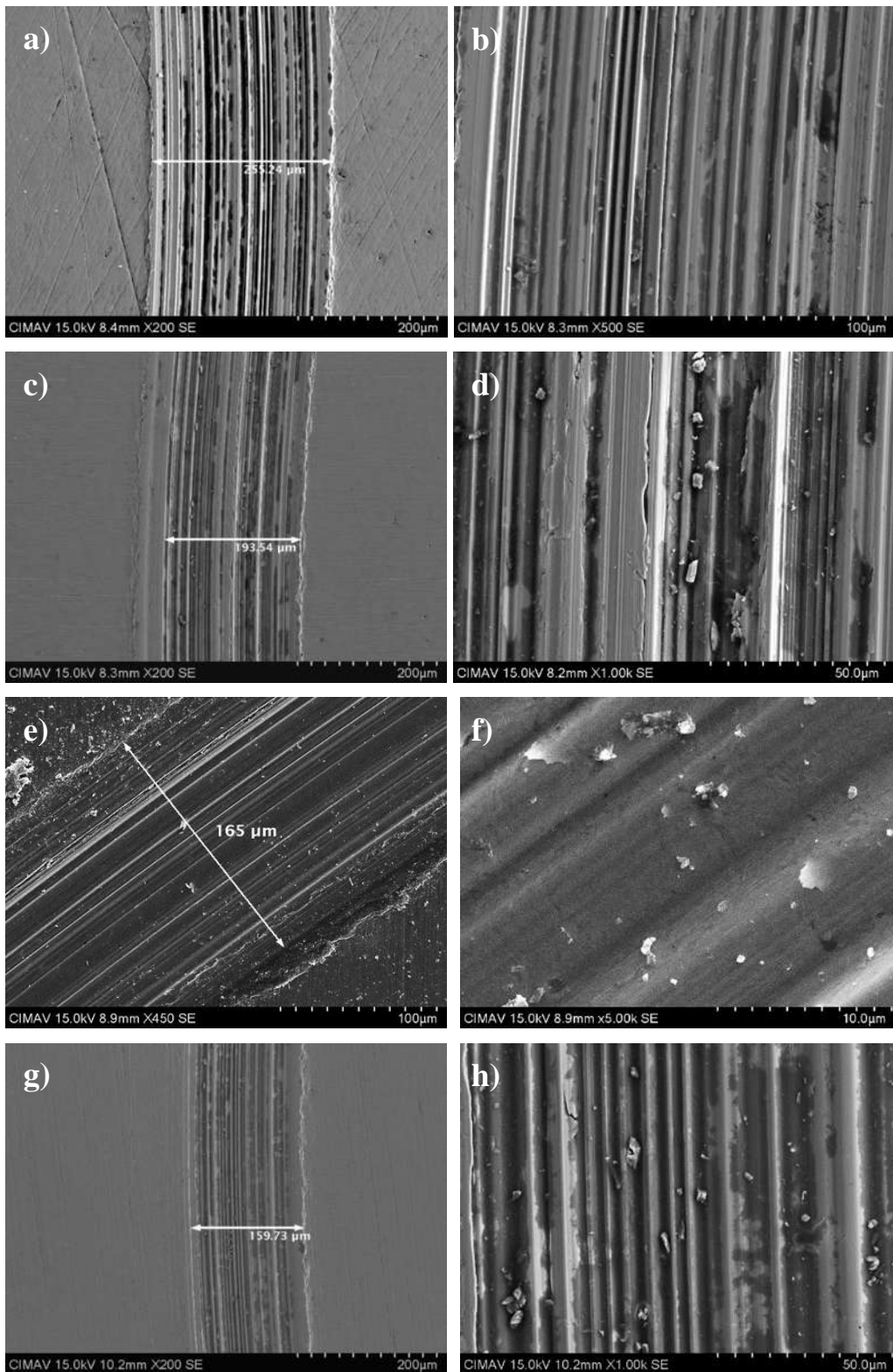
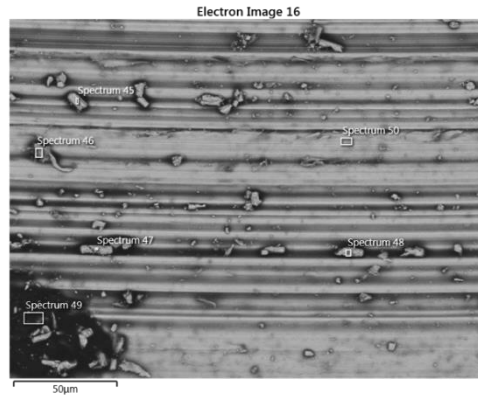


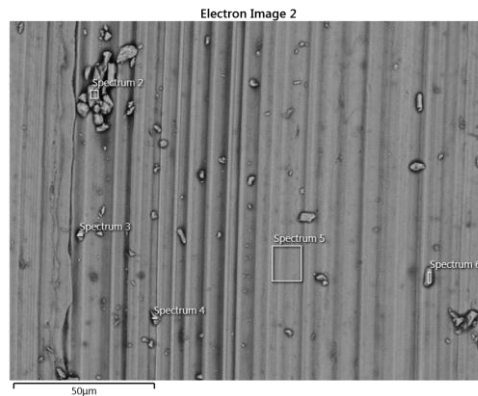
Figura 161. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de DCML2C sulfurado a diferentes temperaturas a) y b) Aceite, c) y d) DCML2CS-400, e) y f) DCML2CS-500 y g) y h) DCML2CS-550.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 45	21.3	14.3	4.1	ND	ND	3.7	56.6	100.00
Spectrum 46	26.3	5.2	ND	0.1	0.5	67.4	0.5	100.00
Spectrum 47	28.2	21.2	2.7	ND	ND	3.0	45.0	100.00
Spectrum 48	24.4	13.0	5.4	ND	ND	4.5	52.6	100.00
Spectrum 49	69.4	13.5	1.5	ND	ND	1.7	13.8	100.00
Spectrum 50	19.8	2.0	ND	0.2	0.7	77.0	0.4	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados
Resultados en % Wt

Figura 162. Análisis de EDS por SEM de DCML2CS-400.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 2	22.4	14.1	6.7	0.1	0.1	4.3	52.3	100.00
Spectrum 3	31.6	12.5	6.3	ND	ND	5.3	44.2	100.00
Spectrum 4	25.2	16.1	5.8	ND	ND	11.0	41.9	100.00
Spectrum 5	11.4	1.4	ND	0.2	0.7	86.2	ND	100.00
Spectrum 6	18.8	18.3	7.5	ND	ND	4.5	51.0	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados
Resultados en % Wt

Figura 163. Análisis de EDS por SEM de DCML2CS-550.

4.5.4. Efecto de la temperatura de sulfuración en pruebas tribológicas de estructuras laminares 2D obtenidas de calcinación a altas temperaturas de DCML2C.

De acuerdo a lo discutido previamente en la sección 4.2.3 el material DCML2 calcinado a temperaturas mayores a 500°C comienza a delaminarse formando estructuras laminares con morfología 2D. Se midieron las propiedades tribológicas de estos materiales 2D obtenidos a 550 y 650°C en las condiciones descritas en la sección 4.5. La figura 164 muestra los resultados de las propiedades tribológicas y la tabla 21 muestra el resumen de los desgastes, el coeficiente fricción y el porcentaje de sulfuración de los materiales probados, los resultados muestran un incremento rápido del coeficiente de fricción en los primeros 5 minutos, posteriormente la medición permanece un valor aproximadamente constante. La figura 164 muestra claramente como existe muy poca diferencia entre el material laminado 2D en forma de óxido y el mismo material después del proceso de sulfuración; este material (DCT650-1HS) a pesar de tener un alto porcentaje de sulfuración, el cual de acuerdo a los resultados de la tabla 21 es cercano al 50% (42.5%) muestra comportamiento muy similar al material antes de sulfurar, con ello podemos concluir que el proceso de sulfuración, a pesar de sulfurar casi el 50% del material no ayudo para mejorar el desempeño del material durante las pruebas tribológicas. Los resultados de la figura 164 muestran una mejora cuando el material DCML2 es calcinado a 550 y posteriormente sulfurado, de acuerdo a la sección 4.2.3 la morfología de este material mostrado en la figura75 muestra láminas 2D aún unidas a la barra hexagonal, las cuales están cerca de delaminarse por completo como ya se discutió anteriormente. Los resultados tribológicos muestran un efecto negativo en la tribología de este tipo de estructuras ya que el coeficiente de fricción de la prueba se mantiene por encima de la prueba realizada con solo aceite (blanco), la cual para estos materiales mostró mejor comportamiento en las condiciones utilizadas.

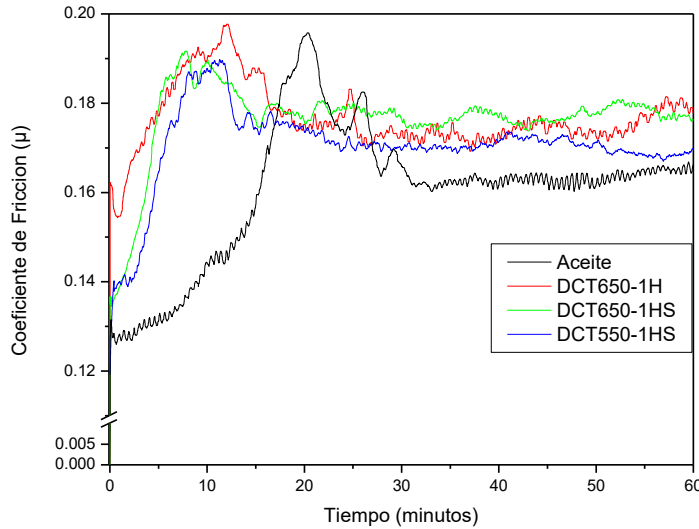


Figura 164. Pruebas tribológicas de estructuras 2D obtenidas a diferentes temperaturas.

La tabla 21 muestra los coeficientes de fricción después de 60 minutos de prueba, estos en todos los casos son mayores a los de la prueba echa con solo aceite (blanco), también se observa un desgaste mayor en el acero 1018 con el material de óxido de molibdeno (DTC650-1H). Los materiales sulfurados muestran menor desgaste en el acero 1018 que el óxido.

Tabla 21. Medición tribológica de estructuras 2D obtenidas a diferentes temperaturas.

Material	Desgaste (μm)	*Coeficiente de Fricción	**% MoS ₂
ACEITE	255	0.1663	---
DTC650-1H	292	0.1777	0.0
DTC650-1HS	230	0.1763	42.5
DTC550-1HS	227	0.1697	39.4

*Coeficientes de fricción después de una hora de prueba.

**Tomados de tabla 14

La figura 165 muestra las imágenes obtenidas en las palcas de acero 1018 después de 60 minutos de prueba, se observan las huellas del desgaste, también es posible observar partículas dentro de las huellas, las cuales están en la superficie de contacto y son responsables del comportamiento del material, el análisis por EDS en SEM muestra claramente la existencia de molibdeno, azufre y oxígeno en estas partículas, lo cual se presenta en las figuras 166, 167 y 168 con más detalle.

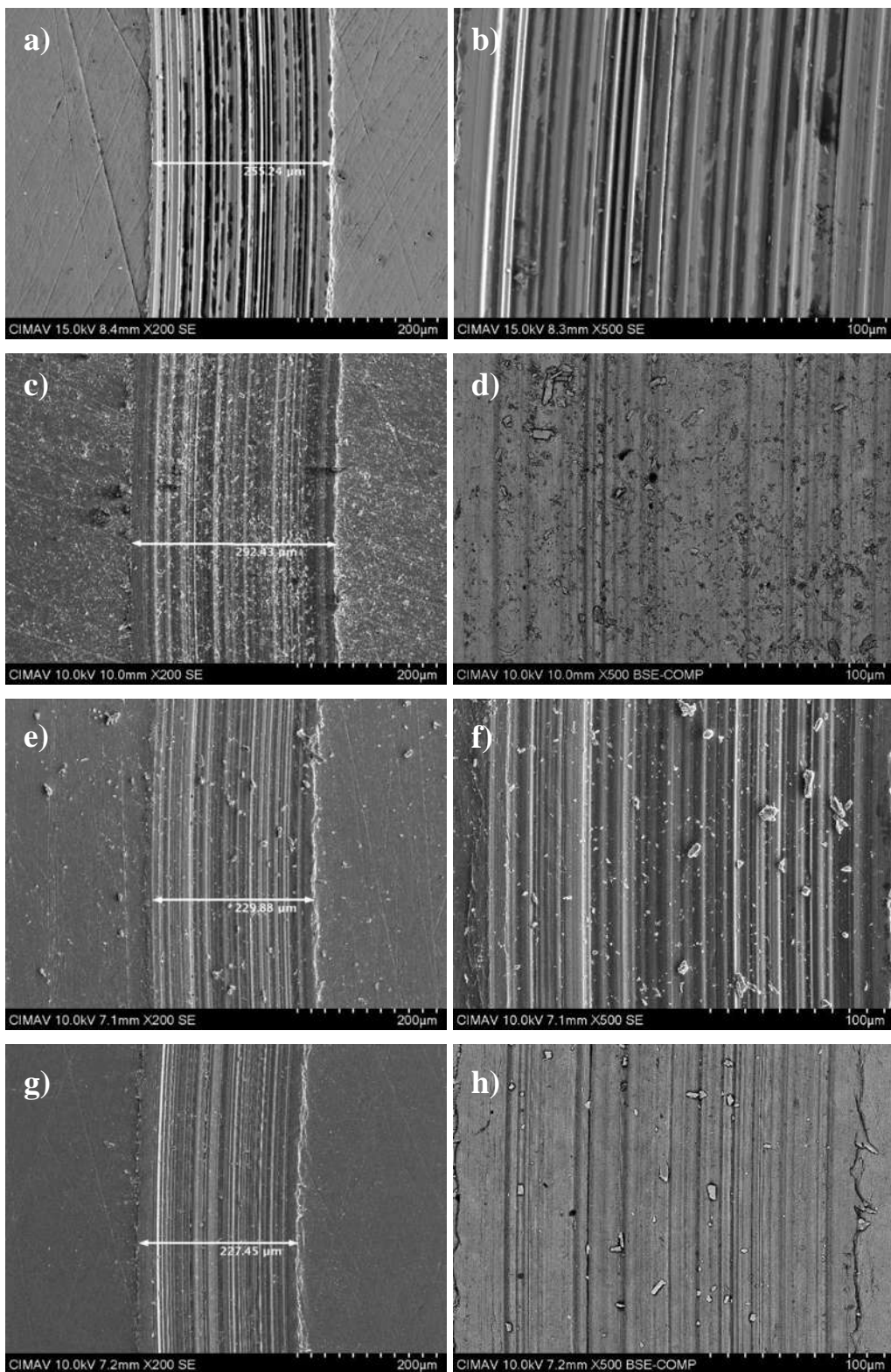
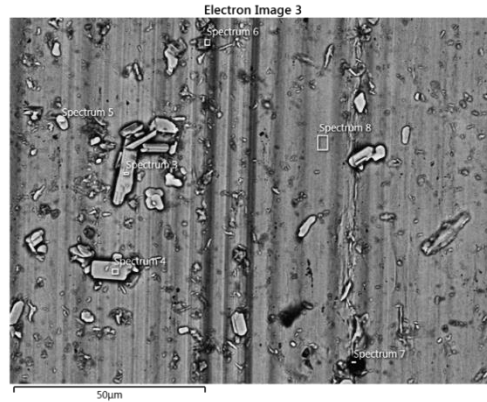


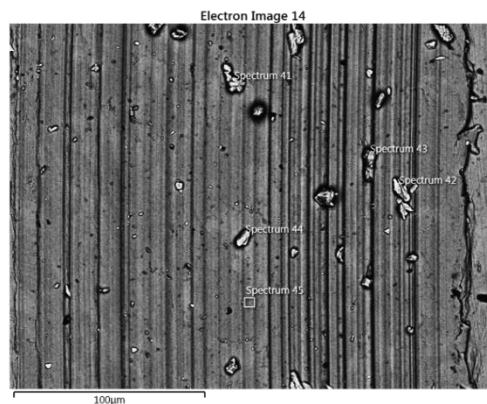
Figura 165. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 %. a) y b) Aceite, c) y d) DCML2 calcinada a 650 °C DTC650-1H, e) y f) DTC550-1HS (DCML2 calcinada a 550 °C y sulfurada) y g) y h) DTC650-1HS (sulfurada).



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Al	Total
Spectrum 3	5.1	28.5	ND	ND	ND	3.3	63.0	ND	100.00
Spectrum 4	4.0	24.6	ND	ND	ND	3.7	67.7	ND	100.00
Spectrum 5	6.0	26.2	ND	ND	ND	10.6	57.2	ND	100.00
Spectrum 6	11.9	13.6	ND	0.2	0.6	73.0	0.8	ND	100.00
Spectrum 7	13.4	4.0	ND	0.1	ND	5.9	ND	76.3	100.00
Spectrum 8	4.8	1.1	ND	0.2	0.9	93.0	ND	ND	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados
Resultados en % Wt

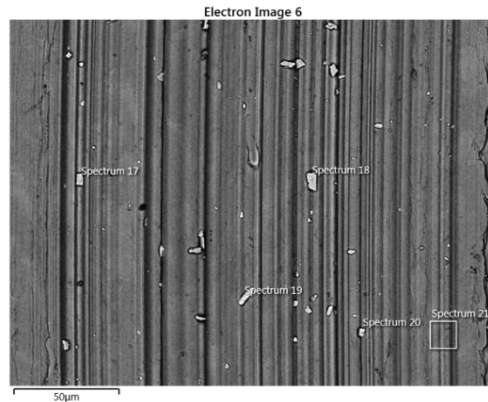
Figura 166. Análisis de EDS por SEM de DTC650-1H.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 41	9.4	14.7	15.6	0.1	ND	3.8	56.5	100.00
Spectrum 42	10.3	15.2	14.8	0.1	ND	4.2	55.3	100.00
Spectrum 43	10-8	14.5	14.6	0.1	ND	4.6	55.4	100.00
Spectrum 44	10.8	17.0	14.9	0.1	ND	4.3	53.0	100.00
Spectrum 45	5.1	1.4	ND	0.2	0.8	92.5	ND	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados
Resultados en % Wt

Figura 167. Análisis de EDS por SEM de DTC550-1HS.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 17	7.8	13.4	13.4	ND	ND	6.1	59.3	100.00
Spectrum 18	8.3	12.3	12.8	ND	ND	3.8	62.8	100.00
Spectrum 19	9.5	12.8	8.5	0.1	0.3	29.6	39.1	100.00
Spectrum 20	8.6	11.5	16.4	ND	ND	5.5	58.0	100.00
Spectrum 21	5.6	1.2	0.1	0.2	0.8	91.8	0.3	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 168. Análisis de EDS por SEM de DTC650-1HS.

4.5.5. Efecto del proceso de molienda mecánica húmeda.

Los materiales fase hexagonal DCML2 y ortorrómbica DCML2C sometidos a molienda mecánica húmeda y discutidos previamente en la sección 4.3.1 son usados en pruebas tribológicas. La figura 169 muestra el comportamiento sobre placas de acero 1018, donde se puede apreciar que existe muy poco efecto para la molienda mecánica húmeda sobre barras hexagonales DCML2, el material sometido a molienda mecánica húmeda de 1 H comienza con un coeficiente de fricción mayor, pero cerca del minuto 35 se acerca mucho al material que no fue sometido a molienda mecánica. Para el material ortorrómbico DCML2C existe una gran diferencia, donde la molienda mecánica húmeda mostró un efecto muy marcado en las pruebas tribológicas.

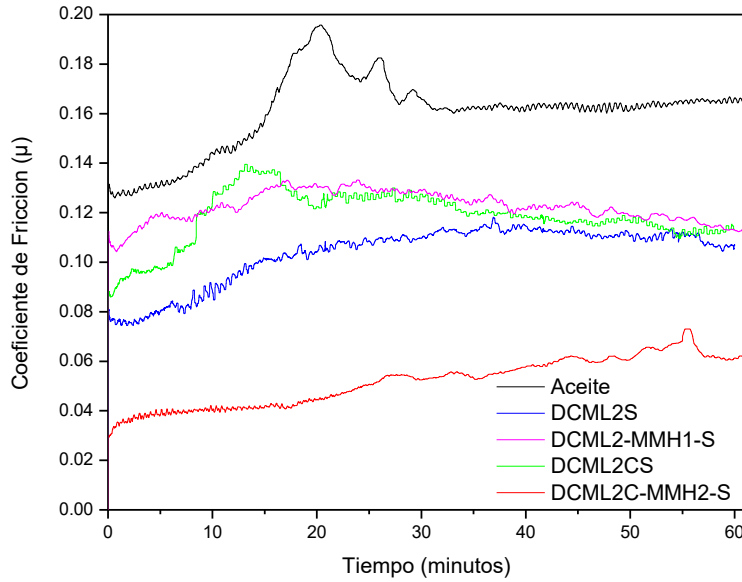


Figura 169. Pruebas tribológicas de materiales con molienda mecánica húmeda.

La tabla 22 muestra el resumen de las mediciones tribológicas, se puede apreciar coeficientes de fricción muy similares para los materiales fase hexagonal, fase ortorrómbico y DCML2-MMH1-S y un coeficiente casi del 50% para la medición utilizando la muestra de molienda mecánica húmeda sobre la fase ortorrómbica (DCML2C-MMH2-S). Se puede observar también los diferentes contenidos de sulfuro de molibdeno, los cuales no tienen relación directa con la medición tribológica. El desgaste menor del acero 1018 fue obtenido con la muestra con menor coeficiente de fricción.

Tabla 22. Medición de tribología de materiales sometidos a molienda mecánica húmeda.

Material	Desgaste (μm)	*Coeficiente de Fricción	**% MoS ₂
ACEITE	255	0.1663	---
DCML2S	164	0.1108	13.1
DCML2-MMH1-S	177	0.1130	54.2
DCML2CS	165	0.1103	48.9
DCML2C-MMH2-S	131	0.0613	62.6

*Coeficientes de fricción después de una hora de prueba.

**Tomados de tabla 15.

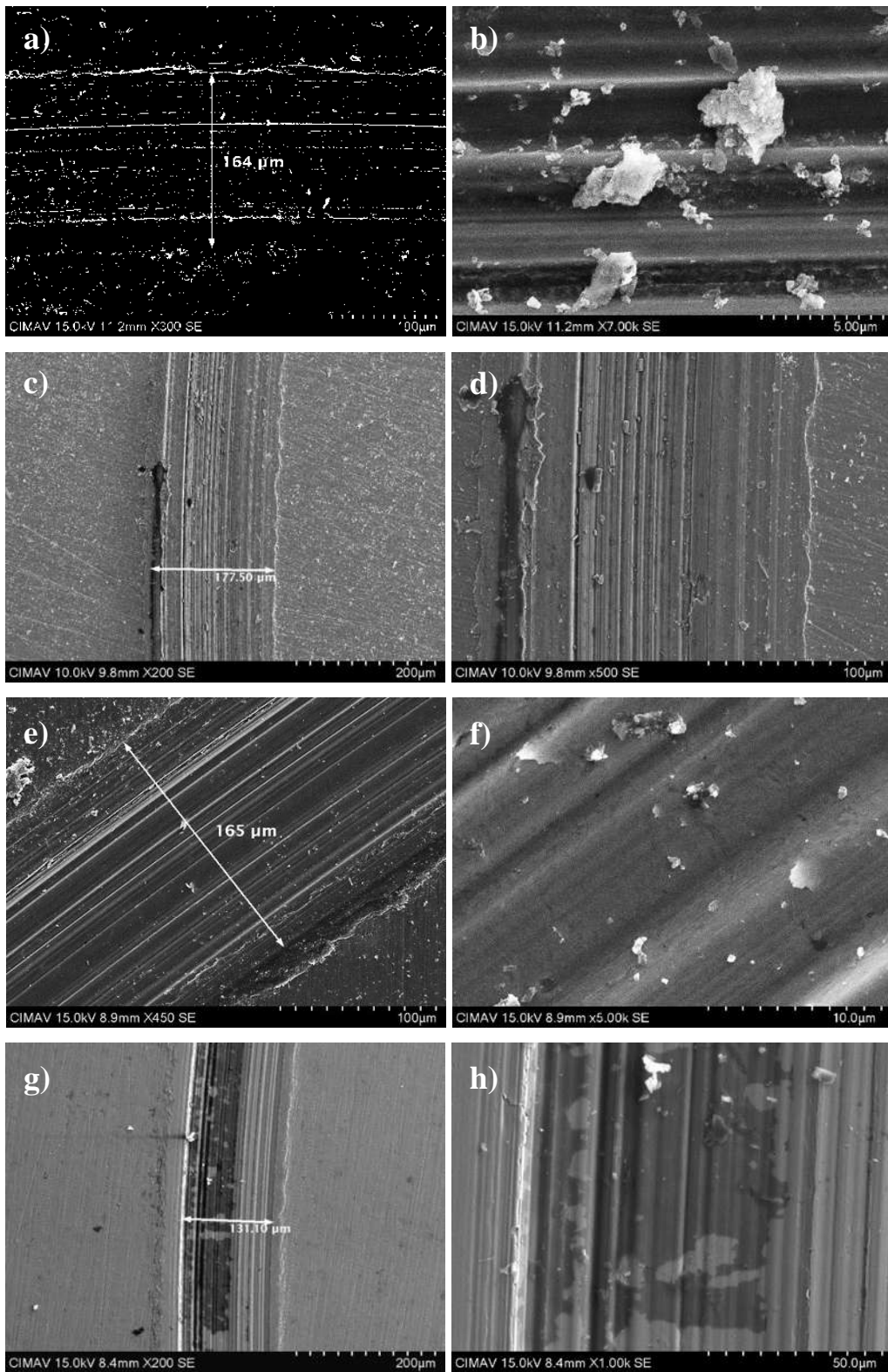
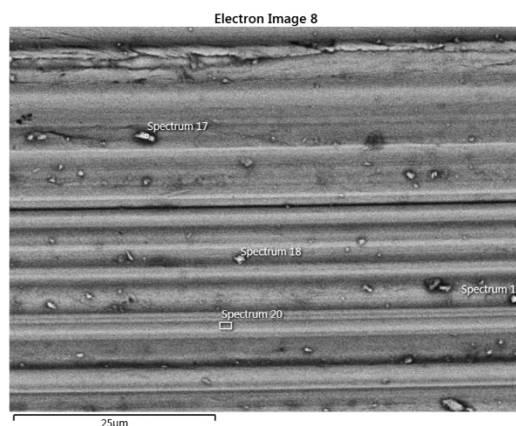


Figura 170. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 % de a) y b) DCML2S, c) y d) DCML2-MMH1S, e) y f) DCML2CS y g) y h) DCML2C-MMH2S.

La figura 170 muestra las imágenes obtenidas por SEM de las palcas de acero 1018 después de ser sometidas a contacto. Se puede observar la huella en todos los casos, también es posible observar partículas sobre la huella en todos los casos. Las partículas sobre las huellas corresponden a partículas de molibdeno, oxígeno y azufre, lo cual puede comprobarse con los análisis elementales realizados sobre ellas, los cuales se muestran en las figuras 148, 150, 171 y 172.

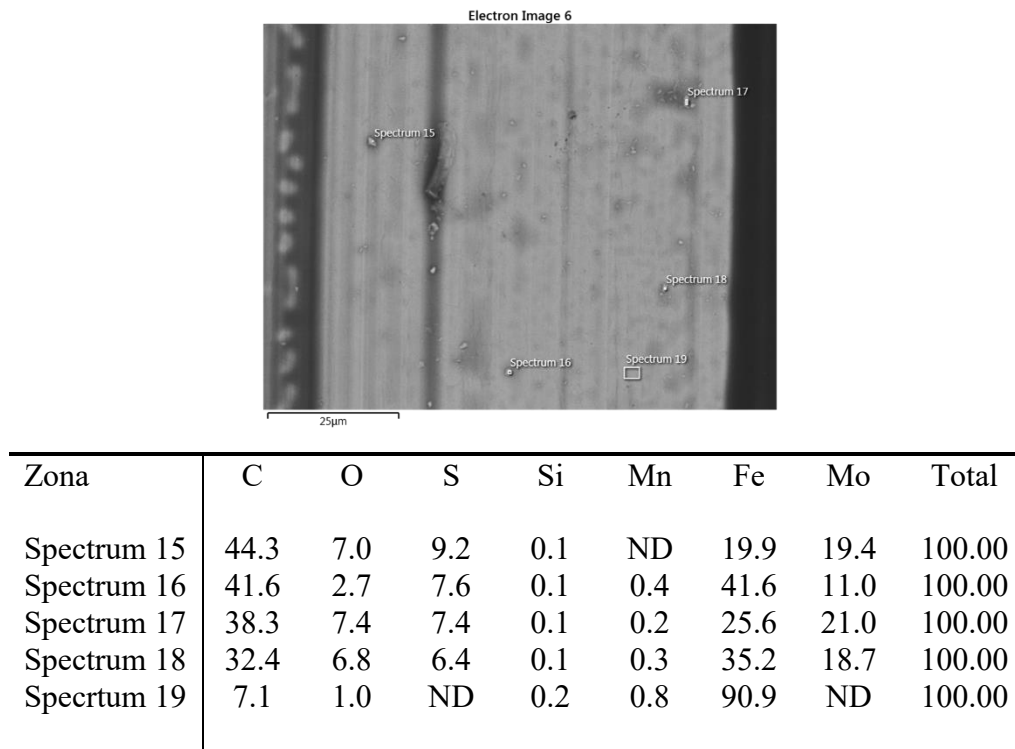


Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 17	38.7	10.4	8.4	ND	ND	17.1	25.4	100.00
Spectrum 18	33.5	7.7	7.7	0.1	0.3	30.1	20.6	100.00
Spectrum 19	42.8	9.3	8.0	0.1	ND	16.6	23.2	100.00
Spectrum 20	13.8	3.2	ND	0.3	0.8	81.9	ND	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 171. Análisis de EDS por SEM de DCML2-MMH1S.



Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 172. Análisis de EDS por SEM de DCML2C-MMH2S.

4.5.6. Efecto del proceso de molienda mecánica seca.

El material fase hexagonal DCML2 es sometido a molienda mecánica seca de acuerdo a lo descrito en la sección 4.3.2. Se realizaron pruebas tribológicas sobre acero 1018 del material sometido a una hora de molienda mecánica seca (DCML2-MM1H) el cual cambia su morfología en partículas nanométricas, después de molienda mecánica seca el material se sometió a calcinación a 550 y 650 para cambiar a fase ortorrómbica. Estos materiales son sulfurados a 500°C y evaluados en pruebas tribológicas, los materiales sulfurados y probados son DCML2-MM1H-S, DCML2-MM1H-550S y DCML2-MM1H-650S respectivamente. Los resultados son mostrados en la figura 173 donde se puede observar un desempeño inferior del material sometido a molienda mecánica seca con respecto al que no fue sometido a molienda mecánica o el sometido a molienda mecánica húmeda (descritos en sección

anterior), el efecto del tamaño manométrico no ayuda en el desempeño tribológico. Calcinar el material y pasarlo a la fase ortorrómbica en 2D a 550 y 650 °C no ayuda a las pruebas tribológicas, por el contrario, los resultados mostraron un comportamiento muy similar a la prueba cuando solo se puso aceite como lubricante.

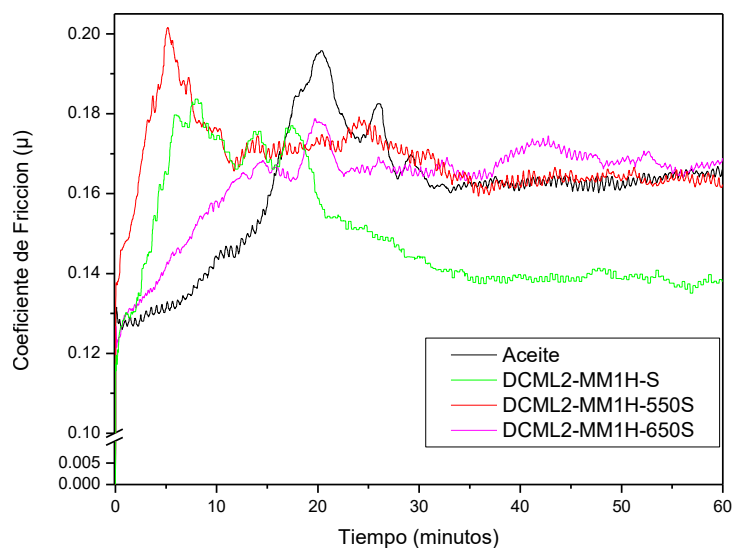


Figura 173. Pruebas tribológicas de materiales con molienda mecánica seca.

El resumen de las mediciones tribológicas se muestra en la tabla 23, donde se muestran los coeficientes de fricción muy similares para los materiales calcinados a 550 y 650°C después de molienda mecánica y la prueba cuando solo se puso lubricante; al igual que en las pruebas pasadas el contenido alto de sulfuro de molibdeno no ayuda en la medición tribológica.

Tabla 23. Medición de DCML2 sometidos a molienda mecánica seca, calcinados y sulfurados.

Material	Desgaste (μm)	*Coeficiente de Fricción	**% MoS ₂
ACEITE	255	0.1663	---
DCML2-MM1H-S	157	0.1380	8.9
DCML2-MM1H-550S	230	0.1622	9.6
DCML2-MM1H-650S	200	0.1688	35.2

*Coeficientes de fricción después de una hora de prueba.

**Tomados de tabla 16

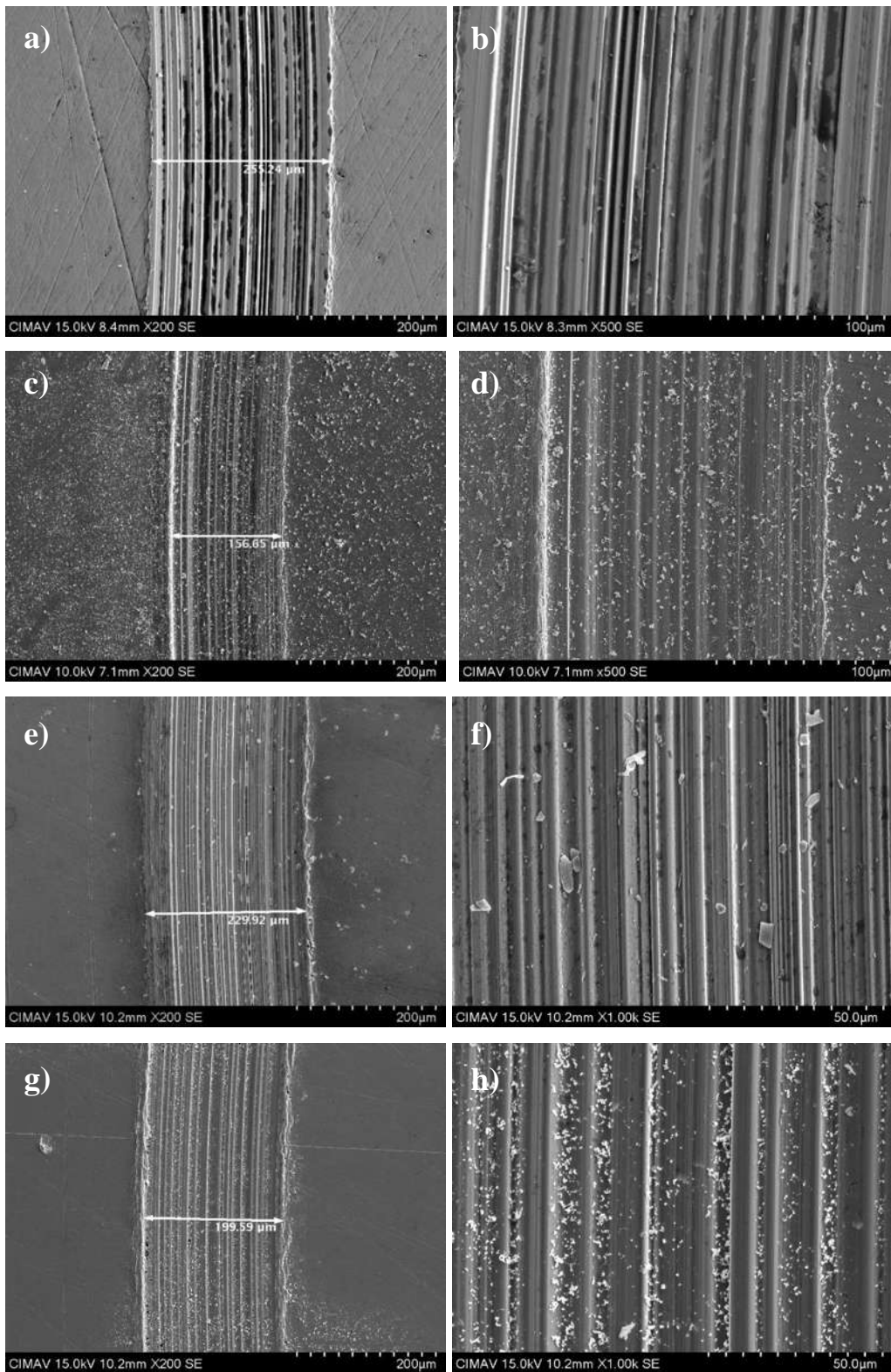
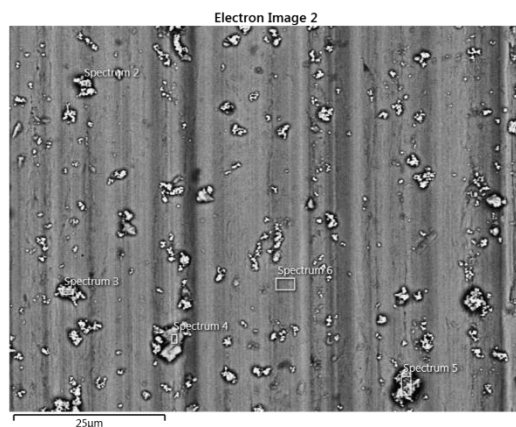


Figura 174. Análisis por SEM de AC 1018 en medio líquido al 0.3 %. a) y b) Aceite, c) y d) DCML2-MM1H-S e) y f) DCML2-MM1H-550S y g) y h) DCML2-MM1H-650S.

La figura 174 muestra la morfología de la huella del acero 1018 para todas las pruebas, se puede observar el ancho de la misma, así como partículas dentro de la huella en todos los casos donde se probaron los materiales de molibdeno, estas partículas corresponden a molibdeno, oxígeno y azufre de acuerdo con los análisis de EDS mostrados en las figuras 175, 176 y 177.

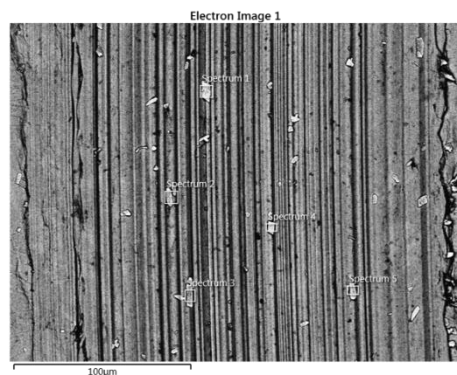


Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 2	9.7	25.1	2.3	ND	ND	9.6	53.4	100.00
Spectrum 3	8.9	20.1	2.4	ND	ND	13.9	54.8	100.00
Spectrum 4	9.5	4.9	ND	0.2	0.8	82.9	1.6	100.00
Spectrum 5	8.7	21.9	2.3	ND	ND	13.3	53.8	100.00
Spectrum 6	4.8	0.9	ND	0.2	0.7	93.3	ND	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % Wt

Figura 175. Análisis de EDS por SEM de DCML2-MM1H-S.

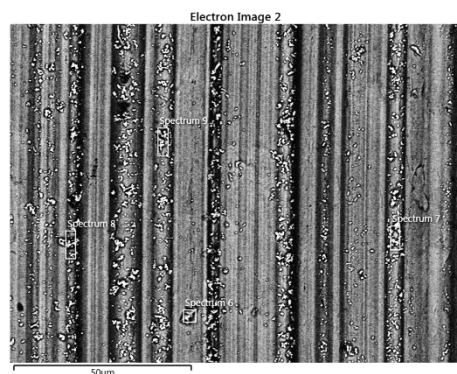


Zona	C	O	S	Si	Fe	Mo	Total
Spectrum 1	27.9	17.8	7.3	0.3	34.5	12.2	100.00
Spectrum 2	26.2	12.4	5.2	0.1	37.0	6.9	100.00
Spectrum 3	26.5	16.8	5.2	ND	40.9	10.5	100.00
Todos Spectrum 4	28.4	15.1	6.9	0.2	36.0	10.5	100.00
Spectrum 5	34.8	14.4	4.8	0.2	38.8	6.8	100.00

Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % At

Figura 176. Análisis de EDS por SEM de DCML2-MM1H-550S.



Zona	C	O	S	Si	Mn	Fe	Mo	Total
Spectrum 6	27.0	10.2	0.5	0.3	0.5	60.3	1.1	100.00
Spectrum 7	21.2	15.3	1.5	0.2	ND	53.2	8.5	100.00
Spectrum 8	21.6	13.3	1.7	0.2	ND	56.6	6.3	100.00
Spectrum 9	23.1	14.8	1.3	0.2	ND	53.2	7.4	100.00

Todos los Elementos Analizados están Normalizados

Resultados en % At

Figura 177. Análisis de EDS por SEM de DCML2-MM1H-650S.

5. CONCLUSIONES

El método hidrotérmico asistido por microondas es un método de síntesis fácil, rápido y efectivo que permite la síntesis de óxido de molibdeno (MoO_3) con conversiones cercanas al 100 % y una estructura en forma de barras hexagonales con estructura cristalina hexagonal. Esta estructura es obtenida en el rango de presiones de 39 a 29 bar, con pH menores a 3 (relación solución a ácido nítrico 2.2 N de 2 a 0.5), rango de temperaturas de 200 a 240 °C, rango de tiempo de tratamiento de 10 a 40 min y cualquier método de secado.

El tratamiento térmico es un método efectivo para lograr un cambio de fase, en atmósfera de aire y temperaturas de 430 a 730 °C donde comienza la sublimación el material muestra un cambio de fase al 100 % a estructura ortorrómbica, la morfología cambia con el tratamiento térmico y es función de la temperatura, a 450 °C se mantiene la estructura hexagonal, en la superficie de la misma se forman terrazas generalmente orientadas en la misma dirección cristalográfica, a medida que el tratamiento térmico es a mayor temperatura, las terrazas crecen hasta llegar al centro de la barra hexagonal a temperatura de entre 600 y 650 °C donde se desprenden y forman un estructura de láminas, el incremento de temperatura favorece el crecimiento de estas láminas, primeramente en largo, posteriormente en ancho y ligeramente en espesor.

Mediante la técnica de molienda mecánica en un medio seco es posible en un tratamiento de 1 h cambiar el tamaño de las barras hexagonales de óxido de molibdeno, logrando estructuras nanométricas de óxido de molibdeno en fase hexagonal, un tratamiento térmico de estas estructuras genera un reacomodo formando láminas nanométricas a temperaturas menores a 600 °C y láminas cercanas a dimensiones micrométricas (largo) a temperaturas superiores a 650 °C.

La sulfuración de los materiales en condiciones tradicionales es lograda parcialmente, el MoO_3 en fase hexagonal u ortorrómbica es un material estable, el cual es necesario reducir antes de sulfurar, el hidrógeno usado para reducir los materiales no

presenta problemas de difusión y actúa reduciendo el material, en todos los experimentos se encontró que todo el molibdeno presente se redujo de Mo^{+6} a Mo^{+4} formando principalmente MoO_2 , para llevar a cabo el cambio de oxígeno por azufre, el ácido sulfhídrico tiene que entrar en contacto con el molibdeno, se encontró que existen problemas disfuncionales más fuertes en el ácido sulfhídrico, lo que inhabilita la formación de MoS_2 .

Para sulfuración completa no solo se encontró que al reducir el tamaño de la estructura el material rápidamente se redujo a MoO_2 , sin embargo, un porcentaje muy bajo de material se sulfuro, es preferible que el material se sulfure en un solo paso, la reducción acelerada a MoO_2 dificulta la sulfuración del material ya que el MoO_2 es mucho más estable que el MoO_3 y por consiguiente más difícil de sulfurar.

De acuerdo a los resultados obtenidos en los materiales sulfurados se encontró estructuras tipo *core-shell*, en las cuales el centro está formado de óxido de molibdeno recubierto por unas cuantas capas de sulfuro de molibdeno en la dirección (002), también se encontró las zonas más ricas sulfuradas un material con corto alcance cristalino de 2 a 30 láminas apiladas en la dirección (002). Este arreglo resulta interesante para todas las aplicaciones donde se dan fenómenos superficiales, como catálisis y tribología.

Los materiales mostraron un muy buen desempeño en las pruebas tribológicas, a pesar del alto contenido de oxígeno el coeficiente de fricción disminuyó, ya que los materiales se fracturaron entrando en la superficie de contacto, donde las capas de sulfuro de molibdeno en la dirección (002) trabajaron como lubricante al deslizarse entre capas gracias a las fuerzas de Van der Waals presentes entre capas, esta propiedad de los materiales ayuda a prevenir el desgaste de los materiales.

El tamaño de las estructuras de molibdeno, así como la cantidad de sulfuro de molibdeno parece ser de menos importancia con respecto a como están estructurados estos materiales; estructuras grandes al estar en contacto con las superficies en movimiento se fracturarán, la forma en que estén cristalizadas y acomodadas las hojas de

FIQ - UMSNH

sulfuro de molibdeno serán las responsables de la formación de la tribocapa responsable de bajar el coeficiente de fricción.

6. BIBLIOGRAFIA

1. Stachowiak, Gwidon W. Batchelor, Andrew W. (2014). Engineering Tribology (4th Edition). Elsevier.
2. www.stle.org, Junio 2019
3. Tribología y mantenimiento proactivo, Ing. Omar Linares O. Widman International S.R.L.
4. Kazuhisa Miyoshi- Solid Lubrication Fundamentals & Applications (Materials Engineering), (2001), ISBN-10: 0824789059.
5. Ornelas, C., Paraguay-Delgado, F., & Lara-Romero, J. (2019). Tribological assessment of partially sulfidated molybdenum oxide. *Journal of Materials Research and Technology* 8, I4, 3672-3680.
6. Tao Liang, W. Gregory Sawyer, Scott S. Perry, Susan B. Sinnott, and Simon R. Phillpot; *PHYSICAL REVIEW B* 77, 104105 (2008)
7. Bret C. Windom • W. G. Sawyer • David W. Hahn; *Tribol Lett* (2011) 42:301–310
8. Ming Tang, Andrew T. Nelson, Elizabeth S. Wood, Stuart A. Maloy, Ying-Bing Jiang; *Scripta Materialia* 120 (2016) 49–53
9. Rosentsveig, R., Gorodnev, A., Feuerstein, N., Friedman, H., Zak, A., Fleischer, N., Tannous J., Dassenoy F and Tenne, R. (2009). Fullerene-like MoS₂ nanoparticles and their tribological behavior. *Tribology Letters*, 36(2), 175-182.
10. Hu, K. H., Hu, X. G., Xu, Y. F., Huang, F., & Liu, J. S. (2010). The effect of morphology on the tribological properties of MoS₂ in liquid paraffin. *Tribology Letters*, 40(1), 155-165.
11. Tang, G., Zhang, J., Liu, C., Zhang, D., Wang, Y., Tang, H., & Li, C. (2014). Synthesis and tribological properties of flower-like MoS₂ microspheres. *Ceramics International*, 40(8), 11575-11580.
12. Tontini, G., Semione, G. D. L., Bernardi, C., Binder, R., de Mello, J. D. B., & Drago, V. (2016). Synthesis of nanostructured flower-like MoS₂ and its friction properties as additive in lubricating oils. *Industrial Lubrication and Tribology*, 68(6).
13. Bedabibhas Mohanty, BeauD.Morton, ArifSinanAlagoz, TanselKarabacak, MinZou; *Tribology International* 80(2014)216–221
14. W. Dai, B. Kheireddin, H. Gao, *et al*, *Tribology International* 102 (2016) 88–98
15. Z. He, W. Que, *Applied Materials Today* 3 (2016) 23–56
16. P. Rabaso, F. Ville, F. Dassenoy, *et al*, *Wear* 320(2014) 161-178
17. L. Cizaire, N. Vacher, T. Le Monge, *et al*, *Surface and Coatings Technology* 160 (2002) 282-287
18. M. Santos-Beltran, F. Paraguay-Delgado, R. García *et al*, *J Mater Sci: Mater Electron* 28, I 3 (2017) P2935-2948.
19. <http://www.cualitar.com.ar/component/content/article/57-newsindustrial/119-la-importancia-de-la-tribologia-en-la-industria>, Junio 2016
20. Bharat Bhushan (2013). Introduction to Tribology. John Wiley & Sons, Ltd.
21. Morina, Ardian; Neville, Anne (2007). "Tribofilms: aspects of formation, stability and removal". *Journal of Physics D: Applied Physics*. 40 (18): 5476–5487
22. Shaffer, S. (2013). Tribology 101-Introduction to the basics of tribology. Bruker2013.

23. M A Albiter, R Huirache-Acuña, F Paraguay-Delgado, J L Rico and G Alonso-Nuñez; Synthesis of MoS₂ nanorods and their catalytic test in the HDS of dibenzothiophene; *Nanotechnology*, Volume 17, Number 14, 3473-3481
24. Paraguay-Delgado, F.; Albiter, M. A.; Huirache-Acuña, R.; Verde, Y.; Alonso-Nuñez, G.; Optimization of the Synthesis of α -MoO₃ Nanoribbons and Hydrodesulfurization (HDS) Catalyst Test; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 7, Number 10, October 2007, pp. 3677-3683,
25. M. Santos-Beltrán, F. Paraguay-Delgado, A. Santos-Beltrán, L. Fuentes; Getting nanometric MoO₃ through chemical synthesis and high energy milling; *Journal of Alloys and Compounds* 648 (2015) 445-455,
26. R.F. Deacon and J.F. Goodman, Lubrication by Lamellar Solids, *Proc. Roy. Soc., London, Series A*, Vol 243, 1958 pp 464-482
27. Jesús Prado-Gonjal, Emilio Morán (2011). Síntesis asistida por microondas de sólidos inorgánicos. *An. Quím.* 2011, 107 (2) 129–136
28. Hayes B. 2002, “Microwave Synthesis Chemistry at the Sepped of Light”, CEM Publishing. Cap. 1, pags. 14 – 18.
29. T. Leisegang, A. A. Levin, J. Walter, et al, *Cryst. Res. Technol.* 40 Is 1-2(2005)95-105