



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores,
Unidad Morelia

ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS CON
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO
COMO LUBRICANTE SÓLIDO EN
CONTACTOS ELÉCTRICOS

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

PRESENTA
DIANA BUCIO TEJEDA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. ORLANDO HERNÁNDEZ CRISTÓBAL.

CO-DIRECTOR DE TESIS:
DRA. SANDRA JULIETA GUTIÉRREZ OJEDA.

MORELIA, MICHOACÁN

MARZO 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

LICENCIATURA EN CIENCIA DE MATERIALES SUSTENTABLES

Escuela Nacional de Estudios Superiores,
Unidad Morelia

ESTUDIO DE RECUBRIMIENTOS CON
NANOESTRUCTURAS DE CARBONO
COMO LUBRICANTE SÓLIDO EN
CONTACTOS ELÉCTRICOS

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN CIENCIA DE MATERIALES
SUSTENTABLES

PRESENTA
DIANA BUCIO TEJEDA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. ORLANDO HERNÁNDEZ CRISTÓBAL.

CO-DIRECTOR DE TESIS:
DRA. SANDRA JULIETA GUTIÉRREZ OJEDA.

MORELIA, MICHOACÁN

MARZO 2023



ESCUELA
NACIONAL
DE ESTUDIOS
SUPERIORES
UNIDAD MORELIA

10
años
(2011-2021)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS SUPERIORES UNIDAD MORELIA
SECRETARÍA GENERAL
SERVICIOS ESCOLARES

MTRA. IVONNE RAMÍREZ WENCE

DIRECTORA

DIRECCIÓN GENERAL DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

PRESENTE

Por medio de la presente me permito informar a usted que en la **sesión ordinaria 05** del **Comité Académico** de la **Licenciatura en Ciencia de Materiales Sustentables** de la Escuela Nacional de Estudios Superiores (ENES) Unidad Morelia, celebrada el día **09 de noviembre de 2022**, se acordó poner a su consideración el siguiente jurado para la presentación del Trabajo Profesional de la alumna **Diana Bucio Tejeda** de la Licenciatura en **Ciencia de Materiales Sustentables**, con número de cuenta **419126874**, con el trabajo titulado: **"Estudio de recubrimientos con nanoestructuras de carbono como lubricante sólido en contactos eléctricos"** bajo la dirección como tutor del **Dr. Orlando Hernández Cristóbal** y como co-tutora la **Dra. Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda**.

El jurado queda integrado de la siguiente manera:

Presidente:	Dra. Alejandra Castro Carranza
Vocal:	Dr. Sebastián Suárez Vallejo
Secretario:	Dr. Orlando Hernández Cristóbal
Suplente:	Ing. Bruno Martín Alderete Gómez
Suplente:	Dr. Jairo César Nolasco Montaña

Sin otro particular, quedo de usted.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Morelia, Michoacán a 12 de abril de 2023.


DRA. YUNUEN TAPIA TORRES
SECRETARIA GENERAL

CAMPUS MORELIA

Antigua Carretera a Pátzcuaro N° 8701, Col. Ex Hacienda de San José de la Huerta
58190, Morelia, Michoacán, México. Tel: (443)689.3500 y (55)5623.7300, Extensión Red UNAM: 80614
www.enesmorelia.unam.mx

Agradecimientos.

- *Al Dr. Orlando Hernández Cristóbal y a la Dra. Sandra Julieta Gutiérrez Ojeda, por su valiosa aportación a este trabajo, su acompañamiento y su amistad.*
- *Al Dr. Sebastián Suárez y al Ing. Bruno Alderete por su gran aportación a este trabajo, así como su apoyo, confianza y enseñanza durante la estancia de investigación en el Instituto de Materiales Funcionales (FuWe), de la Universidad de Saarland, Alemania.*
- *A la Dra. Alejandra Castro Carranza, al Laboratorio Internacional de Dispositivos Electrónicos Ambientales (LAIDEA) y al “Research Ambassadors Programme” de la Uni Bremen, por su soporte durante la estancia de investigación en Alemania.*
- *Al Programa de Iniciación a la Investigación (CNBBJ-UNAM-2020) por la beca otorgada para la financiación de la estancia de investigación en Alemania.*
- *A la Dirección General de Orientación y Atención Educativa (DGOAE) por la Beca de Titulación para Proyectos de Investigación para la UNAM 2022-2023.*
- *A DGAPA-UNAM por su apoyo del proyecto PAPIT numero IN101523. Los cálculos fueron realizados en el centro de supercomputo DGCTIC-UNAM mediante los proyectos LANCAD-UNAM-DGTIC-422. Además, agradezco el apoyo brindado por el Laboratorio Nacional de Supercomputo del Sureste de México, miembro de CONACYT de la red de laboratorios nacionales. También a Aldo Rodríguez-Guerrero del Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM por el apoyo técnico.*

- *A mi hermano Juan Carlos por ser una de mis fuentes de inspiración.*
- *A mis padres, por su motivación y apoyo incondicional siempre. Gracias por enseñarme el valor del trabajo, el esfuerzo y la dedicación.*

Dedicatoria.

*A mis padres,
Rebeca y Juan Carlos.*

Resumen.

Durante las últimas décadas, el consumo de dispositivos eléctricos y electrónicos ha incrementado significativamente, por lo tanto, la demanda de contactos eléctricos confiables y eficientes ha cobrado gran importancia. El desgaste por fretting, un fenómeno común en los contactos eléctricos ocurre en la interfase de dos cuerpos en contacto debido a pequeños movimientos oscilatorios, como consecuencia se genera desgaste en la superficie de contacto. En este trabajo se analizó el uso potencial de recubrimientos de nanoestructuras de carbono sobre sustratos de cobre (Cu) obtenidas mediante deposición electroforética (EPD), con el fin de reducir el desgaste, proteger los contactos eléctricos de reacciones con el medio e incrementar su tiempo de vida útil manteniendo, al mismo tiempo, las propiedades conductoras excepcionales del sustrato. Cuatro nanoestructuras de carbono se proponen en este trabajo por su potencial uso como lubricantes sólidos; nanotubos de carbono (CNT), carbon black (CB), grafito (GF) y óxido de grafeno (GO). Se realizó una caracterización estructural de los recubrimientos. Primero, se evaluó su capacidad lubricante y su impacto en la conductividad eléctrica del sistema mediante mediciones de resistencia eléctrica por contacto (ECR) y pruebas de fretting. Posteriormente, los recubrimientos se caracterizaron morfológicamente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía confocal de barrido láser (CLSM). Debido a sus propiedades importantes, los nanotubos de carbono mostraron las características más prometedoras para la aplicación deseada. A partir de estos resultados, se realizó el estudio teórico de la interacción de los nanotubos de carbono (CNT) con el sustrato de cobre. El modelo propuesto es la adsorción de hojas de grafeno sobre la superficie de Cu (111). El cálculo se realizó bajo la teoría funcional de la densidad (DFT) implementada en la paquetería Vienna Ab initio Package (VASP). La interacción electrón-ion se trabajó con pseudopotenciales ultrasuaves. La energía de intercambio-correlación se modeló mediante la aproximación del gradiente generalizado (GGA). De los resultados del cálculo de la energía relativa se identificó que las configuraciones TOP-FCC / TOP-HCP y TOP-HCP / FCC-HCP de las hojas de grafeno son las

más favorables para la superficie sin y con oxígeno, respectivamente. Por otro lado, el estudio de las propiedades electrónicas fue mediante el cálculo de las densidades de estados total y parcial, de las cuales se observó que la presencia de oxígeno en el sistema no modifica el comportamiento metálico del sistema. Además, la contribución a este comportamiento es principalmente por los orbitales p del Cu y O, mientras que los orbitales p del C muestran una distribución lineal asociada al cono de Dirac característico de estas nanoestructuras. Con estos resultados se puede decir que la presencia de oxígeno ayuda a la adsorción de las nanoestructuras conservando su comportamiento metálico y permite que la distancia entre las hojas de grafeno esté en acuerdo con el valor más reportado para nanotubos de carbono bicapa.

Palabras clave: Contactos eléctricos, resistencia eléctrica, nanotubos de carbono, óxido de grafeno, grafito, carbon black, desgaste por fretting, teoría funcional de la densidad (DFT), sitios de alta simetría, estudios de primeros principios.

Abstract.

Over the past decades, the consumption of electrical and electronic devices has increased significantly, therefore, the demand for reliable and efficient electrical connectors has become of great importance. Fretting wear, a common phenomenon in electrical contacts affects the lifespan of many electromechanical components; it occurs at the interface of two contacting bodies due to small oscillatory motion, as a consequence, superficial damage at the interface occurs. This work analyzes the potential use of carbon nanostructures coatings applied via electrophoretic deposition (EPD) over copper substrates to reduce wear, to protect the connectors from atmospheric conditions, and increase their duty life while maintaining the transport properties of the substrate. Four carbon nanostructures were proposed due to their potential behavior as solid lubricants, namely, carbon black (CB), graphene oxide (GO), graphite flakes (GF) and carbon nanotubes (CNT). A structural characterization of the coatings was made. First, to evaluate the wear protection offered and their impact on the electrical conductivity of the system, contact resistance measurements and fretting tests were carried out. Then, the coatings were morphologically characterized by scanning electron microscopy (SEM) and confocal laser scanning microscopy (CLSM). Carbon nanotubes proved to have the most promising behavior. From these results, we proceeded to study the interaction of carbon nanotubes (CNT) with the copper substrate. The proposed model is the adsorption of graphene sheets on the Cu (111) surface. The calculation was performed under the density functional theory (DFT) implemented in the Vienna Ab initio Package (VASP). The electron-ion interaction is treated by using ultrasoft pseudopotentials. The exchange-correlation energy is modeled within the generalized gradient approximation (GGA). From the results of the relative energy calculation, it was identified that the TOP-FCC / TOP-HCP y TOP-HCP / FCC-HCP configurations of the graphene sheets are the most favorable for the surface without and with oxygen, respectively. On the other hand, the study of the electronic properties

was by calculating the total and partial densities of states, from which it was observed that the presence of oxygen in the system does not modify the metallic behavior of the system. Furthermore, the contribution to this behavior is mainly by the p orbitals of Cu and O, while the p orbitals of C show a linear distribution associated to the Dirac cone characteristic of these nanostructures. With these results it can be said that the presence of oxygen helps the adsorption of the nanostructures preserving their metallic behavior and allows the distance between the graphene sheets to be in agreement with the most reported value for bilayer carbon nanotubes.

Keywords. *Electrical contacts, electrical resistance, carbon nanotubes, graphene oxide, graphite flakes, carbon black, fretting wear, density functional theory, symmetry sites, first-principles studies.*

Lista de tablas.

Tabla 1: Resistividades eléctricas de metales usados en contactos eléctricos. Datos tomados de [3].	3
Tabla 2: Características de cada material estudiado.	38
Tabla 3: Concentraciones de isopropanol, trietilamina, así como tiempos determinados para el homogeneizador y baño de ultrasónico, en cada solvente.	40
Tabla 4: Características de los recubrimientos.	56
Tabla 5: Dimensiones de las marcas de fretting para 5,000 y 50,000 ciclos. Publicado en [79].	66
Tabla 6: Valores de energía relativa y distancias entre la última capa de Cu y una hoja de grafeno depositada sobre su superficie.	74
Tabla 7: Valores de energía relativa y distancias entre la última capa de Cu y la primera hoja de grafeno, así como entre ambas hojas de grafeno depositadas sobre la superficie del Cu.	75
Tabla 8: Configuración de simetría para la monocapa de oxígeno depositada sobre la superficie de Cu (111).	76
Tabla 9: Configuración de la hoja de grafeno depositada sobre la superficie de CuO.	77
Tabla 10: Configuración de simetría para la segunda hoja de grafeno depositada sobre la superficie de Cu(111).	78

Lista de figuras.

Figura 1: Esquema de la corriente de constricción y el área de contacto real. Imagen obtenida de [3].	8
Figura 2: Grafeno, base de los alótopos de carbono. Imagen obtenida de [20].	16
Figura 3: Modelo de óxido de grafeno por Lerf-Klinowski. Imagen obtenida de [24].	17
Figura 4: Orientaciones de los nanotubos de carbono. Imagen obtenida de [31].	19
Figura 5: Esquema del apilamiento ABABAB. Imagen obtenida de [39].	21
Figura 6: Esquema de los planos basales del grafito.	22
Figura 7: Estructura del carbon black. A) Agregado. B) Partícula. C) Nanoestructura. Imagen obtenida de [48], [49].	23
Figura 8: Estructura atómica del a) grafito y b) carbon black. Imagen tomada de [46].	24
Figura 9: Proceso de la deposición electroforética.	26
Figura 10: Configuración para la deposición electroforética. Imagen obtenida de [72].	41
Figura 11: Configuración del montaje para las mediciones de resistencia eléctrica por contacto. a) Imagen esquemática obtenida de [74]. b) Imagen real.	42
Figura 12: a) Esquema del sistema para pruebas de fretting, tomada de [75]. b) Imagen real del sistema.	43
Figura 13: a) Vista del Cu en su fase cúbica, b y c) Se indica el plano Cu (111).	46
Figura 14: Construcción de la supercelda del Cu (111). a) Vista lateral. b) Vista superior.	46
Figura 15: Sitios de alta simetría característicos del Cu (111). Todos los átomos que se muestran en la imagen corresponden a Cu. Fuente [78]; a) vista lateral, b) vista superior.	48
Figura 16: Esquema de la superficie de Cu(111) con una hoja de grafeno cuyas sub redes A y B están colocadas sobre la primera y tercera monocapa de Cu.	49
Figura 17: Sitios de alta simetría en sistemas con una hoja de grafeno. a) Vista superior. b) Vista lateral.	50
Figura 18: Sitios de alta simetría en sistemas con dos hojas de grafeno. a) Vista superior. b) Vista lateral.	51
Figura 19: Sitios de alta simetría para la monocapa de oxígeno depositada sobre la superficie del Cu (111). a) Vista superior. b) Vista lateral.	53

Figura 20: Sitios de alta simetría para el sistema CuO con una hoja de grafeno. a) Vista superior. b) Vista lateral.....	54
Figura 21: Sitios de alta simetría para el sistema CuO con dos hojas de grafeno. a) Vista superior. b) Vista lateral.....	55
Figura 22: Micrografías MEB de las cuatro entidades de carbono estudiadas; nanotubos de carbono (CNT), carbon black (CB), grafito (GF) y óxido de grafeno (GO).....	57
Figura 23: Micrografía MEB tomada de los nanotubos de carbono multicapa utilizados en los estudios.....	57
Figura 24: valores obtenidos en las mediciones de resistencia eléctrica por contacto en cada alótropo de carbono; a) Nanotubos de carbono (CNT), b) carbon black (CB), c) grafito (GF), d) óxido de grafeno (GO).	58
Figura 25: Gráficas de valores obtenidos a partir de las mediciones de fretting con 5,000 ciclos para cada nanoestructura en comparación con el Cu de referencia. a) Nanotubos de carbono (CNT). b) Carbon black (CB). c) Grafito (GF). d) Óxido de grafeno (GO).	60
Figura 26: Gráficas de valores obtenidos a partir de las mediciones de fretting con 50,000 ciclos para cada nanoestructura en comparación con el Cu de referencia. a) Nanotubos de carbono. b) Grafito. c) Óxido de grafeno. d) Carbon black.....	62
Figura 27: Micrografías SEM de las marcas de fretting después de 50,000 ciclos para cada alótropo de carbono, así como el Cu sin recubrimiento como referencia. Publicado en [79]......	64
Figura 28: Mapeo EDS de carbono (C), cobre (Cu), oxígeno (O) y oro (Au) de las cuatro nanopartículas estudiadas en sus respectivos tiempos óptimos de deposición, así como la referencia de Cu sin recubrimiento. Publicado en [79].	69
Figura 29: Variación de la energía total contra la Energía de corte de la celda Cu.	71
Figura 30: Variación de la energía total contra el mallado de puntos k en la celda de Cu.	72
Figura 31: Energía total contra parámetro de red de la celda Cu.	73
Figura 32: Configuración de simetría TOP – FCC con una hoja de grafeno; a) vista lateral, b) vista superior.	74
Figura 33: Configuración de simetría TOP-FCC / TOP-HCP con dos hojas de grafeno; a) vista lateral, b) vista superior.....	75
Figura 34: Configuración más favorable para el depósito de la monocapa de oxígeno sobre la superficie de Cu (111). a) Vista Superior. b) Vista lateral.	76

Figura 35: Configuración de simetría de la primera hoja de grafeno depositada sobre la superficie CuO. a) Vista superior. b) Vista lateral.....	77
Figura 36: Configuración de alta simetría para la deposición de dos hojas de grafeno sobre la superficie de CuO. a) Vista superior. b) Vista lateral.	78
Figura 37: Densidad de estados (DOS) para la superficie de Cu(111) con 2 hojas de grafeno.	79
Figura 38: Densidad de estados (DOS) para la superficie de CuO(111) con 2 hojas de grafeno.	80
Figura 39: Esquema de un arreglo cristalino.....	83
Figura 40: Esquema de la a) celda cúbica simple con sus ejes cristalográficos y b) celda centrada en el cuerpo. Tomada de www.periodni.com el 13/02/2023.	86

Índice general.

1. Introducción.....	2
2. Objetivos.....	5
2.1. <i>Objetivo general.....</i>	<i>5</i>
2.2. <i>Objetivos particulares.....</i>	<i>5</i>
3. Antecedentes.	6
3.1. <i>Contactos eléctricos.....</i>	<i>6</i>
3.2. <i>La superficie de contacto.....</i>	<i>6</i>
3.3. <i>Clasificación de contactos eléctricos.</i>	<i>9</i>
3.3.1. <i>Contactos estacionarios.</i>	<i>9</i>
3.3.2. <i>Contactos separables.....</i>	<i>9</i>
3.3. <i>Fenómenos de desgaste en contactos eléctricos.</i>	<i>10</i>
3.3.1. <i>Fretting.....</i>	<i>11</i>
3.4.3.1 <i>Carga de contacto.....</i>	<i>12</i>
3.4.3.2. <i>Frecuencia de las oscilaciones.</i>	<i>13</i>
3.4.3.3. <i>Amplitud de oscilaciones.....</i>	<i>13</i>
3.4. <i>Lubricación en contactos eléctricos.</i>	<i>13</i>
3.4.1. <i>Lubricación mediante recubrimientos con comportamiento metálico.</i>	<i>14</i>
3.4.2. <i>Efecto de lubricación en desgaste por fretting.</i>	<i>14</i>
3.5. <i>Nanoestructuras de carbono.</i>	<i>15</i>
3.5.1. <i>Óxido de grafeno.</i>	<i>15</i>
3.5.2. <i>Nanotubos de carbono.</i>	<i>18</i>
3.5.3. <i>Grafito.....</i>	<i>20</i>
3.5.4. <i>Carbon black.....</i>	<i>23</i>
3.6. <i>Deposición electroforética.....</i>	<i>25</i>
3.7. <i>Técnicas de caracterización.....</i>	<i>26</i>
3.7.1. <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB).....</i>	<i>27</i>
3.7.2. <i>Microscopía confocal de barrido.</i>	<i>27</i>
3.8. <i>Técnicas de caracterización tribológica.</i>	<i>28</i>
3.8.1. <i>Mediciones de resistencia eléctrica por contacto (ECR).....</i>	<i>28</i>
3.8.2. <i>Pruebas de fretting.</i>	<i>29</i>
3.9. <i>Fundamentos del estudio teórico.....</i>	<i>30</i>
3.9.1. <i>La ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos.</i>	<i>30</i>
3.9.2. <i>Aproximación de Born-Oppenheimer.</i>	<i>31</i>
3.9.3. <i>Teoría funcional de la densidad (DFT).....</i>	<i>31</i>
3.9.4. <i>Teoremas de Hohenberg-Kohn.....</i>	<i>32</i>
3.9.5. <i>Método de Kohn-Sham.</i>	<i>33</i>
3.9.6. <i>Energías de intercambio – correlación, EXC.....</i>	<i>34</i>
3.9.7. <i>Aproximación de la densidad local (LDA).....</i>	<i>35</i>
3.9.8. <i>Aproximación del gradiente generalizado (GGA).....</i>	<i>36</i>
3.9.9. <i>Interacción de van der Waals.</i>	<i>36</i>

3.9.10. Método de la supercelda	37
4. Metodología experimental.	37
4.1. Preparación de sustratos.	39
4.2. Preparación coloidal.....	39
4.3. Deposición electroforética (EPD).....	40
4.4. Mediciones de resistencia eléctrica por contacto (ECR)	41
4.5. Pruebas de fretting.	43
4.6. Microscopía electrónica de barrido y microscopía confocal de barrido láser.	44
5. Metodología del estudio teórico.....	44
5.1. Detalles computacionales.	44
5.2. Depósito de las hojas de grafeno en la superficie de Cu (111)	47
6. Resultados y discusión.	56
6.1. Análisis tribológico de los recubrimientos.	56
6.1.1. Deposición electroforética	56
6.2. Mediciones de resistencia eléctrica por contacto (ECR)	58
6.3. Mediciones de fretting.	59
6.4. Estudios morfológicos superficiales después de las pruebas de ECR y fretting.	63
6.4.1. Análisis del área de desgaste por microscopía confocal de barrido.	65
6.4.2. Análisis del desgaste por EDS.....	66
6.7. Resultados teóricos.....	70
6.7.1. Estructura atómica de la superficie de Cu (111)	70
6.7.2. Relajación estructural.....	73
6.7.3. Depósito de una monocapa de oxígeno que cubre toda la superficie del Cu (111).....	75
6.7.4. Densidades de estado.....	78
7. Conclusiones.	81
8. Apéndice	83
8.1. Arreglo cristalino en el espacio real	83
8.2. Celda unitaria.	84
8.3. Red de Bravais.....	85
9. Referencias	87
10. Contribuciones académicas.....	95

1. Introducción.

En la actualidad, el auge de las telecomunicaciones y las redes informáticas, así como el crecimiento de la industria automotriz, la aeroespacial y las tecnologías de manufactura automatizadas, han incrementado significativamente el consumo de componentes eléctricos a nivel global. De acuerdo con “*Global Market Inc.*”, el mercado de los contactos eléctricos superó los 60 millones de dólares en 2019 y se estima que la instalación anual supere los 6,000 millones de unidades en 2026, por lo que el desarrollo de contactos eléctricos eficientes, fiables y duraderos es de gran importancia también desde el punto de investigación básica; en el caso de la industria automotriz y aeroespacial muestran un incremento en la demanda de sistemas que brinden un sistema eléctrico seguro para los pasajeros [1].

En consecuencia, es importante considerar los factores que afectan su fiabilidad, los cuales se dividen en condiciones de funcionamiento y condiciones de diseño tecnológico. Dentro de las condiciones de funcionamiento, uno de los principales problemas es la naturaleza de la interfase entre los materiales, en cuya área de contacto, existen regiones discretas (puntos *a*), generados a partir de la rugosidad de las superficies, mediante los cuales la conducción eléctrica ocurre y estos puntos de contacto real determinan la eficiencia del contacto eléctrico. Por ello, factores como el material del contacto, geometría, la rugosidad, la calidad de los recubrimientos depositados, así como el tamaño y distribución de puntos son factores relevantes [2].

Debido a que el funcionamiento correcto de un contacto eléctrico está determinado por los fenómenos que ocurran en su superficie, se espera que al aplicar un lubricante sólido brinde una protección ante la degradación generada por la interacción con el medio ambiente y/o con agentes corrosivos. Esta degradación puede dar lugar a una afectación de las propiedades eléctricas del contacto, por ejemplo, incrementando la resistencia del contacto eléctrico reduciendo su eficiencia. Adicionalmente, se debe considerar factores que determinan el tipo de lubricante sólido adecuado para su aplicación, como son las características del material y condiciones de operación del contacto [3].

Algunos de los materiales más usados en contactos eléctricos son el Au, Cu y Ag principalmente.

Tabla 1: Resistividades eléctricas de metales usados en contactos eléctricos. Datos tomados de [3].

<i>Resistividad eléctrica de metales comúnmente usados en contactos eléctricos</i>	
<i>Material</i>	<i>Resistividad eléctrica ($10^{-8} m\Omega$)</i>
Plata	1.65
Cobre	1.75
Oro	2.3

El cobre es un metal blando, dúctil y maleable, con una excelente soldabilidad y conductor por excelencia, además de ser uno de los más usados para contactos eléctricos debido a que cuenta con la segunda resistividad eléctrica más baja entre los materiales conductores ($1.75 \times 10^{-8} \Omega m$ a $20^{\circ}C$) [2], [3] como se puede ver en la Tabla 1. Es utilizado ampliamente por sus propiedades mecánicas, y por su bajo costo en comparación con otros materiales de contacto, como es el oro y la plata.

Por su parte, el carbono, es uno de los elementos químicos más abundantes, ha mostrado propiedades excepcionales en el área de la nanotecnología [4], además, es reconocido también por sus diferentes aplicaciones relacionadas con la industria aeroespacial, automotriz y lubricación [5]. Debido a la hibridación y arreglo atómico que puede presentar el carbono, se pueden formar diferentes alótropos con propiedades estructurales muy particulares [6], por ejemplo, el grafeno, grafito, nanotubos de carbono y *carbon black*. Una de las características de estos alótropos es que la magnitud de la conductividad depende del grado de orientación preferente de las capas del carbono, por ejemplo, en el grafeno es a lo largo del plano xy debido a la deslocalización de los electrones del orbital p_z [5].

Dentro de los fenómenos que degradan, reducen el rendimiento y tiempo de vida útil de los contactos eléctricos está el desgaste por fretting. Este ocurre en la interfase de dos materiales en contacto, debido a un pequeño movimiento oscilatorio que se produce cuando una fuerza aplicada en dirección paralela a la interfase supera la fricción entre las superficies de contacto [2], [7], [8]. Se ha reportado que la amplitud máxima de desgaste por fretting es de 125 μm . La causa de estas oscilaciones entre materiales puede ser diversa, por ejemplo, vibraciones mecánicas o térmicas. Además, está comprobado que el fretting disminuye los puntos a, lo que incrementa la resistencia eléctrica del material y reduce el área de contacto real debido a la formación de terceras entidades como es el desprendimiento de partículas [9].

En ese sentido, en el presente trabajo se propone el uso de un lubricante sólido a base de carbono incorporado mediante deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés) sobre sustratos de cobre puro, con el objetivo de reducir el desgaste por fretting. Las entidades a analizar son el óxido de grafeno (GO), grafito (GF), carbon black (CB) y nanotubos de carbono (CNT). Se analizará su comportamiento eléctrico y mediante estudios de tribología se determinarán propiedades características de su topografía como compacidad, homogeneidad, espesor, elasticidad, así como mediciones de resistencia eléctrica por contacto y pruebas de fretting.

Adicionalmente, dado el interés en comprender la interacción de estas nanoestructuras sobre sustratos de cobre (Cu), se estudiaron las propiedades estructurales y electrónicas en la interfase de dos capas de grafeno con la superficie de Cu (111) mediante cálculos de primeros principios. La paquetería implementada es Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) haciendo uso de Mitzli del super cómputo de la UNAM.

2. Objetivos.

2.1. Objetivo general.

Analizar las propiedades de la interfase formada entre nanoestructuras de carbono y cobre puro para aplicación como base de un lubricante sólido para contactos eléctricos.

2.2. Objetivos particulares.

1. Caracterización de los recubrimientos con las nanoestructuras seleccionadas mediante mediciones de resistencia por contacto eléctrico, pruebas de fretting, así como estudio topográfico.
2. Estudio teórico de la interacción de dos hojas de grafeno con la superficie de Cu (111) mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés).

3. Antecedentes.

3.1. Contactos eléctricos.

Un contacto eléctrico está definido como la unión entre dos materiales conductores que permite el transporte de electrones. Estos materiales conductores, generalmente son sólidos, pueden ser llamados miembros de contacto o simplemente contactos. Los contactos con potencial positivo y negativo se denomina ánodo y cátodo, respectivamente [2], [3],[10]. El miembro desde el cual el potencial positivo entra en el contacto se le llama ánodo, por lo tanto, el otro miembro es el cátodo.

3.2. La superficie de contacto.

Las superficies reales de los materiales no son planas, si no rugosas, ya que se conforman de muchas asperezas que son producidas por factores estructurales en su proceso de síntesis, operacionales o de manufactura. Las dimensiones de estas características topográficas, picos y valles, pueden variar ampliamente de material a material, así como desde fracciones de decimales de nanómetros hasta varios milímetros [3]. En la interfase entre dos superficies en contacto, se permite el paso ininterrumpido de corriente eléctrica, la cual ocurre en puntos discretos de contacto generados por la rugosidad de los materiales, por lo tanto, a pesar de que los contactos muestren una superficie sin defectos, nominalmente plana, la rugosidad provocará que la región de contacto real sea únicamente en ciertos puntos, llamados *puntos a*, o "*a-spots*" y la suma de estas regiones se denomine zona de carga *Ab*. Debido a que esta zona de carga se ve sometida a tensiones mecánicas locales de contacto [10], la deformación puede ser plástica, elástica o una combinación de ambas, predominando la deformación elástica. A medida que la fuerza aplicada incrementa, el área de estos puntos aumenta también. Sin embargo, la zona de carga es de un orden de magnitud menor al área de interacción observada entre los materiales de los contactos (menor al 1%), denominada como área de contacto real [3].

La fuerza que ejerce presión sobre los miembros de contacto entre sí, se conoce como la carga mecánica o simplemente la carga P ; la cual es la responsable de establecer una zona de contacto adecuada que permita el paso ininterrumpido de corriente eléctrica a través de la interfase [11]. A partir de la zona de carga generada, será posible medir la resistencia de contacto R , correspondiente a la resistencia al flujo de corriente entre los contactos eléctricos debido a las condiciones superficiales de la unión. En este caso R será una resistencia de constricción R_e , debido a que los puntos a limitan el flujo de corriente en el contacto.

La relación entre la carga normal aplicada F_c , la dureza del metal H , y el área de contacto aparente A_a , está dada por la siguiente expresión,

$$F_c = \xi H A_a \quad (1)$$

La dureza, H , en esta expresión representa la habilidad de un metal para resistir la deformación por una carga puntual; ξ representa al factor de presión que depende de la deformación de las asperezas, siendo igual a 1 en la mayoría de los sistemas de contacto.

Para el caso del área de contacto real, tenemos que:

$$A_c = \frac{F}{H} \quad (2)$$

Donde podemos decir que el área de contacto real es directamente proporcional a la carga normal aplicada e inversamente proporcional a la dureza del metal. Esta es la base del modelo de rozamiento por fricción propuesto por Bowden y Tabor [12].

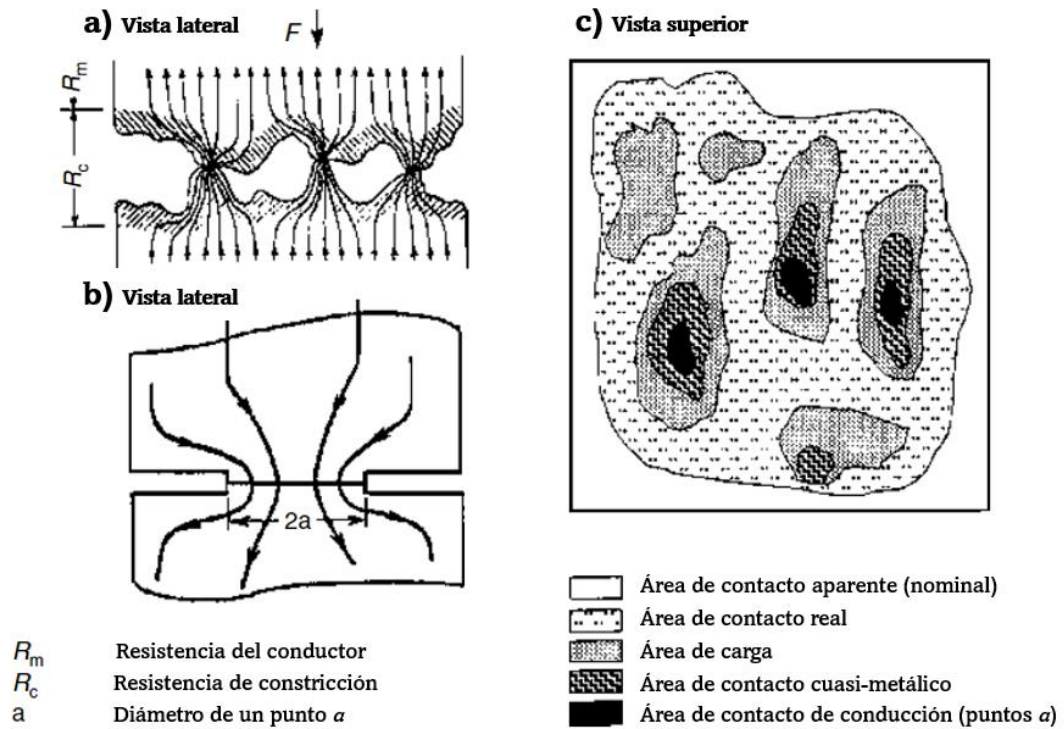


Figura 1: Esquema de la corriente de constricción y el área de contacto real. Imagen obtenida de [3].

En la Figura 1 se muestra un esquema de un contacto, donde en el inciso a) se describe el flujo de corriente mediante las líneas que atraviesan la región de constricción de los puntos a de la interfase. En el inciso b) se describe la magnitud del diámetro de un punto a . Mientras que en el inciso c) se muestra una vista superior de las áreas de contacto, como es el área de contacto aparente o nominal, área de contacto real, zona de carga, área de contacto cuasi metálico, la cual está cubierta por una capa delgada aislante que permite el paso de electrones bajo el efecto túnel, y finalmente, el área de contacto conductora, indicados por blanco, blanco con gris, gris, blanco con negro y negro, respectivamente.

De acuerdo con las características de los contactos, estos se pueden clasificar por su estructura de funcionamiento, como si son estacionarios y separables.

3.3. Clasificación de contactos eléctricos.

3.3.1. Contactos estacionarios.

Los contactos estacionarios están conectados rígida o elásticamente a una unidad de un dispositivo proporcionando una unión permanente, y estos a su vez, se subdividen en no separables o metálicos y sujetos o atornillados. En el caso de los no separables, éstos presentan una alta fuerza mecánica de unión, por lo tanto, proveen un contacto eléctrico estable con una baja resistencia y generalmente están fabricados mediante soldadura, deposición, revestimiento o métodos mecánicos de unión. Su interfase no involucra a un tercer material físico para su unión.

Respecto a los contactos sujetos o atornillados, los materiales están unidos mecánicamente utilizando piezas intermedias, específicamente abrazaderas, por ello, éstos pueden ser montados o desmontados sin que la integridad de la unión entre ellos se vea afectada, y su interfase estará controlada por la presión que se ejerza entre los materiales, así como la capacidad del material de sufrir deformación plástica.

3.3.2. Contactos separables.

En el caso de los contactos separables, uno de sus miembros estará unido rígida o elásticamente a la unidad separable de un dispositivo, y éstos se subdividen en conmutadores y de deslizamiento. Los contactos conmutadores controlan intermitentemente el circuito eléctrico, por lo tanto, son utilizados ampliamente en el cierre y apertura periódica de interruptores o dispositivos similares. En los contactos de deslizamiento los materiales se mueven uno sobre otro sin separarse. Una característica importante de este tipo de contactos es que, al experimentar paso de corriente entre ellos, ocurren fenómenos físicos, ya sean

eléctricos, electromecánicos o térmicos, que producen cambios en las capas más superficiales de los materiales en contacto, lo cual difiere al operar sin paso de corriente [3]. Este tipo de contactos eléctricos son ampliamente usados como componentes en equipos automotrices y de telecomunicaciones, ya que funcionan como sensores electromecánicos [13].

3.3. Fenómenos de desgaste en contactos eléctricos.

La eficiencia de los contactos eléctricos a lo largo de muchas décadas se ha visto afectada por los fenómenos de desgaste, que implican la transferencia de metal, desprendimiento del material y fricción, los cuales afectan de manera directa la fiabilidad, vida útil y coste de los contactos eléctricos.

Sabemos que, al tener dos superficies en contacto, sus puntos de contacto real están dados por las asperezas presentes en cada material, que darán lugar a determinados puntos a, los cuales, en conjunto conforman el área de contacto de conducción. Cuando estas superficies se deslizan una sobre otra a una velocidad determinada, se genera desgaste mecánico. Como consecuencia de esto, tendremos desprendimiento de material que es representado por la ecuación,

$$W = K \frac{F}{H} s, \quad (3)$$

donde W es la cantidad de material desprendido de la superficie, K es el coeficiente de desgaste asociado a cada material en contacto, y s es la distancia de deslizamiento.

Los fenómenos de desgaste más comunes en los contactos metálicos son los siguientes [2]:

- Adhesión: Considerando dos superficies en contacto que presentan un movimiento relativo una sobre otra, esto provocará transferencia de material, y ocurre mediante la generación de partículas finas de una o

ambas superficies durante el movimiento. Estas partículas se generan en una de las superficies, posteriormente se desprenden y se adhieren a la otra superficie de contacto a través de sus fuerzas de cohesión, acumulándose hasta crear una capa que provocará una unión fuerte entre las asperezas del material que sobrepase la fuerza de cohesión de uno de los materiales en sí mismo. La tasa de residuos de partículas generadas puede incrementar si el movimiento de deslizamiento sigue la misma trayectoria del desgaste ya generado [3].

- Abrasión: El desgaste por abrasión es un tipo de desgaste muy común en la maquinaria utilizada en la industria de la minería y la agricultura [3]. Se caracteriza por puntos de corte en una superficie debido a partículas o asperezas más duras que se desprenden. Estas partículas pueden quedar incrustadas en la superficie más blanda (abrasión de dos cuerpos), es decir, fuertemente ligadas a la superficie o bien, perdidas en la zona de contacto (abrasión de tres cuerpos), atrapadas en medio de la zona de contacto deslizante, con libertad de movimiento.

A continuación, se describe más a detalle el fenómeno de fretting.

3.3.1. Fretting.

El desgaste por fretting es considerado un problema común y de importancia práctica en los contactos eléctricos, ya que provoca inestabilidad eléctrica, además de generar fallas en la interfase de los materiales. Esto implica un reemplazo prematuro de los componentes ocasionando un incremento en el costo de fabricación [14]. Este proceso se describe como el desgaste superficial debido a pequeños movimientos oscilatorios producidos por una fuerza en dirección paralela a la interfase, la cual supera la fricción entre las superficies de contacto. La magnitud de estos movimientos oscilatorios es muy pequeña, va desde algunos micrómetros hasta 100 μm , debido a los procesos de conexión y desconexión de los contactos, generando vibraciones externas, cambios en la

temperatura o calentamiento de la interfase. Se ha reportado que amplitudes menores a 100 nm son suficientes para producir fretting [2]. A su vez, este fenómeno provoca la generación de pequeñas partículas que pueden quedar atrapadas en la interfase de los materiales en contacto, disminuyendo así la cantidad de puntos a y, por lo tanto, afectando el contacto eléctrico. Estas partículas también pueden ser resultado de la oxidación de los contactos, aumentando la resistencia eléctrica y el desgaste.

Se reconocen dos tipos de desgaste por fretting dependiendo de factores ambientales y mecánicos. El término fretting fatigue se utiliza para describir el desgaste causado por una carga cíclica aplicada, provocando micro desplazamientos que generan grietas en la superficie. Por otro lado, fretting corrosion se refiere al desgaste causado principalmente por interacciones químicas con el ambiente [3]. Generalmente ambos tipos de desgaste por fretting ocurren simultáneamente; por un lado, el fretting fatigue provoca la ruptura de la capa de óxido protectora del metal dejándolo expuesto, y, por lo tanto dando lugar a la corrosión por fretting. Por esta razón, se considera que el desgaste provocado por fretting es suficiente para causar falla directa en los contactos eléctricos, debido a que las irregularidades producidas en las superficies en contacto provocan desalineaciones y fricción excesiva que, acelerando el proceso de desgaste normal [14], [15].

3.4.3.1 Carga de contacto.

El efecto de la carga de contacto se produce dependiendo de su magnitud. A cargas bajas (1 N) el fretting cizalla los puentes del contacto metálico, los cuales son generados entre las asperezas durante el desplazamiento de la interfase. Este desgaste forma partículas que se oxidan, haciendo que las capas metálicas de contacto se separen y aumente la resistencia eléctrica. A cargas altas (10 N), la resistencia del contacto se mantiene relativamente estable sin mostrar fluctuaciones. Esto se debe a que, a una mayor presión de contacto, las asperezas que forman los puentes conductores rompen la capa de óxido nativa quedando incrustadas en la superficie de contacto. Sin embargo, una exposición

prolongada al fenómeno provocará que el desgaste de la zona de contacto suceda. Esto quiere decir que, a cargas altas, el fenómeno requiere de mayor duración para generar un desgaste [3].

3.4.3.2. Frecuencia de las oscilaciones.

Considerando que la oxidación es dependiente del tiempo, al emplear frecuencias más bajas la exposición al fenómeno generará un incremento en la resistencia de contacto, debido al cizallamiento de las asperezas que conforman los puntos a en la zona de contacto.

3.4.3.3. Amplitud de oscilaciones.

A menor amplitud de oscilaciones, es menor la cantidad de puntos a en la zona de contacto que están expuestos a la oxidación, es decir, a amplitudes altas, es menor el tiempo necesario para que la resistencia de contacto aumente. Se considera que el fretting se produce cuando la amplitud no supera los 125 μm [3]. En el presente trabajo se aborda particularmente el fenómeno de fretting.

3.4. Lubricación en contactos eléctricos.

La lubricación se define como una alternativa para reducir la fricción, degradación o desgaste entre dos superficies en contacto que se encuentran bajo relativo movimiento. Además, son utilizados para refrigerar, limpiar o sellar. Cabe señalar que las características de un lubricante cambian en función de su uso, por ejemplo, para contactos eléctricos se debe procurar que proteja su superficie para reducir los procesos de degradación sin aumentar la resistencia eléctrica [2], [3], [11], [15], [16]. Existen diversos tipos de lubricantes utilizados en la industria eléctrica [11]. Algunos de ellos son; lubricantes a base de aceites, lubricantes sintéticos y lubricantes sólidos.

Algunos materiales utilizados como lubricantes sólidos son el grafito [17], [18], el disulfuro de molibdeno y el politetrafluoroetileno [11]. La acción potencial de un lubricante sólido dependerá principalmente de sus propiedades en relación con las de los materiales con los cuales estará en contacto. Además, las propiedades del lubricante sólido, como la conductividad térmica, punto de fusión y sus propiedades mecánicas dependerán de su estructura cristalina [15]. Por ejemplo, desde 1928 Bragg propuso al grafito como lubricante sólido en contactos eléctricos [16], debido a que su estructura cristalina, tipo laminar, permite que los planos atómicos se deslicen fácilmente sin desintegrarse. Este comportamiento se atribuye a las fuerzas existentes entre los enlaces de los átomos.

3.4.1. Lubricación mediante recubrimientos con comportamiento metálico.

Los recubrimientos son de importancia en los contactos eléctricos, ya que con esto se reduce el desgaste por adhesión y abrasión. En este sentido, los recubrimientos delgados a base de un material con comportamiento conductor reducirán los fenómenos de desgaste, ya que las nanopartículas que lo conforman muestran una buena compactación y restitución elástica. Adicionalmente una de las características que se deben tomar en cuenta es la adhesión del recubrimiento con el sustrato con el objetivo de que no se desprenda. Por otro lado, el coeficiente de fricción depende del grosor del recubrimiento, el cual estará en función del tamaño de partícula rugosidad, elasticidad y tiempo de deposición.

3.4.2. Efecto de lubricación en desgaste por fretting.

Algunos de los mecanismos a través de los cuales la lubricación impide el aumento de la resistencia eléctrica por fretting son; dispersión de sólidos aislantes, reducción de la fricción y mayor protección en la superficie, disminuyendo la velocidad de formación de óxido [2]. Adicionalmente, su rendimiento se mide a través de pruebas de fretting, analizando la fluctuación de la resistencia eléctrica por contacto a medida que incrementan los ciclos.

3.5. Nanoestructuras de carbono.

El carbono es un elemento de suma importancia en nuestro planeta, ya que es la base de todos los sistemas biológicos, debido a su extraordinaria habilidad para enlazarse con otros elementos químicos. Esta versatilidad da lugar a la gran diversidad estructural en las formas de carbono. Dependiendo del estado de hibridación y su arreglo atómico, existirán diferentes formas del carbono, con estructura y propiedades particulares que determinarán las posibles aplicaciones para cada uno. El estudio de estas distintas nanoestructuras ha sido de gran relevancia en campos como la ciencia de materiales, ingeniería, nanociencia y tecnología.

3.5.1. Óxido de grafeno.

El grafeno es un material bidimensional formado por átomos de carbono en una estructura hexagonal con hibridación sp^2 , básicamente se puede decir que se trata de una hoja de grafito. La conjugación de su enlace $\pi - \pi$ de largo alcance es la razón de sus importantes propiedades electrónicas, mecánicas y térmicas. Es considerado bloque base de construcción para otros materiales grafiticos, ya que su estructura puede involucrarse dando lugar a estructuras como fulerenos 0-D, nanotubos de carbono 1-D o grafito 3-D, Figura 2. En su estructura, los átomos de carbono adyacentes en el cristal están conectados fuertemente por un enlace covalente con una distancia de $a_{c-c}=2.46 \text{ \AA}$ [19].

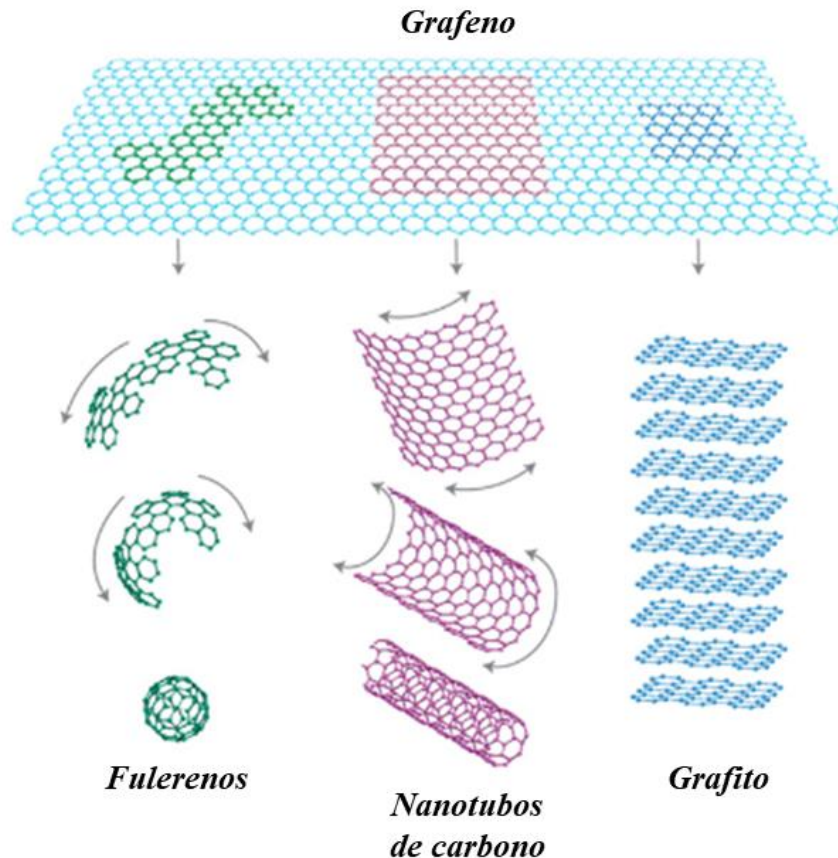


Figura 2: Grafeno, base de los alótopos de carbono. Imagen obtenida de [20].

Diferentes estudios han demostrado las espectaculares propiedades del grafeno, es considerado el material más resistente con un módulo de Young reportado de 1 TPa y una resistencia mecánica de 130 GPa [21]. Su conductividad térmica es de 5000 W/m.K y su conductividad eléctrica de 6000 S/cm [22], [23]. Además, el grafeno es altamente flexible, ya que los enlaces de valencia inhiben cambios significativos en la longitud y ángulo de los enlaces, lo cual da lugar a una alta energía almacenada durante la deformación [24].

En la estructura química del óxido de grafeno, Figura 3, existen hidroxilos, grupos carbonilos y grupos funcionales epoxi presentes en el plano basal de la molécula, y en los bordes hay grupos ácidos carboxílicos, por lo tanto, debido a que la conductividad del grafeno depende en gran medida de la conjugación de sus enlaces $\pi - \pi$ de largo alcance, la oxidación en esta molécula reduce la movilidad y la concentración de los portadores de carga [23]–[25].

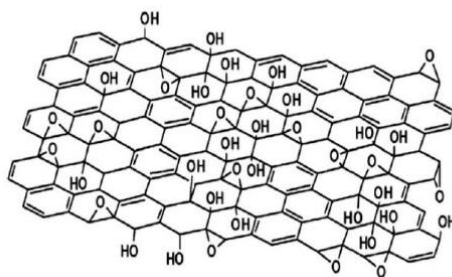


Figura 3: Modelo de óxido de grafeno por Lerf-Klinowski. Imagen obtenida de [24].

Los enlaces covalentes entre el oxígeno y los grupos funcionales presentes en la estructura del óxido de grafeno generan defectos estructurales en el cristal. Debido a estos defectos, los electrones son dispersados afectando la conductividad eléctrica del material [24].

El óxido de grafeno puede ser obtenido a partir de grafito, mediante exfoliación química por el método top-down, el cual consiste en oxidar inicialmente el grafito obteniendo óxido de grafito, posterior a esto se adquiere una capa individual de óxido de grafito mediante un proceso de exfoliación [26]. Por otro lado, el óxido de grafeno también puede ser obtenido por grafito usando el método de Brodie [27]. Al someterse a un método de reducción adicional se obtiene óxido de grafeno reducido, este último material presenta algunas imperfecciones, pero en cuanto a sus propiedades físicas, es relativamente similar al óxido de grafeno.

El óxido de grafeno es particularmente interesante por su bajo costo de producción y en aplicación como lubricante sólido, debido a los enlaces con oxígeno presentes en la red cristalina, ya que a medida que los enlaces de oxígeno se repelen unos con otros, esto previene el apilamiento de las capas de grafeno y, por lo tanto, la formación de grafito, además, disminuye las fuerzas de cizallamiento durante el proceso de desgaste por fricción. Como consecuencia, el óxido de grafeno presenta propiedades interesantes de auto lubricación, así como lubricante sólido y aditivo para lubricantes [28]–[30].

3.5.2. Nanotubos de carbono.

En 1991, los nanotubos de carbono fueron descubiertos por lijima, mediante descarga de arco de corriente continua utilizando electrodos de grafito a temperaturas superiores a 3000°C bajo helio [31]. Se trata de una estructura cilíndrica formada por láminas de grafeno. Estos pueden ser nanotubos de carbono mono capa (SWCNT's, por sus siglas en inglés), constituidos de una sola capa de átomos de carbono con hibridación sp^2 enrollados en forma cilíndrica con longitud y diámetro en el rango de nano y microescala. Por otro lado, los nanotubos de carbono multi capa (MWCNT's por sus siglas en inglés) están compuestos de varias capas de carbono concéntricas con una separación de aproximadamente 3.4 Å entre ellas [32]. La estructura de estas dependerá de la orientación de los hexágonos en el cilindro respecto al eje del nanotubo y se dividen en tres categorías; “*armchair*”, “*zig-zag*”, y “*chiral tubes*”, cuya respectiva estructura atómica se expresará como un vector quiral:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (4)$$

Donde n y m corresponden al número de pasos junto con los enlaces de carbono en zigzag de la red hexagonal y \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son los vectores unitarios.

En el caso de la estructura “*armchair*”, los valores de n y m son iguales y su ángulo quiral es de 30°. Los tubos en *zig-zag*, por otro lado, tienen m=0 y un ángulo quiral de 0°, mientras que los tubos quirales pueden presentar cualquier valor. En la Figura 4 se muestran esquemáticamente los tres arreglos.

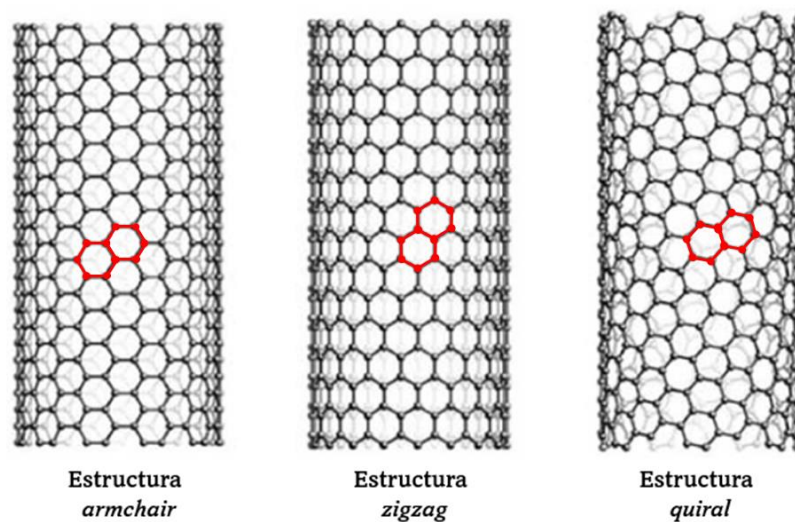


Figura 4: Orientaciones de los nanotubos de carbono. Imagen obtenida de [31].

Derivado de sus diferentes orientaciones, los nanotubos de carbono poseen propiedades eléctricas muy interesantes, ya que se pueden comportar como conductores metálicos o semiconductores, y este comportamiento está definido por la orientación de la lámina para formar el nanotubo [33]. Tanto las propiedades eléctricas como mecánicas son mejores en los nanotubos mono capa, principalmente debido a la disminución del diámetro. En el caso de los nanotubos bicapa, sus dimensiones más comunes son de 2-20 nm para el diámetro externo y de 1-3 nm para el diámetro interno, con una longitud promedio de 1 μm [34].

En cuanto a sus propiedades de transporte, los nanotubos de carbono que presentan un diámetro inferior a la constante de red del grafeno, del orden de 0.142 nm, las bandas de valencia y de conducción de la hoja de grafeno se solapan, lo cual otorga a los nanotubos de carbono un comportamiento metálico [34]. Esto quiere decir que, los electrones en los nanotubos de carbono pueden moverse libremente, lo que permite una alta conductividad eléctrica. Además, los electrones están confinados en una estructura unidimensional, y su tamaño de diámetro determina la densidad de estados energéticos disponibles para los electrones. Es decir, cuando el nanotubo es suficientemente pequeño, los estados energéticos se empaquetan densamente y existe una alta densidad de

estados disponibles en el nivel de Fermi [34], por esta razón existen numerosos estudios donde se demuestra que la mayoría de los nanotubos de manera individual, se comportan como metales [5], [32], [35].

Por otro lado, los nanotubos de carbono presentan también propiedades mecánicas importantes. Su alta resistencia a la tracción y conductividad térmica se debe a su disposición atómica y sus fuertes enlaces covalentes. Su resistencia a la tracción ha sido comparada incluso con la que presenta el acero [36]. Su alta elasticidad permite que los nanotubos de carbono puedan estirarse o comprimirse y volver a su forma original una vez que se elimina la fuerza. Esto se debe también a su pequeño tamaño en combinación con su estructura unidimensional que les permite deformarse sin romperse [37]. La disposición de sus átomos da lugar también a la disipación de energía, lo cual evita una fractura y provee una alta dureza a los nanotubos de carbono [34]. La combinación de sus excepcionales propiedades eléctricas y mecánicas lo convierten en un material prometedor en el campo de la electrónica, ingeniería biomédica, ciencias ambientales, ciencia de materiales, entre otras.

3.5.3. Grafito.

La base de la estructura cristalina del grafito es el conjunto de átomos de carbono enlazados en una configuración hexagonal formando planos paralelos, estos presentan hibridación sp^2 y enlaces π deslocalizados. Los planos paralelos están divididos en tres posiciones de apilamiento equivalentes pero distintas a la vez y estas son denotadas como proyecciones A, B y C. El orden de estos planos definirá la estructura electrónica del cristal y, por lo tanto, sus propiedades. La forma cristalina más común del grafito es hexagonal y consiste en planos de apilamiento ABABAB, en donde los átomos de carbono de cada uno de los planos se superponen uno sobre otro como se muestra en la Figura 5 [34], [38]. Cada plano se mantiene unido por interacciones relativamente débiles que surgen del solapamiento de los orbitales p_z parcialmente ocupados que son perpendiculares a los tres orbitales hibridados.

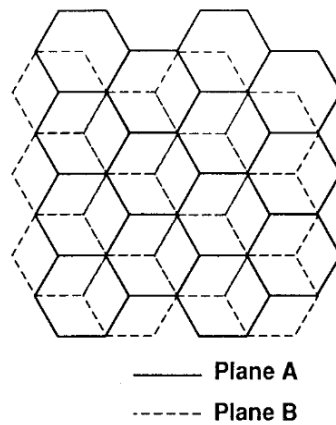


Figura 5: Esquema del apilamiento ABABAB. Imagen obtenida de [39].

El espacio inter planar es relativamente largo, de 3.35 Å [39]. La interacción entre capas es atribuida a fuerzas de van der Waals y deslocalización electrónica, es mucho más débil que el enlace covalente inter planar, por lo cual este material es comúnmente usado como lubricante o bien, como agente de refuerzo [40]. Por otro lado, el grafito también se caracteriza por sus interesantes propiedades de transporte, por ejemplo, las interacciones orbitales entre capas son las responsables de la conductividad del grafito, ya que, sin ellas habría una densidad de estados nula en el nivel de Fermi [41], por esta razón, el grafito puede ser considerado semimetal, es decir, un conductor en el plano basal y un aislante en el plano normal al plano basal. En su estructura atómica la banda de valencia más alta se solapa con la banda de conducción más baja con aproximadamente 36meV, y, por lo tanto, los cuartos electrones de valencia deslocalizados forman una banda de conducción parcialmente llena entre los planos basales, en donde los electrones pueden moverse fácilmente en un patrón de ondas que responden a los campos eléctricos. En consecuencia, la resistividad eléctrica del grafito paralela a los planos basales, ilustrados en la Figura 6, es baja y el material es conductor de electricidad relativamente bueno [39]. Los estudios han demostrado que el grafito presenta de 2000 a 4000 W.m⁻¹. K⁻¹ en el caso de estructuras perfectas de gran tamaño y una conductividad eléctrica entre 400 y 1250 S.cm⁻¹ [42], [43].

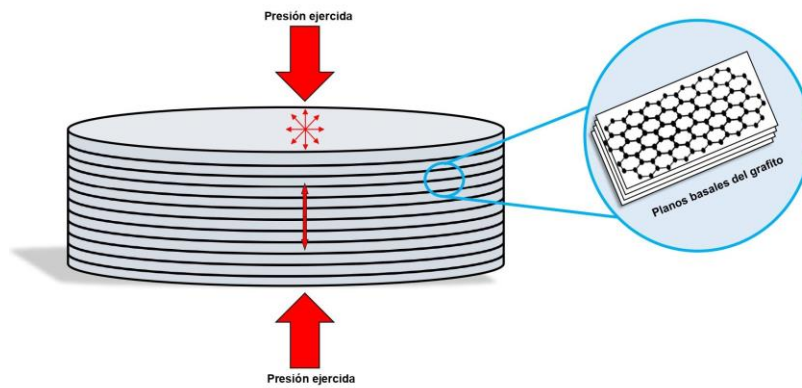


Figura 6: Esquema de los planos basales del grafito.

La gran mayoría de las propiedades del grafito dependen ampliamente del carácter anisotrópico de los enlaces inter planares e intra planares, por esta razón, además de su baja resistencia eléctrica, estabilidad bajo presión y temperatura ambiente, el grafito se describe como una de las opciones más favorables y comúnmente usadas como lubricante sólido, así como sus propiedades auto lubricantes presentes cuando el material se somete a un desgaste por fricción [15]–[17], [44].

Por otro lado, la comprensión de la interacción entre el agua y los materiales gráfiticos es importante para el estudio de la lubricación con materiales gráfiticos. En los últimos 70 años, se han realizado numerosos estudios sobre el ángulo de contacto con el agua (WCA, por sus iniciales en inglés) para caracterizar la humectabilidad de las superficies de grafito. Esencialmente, la mayoría de estos estudios concluyeron que los materiales gráfiticos con hibridación sp^2 son hidrofóbicos con un ángulo de contacto con el agua mayor de 90° [45]. Esto convierte a los recubrimientos de grafito en aplicaciones prometedoras como barreras de protección en superficies.

3.5.4. Carbon black.

El carbon black es una estructura de carbono sólido en dos dimensiones fabricado mediante procesos ingenieriles altamente controlados. Ha sido utilizado como base de pigmentos desde tiempos de la prehistoria. En 1904 se descubrieron los beneficios del uso de carbon black como agente de refuerzo en el caucho, posteriormente en 1920 la aplicación en neumáticos de automóviles creció rápidamente.

La estructura del carbon black, se basa de una unidad primaria llamada agregado, que es una entidad discreta y rígida. Esta es la unidad funcional en los sistemas bien dispersados. Estos agregados se componen de esferas fusionadas denominadas partículas o nódulos primarios, y esto se presenta en la gran mayoría de los tipos de carbon black, ya que se producen y diseñan con distintos tamaños de partícula, forma y química de la superficie según la aplicación. Las partículas están compuestas de aglomerados diminutos de grafito, sin embargo, a diferencia de la estructura del grafito, estas están orientadas de tal manera que su eje c es normal a la superficie de la esfera, al menos cerca de la superficie de la partícula, como se describe en la Figura 7 [46], [47].

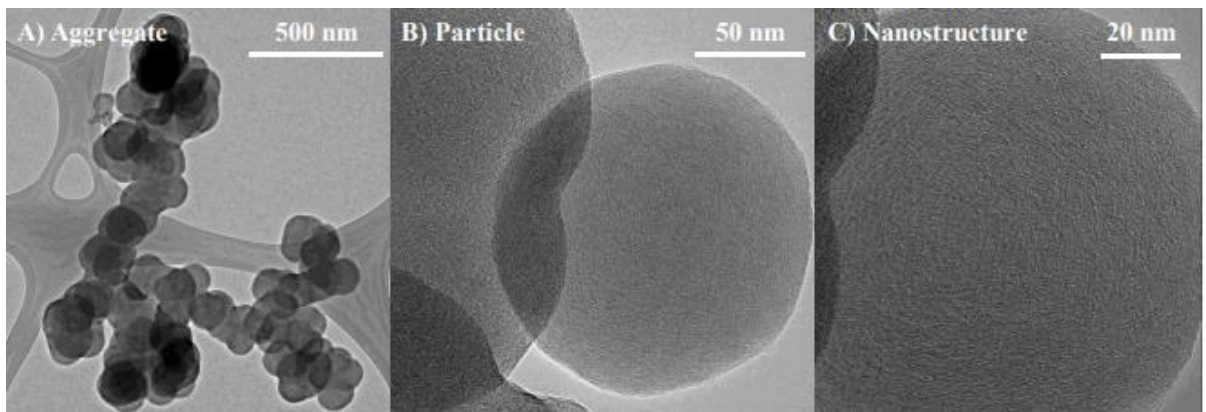


Figura 7: Estructura del carbon black. A) Agregado. B) Partícula. C) Nanoestructura. Imagen obtenida de [48], [49].

En cuanto a su composición química, estas partículas contienen más de 95% de carbono puro, con cantidades mínimas de oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y sulfuro. Los métodos de producción de carbon black se basan en dos procesos químicos fundamentales; combustión incompleta de hidrocarburos y descomposición térmica; la manera en la que se empleen estas dos etapas definirá la diferencia entre los distintos tipos de carbon black obtenidos. Así mismo, debido a la materia prima utilizada para su producción, los enlaces en los bordes basales de las capas gráficas se encontrarán saturados en su mayoría por hidrógeno. Por lo tanto, estas capas son grandes sistemas de láminas de anillos aromáticos policíclicos condensados con un espacio interatómico de 0.142 nm dentro de la lámina, el cual es idéntico al encontrado en el grafito, sin embargo, la distancia interplanar en los carbon black es mayor, en el rango de 0.350 – 0.365 nm debido a la orientación planar aleatoria denominada como “arreglo turbo estático” tal como se muestra en la Figura 8 [47], [50], [51].

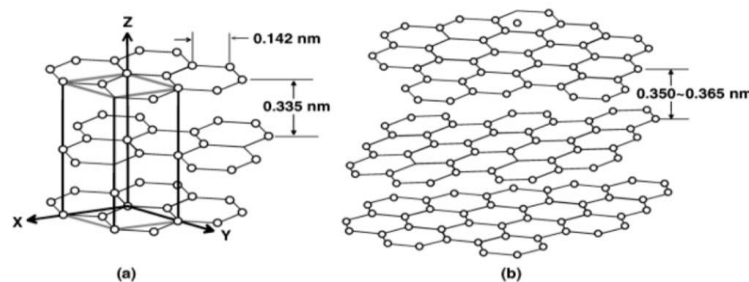


Figura 8: Estructura atómica del a) grafito y b) carbon black. Imagen tomada de [46].

Referente a su conductividad eléctrica, se considera que al tener concentraciones suficientemente altas, los agregados de carbon black formarán patrones interconectados a través del material compuesto con resistividades en el rango de 1-10 Ω cm [46]. Por sus interesantes propiedades, el carbon black es empleado principalmente en aplicaciones como refuerzo de materiales compuestos mejorando la resistencia al desgaste, así como material agregado en paneles de automóviles permitiendo el recubrimiento de partículas de pintura cargadas electrostáticamente, entre otras [46], [47].

3.6. Deposición electroforética.

La deposición electroforética es una técnica de tratamiento de materiales mediante la deposición de partículas cargadas en una suspensión coloidal estable sobre un sustrato conductor. Está compuesta de cuatro elementos; electrodo, contra electrodo, suspensión coloidal y la fuente de poder (AC o DC) y se lleva a cabo en cuatro partes, en la primera la dispersión de las partículas en la solución se lleva a cabo, de la cual dependerá la uniformidad del recubrimiento que se obtenga, en la segunda el equilibrio electroquímico del disolvente es responsable de la carga superficial de las partículas, posteriormente, las partículas suspendidas en la solución coloidal se desplazan hacia el electrodo mediante la aplicación de un campo eléctrico a la solución, a este proceso se le conoce como *electroforesis*. La fuerza del campo eléctrico debe ser suficiente para superar las fuerzas de arrastre del fluido, así como las fuerzas gravitacionales que atraen las nanopartículas hacia el fondo del recipiente [52]. Para que esto suceda, la solución debe ser previamente dispersada, ya que, de esta forma, las partículas serán capaces de moverse independiente y libremente en el solvente.

Finalmente, las partículas son acumuladas en uno de los electrodos y forman un recubrimiento uniforme sobre el. Este movimiento electroforético de las partículas es detenido en el sustrato y la densidad de las partículas continuará incrementando debido a su acumulación. Sin embargo, en el caso de que se formen aglomerados, es posible que se forme un depósito con baja densidad el cual no podrá ser secado correctamente sin que se agriete. El tamaño de los aglomerados puede reducirse mediante la homogeneización (fuerza de cizallamiento) y mediante baño de ultrasonido [53], [54]. En la Figura 9 se muestran los cuatro pasos de la técnica.

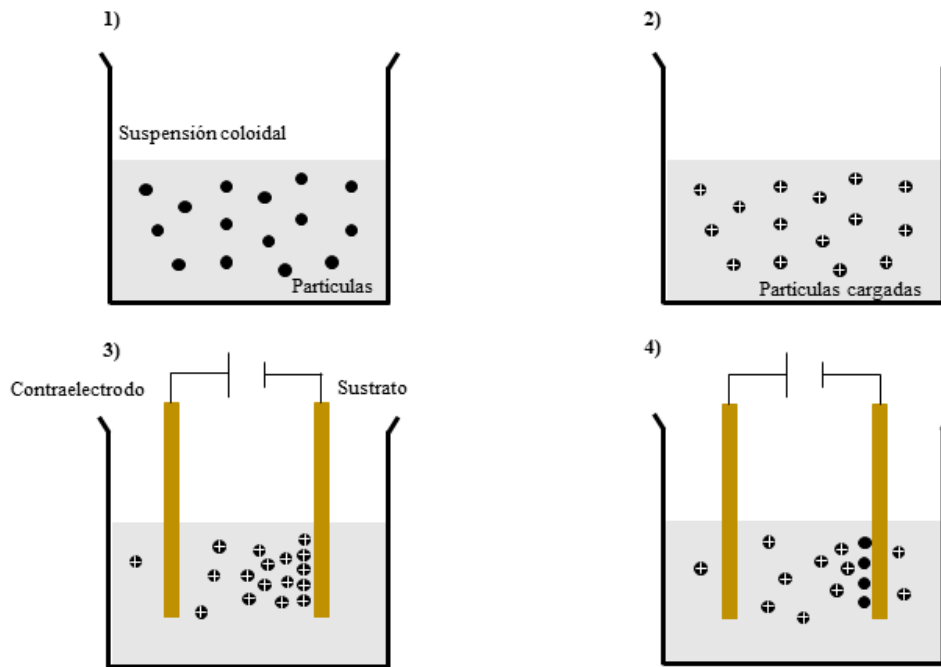


Figura 9: Proceso de la deposición electroforética.

Esta técnica se ha convertido en una alternativa interesante tanto en ámbito académico como en el industrial debido a la gran versatilidad de la aplicación, el corto tiempo de procesamiento, el bajo costo de equipos, la alta calidad de las estructuras químicas producidas, la simpleza del proceso y el gran control sobre la morfología y grosor del recubrimiento [55], [56].

3.7. Técnicas de caracterización.

A continuación, se dará una descripción de las técnicas de caracterización empleadas para el análisis de las muestras. Estas técnicas nos permiten analizar desde la morfología hasta sus propiedades electrónicas. La caracterización se realizó en colaboración con el grupo de investigación de ingeniería de materiales – materiales a base de carbono perteneciente al Instituto de Materiales Funcionales en la Universidad de Saarland, Alemania.

3.7.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite la observación, análisis y caracterización de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos a escala micro y nanométrica. Básicamente, se hace incidir un haz de electrones sobre la superficie de los materiales y se generan distintos tipos de señales que provienen de electrones secundarios, electrones retro dispersados, y rayos X, entre otras. Los electrones secundarios (SE) se definen como aquellos que son extraídos de los materiales con energías menores a 50 eV y son generados en los primeros 5 nm de profundidad de la muestra y permiten estudiar la topografía. Los electrones retro dispersados (BSE) son aquellos electrones que provienen del haz de electrones (haz primario) y son dispersados por los átomos de la muestra a ángulos grandes de acuerdo a la dispersión de Rutherford, los fundamentos teóricos predicen que los elementos químicos más pesados generan dispersiones a ángulos mayores, como consecuencia, la imagen que se obtiene contiene distintos contrastes en función de los elementos químicos presentes en la muestra.

Los rayos X se generan cuando electrones del haz logran interactuar con electrones de las capas más internas de los átomos, logrando excitarlos y entonces se da el proceso de recombinación dando lugar a transiciones energéticas de los electrones de un estado excitado a su estado más estable, como consecuencia se emiten rayos X, y esta señal proveen de la química de los materiales, en un MEB se pueden acoplar detectores de rayos X al dispositivo. En la figura X se muestra un esquema de un MEB y los detectores acoplados. Esta técnica se denomina Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) [49].

3.7.2. Microscopía confocal de barrido.

La microscopía confocal se basa en el principio de fluorescencia en donde se utiliza un haz láser entre 100 y 650 nm. Este láser se emite a través de la fuente,

posteriormente pasando por el espejo dicróico y consecutivamente por los lentes objetivos, hasta un punto del plano focal, donde se coloca la muestra, excitándola. Como consecuencia de esto, se refleja desde el punto focal así como puntos por encima o por debajo de este, esta luz se filtra por el pinhole dando paso únicamente a la luz correspondiente al plano enfocado, bloqueando el paso a la luz de los planos desenfocados, obteniendo así mayor contraste y resolución en la imagen. Una de las ventajas que provee el uso de esta técnica es que al utilizar un haz láser es posible seleccionar un rango muy preciso en la longitud de onda con la cual se excitará la muestra. Esto va a favorecer la fluorescencia de determinados elementos de manera específica. Además, al definir los planos focales de excitación se pueden obtener imágenes únicamente de ese plano, eliminando la reflexión de los planos anterior y posterior al plano focal mediante filtros y barreras ópticas como el pinhole [57].

3.8. Técnicas de caracterización tribológica.

3.8.1. Mediciones de resistencia eléctrica por contacto (ECR).

Una característica primordial de los materiales metálicos es su capacidad para la conducción eléctrica, la cual se da por la presencia de electrones libres que son capaces de fluir a través de la red cristalina bajo el efecto de un voltaje aplicado. Esta acción es limitada por diversos factores como defectos presentes en la estructura del material, temperatura y la influencia de otros elementos del entorno dando lugar a la resistencia eléctrica.

La ley de Ohm describe la observación experimental donde, a temperatura constante, determina una relación entre la densidad de corriente (**J**) en el interior de un material conductor metálico y el campo eléctrico aplicado (**E**) la cual se expresa como,

$$\frac{J}{E} = \sigma, \quad (5)$$

donde, σ corresponde a la conductividad eléctrica.

Existen métodos para cuantificar la resistencia eléctrica en los materiales, por ejemplo, el método de detección de cuatro, tres y dos puntas, donde la corriente o la tensión aplicada es constante. De todos los anteriores, el método de detección de cuatro puntas es el más utilizado, ya que la técnica de cuatro puntas no se ve afectada por las conexiones.

3.8.2. Pruebas de fretting.

Las pruebas de fretting consisten en la simulación del movimiento oscilatorio que está presente entre dos materiales en contacto, el cual puede ser originado por vibraciones térmicas, fuerzas mecánicas o electromagnéticas. Para el estudio se consideran ciclos térmicos y vibraciones externas [14].

El estudio de la resistencia del contacto se realiza considerando corriente continua o alterna a bajo voltaje y corriente, con el objetivo de evitar la ruptura de las capas aislantes nativas presentes en el material [2]. Los equipos para realizar las pruebas de fretting están diseñados para generar pequeños desplazamientos y permitir simultáneamente la medición de la resistencia de contacto a lo largo de la pista de desgaste. Durante la prueba se designa un componente fijo, el cual ejerce una fuerza oscilante contra la muestra situada en el motor deslizante. Estos motores deslizantes están conectados a un ordenador que controla los parámetros de la prueba, como la longitud de desplazamiento sobre la muestra.

De acuerdo con el número de ciclos de fretting para alcanzar una resistencia de contacto mínima de 10 m Ω y máxima después de 10⁵ ciclos, se puede clasificar en a) mala, b) intermedia y c) buena, según Antler [14]. Se han realizado diversos estudios entre materiales en contacto, como níquel, oro, cobre, paladio y aleaciones de oro, mostrando estas últimas, el mejor comportamiento de resistencia de contacto durante el desgaste por fretting [2], [14]. Sin embargo, a

partir de que el oro empezó a subir de precio en 1972, incrementó el interés en desarrollar lubricantes con materiales alternativos.

Debido a que el comportamiento de las nanoestructuras depende de la interacción de estas con la superficie del contacto, se procedió a estudiar las interacciones atómicas de los nanotubos de carbono (CNT) con la superficie del cobre (111) mediante el uso de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

3.9. Fundamentos del estudio teórico.

3.9.1. La ecuación de Schrödinger y el problema de muchos cuerpos.

La ecuación de Schrödinger es fundamental en la mecánica cuántica y describe cómo la función de onda de un sistema físico cambia con el tiempo. La solución a esta ecuación nos proporciona la función de onda ψ que nos da la probabilidad de encontrar una partícula en un estado determinado y en una posición dada. Se escribe de la siguiente forma,

$$H\Psi = E\Psi, \quad (6)$$

en donde, H es el operador Hamiltoniano, ψ es la función de onda y E el eigenvalor de la energía para el sistema. La solución de la ecuación de Schrödinger proporciona la función de onda ψ que da la probabilidad de encontrar una partícula en un estado determinado.

En mecánica cuántica, el problema de muchos cuerpos se refiere a calcular la función de onda para un sistema de múltiples partículas que interactúan. En estos sistemas la función de onda depende de las posiciones y los momentos de todas las partículas, lo cual hace que el problema sea muy complejo y difícil de resolver con exactitud. En práctica, los problemas de muchos cuerpos suelen aproximarse mediante técnicas computacionales como la Teoría Funcional de la Densidad (DFT).

3.9.2. Aproximación de Born-Oppenheimer.

La aproximación Born-Oppenheimer es un concepto clave de la teoría funcional de la densidad que se utiliza para describir los niveles de energía y las funciones de onda de una molécula. Se basa en la idea de que el movimiento de los núcleos de una molécula puede separarse del movimiento de los electrones [58]. En ese sentido, de la expresión inicial donde la función de onda describe tanto el movimiento de los núcleos y el de los electrones, al tomar esta aproximación los núcleos pueden ser tratados adiabáticamente, es decir, se desprecia la energía cinética de los núcleos.

La aproximación de Born-Oppenheimer es muy buena para la mayoría de las moléculas, pero se vuelve menos precisa para sistemas con un fuerte acoplamiento nuclear-electrónico, como los átomos con un pequeño número de electrones o los estados muy excitados de las moléculas. Sin embargo, a pesar de esta simplificación, el problema de muchos cuerpos continúa siendo más complejo de resolver si deseamos obtener la energía del estado base a partir de la función de onda. Sin embargo, a partir de la densidad electrónica podemos obtener la energía total del sistema, para ello, usamos el método de Kohn-Sham.

3.9.3. Teoría funcional de la densidad (DFT).

La teoría funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés, Density Functional Theory) es un método de modelización computacional basado en la mecánica cuántica. Esta teoría es utilizada en física, química y ciencia de materiales para estudiar la estructura electrónica de sistemas de muchos cuerpos, como son átomos y moléculas. Se basa en la idea de que la energía total de un sistema puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica del sistema. Esto permite una descripción reducida del sistema en términos de densidad electrónica, en lugar de las posiciones y momentos de los electrones individuales.

La hipótesis básica de la DFT es que la energía total de un sistema puede expresarse como la suma de la energía cinética de los electrones, la energía potencial de los electrones debida a sus interacciones con los núcleos y la energía de intercambio-correlación, que tiene en cuenta las interacciones entre los electrones. Si los observables de un sistema son independientes del tiempo, significa que el sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico. En equilibrio termodinámico, el sistema se encuentra en un estado de mínima energía, y todas sus propiedades, como su densidad, temperatura y presión, son constantes en el tiempo. En general, DFT tiende al equilibrio termodinámico (sin alguna perturbación externa) y la energía total obtenida del sistema representará a la del sistema sin perturbaciones. Sin embargo, también es posible que DFT parta de un estado de equilibrio termodinámico y este se conserve a menos que sea perturbado [59]–[61].

3.9.4. Teoremas de Hohenberg-Kohn

El primer teorema establece que existe una correspondencia uno a uno entre la densidad electrónica de un sistema de muchos electrones (ρ_0) y su potencial externo (V_{ext}). Es decir, en su estado base la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema. Por lo tanto, la energía del estado base E se describe como:

$$E_0 = E_0[\rho_0] \quad (7)$$

Y la energía total toma la forma:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{ne}[\rho_0] + V_{ee}[\rho_0] \quad (8)$$

En donde, E_v es la energía que depende del potencial externo, $T[\rho_0]$ es la energía cinética, $V_{ne}[\rho_0]$ es el potencial debido a la atracción entre el núcleo y los electrones y $V_{ee}[\rho_0]$ es el potencial debido a la repulsión entre los electrones. Todos los términos dependientes de la densidad electrónica.

El segundo teorema establece que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional de la densidad electrónica mediante la expresión:

$$\hat{T}[\rho_0] + \hat{V}_{ee}[\rho] \int V(\vec{r})\rho_0(\vec{r})d\vec{r} > E_v[\rho_0] \quad (9)$$

En donde la energía obtenida a partir de una densidad electrónica de prueba siempre será mayor que la energía del estado basal y serán iguales si y solo si $\rho = \rho_0$ [62].

3.9.5. Método de Kohn-Sham.

En el método de Kohn-Sham, la energía total del sistema se escribe como un funcional de la densidad de electrones la cual se obtiene definiendo un sistema S de n electrones no interactuantes en donde es posible separar el efecto de cada uno a partir del principio de Pauli. Así mismo, los electrones experimentan el mismo potencial externo (V_{ext}), que es elegido de tal forma que $\rho_s = \rho_0$. De tal manera que se pueden definir las diferencias de la energía cinética y potencial entre el sistema S y el sistema real, y empleando la energía de intercambio-correlación E_{XC} (descrita en el siguiente apartado) se pueden conocer las cantidades desconocidas, por lo tanto, el funcional de la densidad se puede escribir como:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (10)$$

En donde, el término $\int \rho(r)v(r)dr$ es la energía potencial, producto de la interacción núcleo-electrón, $T_s[\rho]$ es la energía cinética del sistema de referencia, la cantidad $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones y $E_{XC}[\rho]$ la energía de intercambio-correlación [61], [62].

Recordando que se definió $\rho_s = \rho_0$, la densidad electrónica para un sistema de n partículas puede expresarse en términos de un determinante de Slater de espín orbitales obteniendo los orbitales de Kohn-Sham y a partir de ellos, la densidad electrónica para el estado basal [62]:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2 \quad (11)$$

De esta manera, el potencial de Kohn-Sham está definido por:

$$V_{KS} = V_{Ne} + J + V_{XC} \quad (12)$$

Donde, V_{Ne} es el potencial de la interacción núcleo-electrón, J el potencial del gas “Jellium”, como sistema hipotético, eléctricamente neutro, y V_{XC} es el potencial de la energía de intercambio-correlación.

Por ende, es posible expresar $E_v[\rho]$ por medio de cuatro términos, de los cuales tres de ellos pueden ser evaluados a partir de la densidad electrónica y se incluyen las contribuciones más relevantes a la energía del estado basal.

3.9.6. Energías de intercambio – correlación, E_{XC}

A partir de los resultados de Kohn y Sham se muestra que para encontrar el estado basal de la ecuación de Schrödinger, se debe minimizar la energía del funcional de la energía y esto se puede resolver encontrando una solución auto consistente a un conjunto de ecuaciones de una sola partícula. Dentro de esta ecuación se encuentra la energía de intercambio – correlación E_{XC} [61]. Donde la energía de intercambio corresponde a la medida de la energía necesaria para intercambiar las posiciones de dos electrones, y surge del principio de exclusión de Pauli, que establece que no puede haber dos electrones en un sistema que tengan el mismo estado cuántico. La energía de correlación es una medida de la energía necesaria para acercar dos electrones, y surge de la repulsión coulombica entre los electrones [60]. La forma exacta del funcional de la energía

de intercambio-correlación no se conoce, y debe aproximarse en los cálculos prácticos.

Una forma de resolver las ecuaciones es mediante un ciclo-autoconsistente. Este es un método iterativo donde se propone una densidad electrónica inicial o de prueba (r_0) con la que se van a construir los potenciales de KS y se resuelven las ecuaciones diferenciales de KS para obtener una nueva densidad electrónica. Si al comparar las dos densidades y estas satisfacen el criterio de convergencia $|r_0| = 0$ el problema estará resuelto de lo contrario se da inicio al ciclo con la nueva (r_{n+1}) [63].

3.9.7. Aproximación de la densidad local (LDA)

La aproximación de la densidad local (LDA) se basa en la idea de que la energía de intercambio-correlación de un sistema de muchos electrones puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica local asumiendo que esta energía por electrón en un punto r del gas de electrones, $E_{XC}(r)$ es igual a la energía de intercambio-correlación en un gas de electrones homogéneo, el cual tiene la misma densidad que el gas de electrones en el punto r [61].

Por lo tanto,

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int E_{XC}(\rho)\rho(\vec{r}) dr \quad (13)$$

El LDA es una aproximación simple y computacionalmente eficiente, pero no siempre es exacta y puede subestimar la energía de intercambio-correlación en algunos casos. Generalmente es más preciso para sistemas con densidades electrónicas que varían lentamente, como los átomos y las moléculas simples, pero puede ser menos preciso para sistemas con densidades electrónicas que varían rápidamente, como los que se encuentran en los sólidos y las moléculas más complejas.

3.9.8. Aproximación del gradiente generalizado (GGA).

La aproximación del gradiente generalizado (GGA) es un refinamiento de la aproximación de la densidad local (LDA) en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Se basa en la idea de que la energía de intercambio-correlación de un sistema de muchos electrones puede describirse como un funcional de la densidad local de electrones y su gradiente. Dado que existen muchas formas de incluir la información del gradiente de la densidad electrónica en un funcional GGA, existe un gran número de funcionales GGA diferentes. Dos de los más utilizados en cálculos con sólidos son la función Perdew-Wang (PW91) y la función Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [61].

El GGA es una aproximación más precisa que el LDA para sistemas con densidades de electrones que varían rápidamente, como los que se encuentran en sólidos y moléculas más complejas. También es más costosa computacionalmente que el LDA. Usualmente, esta aproximación se divide en las partes de intercambio y de correlación:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (14)$$

3.9.9. Interacción de van der Waals.

La interacción de van der Waals es una herramienta de corrección que se utiliza para mejorar la precisión de los cálculos mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Este término considera las fuerzas de dispersión de largo alcance entre moléculas, que los funcionales DFT convencionales no describen con precisión. Se describe como una suma de interacciones átomo-átomo por pares, siendo la energía de interacción por pares una función de la separación interatómica. Evita la sobreestimación de las interacciones a pequeñas separaciones.

3.9.10. Método de la supercelda

El método de la supercelda es una técnica computacional para estudiar las propiedades de los materiales cristalinos. Se debe crear una celda unitaria grande, a través de la replicación de la unidad primitiva del material múltiples veces en las tres dimensiones. Se considera una periodicidad artificial que se produce creando un espacio vacío en una o más coordenadas dependiendo del sistema. Para sistemas en dos dimensiones se recomienda un espacio del orden de 10 Å, con la finalidad de evitar interacciones entre capas adyacentes, se requiere también aumentar la periodicidad del plano x-y [64].

Mediante este método se estudia la interfase entre materiales, debido a que, esta se encontrará en el límite entre las copias de las celdas unitarias, por lo tanto, estudiando las propiedades electrónicas y estructurales de la supercelda se puede comprender el comportamiento de la interfase entre los materiales.

En este trabajo, se hace uso de este método.

4. Metodología experimental.

En el estudio experimental se evaluaron cuatro nanoestructuras de carbono; nanotubos de carbono (CNT), carbon black (CB), grafito (GF) y óxido de grafeno (GO), las cuales fueron seleccionadas por sus propiedades excepcionales en la conducción eléctrica [33], [35], [50], [65]–[69].

El resumen de sus características se muestra en la Tabla 2. En el caso del grafito, las dimensiones de sus partículas están en el orden de micrómetros, sin embargo, por practicidad se hace referencia a los cuatro materiales como nanoestructuras.

Tabla 2: Características de cada material estudiado.

Material	Composición	Dimensiones	Proveedor
Nanotubos de carbono	Carbono superior al 94%.	Diámetro exterior entre 50 y 85 nm. Longitud entre 10 y 15 μm .	Graphene Supermarket, Estados Unidos.
Carbon black	Carbono superior al 96%. Hidrógeno entre 0.2-1.3%. Oxígeno entre 0.2-0.5%. Nitrógeno entre 0-0.7%. Sulfuro entre 0.1-1%.	Tamaño medio de partículas entre 10 y 500 nm.	Orion, Luxemburgo.
Grafito	Carbono 99.8%.	Tamaño medio de partículas entre 7 y 10 μm .	Alfa Aesar, Alemania.
Óxido de grafeno	Carbono 51.25%. Oxígeno 43.99%.	Tamaño medio de partículas entre 100 y 800 nm con grosor medio entre 0.7-1.2 nm y aglomerados de tamaño entre 1-3 μm .	Nanoinnova Technologies, España.

4.1. Preparación de sustratos.

Como sustratos se utilizaron placas de cobre con dimensiones de 25 × 10 × 1 mm las cuales fueron lijadas utilizando una lija de carburo de silicio de grano P1200 y posteriormente pulidas con suspensiones de diamante de 6 μm, 3 μm y 1 μm obteniendo así una superficie pulida para realizar los recubrimientos.

4.2. Preparación coloidal.

Previo al proceso de deposición, se realizó la dispersión, la cual consiste en disolver el material correspondiente en isopropanol (IPA), y trietilamina ($C_6H_{15}N$, TEA) como aditivo, este proceso permite separar los aglomerados formados en cada material debido a sus fuerzas de atracción intermoleculares, logrando una distribución uniforme de las partículas y a su vez, mejorando la estabilidad de la dispersión sin afectar la morfología de las partículas. El proceso de dispersión se describe a continuación y se utilizó el método reportado en [54], [70].

Comenzando con la preparación, el disolvente, el aditivo y las nanoestructuras se colocaron secuencialmente en un vaso de precipitados de 100 mL. Posteriormente, en el homogeneizador (IKA T25 digital Ultra-Turrax) se separaron los aglomerados más grandes mediante una combinación de fuerzas mecánicas e hidráulicas utilizando rotación a alta velocidad, logrando dispersar las partículas uniformemente. Para mejorar aún más la dispersión, la solución coloidal se colocó en un baño ultrasónico (Bandelin Sonorex Super RK 514 BH, 33 Hz, 860 W) que emplea ondas de alta frecuencia para agitar el líquido.

Las concentraciones utilizadas tanto del disolvente como del aditivo, así como los minutos empleados en el homogeneizador y en el baño ultrasónico se muestran en la Tabla 3 y fueron determinados a partir del estudio previo realizado por MacLucas et al. [71] en donde se evalúan las propiedades de protección de la superficie de nanotubos de carbono multicapa depositados sobre un sustrato de acero inoxidable.

Tabla 3: Concentraciones de isopropanol, trietilamina, así como tiempos determinados para el homogeneizador y baño de ultrasónico, en cada solvente.

<i>Material</i>	<i>Nanotubos de carbono</i>	<i>Carbon black</i>	<i>Grafito</i>	<i>Óxido de grafeno</i>
<i>Concentración del material (mg/mL)</i>	0.1	0.4	0.2	0.5
<i>Isopropanol (mL)</i>	80			
<i>Trietilamina (mL)</i>	10			
<i>Homogeneizador (min)</i>	5	5	10	5
<i>Rapidez del homogeneizador (rpm)</i>	7500	7000		
<i>Baño ultrasónico (min)</i>	10			

4.3. Deposición electroforética (EPD)

La técnica utilizada para los recubrimientos fue deposición electroforética (EPD). En nuestro sistema, el contraelectrodo utilizado fueron los sustratos de cobre puro y los dos electrodos se conectaron a una fuente de alimentación de corriente continua. Se utilizó un voltaje de 300 V para la deposición electroforética, siendo el valor utilizado en un estudio previo para la deposición de nanoestructuras de carbono sobre un sustrato de acero inoxidable [72].

Debido a la geometría del sistema, como se muestra en la Figura 10, al reducir la distancia entre electrodos se reduce a su vez la distancia que debe recorrer la nanoestructura de carbono para llegar al electrodo de deposición, por lo que se utilizó una distancia entre 13 y 15 mm.

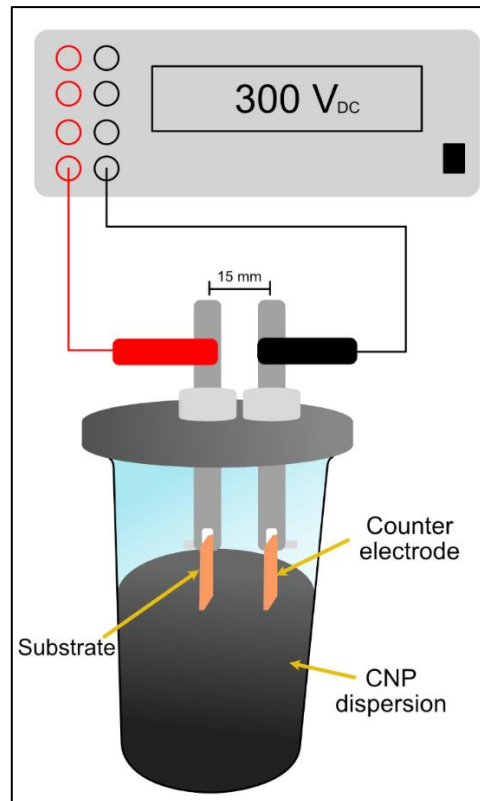


Figura 10: Configuración para la deposición electroforética. Imagen obtenida de [73].

De tal forma que, manteniendo constantes la distancia inter electrodo y el voltaje, el espesor del recubrimiento se controla por el tiempo de deposición, característico de cada nanoestructura. Siendo así, se realizaron 69 recubrimientos a tiempos diferentes, midiéndose la uniformidad por medio de las mediciones de resistencia eléctrica por contacto, seleccionando aquellos que muestren mejores resultados.

4.4. Mediciones de resistencia eléctrica por contacto (ECR).

Una vez identificadas las condiciones que generan un recubrimiento homogéneo, se caracterizaron eléctricamente mediante mediciones de resistencia de contacto eléctrico, Figura 11. El dispositivo se compone de un sensor de fuerza, el pin (contraelectrodo) recubierto de oro duro ($AuCo_{0.2}$) con núcleo de plata-níquel ($AgNi_{0.15}$) y dos motores de fase lineal montados

perpendicularmente uno sobre otro, de tal manera que M1 (motor de fase lineal 1) es responsable del movimiento perpendicular a la superficie de la muestra, mientras que M2 (motor de fase lineal 2) se mueve de forma tangencial a la misma. Mediante estos movimientos se simula la deformación que sufren los contactos eléctricos separables tradicionales en sus procesos de conexión y desconexión.

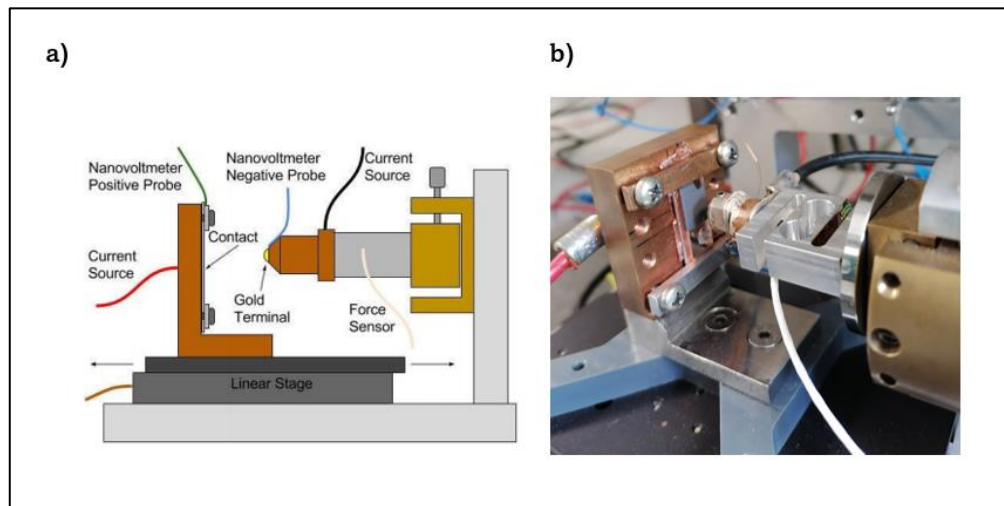


Figura 11: Configuración del montaje para las mediciones de resistencia eléctrica por contacto. a) Imagen esquemática obtenida de [74]. b) Imagen real.

Este sistema opera aplicando una corriente eléctrica continua sobre el material, mientras que el voltaje se mide entre dos terminales. Por lo tanto, a través de esta técnica y conociendo el valor de la corriente aplicada, se obtiene la resistencia del material mediante la ley de Ohm. Para tener un muestreo representativo y asegurar que las muestras son reproducibles, se tomaron al menos tres mediciones por cada recubrimiento, en distintos puntos de la muestra.

Adicionalmente para estudiar el comportamiento elástico de los recubrimientos se realizaron diez mediciones de resistencia por contacto eléctrico (ECR) por carga a lo largo del ciclo. Las cargas normales utilizadas, que constituyen los ciclos son: 0.5N, 1N, 2N, 3N, 4N, 5N, 6N, 8N y 10N.

4.5. Pruebas de fretting.

A partir del arreglo experimental de ECR se adaptó una cámara de control ambiental para realizar las mediciones de fretting de los recubrimientos, ver Figura 12. Esta prueba consiste simular el desgaste por el fenómeno de fretting a través de vibraciones verticales emitidas por el sensor piezoeléctrico que sostiene la muestra y mediante un pin recubierto de oro ($AuCo_{0.2}$) con núcleo de plata-níquel ($AgNi_{0.15}$) que se utilizó como electrodo. Para cada recubrimiento se utilizó un nuevo pin.

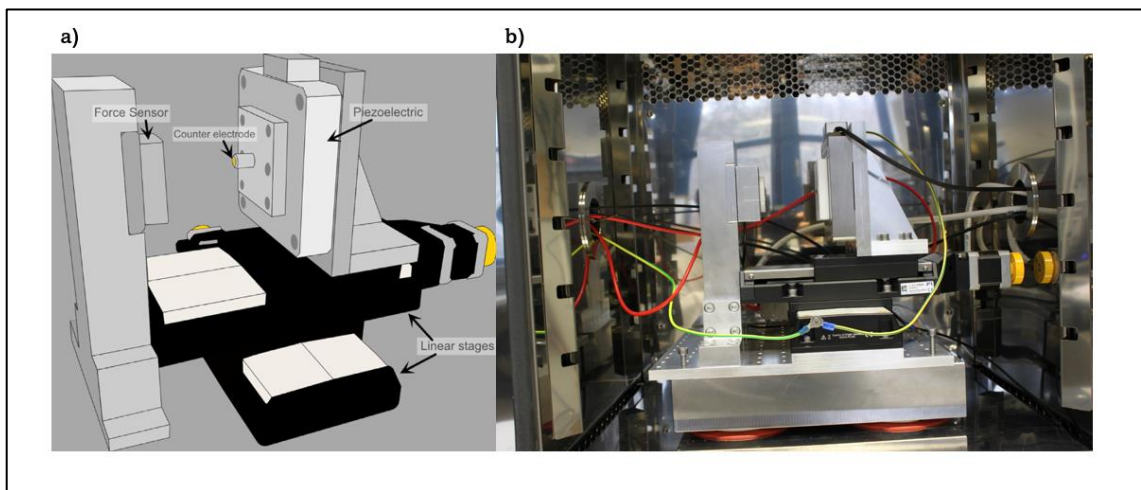


Figura 12: a) Esquema del sistema para pruebas de fretting, tomada de [75]. b) Imagen real del sistema.

Se utilizó una amplitud de 35 μm y una frecuencia constante de 8.4 Hz. La carga normal aplicada fue de 1 N y las mediciones se realizaron con 5,000 y 50,000 ciclos en cada una de las muestras, realizando mediciones de ECR en intervalos de 100 y 1,000 respectivamente. De esta manera, observando la evolución de ECR durante los ciclos de fretting.

4.6. Microscopía electrónica de barrido y microscopía confocal de barrido láser.

Una vez realizadas las pruebas de fretting, la morfología de los recubrimientos se caracterizó con SEM/FIB (FEI Helios NanoLab600 Dual Beam Setup) y microscopía confocal de barrido láser (LEXT OLS4100, Olympus). Las micrografías MEB se obtuvieron utilizando detector Everhart-Thomley, y un voltaje de aceleración de 5keV. Los mapeos de intensidad y los perfiles de altura adquiridos con el microscopio confocal de barrido (CLSM) se tomaron con un enfoque de 50x y una longitud de onda láser de 405 nm. Los perfiles consisten en un “stitching” de 3x3 de la región de interés. El mapeo de análisis químico en dos dimensiones se realizó mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (Thermo-Fisher HeliosTM G4 PFIB CXe DualBeamTM FIB/SEM equipped with an EDS detector EDAX Octane Elite Super) utilizando un voltaje de aceleración de 15 keV.

5. *Metodología del estudio teórico*

5.1. Detalles computacionales.

A partir de la caracterización de las muestras y los resultados obtenidos, se procedió a estudiar las interacciones interatómicas de un nanotubo de carbono bicapa con la superficie de Cu (111). Debido a que las interacciones entre el nanotubo y la superficie de Cu se da en una pequeña región de estos, un nanotubo bicapa se puede aproximar a la superficie de dos hojas de grafeno depositadas una sobre otra. Por otro lado, se sabe que la orientación más común que presenta el cobre es la Cu (111) además de ser la más reportada en estudios con átomos de carbono [19], [76]–[78]. Este estudio se abordó mediante cálculos de primeros principios basados en la teoría funcional de la densidad (DFT) empleado en el paquete computacional Vienna Ab initio Simulation Package (VASP), el cual se encuentra en el super computo de la UNAM.

- Se emplearon pseudopotenciales ultrasuaves para tratar las interacciones electrón-ión y la aproximación de gradiente generalizado (GGA) para describir las energías de correlación-intercambio.
- La interacción de van der Waals se incorporó utilizando el método de Grimme DFT-D3.
- La adsorción del grafeno sobre la superficie de Cu (111), la representación de los núcleos y iones se hizo mediante el método de ondas planas aumentadas con proyectores (PAW). Las funciones de onda electrónica se representaron en una base de onda plana truncada a 450 eV.
- Como primer paso fue el optimizar los parámetros de red del Cu en volumen. Después, la superficie se modeló mediante el método de la supercelda donde se consideró una periodicidad de 2 x 2 para la incorporación de la hoja de grafeno en la superficie del Cu (111). Ver Figuras 13 y 14.

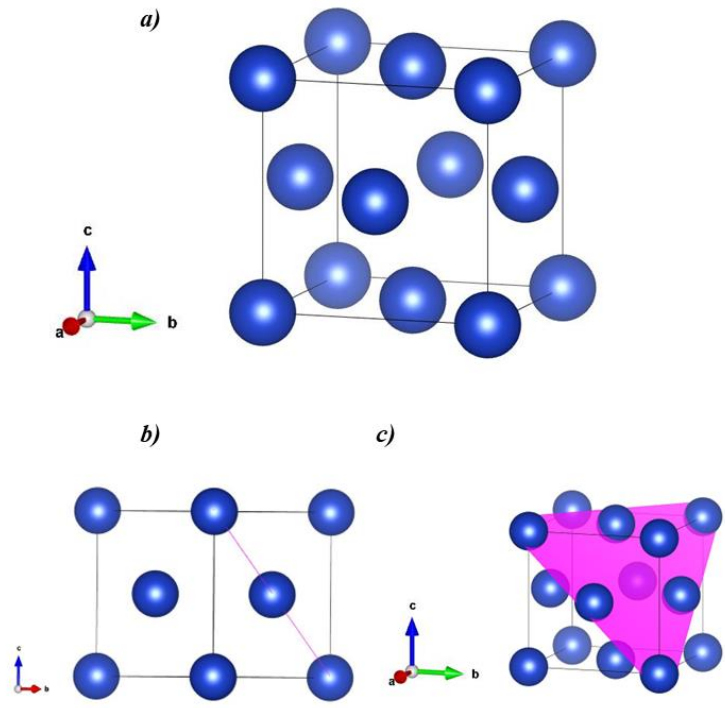


Figura 13: a) Vista del Cu en su fase cúbica, b y c) Se indica el plano Cu (111).

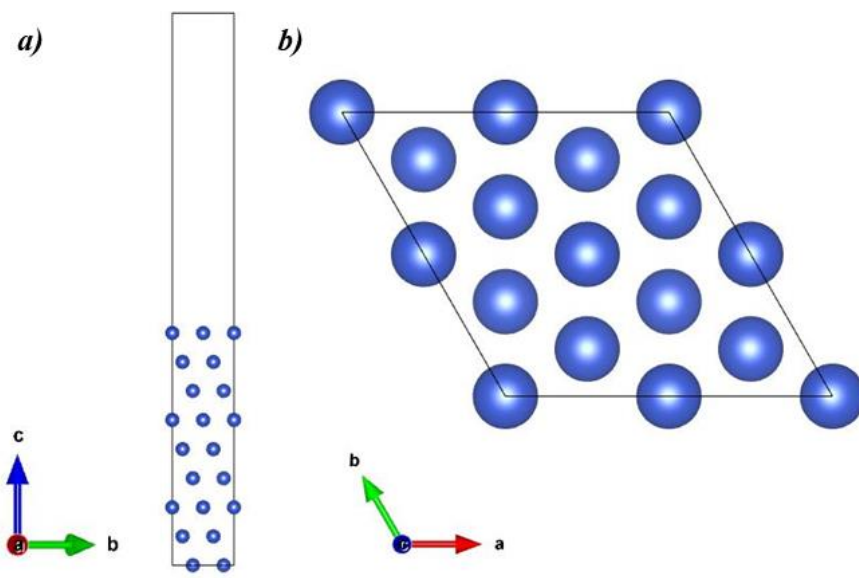


Figura 14: Construcción de la supercelda del Cu (111). a) Vista lateral. b) Vista superior.

- El muestreo de la primera zona de Brillouin para la integración en el espacio recíproco se realizó con el método de puntos espaciales de Monkhorst-Pack. El mallado de puntos K fue de 7 7 7 para el Cu en bulto, 7 7 1 para la superficie de Cu (111) y de 11 11 1 para el cálculo de las Densidades de Estado (DOS).
- La supercelda de la superficie Cu (111) está compuesta de una rebanada de Cu del orden de 17 Å compuesta de 9 mono capas (ML) de Cu y un espacio vacío de 23 Å con el fin de evitar transferencia de carga entre rebanadas consecutivas.

5.2. Depósito de las hojas de grafeno en la superficie de Cu (111).

Para el estudio de la adsorción de la hoja de grafeno en la superficie de Cu (111) se tomaron en cuenta los sitios de alta simetría de la superficie cuyo esquema se muestra en la Figura 15. Los sitios de alta simetría son determinados de acuerdo con los planos observados en la dirección transversal a la superficie del Cu (111), los cuales están etiquetados en orden descendente, es decir desde la superficie hacia las capas internas de Cu. Estos sitios son TOP, HCP y FCC, descritos en [78].

- El sitio TOP corresponde a los átomos de la primera monocapa de Cu indicados con color verde.
- El sitio HCP corresponde a los átomos de la segunda monocapa de Cu indicados con color rojo.
- El sitio FCC corresponde a los átomos de la tercer monocapa de Cu, indicados con color amarillo.

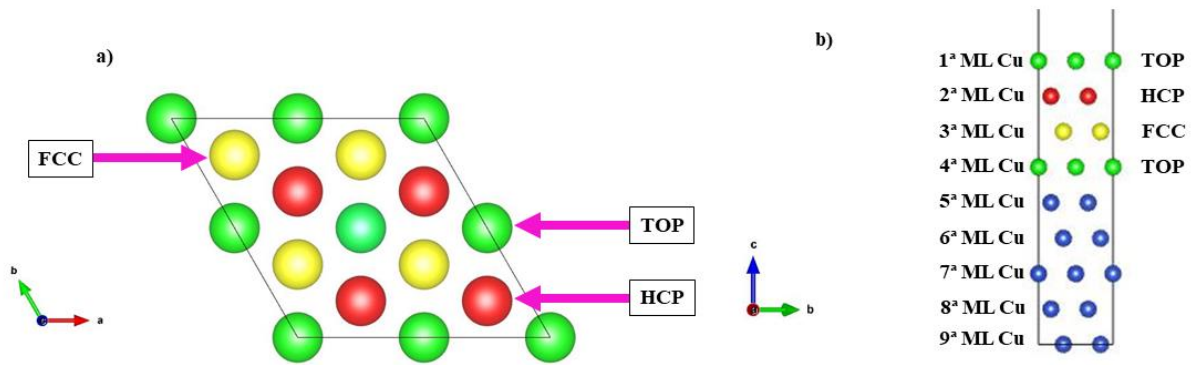


Figura 15: Sitios de alta simetría característicos del Cu (111). Todos los átomos que se muestran en la imagen corresponden a Cu. Fuente [78]; a) vista lateral, b) vista superior.

Debido a la geometría del grafeno, los dos átomos que se repiten periódicamente se sitúan en posiciones llamadas sub red A y sub red B, de tal manera que cada sub red se posiciona en uno de los sitios de alta simetría ya mencionados, obteniendo así una combinación de dos sitios de alta simetría en cada caso como se muestra en la Figura 16.

- En la configuración de simetría TOP-FCC los átomos de carbono de la sub red A y sub red B son colocados sobre la primera y tercera ML de Cu, respectivamente.
- En la configuración de simetría TOP-HCP los átomos de carbono de la sub red A y B son colocados sobre la primera y segunda ML de Cu, respectivamente.
- En la configuración de simetría HCP-FCC los átomos de carbono de la sub red A y B son colocados sobre la segunda y tercera ML de Cu.

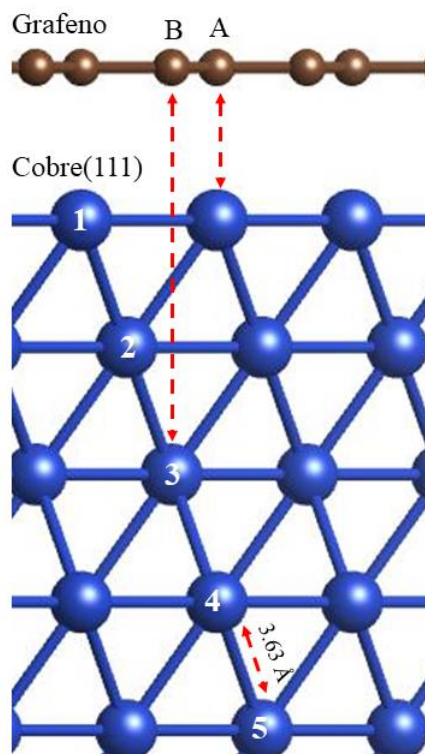


Figura 16: Esquema de la superficie de Cu(111) con una hoja de grafeno cuyas sub redes A y B están colocadas sobre la primera y tercera monocapa de Cu.

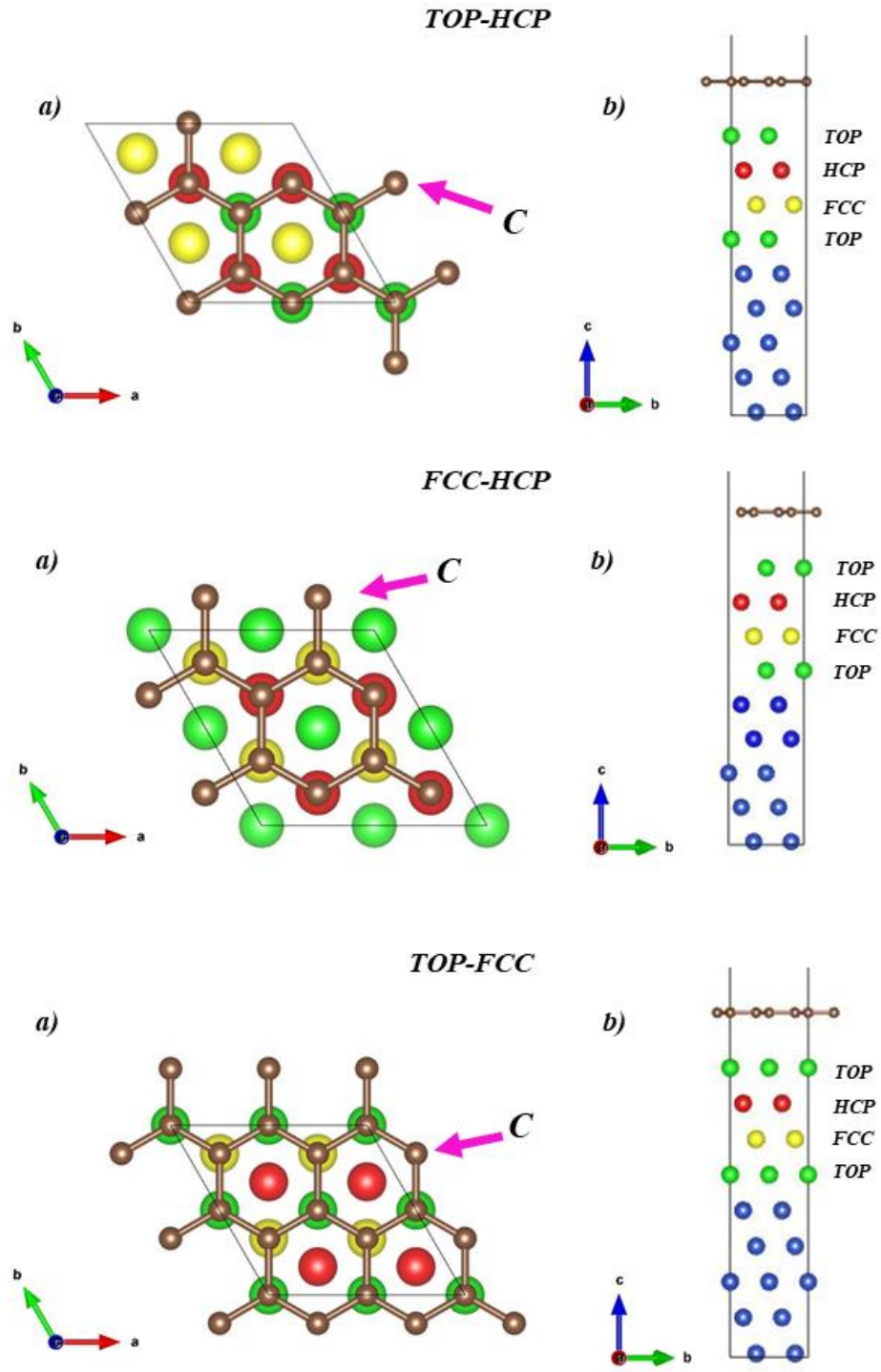


Figura 17: Sitios de alta simetría en sistemas con una hoja de grafeno. a) Vista superior. b) Vista lateral.

Dado que los nanotubos de carbono son multicapa, se consideró la adsorción de una segunda hoja de grafeno, como se muestra en la Figura 18.

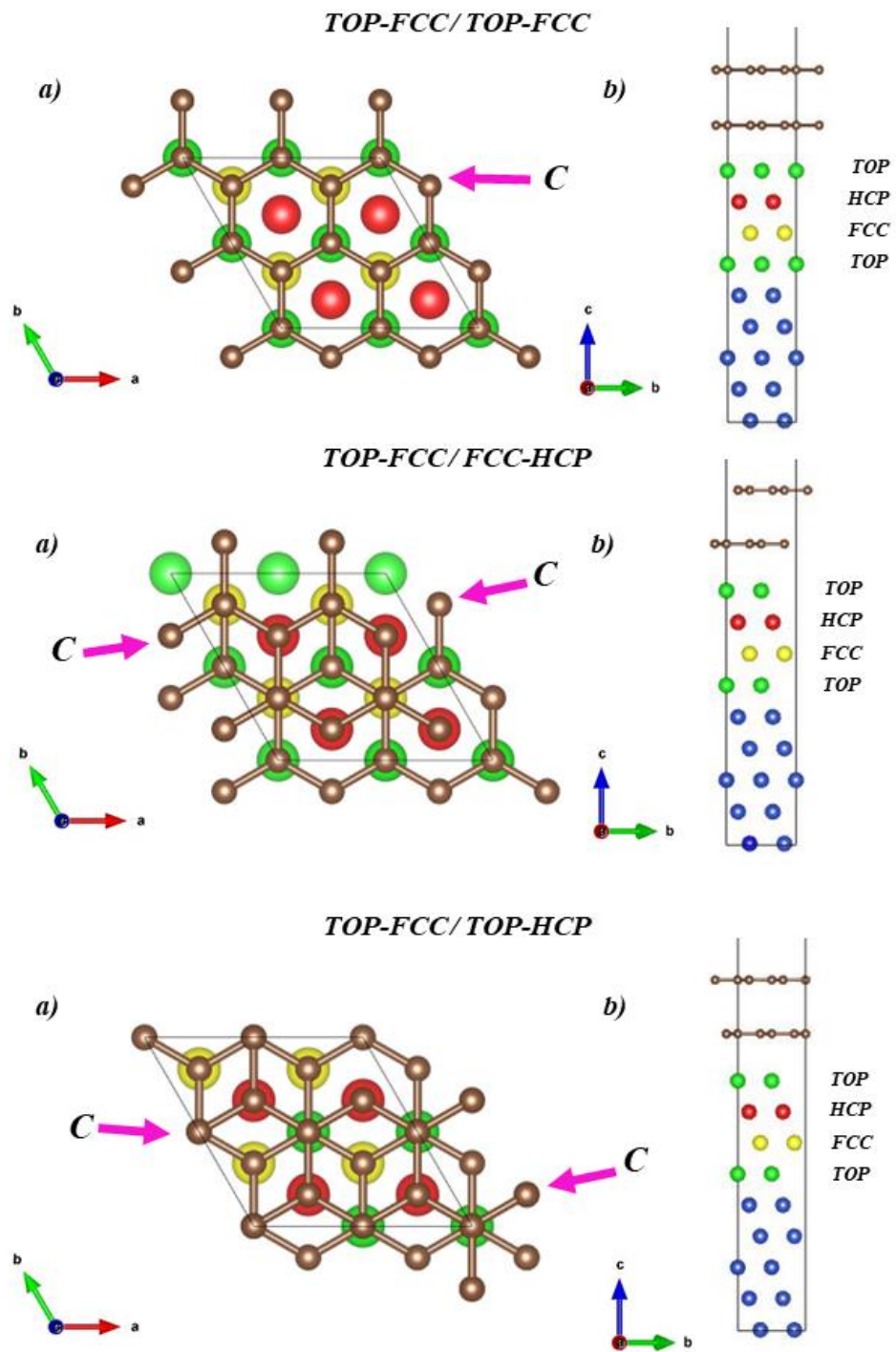


Figura 18: Sitios de alta simetría en sistemas con dos hojas de grafeno. a) Vista superior. b) Vista lateral.

Como segundo caso se consideró la adsorción de una ML de oxígeno sobre la superficie de Cu (111) tomando en cuenta los sitios de alta simetría que se describieron anteriormente, ver Figura 19. Posteriormente, se depositaron de manera gradual las hojas de grafeno en los sitios de alta simetría, como en el caso anterior. En las Figuras 20 y 21 se muestran los modelos de estudio. Cabe mencionar que para cada caso de estudio se calculó la energía relativa para determinar la configuración más favorable.

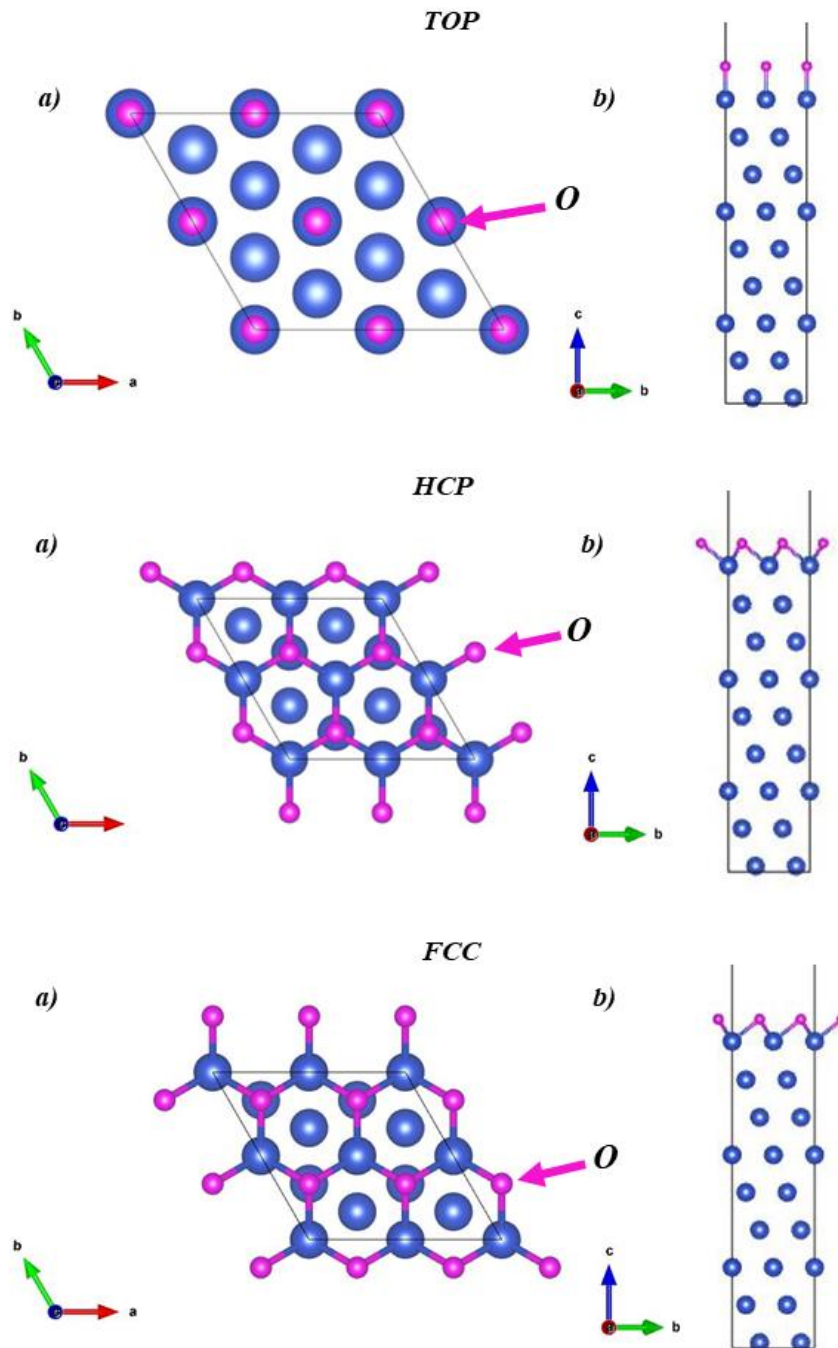


Figura 19: Sitios de alta simetría para la monocapa de oxígeno depositada sobre la superficie del Cu (111). a) Vista superior. b) Vista lateral.

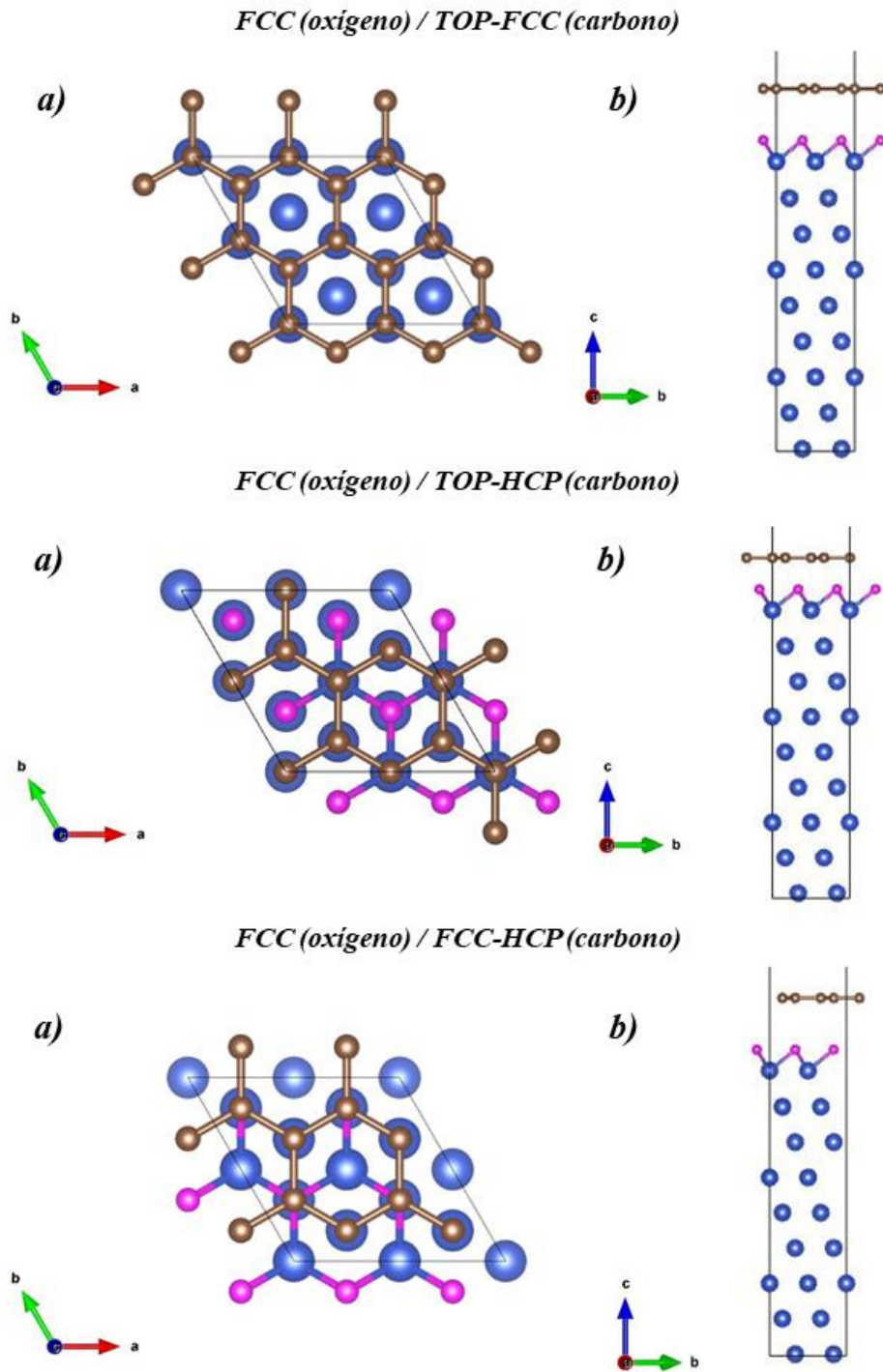
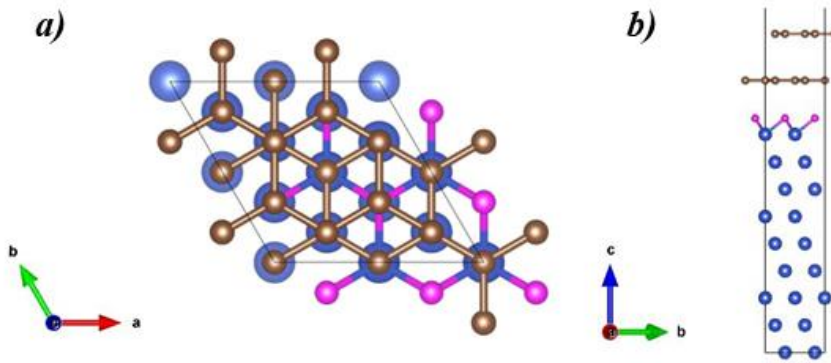
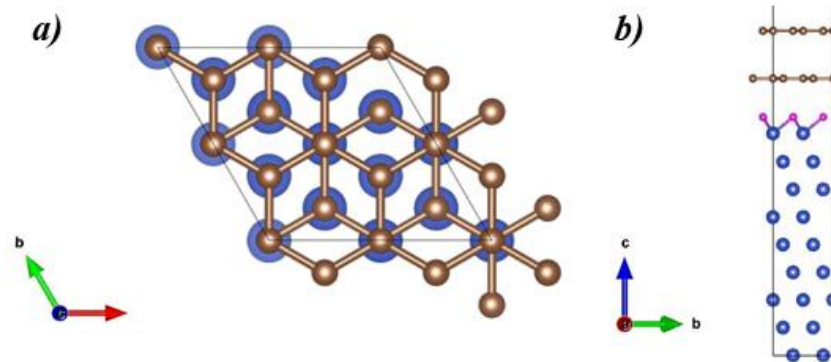


Figura 20: Sitios de alta simetría para el sistema CuO con una hoja de grafeno. a) Vista superior. b) Vista lateral.

FCC (oxígeno) / TOP-HCP / FCC-HCP (carbono)



FCC (oxígeno) / TOP-HCP / TOP-FCC (carbono)



FCC (oxígeno) / TOP-HCP / TOP-HCP (carbono)

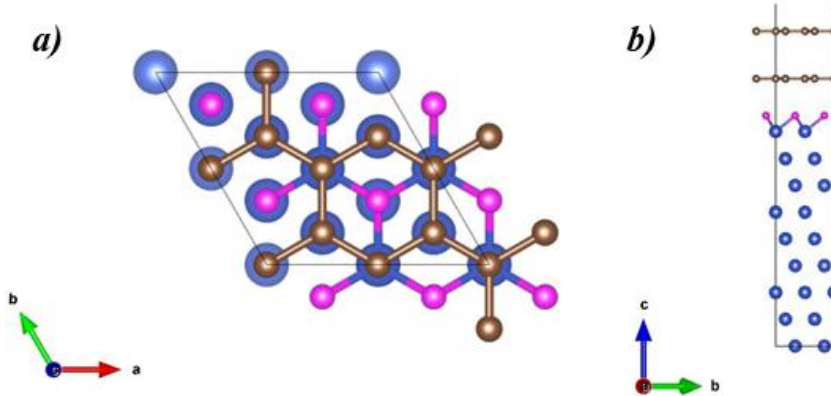


Figura 21: Sitios de alta simetría para el sistema CuO con dos hojas de grafeno. a) Vista superior. b) Vista lateral.

6. Resultados y discusión.

6.1. Análisis tribológico de los recubrimientos.

6.1.1. Deposición electroforética

Se optimizó el tiempo de deposición, seleccionando 3 tiempos diferentes para los CNT (3,4 y 5 minutos) mientras para las otras tres nanoestructuras solo se probaron dos tiempos diferentes, para los CB 1 y 2 minutos, GF 8 y 10 minutos, para el GO 4 y 6 minutos, en la Tabla 4 se muestra el espesor obtenido para cada recubrimiento. Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido para cada nanoestructura se muestran respectivamente en la Figura 23 y 24.

Se puede observar que los nanotubos de carbono (CNT) presentaron los tiempos de deposición más bajos, seguido del carbon black (CB), para ambos casos se observa un espesor menor y más homogéneo que para el grafito (GF) y el óxido de grafeno (GO).

Tabla 4: Características de los recubrimientos.

Características de los recubrimientos									
Material	CNT			CB		GF		GO	
Tiempo de deposición (min)	3	4	5	1	2	8	10	4	6
Espesor (µm)	1.32	1.53	1.84	1.89	2.78	14.7	20.2	7.3	8.8

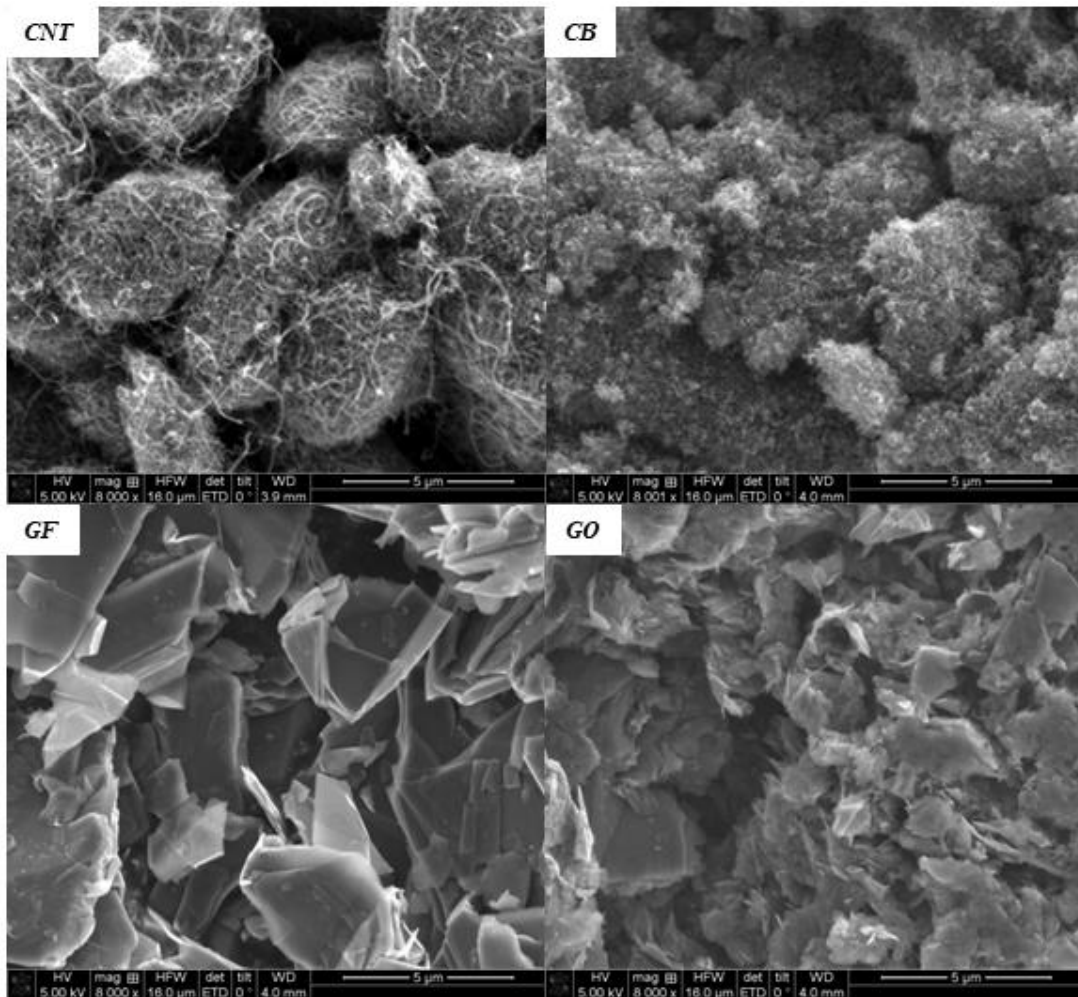


Figura 22: Micrografías MEB de las cuatro entidades de carbono estudiadas; nanotubos de carbono (CNT), carbon black (CB), grafito (GF) y óxido de grafeno (GO).

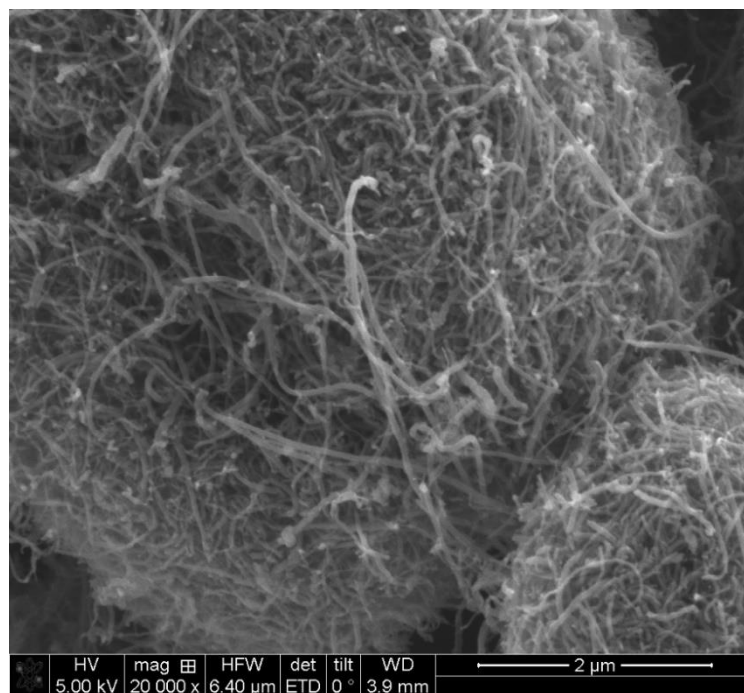


Figura 23: Micrografía MEB tomada de los nanotubos de carbono multicapa utilizados en los estudios.

6.2. Mediciones de resistencia eléctrica por contacto (ECR).

Las mediciones de resistencia eléctrica por contacto muestran el comportamiento de cada material depositado en donde se consideró el Cu como referencia, es decir, se considerará la resistencia que presentó el sustrato de Cu sin recubrimiento. En la Figura 24 se muestran los resultados para cada muestra. La curva superior corresponde a la carga y la inferior corresponde a la descarga del ciclo, para cada material.

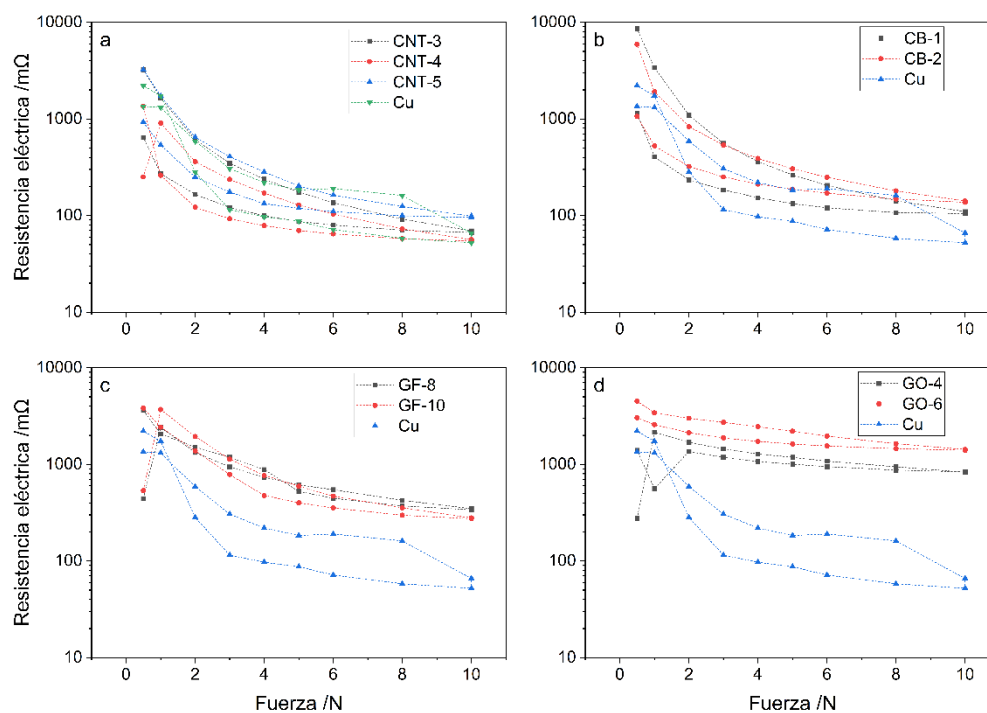


Figura 24: valores obtenidos en las mediciones de resistencia eléctrica por contacto en cada alótropo de carbono; a) Nanotubos de carbono (CNT), b) carbon black (CB), c) grafito (GF), d) óxido de grafeno (GO).

A medida que incrementa la fuerza aplicada, la compactación del recubrimiento por el electrodo es mayor, reduciendo su porosidad y a su vez, mejorando su conductividad eléctrica. Por lo tanto, en cada semiciclo se observan valores de resistencia menores para mayores cargas aplicadas. Además, a partir de los 6N, se observa una tendencia de estabilidad de resistencia en todos los recubrimientos.

El área entre ambos semiciclos de una misma nanoestructura nos da información acerca de la elasticidad del recubrimiento, es decir, de su capacidad para restaurarse después de sufrir la compresión por el electrodo. En la etapa inicial, se puede observar el comportamiento de los diferentes sustratos recubiertos en comparación con la muestra del Cu sin recubrimiento, la cual muestra un área significativamente mayor lo que indica que ha sufrido mayor deformación al ser comprimida. El objetivo de obtener una alta elasticidad en los recubrimientos es brindar durabilidad y reproductibilidad en su aplicación para contactos eléctricos durante sus procesos de carga y descarga.

Los nanotubos de carbono presentaron los valores de resistencia más bajos, cercanos al Cu, con un comportamiento muy similar en los tres recubrimientos, siendo el recubrimiento de 4 minutos el más cercano a los valores del Cu, entre 50 mΩ y 100 mΩ seguido del recubrimiento de 3 minutos entre 60 mΩ y 150 mΩ. El recubrimiento de 5 minutos resultó tener el valor más alto de resistencia, entre 100 mΩ y 200 mΩ. Además, presentaron un área entre curvas muy similar en los 3 tiempos seleccionados, lo cual nos indica un comportamiento elástico adecuado y sin fluctuaciones significativas entre los diferentes tiempos de deposición.

6.3. Mediciones de fretting.

Las mediciones de fretting para cada recubrimiento se realizaron con 5,000 ciclos y 50,000 ciclos, con intervalos de ECR de 100 y 1,000 ciclos evaluando la evolución a corto y largo plazo, respectivamente, los resultados obtenidos para el primer caso (5,000 ciclos, ECR 100) se observan en las Figuras 25 y 26. Con el fin de ahorrar material y evaluar la misma cantidad de recubrimientos por nanoestructura, se descartó la muestra de nanotubos de carbono (CNT) 5 minutos.

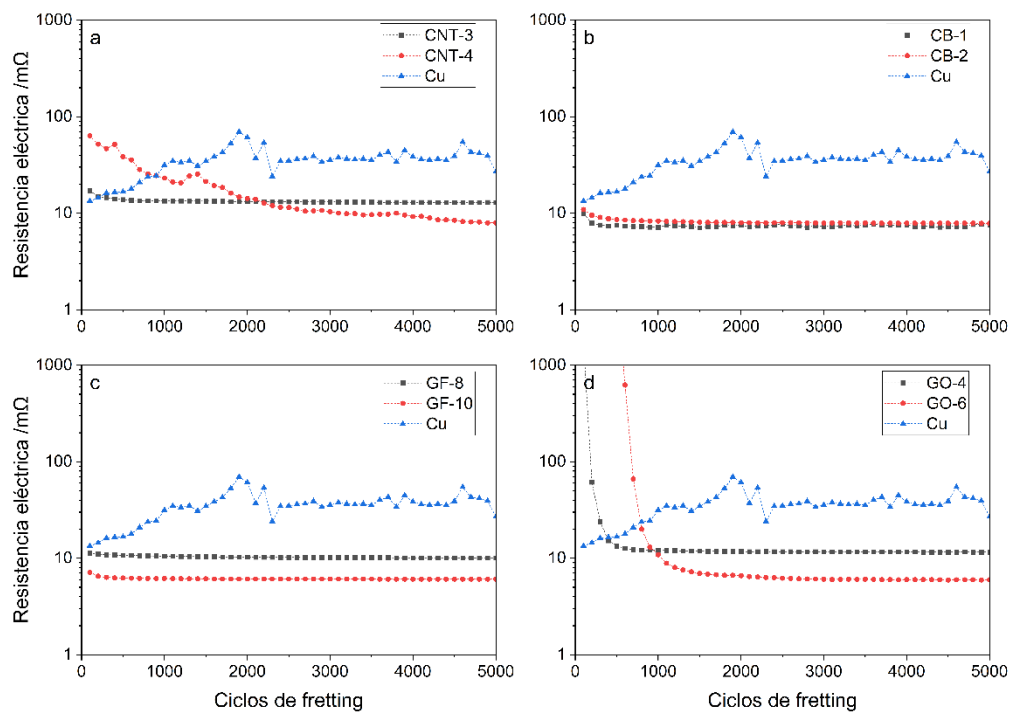


Figura 25: Gráficas de valores obtenidos a partir de las mediciones de fretting con 5,000 ciclos para cada nanoestructura en comparación con el Cu de referencia. a) Nanotubos de carbono (CNT). b) Carbon black (CB). c) Grafito (GF). d) Óxido de grafeno (GO).

Para 5,000 ciclos y ECR 100, los valores obtenidos por el Cu sin recubrimiento presentan fluctuaciones de resistencia a lo largo de los ciclos, particularmente entre 2,000 y 2,500 ciclos, manteniendo este comportamiento hasta los 5,000 ciclos. A su vez, durante el fretting, la capa de óxido nativa presente en el Cu es removida, sin embargo, a medida que avanzan los ciclos, puede volver a formarse, y, en consecuencia, causar fluctuaciones en los valores de resistencia.

Durante las pruebas con 5,000 ciclos, hay una tendencia de incremento de resistencia en los primeros 500 ciclos aproximadamente, estabilizándose a partir de los 2,200 ciclos para todas las muestras recubiertas.

El carbon black (CB) presentó valores de resistencia estables en 8 mΩ y 9 mΩ a lo largo de los 5,000 ciclos. El grafito (GF) presentó valores de resistencia distintos en cada tiempo; para el recubrimiento de 10 minutos, presentó valores de 6 mΩ, mientras que el recubrimiento de 8 minutos se mantuvo más estable en 10 mΩ a lo largo de los ciclos. El óxido de grafeno (GO) muestra una

resistencia alta en los primeros 800 ciclos, posteriormente mostró valores de 6 m Ω para el recubrimiento de 6 minutos y valores de 11 m Ω para el recubrimiento de 4 minutos. Esta nanoestructura requirió de 1,000 ciclos de fretting para estabilizar sus valores de ECR, particularmente en el recubrimiento de 6 minutos. La muestra de nanotubos de carbono (CNT) de 4 minutos presenta una fluctuación significativa en los primeros 2,500 ciclos, estabilizándose en valores de resistencia de 9 m Ω aproximadamente y observando una clara tendencia de decrecimiento, mientras que el recubrimiento de 3 minutos mostró un valor constante de 13 m Ω a partir de los 600 ciclos. Ambos por debajo del valor de referencia.

En general, las mediciones con 5,000 ciclos nos dan información acerca de la evolución en los valores de ECR en el punto donde empieza a observarse el fenómeno, debido a los pequeños intervalos de medición.

Durante las pruebas con 50,000 ciclos, la referencia de Cu presentó resistencias fluctuantes de aproximadamente 100 m Ω a lo largo de los ciclos, notando su decrecimiento a partir de los 2,000 ciclos. A su vez, se observa un decrecimiento significativo en los 35,000 ciclos. Por otro lado, las muestras recubiertas, mostraron en general una resistencia eléctrica estable de 10 m Ω durante los 50,000 ciclos. En la Figura 27 se muestra la evolución de los valores de resistencia por contacto durante 50,000 ciclos para cada material analizado.

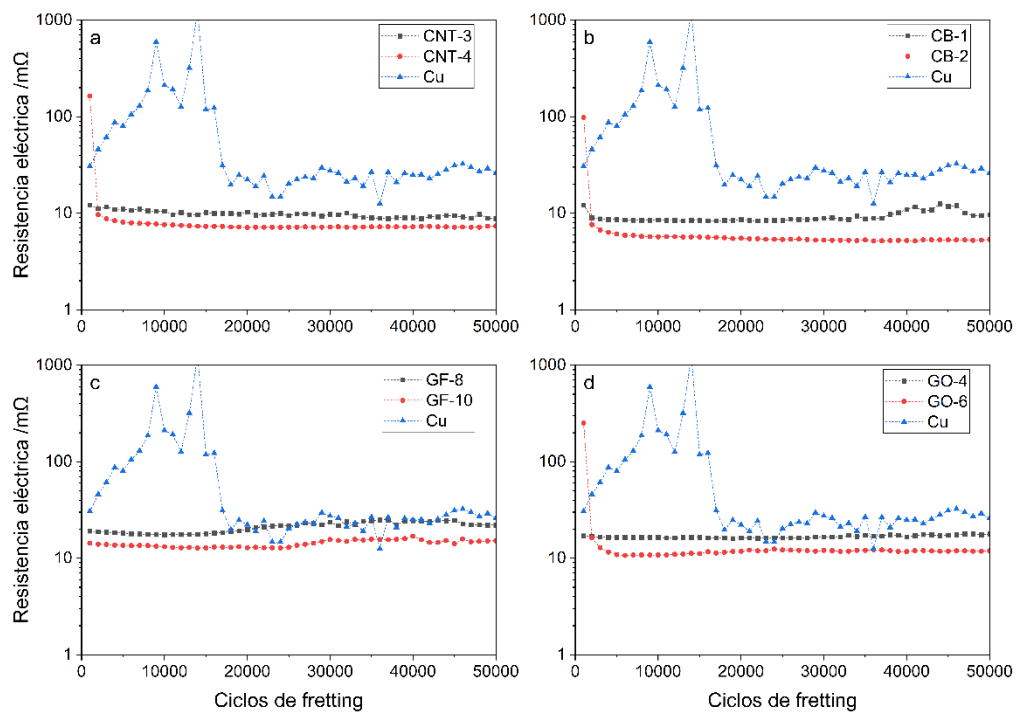


Figura 26: Gráficas de valores obtenidos a partir de las mediciones de fretting con 50,000 ciclos para cada nanoestructura en comparación con el Cu de referencia. a) Nanotubos de carbono. b) Grafito. c) Óxido de grafeno. d) Carbon black.

El carbon black (CB) mostraron valores de ECR promedio de 5 mΩ para el recubrimiento de 2 minutos y de 8 mΩ en promedio para el recubrimiento de 1 minuto. Entre los 40,000 y 45,000 ciclos se observan fluctuaciones en la muestra de 1 minuto principalmente, finalizando los 50,000 ciclos con una diferencia de 4 mΩ de resistencia entre ambas muestras.

El grafito (GF) mostraron valores iniciales de 19 mΩ y 14 mΩ para los recubrimientos de 8 y 10 minutos, respectivamente, notando un ligero incremento a partir de los 3,000 ciclos y a su vez, mostrando valores similares de resistencia entre el Cu de referencia y la muestra de 8 minutos. El recubrimiento de 10 minutos, por su parte, se mantuvo relativamente constante con una resistencia entre 14 y 16 mΩ por debajo de la referencia.

En cuanto al óxido de grafeno (GO) presentó una resistencia inicial de 16 mΩ, posteriormente disminuyó hasta 10 mΩ para el recubrimiento de 6 minutos, siendo este el que mostró menor resistencia, por debajo de la referencia. En el

caso del recubrimiento de 4 minutos, mantuvo una resistencia constante de 17 m Ω con fluctuaciones mínimas a lo largo de los 50,000 ciclos.

Los nanotubos de carbono (CNT) mostraron valores de resistencia por debajo de la referencia en ambos recubrimientos, empezando en los primeros 1,000 ciclos con valores de 10 m Ω , y disminuyendo hasta 7 m Ω a partir de los 3,700 ciclos para el recubrimiento de 4 minutos y hasta 8 m Ω para el recubrimiento de 3 minutos.

De manera global, en ambas pruebas de fretting se observan valores de resistencia entre 8 m Ω y 10 m Ω en promedio. A su vez se observa la fase inicial del fenómeno en los primeros ciclos, descrita por [2], en donde, la resistencia disminuye debido al desplazamiento de las capas aislantes, así como del recubrimiento. Posteriormente, en la segunda fase los valores de ECR se estabilizan y se mantienen constantes después de varios ciclos de fretting. En la tercera fase se observó únicamente en el Cu de referencia y en CB de 1 minuto, en donde la resistencia incrementa, debido a la acumulación de oxígeno en el área de desgaste.

6.4. Estudios morfológicos superficiales después de las pruebas de ECR y fretting.

Las marcas por desgaste obtenidas por las pruebas de fretting fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido con el objetivo de observar la influencia del desgaste en los recubrimientos con cada nanoestructura en comparación con el Cu de referencia. En la Figura 27 se muestran las marcas de desgaste en cada caso, después de 50,000 ciclos de fretting.

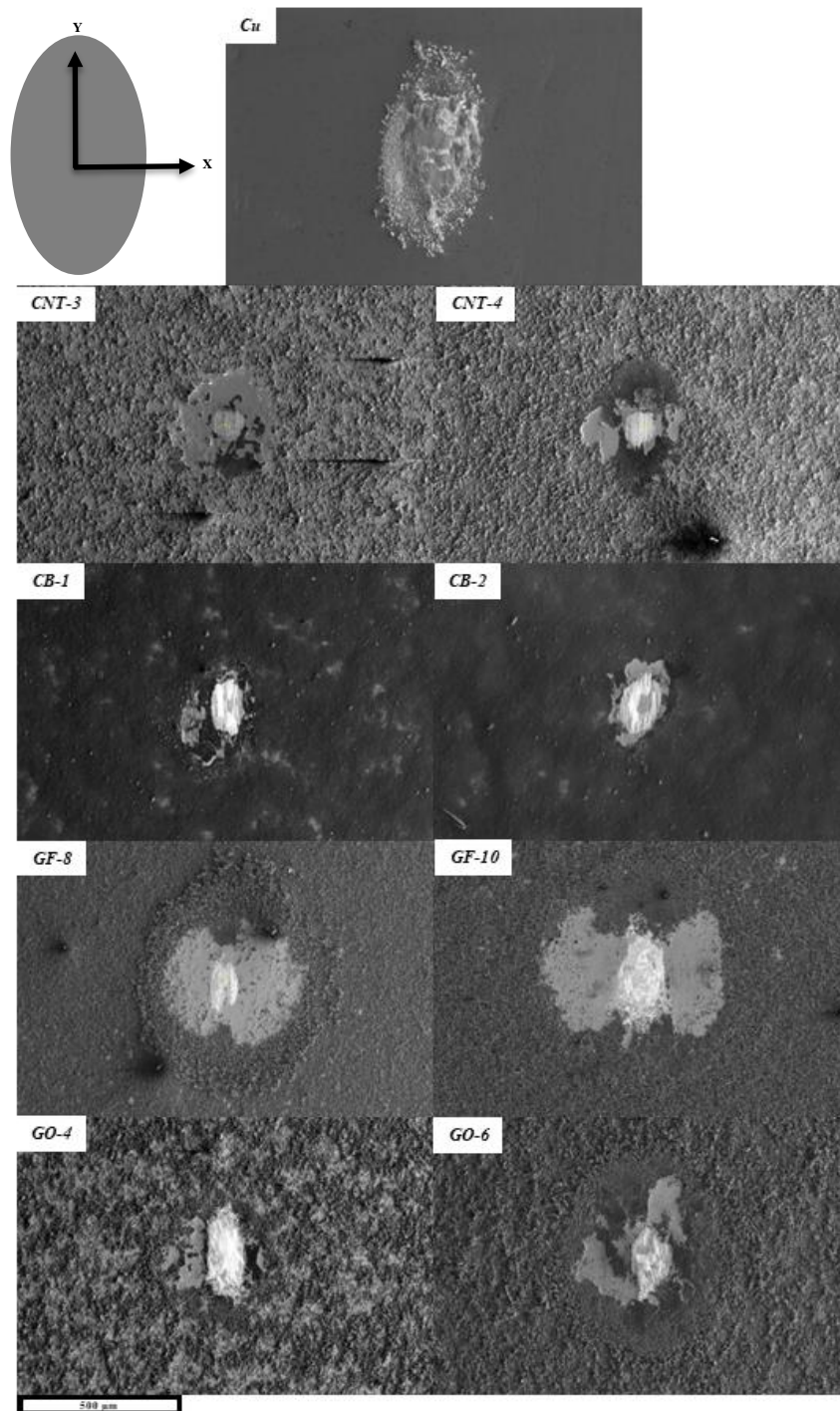


Figura 27: Micrografías SEM de las marcas de fretting después de 50,000 ciclos para cada alótropo de carbono, así como el Cu sin recubrimiento como referencia. Publicado en [79].

El Cu de referencia muestra un desgaste significativo después de los 50,000 ciclos, siendo esta la imagen de desgaste de área más larga. El carbon black (CB) muestra un área de desgaste relativamente pequeña, pero con gran cantidad de material removido notándose claramente el sustrato de Cu, este comportamiento fue similar para el grafito (GF) presentando mayor área de material removido. Particularmente, el recubrimiento de 10 minutos muestra un

desgaste severo, similar a la referencia, lo cual se atribuye a las interacciones débiles entre las capas de grafito, dando lugar a que el recubrimiento sea desprendido fácilmente, dejando expuesto el sustrato de Cu. El óxido de grafeno (GO) muestra también un desgaste con área significativa de material removido. Por su parte, los nanotubos de carbono (CNT) presentaron la marca de desgaste con área más pequeña comparada con Cu, grafito (GF) y carbon black (CB). Además, se observó menor cantidad de material removido durante las pruebas prolongadas de fretting, lo cual contribuye a su aplicación como lubricante sólido, brindando propiedades prometedoras.

6.4.1. Análisis del área de desgaste por microscopía confocal de barrido.

Posteriormente, las marcas de fretting fueron caracterizadas mediante microscopía confocal de barrido láser (CLSM) después de ambas pruebas de fretting, determinando sus respectivas dimensiones. Para ello, se consideró el área de desgaste como una elipse, calculando su anchura y altura como su máximo valor de sus ejes mayor y menor. Comparando las dimensiones presentadas entre las áreas de desgaste después de 5,000 y 50,000 ciclos, se pueden observar las tendencias de desgaste, que, a su vez, podría permitir la predicción del comportamiento al evaluarse en pruebas de fretting más largas.

Por un lado, la muestra de Cu de referencia, así como aquellas con recubrimiento, muestra un incremento significativo en su área de desgaste.

El carbon black (CB) mostró un área de desgaste mayor en el recubrimiento de 2 minutos, cuya área relativa fue igual para el caso de 50,000 ciclos. El recubrimiento de 1 minuto presentó un área de desgaste ligeramente menor en 5,000 ciclos, incrementando aproximadamente 10% en su área relativa. Por otro lado, el grafito (GF) presenta un comportamiento de particular interés, ya que en pruebas de fretting con mayor cantidad de ciclos, el área de desgaste es muy similar a aquella del Cu de referencia. Ya que el grafito (GF) es un material común usado anteriormente en lubricantes sólidos tradicionales, esto nos indica que no provee de suficiente protección contra el desgaste por fretting, ya que el

recubrimiento es removido fácilmente [2]. Además, su área de desgaste relativa incrementó casi al doble durante las pruebas de 50,000 ciclos. El óxido de grafeno (GO) presentó un área relativa prácticamente igual para el recubrimiento de 4 minutos durante la prueba con 5,000 ciclos y 50,000 ciclos. A diferencia del recubrimiento de 6 minutos que experimentó un incremento de alrededor del 50% de área relativa de 5,000 ciclos a 50,000 ciclos.

Finalmente, los nanotubos de carbono (CNT) mostraron el área relativa menor en ambas pruebas de fretting, a pesar de que su área en 5,000 ciclos incrementó en la prueba de 50,000 ciclos, por lo que mostraron ser la nanoestructura más efectiva para aplicarse como base de como lubricante sólido. En la Tabla 5 se muestran los valores correspondientes a las dimensiones de las marcas de fretting después de 5,000 ciclos y 50,000 ciclos.

Tabla 5: Dimensiones de las marcas de fretting para 5,000 y 50,000 ciclos. Publicado en [79].

Muestra	Dimensiones de marcas de fretting – 5,000 ciclos				Dimensiones de marcas de fretting – 50,000 ciclos			
	Anchura (μm)	Altura (μm)	Área (μm^2)	Área relativa (%)	Anchura (μm)	Altura (μm)	Área (μm^2)	Área relativa (%)
Cu	112.2	202.3	17827.0	100	158.9	235.4	29377.9	100
CB_1min	96	109.4	8248.6	46.3	110.7	185.4	16119.3	54.8
CB_2min	101.3	139.4	11090.8	62.2	131.1	178.1	18338.2	62.4
GF_8min	98.8	131.6	10211.8	57.3	161.9	232.9	29614.6	100.8
GF_10min	106.6	131.4	11001.3	61.7	153.1	236.4	28425.8	96.8
GO_4min	118.2	133.4	12384.1	69.5	136.4	190.0	20354.4	69.3
GO_6min	98	105.8	8143.3	45.7	128.8	208.9	21132.2	71.9
CNT_3min	85.1	109.6	7325.4	41.1	129.1	159.1	16131.9	54.9
CNT_4min	58.4	61.4	2816.5	15.8	117.0	120.2	11045.4	37.6

6.4.2. Análisis del desgaste por EDS.

Con el objetivo de establecer una relación entre los diferentes recubrimientos y el oxígeno presente en el sustrato de Cu durante las pruebas de fretting, se estudió la composición química en las marcas por desgaste mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS). Además, se evaluó la

cohesión de material entre los electrodos en contacto, lo cual provee información acerca de la protección al desgaste que proveen los recubrimientos y también de la reducción en la presencia de oxígeno en el área de contacto, siendo este un factor perjudicial en las propiedades conductivas del cobre. En la Figura 28 se muestra el mapeo por EDS realizado en las marcas de fretting de los recubrimientos después de 50,000 ciclos, debido al interés de análisis del fenómeno a largo plazo.

Los análisis por EDS muestran lo siguiente: Para la muestra de referencia, Cu, se observa la presencia de Cu, O, y Au. La baja intensidad de Cu en la marca de desgaste se debe a la presencia de Au y O, ya que este último es formado como óxido de cobre después de las pruebas de fretting y el Au es material desprendido por el contra electrodo. Por otro lado, en el caso del óxido de grafeno (GO), el oxígeno está presente debido a su composición química $C_{140}H_{42}O_{20}$. Es importante destacar que en las pruebas de 5,000 ciclos también se detectó Au, por lo que no se requiere de ciclos de fretting prolongados, de hasta 50,000 ciclos por ejemplo, para que el desprendimiento de material se lleve a cabo.

El carbon black (CB) muestra la presencia uniforme de oxígeno en ambas muestras, originado a partir de la capa nativa de óxido en la superficie del sustrato principalmente. En la muestra de dos minutos se observa una mayor intensidad de O en la marca de desgaste, y al mismo tiempo, una baja intensidad de Au, y viceversa. Sin embargo, a pesar de que su oxidación fue uniforme, sigue siendo significativamente menor que en la muestra de referencia. El grafito (GF) presentaron un amplio desplazamiento del recubrimiento, claramente observado por el cobre detectado. Sin embargo, debido al espesor del recubrimiento con esta nanoestructura, fuera de la zona de desgaste no se observa Cu. El óxido de grafeno (GO) muestran baja intensidad de C, y alta intensidad de Cu en el área de desgaste principalmente de la muestra de 6 minutos, resultado de material removido y por lo tanto, baja estabilidad mecánica a medida que se incrementa el tiempo de deposición. Además, se observa oxígeno en ambos recubrimientos, generada por el sustrato y la composición química del óxido de grafeno (GO).

Finalmente, los nanotubos de carbono (CNT) muestran principalmente la presencia de oxígeno uniforme, sin exceso en las marcas de fretting, con un desplazamiento parcial del recubrimiento observado en la intensidad del Cu, a pesar de que este no es detectado en el centro de la marca de fretting, debido al desprendimiento de material por el contra electrodo, observado en la intensidad del Au.

En general, los recubrimientos de nanotubos de carbono (CNT) muestran una diferencia significativa en la presencia de oxígeno después de los 50,000 ciclos de fretting en comparación con las otras nanoestructuras, además, también se observa una menor cantidad de material transferido por el contra electrodo. Ambos resultados nos indican el potencial uso de los nanotubos de carbono (CNT) como lubricante sólido en contactos eléctricos.

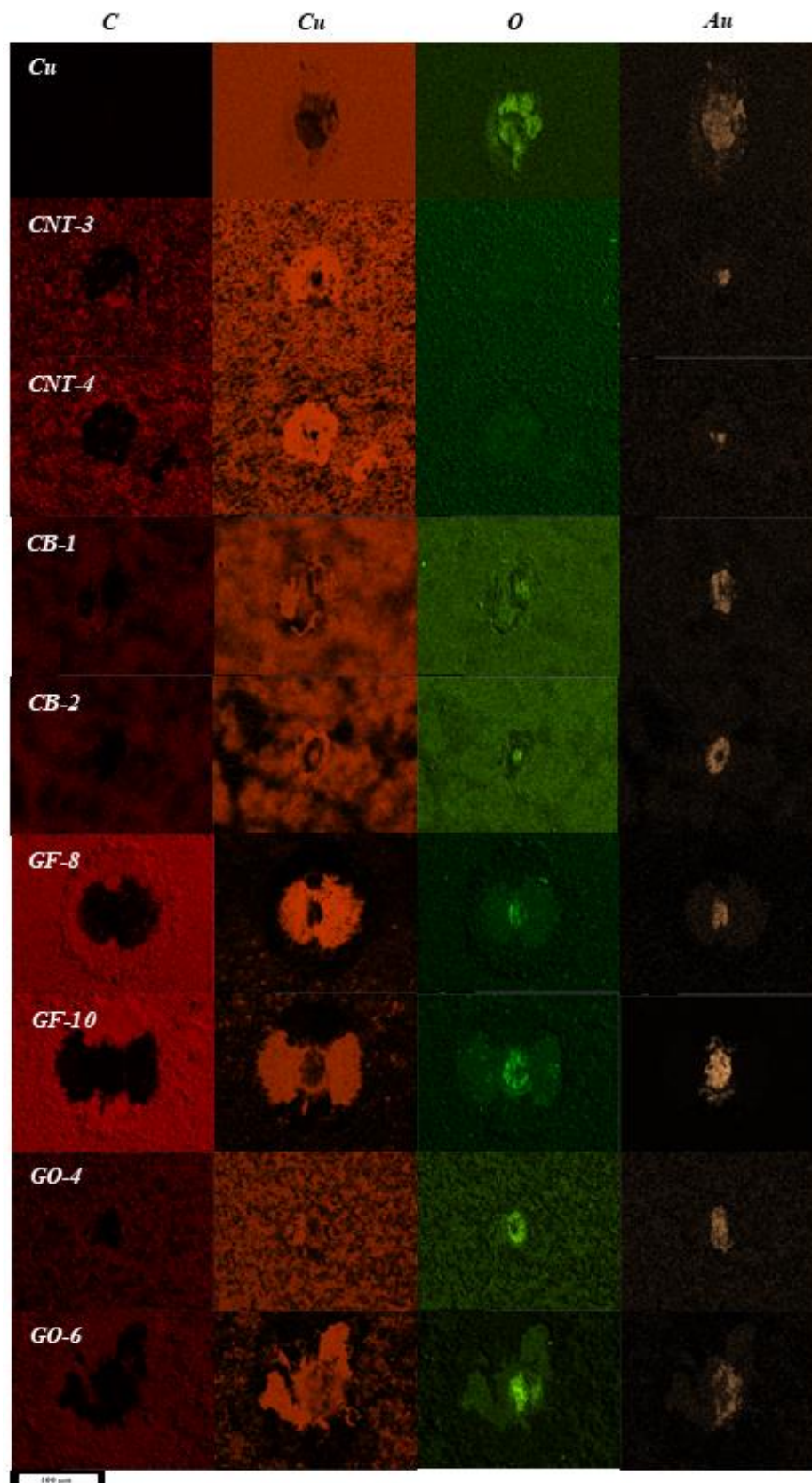


Figura 28: Mapeo EDS de carbono (C), cobre (Cu), oxígeno (O) y oro (Au) de las cuatro nanopartículas estudiadas en sus respectivos tiempos óptimos de deposición, así como la referencia de Cu sin recubrimiento. Publicado en [79].

Mediante las distintas pruebas experimentales realizadas, se puede destacar y concluir que los recubrimientos con nanotubos de carbono (CNT) presentan las mejores propiedades de conductividad así como los valores más estables de ECR a lo largo de las pruebas de fretting, menor cohesión de Au y área de marcas de desgaste con menores dimensiones cuando se deposita sobre Cu, lo cual en comparación con las demás nanoestructuras lo convierten en el material potencial como base de un lubricante sólido en contactos eléctricos. Por tal motivo, consideramos importante incluir un análisis desde el punto de vista teórico para tratar de entender este comportamiento, para tal efecto, se simplificó y planteó estudiar la interacción de dos capas de grafeno en contacto con una superficie de cobre, debido a que la interacción se da principalmente en una región pequeña entre el nanotubo de carbono (CNT) y la superficie. Se considera importante estudiar su comportamiento dado que es un material potencial para la aplicación ya mencionada.

6.7. Resultados teóricos

6.7.1. Estructura atómica de la superficie de Cu (111)

Para iniciar la construcción de la superficie de Cu (111) se requirió optimizar ciertos parámetros de la celda del Cu en bulto. Para encontrar un valor de energía de corte adecuado, sin perder la información del sistema y sin que se eleve el costo computacional, se hizo un análisis de esta energía de corte en un rango de 200 a 450 eV, como se ve en la Figura 29. Donde se observa que a partir de 300 eV la energía total del sistema no muestra mayor variación. Siendo así, los cálculos se realizaron tomando una energía de corte de 450 eV.

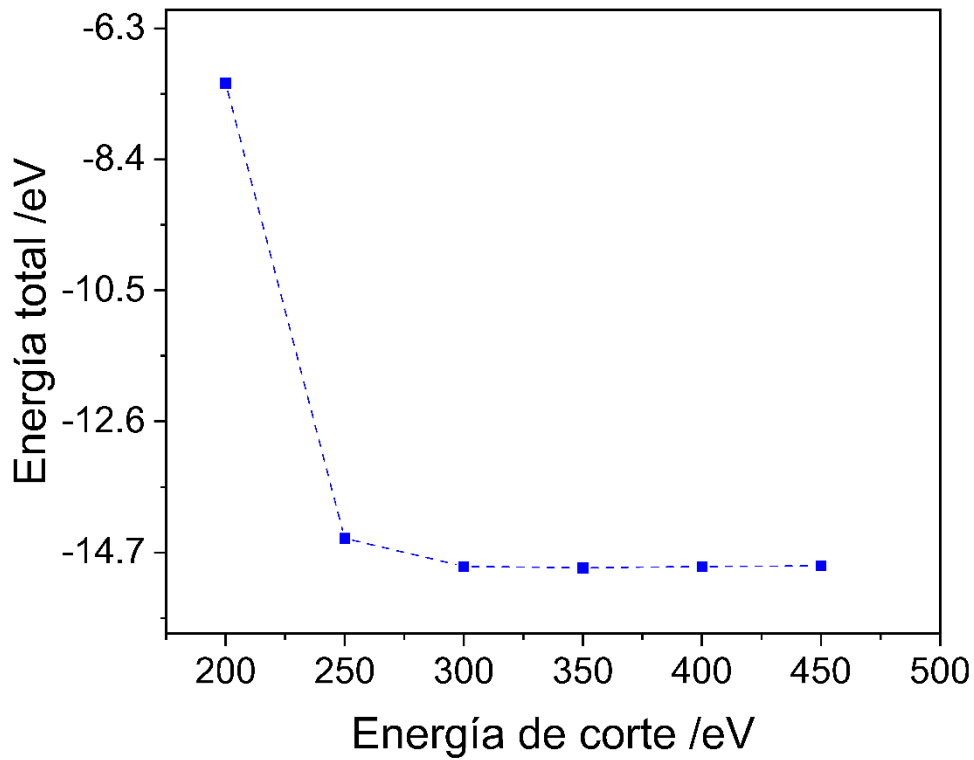


Figura 29: Variación de la energía total contra la Energía de corte de la celda Cu.

De la misma manera como sucede con la energía de corte, al aumentar el mallado de puntos k, incrementa la precisión del cálculo, pero a su vez, el tiempo de cómputo requerido para ello, por lo tanto, se busca encontrar la cantidad óptima para dividir la celda recíproca del sistema de estudio. En la Figura 30 se muestra la variación de la energía total en función de los puntos k, en donde, a partir de $7 \times 7 \times 7$, tomando este valor como óptimo para las siguientes relajaciones estructurales.

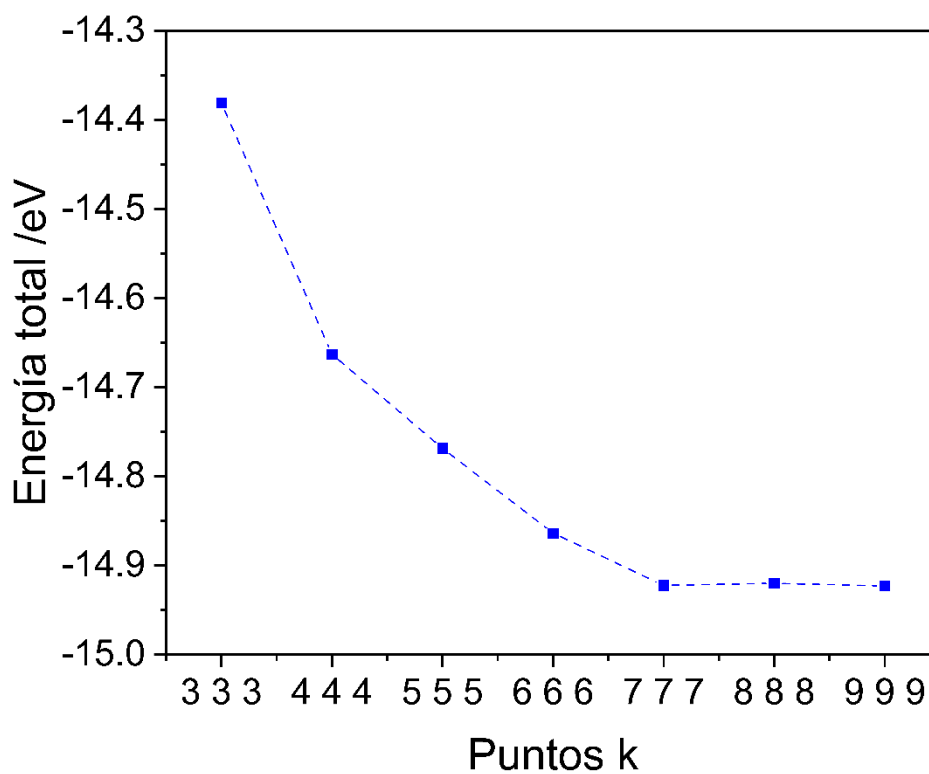


Figura 30: Variación de la energía total contra el mallado de puntos k en la celda de Cu.

Posteriormente, se realizó la optimización del parámetro de red, que consiste en determinar el valor de la energía mínima de la estructura, variando el parámetro de red a . En la Figura 31 se muestra la variación de la energía total del sistema en función del parámetro de red, del cual se puede observar que el mínimo de energía corresponde a un valor de 3.63 Å.

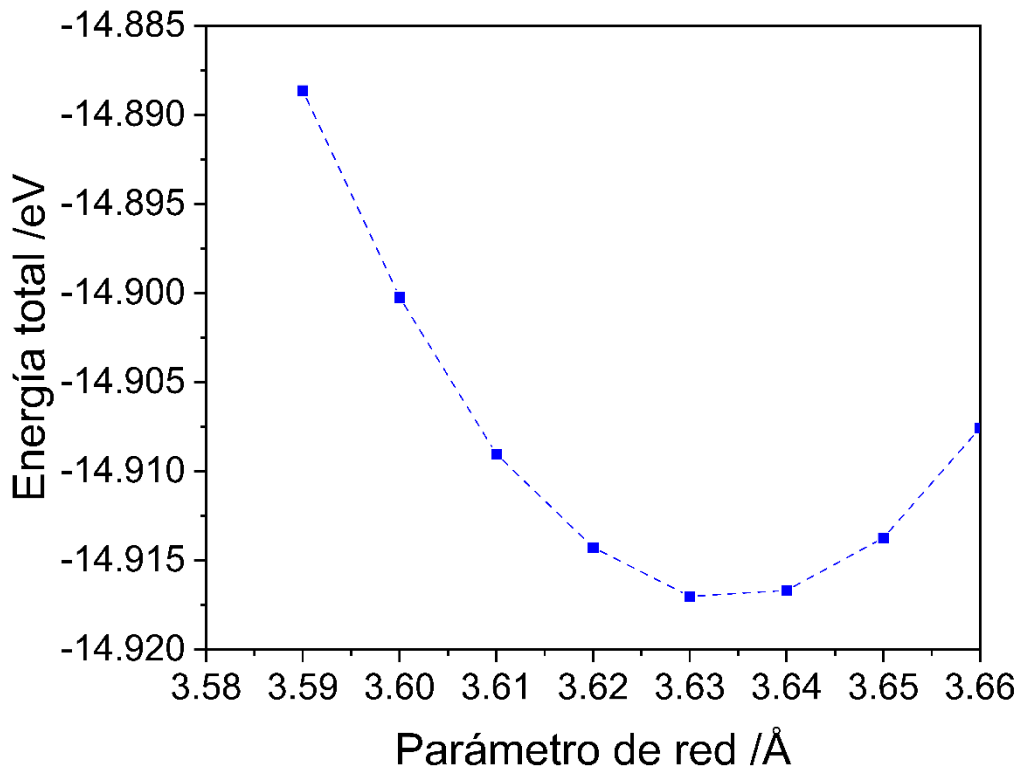


Figura 31: Energía total contra parámetro de red de la celda Cu.

Una vez optimizando los parámetros de red para el material en bulto, se hizo el corte en el plano del Cu (111), posteriormente, construyendo la supercelda, que consistió en tomar 9 mono capas de Cu dejando un espacio vacío en la parte superior, el cual es del orden de 23 Å. Este espacio vacío es suficientemente grande para evitar la interacción de la rebanada del Cu de esta celda con las continuas.

6.7.2. Relajación estructural

A partir de la optimización de la supercelda se tomaron los tres sitios de alta simetría del Cu (111) descritos en [19] y para realizar el depósito de una hoja de grafeno en los sitios de alta simetría, FCC, HCP y TOP, evaluando sus distancias entre la última capa de Cu y la hoja de grafeno, cuyos valores se muestran en la Tabla 6, así como sus energías relativas correspondientes.

Tabla 6: Valores de energía relativa y distancias entre la última capa de Cu y la primera hoja de grafeno depositada sobre su superficie.

<i>Configuración de simetría</i>	<i>Energía relativa</i>	<i>Distancia Cu – C (Å)</i>
TOP-HCP	0.005	3.190
FCC-HCP	0.044	3.309
TOP-FCC	0.000	3.131

Las distancias entre la última capa de Cu y la hoja de grafeno indica que tan posible es la adhesión del material en la interfase para cada caso.

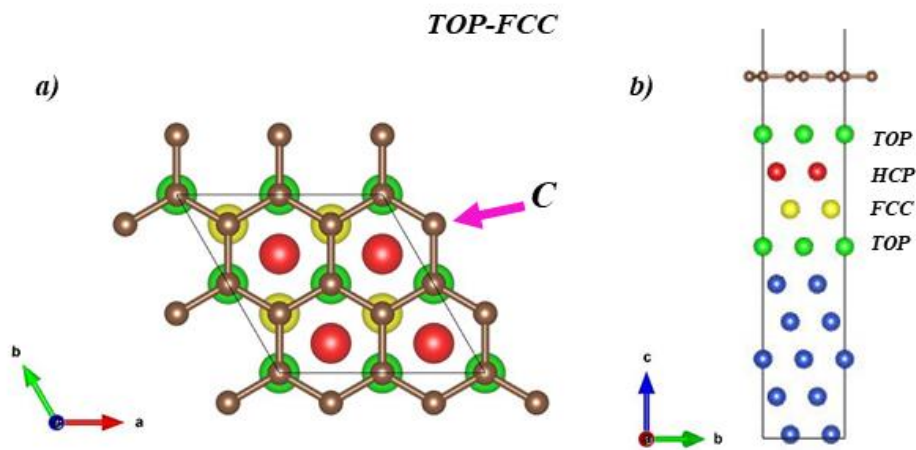


Figura 32: Configuración de simetría TOP – FCC con una hoja de grafeno; a) vista lateral, b) vista superior.

Una vez obtenida la configuración más favorable para nuestro sistema con una hoja de grafeno, se depositó la segunda hoja de grafeno tomando en cuenta los sitios de alta simetría identificados para esta superficie. Mediante el cálculo de la energía relativa se identificó la configuración más favorable. En la Tabla 7 se resumen los resultados obtenidos y se muestran las distancias entre las hojas de grafeno y la superficie de Cu (111).

Tabla 7: Valores de energía relativa y distancias entre la última capa de Cu y la segunda hoja de grafeno, así como entre ambas hojas de grafeno depositadas sobre la superficie del Cu.

<i>Configuración de geometría</i>	<i>Energía relativa</i>	<i>Distancia Cu – C (Å)</i>	<i>Distancia C – C (Å)</i>
Configuración de la segunda hoja de grafeno			
TOP-FCC	0.051	2.951	3.598
FCC-HCP	0.005	3.005	3.445
TOP-HCP	0.000	3.074	3.513

La configuración más estable para la adsorción de la segunda hoja de grafeno es TOP-HCP, con una distancia entre las hojas de grafeno de 3.513 Å mientras que la distancia entre la superficie Cu (111) y la primera hoja de grafeno es menor a la que hay entre las hojas de grafeno. Ver Figura 33.

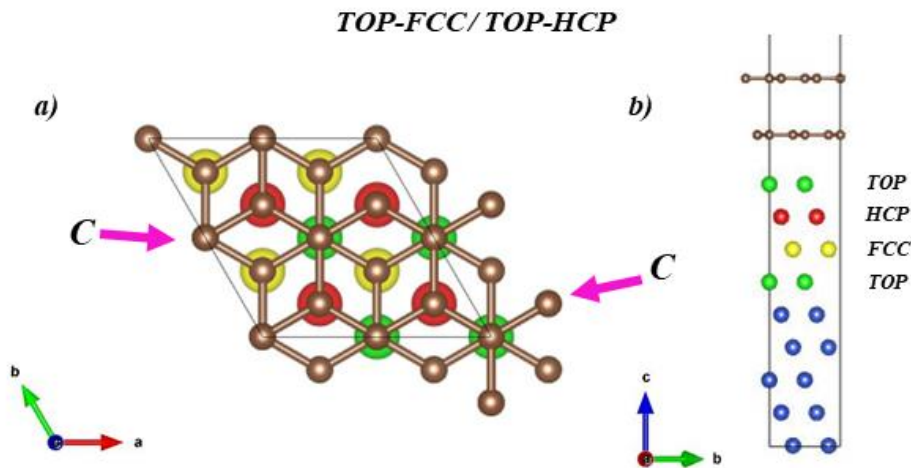


Figura 33: Configuración de simetría TOP-FCC / TOP-HCP con dos hojas de grafeno; a) vista lateral, b) vista superior.

6.7.3. Depósito de una monocapa de oxígeno que cubre toda la superficie del Cu (111)

Como segundo caso de estudio teórico, se depositó una monocapa de oxígeno cubriendo toda la superficie del Cu (111) con el fin de simular la capa de óxido generada en todos los recubrimientos debido a su interacción con el medio. Se

variaron sus posiciones de alta simetría de la misma manera y posteriormente se depositó una y dos hojas de grafeno sobre la superficie oxidada. Para ello, los sitios de alta simetría de la superficie Cu (111) fueron tomados en cuenta y los resultados de energía relativa se muestran en la Tabla 8, donde la configuración más favorable es la FCC. En la Figura 34 se esquematiza esta configuración.

Tabla 8: Configuración de simetría para la monocapa de oxígeno depositada sobre la superficie de Cu (111).

<i>Configuración de simetría</i>	<i>Energía relativa</i>
TOP	4.085
HCP	0.196
FCC	0.000

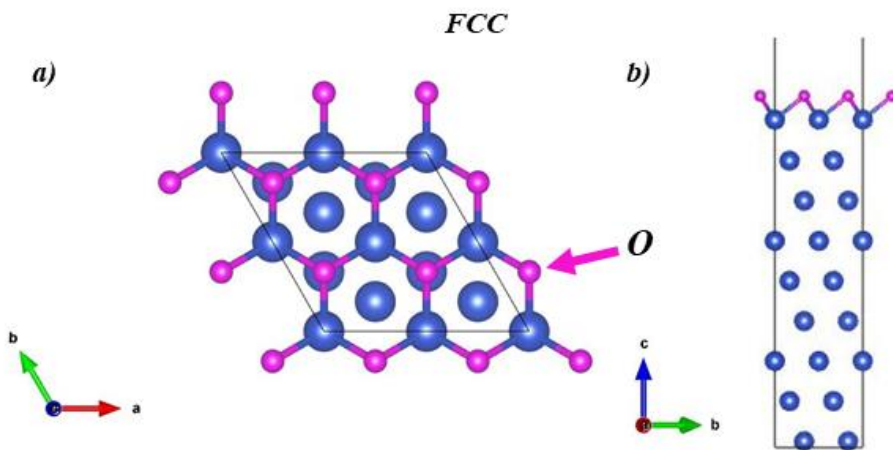


Figura 34: Configuración más favorable para el depósito de la monocapa de oxígeno sobre la superficie de Cu (111). a) Vista Superior. b) Vista lateral.

A partir de la adsorción de la capa de oxígeno se procedió a depositar la primera hoja de grafeno, tomando en cuenta los sitios de alta simetría. De acuerdo con la Tabla 9, se observa que la adsorción de la primera hoja de grafeno es más favorable en el sitio TOP-HCP, con una distancia entre la superficie y la hoja de grafeno de 4.056 Å mientras que la distancia entre la capa de oxígeno y la hoja de grafeno es de 2.351 Å. Si comparamos estas distancias con la observada con

la superficie limpia se puede decir que el oxígeno atrae a la hoja de grafeno. En la Figura 35 se muestra esta configuración.

Tabla 9: Configuración de la hoja de grafeno depositada sobre la superficie de CuO.

<i>Configuración de simetría</i>	<i>Energía relativa</i>	<i>Distancia Cu – C (Å)</i>	<i>Distancia O – C1 (Å)</i>
TOP-FCC	0.02955	4.13642	2.893
FCC-HCP	0.05521	4.17397	3.924
TOP-HCP	0.00000	4.05612	2.351

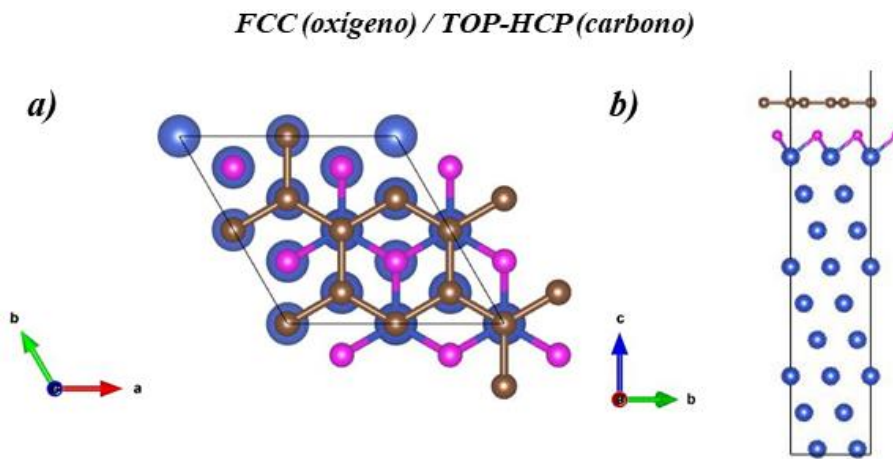


Figura 35: Configuración de simetría de la primera hoja de grafeno depositada sobre la superficie CuO. a) Vista superior. b) Vista lateral.

A partir de esta configuración se depositó la segunda hoja de grafeno. A partir del cálculo de la energía relativa se identificó que la configuración más favorable para este caso es el FCC-HCP, ver Figura 36. Las distancias interatómicas se muestran en la Tabla 10. Al comparar estas distancias con las que se obtuvieron con el sistema sin la capa de oxígeno se puede ver que la distancia entre las hojas de grafeno es de 3.484 Å, mientras que la distancia entre la capa de oxígeno y la primera hoja de grafeno es de 3.188 Å las cuales están en acuerdo con lo reportado en la literatura [32]. Con esto se puede decir que el oxígeno atrae a los nanotubos de carbono mejorando sus propiedades electrónicas, las cuales se van a discutir en la siguiente sección.

Tabla 10: Configuración de simetría para la segunda hoja de grafeno depositada sobre la superficie de Cu(111).

<i>Configuración de simetría</i>	<i>Energía relativa</i>	<i>Distancia Cu – C (Å)</i>	<i>Distancia C – C (Å)</i>	<i>Distancia O – Cl (Å)</i>
TOP-FCC	0.00094	4.032	3.495	3.193
TOP-HCP	0.04433	4.004	3.600	3.217
FCC-HCP	0.00000	4.030	3.484	3.188

FCC (oxígeno) / TOP-HCP / FCC-HCP (carbono)

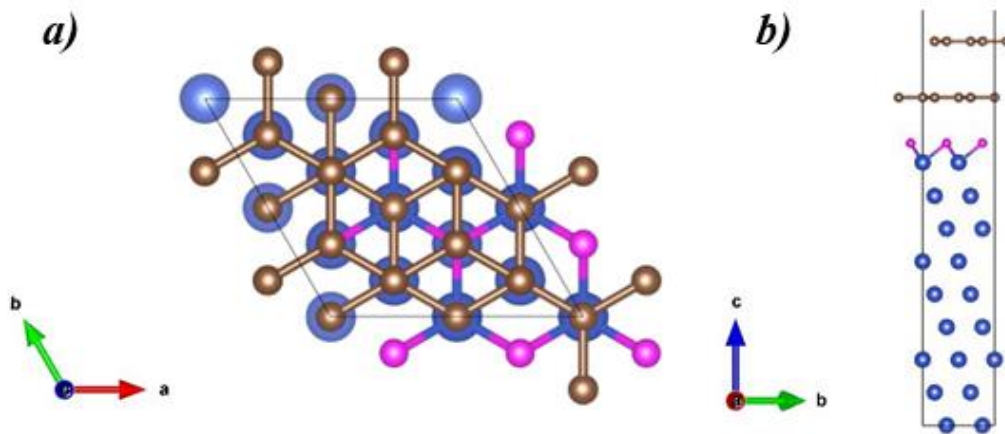


Figura 36: Configuración de alta simetría para la deposición de dos hojas de grafeno sobre la superficie de CuO. a) Vista superior. b) Vista lateral.

6.7.4. Densidades de estado

Para la descripción de las propiedades electrónicas se calculó la densidad de estados total (DOS) y proyectada (PDOS) de los sistemas más favorables obtenidos del cálculo de la energía relativa. Para las gráficas de DOS y PDOS, el nivel de Fermi es la energía de referencia. Para la PDOS se han graficado los orbitales con mayor contribución en el material.

Para el caso donde la superficie no contiene oxígeno, se aprecia que a los alrededores de la energía de Fermi no se muestra una brecha prohibida, característica de un material metálico. Es importante notar que la mayor contribución al comportamiento metálico proviene de los orbitales d del Cu, seguido de los orbitales p del C. Adicionalmente se puede observar que los

orbitales p del C muestran tener su distribución lineal similar a la que se espera a la hoja de grafeno, ver en el recuadro de la Figura 37.

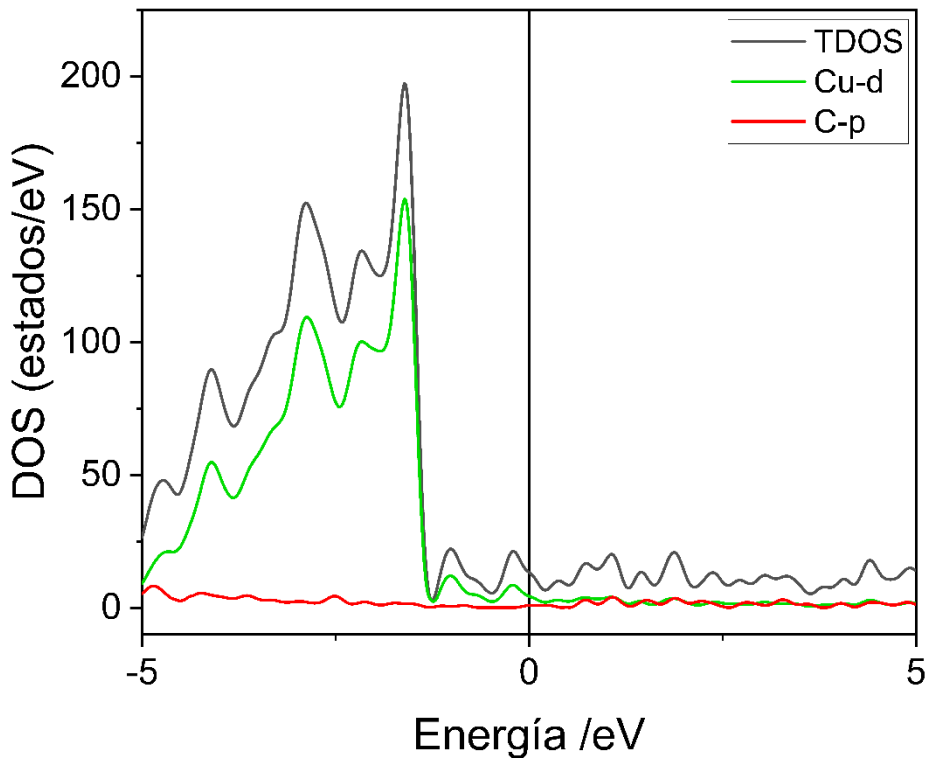


Figura 37: Densidad de estados (DOS) para la superficie de Cu(111) con 2 hojas de grafeno.

Para el caso en el que la superficie tiene una capa de oxígeno se puede observar que el sistema conserva su comportamiento metálico, porque no presenta una brecha prohibida alrededor del nivel de Fermi. A pesar de que el oxígeno podría afectar esta propiedad se puede ver es así, los orbitales p del O contribuyen en mayor medida que los orbitales del C, sin embargo, los orbitales p del C conservan su distribución lineal característica de su configuración estructural. A partir de este análisis podemos corroborar que la presencia de oxígeno en la superficie del Cu (111) no afecta a las propiedades intrínsecas del material.

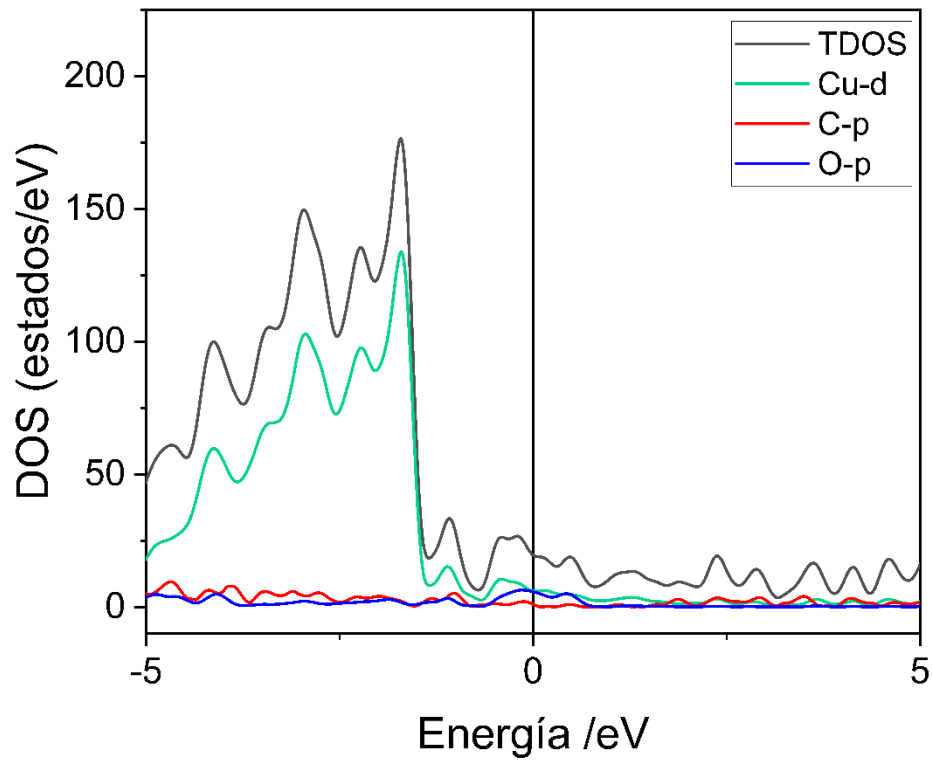


Figura 38: Densidad de estados (DOS) para la superficie de CuO(111) con 2 hojas de grafeno.

7. Conclusiones.

En este trabajo, se escogieron cuatro nanoestructuras de carbono que fueron depositadas sobre sustratos de Cu, seleccionando dos recubrimientos con tiempos óptimos de deposición para cada nanoestructura, en busca de homogeneidad y espesor, a excepción de los CNT para los cuales se escogieron tres recubrimientos. Se caracterizaron mediante mediciones de resistencia eléctrica por contacto (ECR), pruebas de fretting, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía de energía dispersiva por rayos X (EDS) y microscopía confocal de barrido (CLSM), con el fin de evaluar su resistencia eléctrica por contacto y protección durante el desgaste por fretting.

Adicionalmente, se estudió la interacción de los nanotubos de carbono (CNT) con los sustratos de Cu, a través de la adsorción de dos hojas de grafeno sobre la superficie de Cu (111) mediante la Teoría Funcional de la Densidad (DFT). Para esto se evaluaron sus propiedades estructurales y electrónicas de los sistemas que son más favorables del cálculo de la energía relativa. Por lo tanto, de este trabajo se concluye lo siguiente:

- Los nanotubos de carbono (CNT) mostraron ser la alternativa más prometedora para su aplicación como lubricante sólido en contactos eléctricos. Durante las pruebas de ECR, los nanotubos de carbono (CNT) muestran valores de resistencia eléctrica estables, cercanos al Cu de referencia entre 50 mΩ y 100 mΩ y alta capacidad para restaurarse después de sufrir la compresión. Durante las pruebas de fretting de 5,000 ciclos se observan valores estables de 13 mΩ en el recubrimiento de 3 minutos a lo largo de toda la prueba. En las pruebas de 50,000 ciclos presenta valores estables por debajo de 10 mΩ para ambos recubrimientos. En el mapeo EDS mostraron la mayor reducción en el área de desgaste; 40% del área que presentó el Cu de referencia. Además, se observó la menor presencia de oxígeno durante todas las pruebas de fretting y la mayor cantidad de partículas presentes en el área de contacto al finalizar las pruebas.

- El carbon black (CB) mostró ser la segunda alternativa más prometedora y de bajo costo como lubricante sólido. Presentó valores estables de ECR de aproximadamente $10 \text{ m}\Omega$ en ambas pruebas de fretting para ambos tiempos seleccionados, por debajo de los valores de la referencia. Además, la reducción de desgaste observada fue de aproximadamente 50%-60% en comparación con la referencia y se observó también una reducción en la presencia de oxígeno.
- El grafito (GF) y el óxido de grafeno (GO) presentaron los valores de ECR más altos, alejados de la referencia. Las áreas de desgaste mostraron ser de dimensiones similares a las de la referencia además de presentar la mayor cantidad de material removido y mayor oxidación durante las pruebas de fretting. Sus áreas de desgaste relativas fueron cercanas al 70% de la referencia.
- En general se observó una transferencia de materia notable por el contra electrodo (Au) en todos los recubrimientos durante todas las pruebas de fretting, lo cual indica que la cantidad de oro transferido depende de la fricción.
- En el estudio teórico, la energía relativa mostró que la configuración más favorable para las hojas de grafeno sobre la superficie sin oxígeno es la TOP-HCP, mientras que para la superficie con oxígeno es la FCC-HCP. En estas configuraciones las hojas de grafeno se encuentran desfasadas una de la otra, lo cual es esperado en este tipo de materiales, sin embargo, se pudo identificar que la presencia de la capa de oxígeno reduce la distancia entre las hojas de grafeno y la superficie, lo que podría favorecer la adsorción de estas nanoestructuras en los sustratos de Cu. Adicionalmente se observa la distribución lineal en la DOS por parte de los orbitales p del C, lo que puede favorecer a las propiedades electrónicas del sistema.

8. Apéndice

8.1. Arreglo cristalino en el espacio real.

En un sólido, un cristal es un arreglo periódico de átomos en un patrón tridimensional. Estos átomos o moléculas espaciados periódicamente se conocen como puntos, y a la disposición de estos se le conoce como red cristalina [80].

La Figura 40 muestra un esquema de un arreglo cristalino:

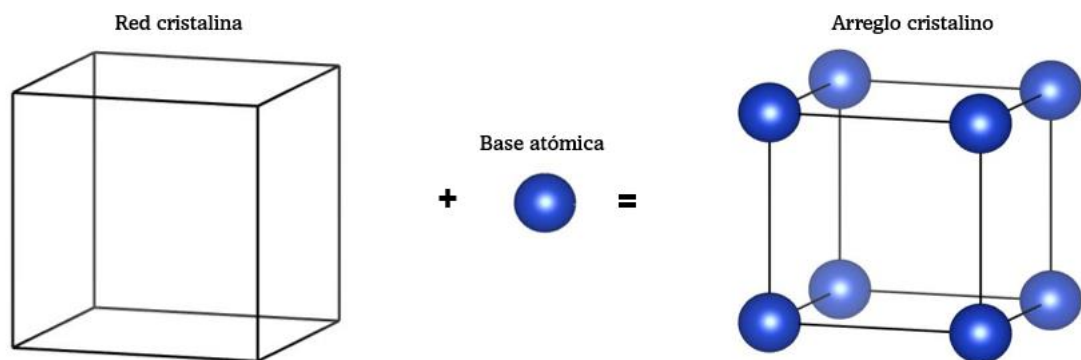


Figura 39: Esquema de un arreglo cristalino.

En tres dimensiones, una red cristalina R , se describe como el conjunto de puntos definidos:

$$R = n_1 r_1 + n_2 r_2 + n_3 r_3; \quad n_1, n_2, n_3 \in \mathbb{Z} \quad (15)$$

con r_1 , r_2 y r_3 siendo vectores no coplanares.

8.2. Celda unitaria.

La red cristalina puede describirse mediante su celda unitaria, que es la unidad repetitiva más pequeña de la red. La celda unitaria contiene toda la información necesaria para describir toda la red y se describe como el paralelepípedo definido a partir de los vectores r_1 , r_2 y r_3 ; su tamaño dependerá de la longitud de sus tres lados (a , b y c), y, su forma, del valor de sus ángulos (α , β , γ) entre los tres lados. Existen siete tipos diferentes de celdas unitarias, conocidas como los siete sistemas cristalinos; cúbico, tetragonal, hexagonal, trigonal, ortorrómbico, monoclinico y triclinico. La base de esta clasificación son los ángulos, estos son determinados como las intersecciones de tres caras importantes en el cristal, siendo las caras paralelas a planos de simetría en el caso de que el cristal las posea [80], [81]. Los átomos o moléculas de una celda unitaria suelen representarse mediante esferas y líneas, en donde las esferas son los átomos y las líneas son los enlaces químicos entre ellos. Las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria pueden determinarse mediante difracción de rayos X, difracción de electrones o difracción de neutrones.

Cuando la celda unitaria contiene el valor mínimo de volumen y por lo tanto, la cantidad mínima de átomos para reproducir el arreglo cristalino, entonces hablamos de una celda primitiva. Existen tres tipos de celdas primitivas:

- La celda unitaria primitiva (PUC) que contiene un único punto de red. Es la más pequeña que puede utilizarse para describir la estructura cristalina.
- La celda unitaria convencional (CUC) la cual contiene más de un punto de red y puede derivarse de la PUC aplicando operaciones de simetría.
- La celda Wigner-Seitz, es la región alrededor de cada punto de red que está encerrada por los puntos de red de las celdas unitarias adyacentes.

8.3. Red de Bravais.

Las redes de Bravais son una construcción matemática que describe las posibles disposiciones de los puntos de una estructura periódica en un espacio tridimensional [81].

Cada red de Bravais está definida por un conjunto de vectores de red, que son las direcciones de la repetición periódica en la estructura. Estos vectores se escogen de tal forma que sean mutuamente ortogonales y tengan una longitud determinada.

Existen 14 redes de Bravais:

1. Cúbica primitiva.
2. Cúbica centrada en el cuerpo.
3. Cúbica centrada en las caras.
4. Tetragonal primitiva.
5. Tetragonal centrada en el cuerpo.
6. Ortorrómbico primitivo.
7. Ortorrómbico centrado en el cuerpo.
8. Ortorrómbico centrado en las caras.
9. Monoclínico primitivo.
10. Monoclínico centrado en el cuerpo.
11. Monoclínico centrado en las caras.
12. Triclínico primitivo.
13. Romboédrica.
14. Hexagonal.

Las 14 configuraciones distintas que conforman las redes de Bravais se clasifican en función de la simetría de la disposición y del número de puntos de red por celda unitaria. Por ejemplo, la celda cúbica centrada en el cuerpo parte de una celda cúbica primitiva, es decir, además de tener átomos en sus vértices, tendrá un átomo en el centro de la celda, tal como se observa en la Figura 41.

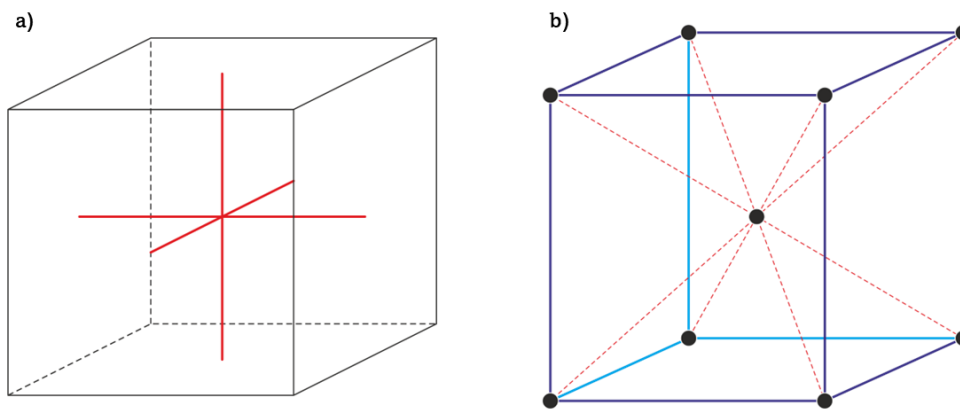


Figura 40: Esquema de la a) celda cúbica simple con sus ejes cristalográficos y b) celda centrada en el cuerpo. Tomada de www.periodni.com el 13/02/2023.

9. Referencias

- [1] A. Albers, P. Martin, and B. Lorentz, “MODELING AND DESIGN OF CONTACTS IN ELECTRICAL CONNECTORS,” *Proceedings of the 18th International Conference on Engineering Design (ICED 11) Impacting Society through Engineering Design*, vol. 4, 2011.
- [2] “PRINCIPLES AND APPLICATIONS ELECTRICAL CONTACTS.”
- [3] M. Braunović, V. V. Konchits, and N. K. Myshkin, *Electrical Contacts: Fundamentals, Applications and Technology*. CRC Press, 2017.
- [4] S. Nasir, M. Z. Hussein, Z. Zainal, and N. A. Yusof, “Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications,” *Materials*, vol. 11, no. 295, pp. 1–24, 2018, doi: 10.3390/ma11020295.
- [5] D. D. L. Chung, “Review Electrical applications of carbon materials,” *J Mater Sci*, pp. 2645–2661, 2004.
- [6] A. Hirsch, “The era of carbon allotropes,” *Nat Mater*, vol. 9, no. 11, pp. 868–871, 2010, doi: 10.1038/nmat2885.
- [7] X. long Liu, Z. bing Cai, J. fan He, J. fang Peng, and M. hao Zhu, “Effect of elevated temperature on fretting wear under electric contact,” *Wear*, vol. 376–377, pp. 643–655, 2017, doi: 10.1016/j.wear.2017.02.036.
- [8] Y. Berthier, L. Vincent, and M. Godet, “Fretting fatigue and fretting wear,” *Tribol Int*, vol. 22, no. 4, pp. 235–242, 1989, doi: 10.1016/0301-679X(89)90081-9.
- [9] S. Fouvry *et al.*, “Fretting Wear of Low Current Electrical Contacts: Quantification of Electrical Endurance,” *Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts*, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1109/HOLM.2017.8088056.
- [10] R. Holm, *Electric Contacts Theory and Application*, Fourth. New York: Springer Science & Business Media, 2013. [Online]. Available: <https://medium.com/@arifwicaksanaa/pengertian-use-case-a7e576e1b6bf>
- [11] B. H. Chudnovsky, “Lubrication of Electrical Contacts,” *Proceedings of the Fifty-First IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*, pp. 107–114, Sep. 2005.

- [12] J. F. Archard, "Elastic deformation and the laws of friction," *The Royal Society Publishing*, vol. 243, no. 1233, pp. 190–205, 1957, doi: 10.1098/rspa.1957.0214.
- [13] M. Cacic, "Performance Improvement for Sliding Contacts Utilizing Tip Polishing," *Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts*, pp. 288–292, 2001, doi: 10.1109/holm.2001.953224.
- [14] M. Antler, "ELECTRICAL EFFECTS OF FRETTING CONNECTOR CONTACT MATERIALS: A REVIEW," *Wear*, vol. 106, pp. 5–33, 1985.
- [15] E. R. Braithwaite, *SOLID LUBRICANTS AND SURFACES*. 1964.
- [16] F. J. Clauss, *Solid Lubricants and Self-Lubricating Solids*. 1972.
- [17] W. Bollman and J. Spreadborough, "Action of Graphite as a Lubricant," *Nature*, vol. 186, pp. 29–30, 1960.
- [18] A. Loyd, J. Hemond, and R. Martens, "A Preliminary Investigation of Graphite, Graphene and Carbon Nanotubes (CNT's) As Solid State Lubricants," *IEEE 57th Holm Conference on Electrical Contacts (Holm)*, pp. 1–9, Sep. 2011.
- [19] T. Chanier and L. Henrard, "From carbon atom to graphene on cu(111): An ab-initio study," *European Physical Journal B*, vol. 88, no. 2, pp. 1–5, 2015, doi: 10.1140/epjb/e2014-50587-0.
- [20] C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, "Graphene, the new nanocarbon," *J Mater Chem*, vol. 19, no. 17, pp. 2457–2469, 2009, doi: 10.1039/b815239j.
- [21] L. Changuu, W. Xiaoding, K. Jeffrey W., and H. James, "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene," *Science (1979)*, vol. 321, no. 5887, pp. 382–385, Jul. 2008, doi: 10.1126/science.1156211.
- [22] A. A. Balandin *et al.*, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Lett*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008, doi: 10.1021/nl0731872.
- [23] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, "Approaching ballistic transport in suspended graphene," *Nat Nanotechnol*, vol. 3, no. 8, pp. 491–495, 2008, doi: 10.1038/nnano.2008.199.

- [24] X. Zhao, “Mechanical Properties of Graphene and Graphene-based Nanocomposites,” 2017.
- [25] R. K. Singh, R. Kumar, and D. P. Singh, “Graphene oxide: Strategies for synthesis, reduction and frontier applications,” *RSC Adv*, vol. 6, no. 69, pp. 64993–65011, 2016, doi: 10.1039/c6ra07626b.
- [26] M. S. A. Bhuyan, M. N. Uddin, M. M. Islam, F. A. Bipasha, and S. S. Hossain, “Synthesis of graphene,” *International Nano Letters*, vol. 6, no. 2. Springer Science and Business Media, LLC, pp. 65–83, Jun. 01, 2016. doi: 10.1007/s40089-015-0176-1.
- [27] C. Botas *et al.*, “Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods,” *Carbon N Y*, vol. 65, pp. 156–164, Dec. 2013, doi: 10.1016/j.carbon.2013.08.009.
- [28] P. Wu, X. Chen, C. Zhang, J. Zhang, J. Luo, and J. Zhang, “Modified graphene as novel lubricating additive with high dispersion stability in oil,” *Friction*, vol. 9, no. 1, pp. 143–154, Feb. 2021, doi: 10.1007/s40544-019-0359-2.
- [29] A. Senatore, V. D’Agostino, V. Petrone, P. Ciambelli, and M. Sarno, “Graphene Oxide Nanosheets as Effective Friction Modifier for Oil Lubricant: Materials, Methods, and Tribological Results,” *ISRN Tribology*, vol. 2013, pp. 1–9, Feb. 2013, doi: 10.5402/2013/425809.
- [30] H. Liang, Y. Bu, J. Zhang, Z. Cao, and A. Liang, “Graphene Oxide Film as Solid Lubricant,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 5, no. 13, pp. 6369–6375, Jul. 2013, doi: 10.1021/am401495y.
- [31] S. Iijima, “Carbon nanotubes: past, present, and future,” *Physica B Condens Matter*, vol. 323, no. 1–4, pp. 1–5, 2002, doi: 10.1016/S0921-4526(02)00869-4.
- [32] J. Aslam, C. Verma, D. K. Verma, and R. (Eds) Aslam, *Carbon Allotropes: Nanostructured Anti-Corrosive Materials*. Berlin/Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co KG., 2022. doi: 10.1515/9783110782820-202.
- [33] N. Hamada, S.-I. Sawada, and A. Oshiyama, “New One-Dimensional Conductors: Graphitic Microtubules,” *Phys Rev Lett*, vol. 68, no. 10, p. 1579, 1992, doi: 10.1103/PhysRevLett.68.1579.

- [34] T. D. (Eds) Burchell, *Carbon Materials for Advanced Technologies*. Elsevier, 1999.
- [35] K. Kanetoo, M. Tsuruta, G. Sakaia, W. Y. Chob, and Y. Andob, “Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes,” *Synth Met*, vol. 103, pp. 2543–2546, 1999.
- [36] M. Zhang *et al.*, “Strong, Transparent, Multifunctional, Carbon Nanotube Sheets,” *American Association for the Advancement of Science*, vol. 309, no. 5738, pp. 1215–1219, Aug. 2005, doi: 10.1126/science.1115311.
- [37] J. P. Lu, “Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes,” *Phys Rev Lett*, vol. 79, no. 7, 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.79.1297.
- [38] Y. Yang *et al.*, “Stacking order in graphite films controlled by van der Waals technology,” *Nano Lett*, vol. 19, no. 12, pp. 8526–8532, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b03014.
- [39] H. O Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes Properties, Processing and Applications*. 2012.
- [40] J.-C. Charlier and J.-P. Issif, “Electrical Conductivity of Novel Forms of Carbon,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 57, no. 6–8, pp. 957–965, 1996, doi: 10.1016/0022-3697(95)00382-7.
- [41] A. H. R. Palser, “Interlayer interactions in graphite and carbon nanotubes,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 1, no. 18, pp. 4459–4464, 1999, doi: 10.1039/A905154F.
- [42] E. Planes, L. Flandin, and N. Alberola, “Polymer composites bipolar plates for PEMFCs,” in *Energy Procedia*, 2012, vol. 20, pp. 311–323. doi: 10.1016/j.egypro.2012.03.031.
- [43] A. Bosak, M. Krisch, M. Mohr, J. Maultzsch, and C. Thomsen, “Elasticity of single-crystalline graphite: Inelastic x-ray scattering study,” *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*, vol. 75, no. 15, Apr. 2007, doi: 10.1103/PhysRevB.75.153408.
- [44] S. H. Mukhtar, M. F. Wani, R. Sehgal, and M. D. Sharma, “Nano-mechanical and nano-tribological characterisation of self-lubricating MoS₂ nano-structured coating for space applications,” *Tribol Int*, vol. 178, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.triboint.2022.108017.

- [45] A. Kozbial, F. Zhou, Z. Li, H. Liu, and L. Li, “Are Graphitic Surfaces Hydrophobic?,” *Acc Chem Res*, vol. 49, no. 12, pp. 2765–2773, Dec. 2016, doi: 10.1021/acs.accounts.6b00447.
- [46] M.-J. Wang, C. A. Gray, S. A. Reznick, K. Mahmud, and Y. Kutsovsky, “Carbon black,” *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 4, Nov. 2003, doi: 10.1002/0471238961.0301180204011414.a01.pub2.
- [47] J.-B. (Ed) Donnet, *Carbon Black: Science and Technology*, Second. Routledge., 2018. [Online]. Available: <https://books.google.com/books?id=SPpx6MkRYwMC&pgis=1>
- [48] M. Singh and R. vander Wal, “Nanostructure Quantification of Carbon Blacks,” *C (Basel)*, vol. 5, no. 1, p. 2, Dec. 2018, doi: 10.3390/c5010002.
- [49] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Boston, MA: Springer US, 1981. doi: 10.1007/978-1-4613-3273-2.
- [50] N. Probst and E. Grivei, “Structure and electrical properties of carbon black,” *Carbon N Y*, vol. 40, pp. 201–205, 2002.
- [51] F. A. Heckman, “Microstructure of Carbon Black,” *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 37, no. 5, pp. 1245–1298, Nov. 1964, doi: 10.5254/1.3540400.
- [52] C. H. Hamaker, “Formation of a Deposit by Electrophoresis,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 35, pp. 279–287, 1940, doi: 10.1039/TF9403500279.
- [53] B. Alderete, T. MacLucas, D. Espin, S. P. Brühl, F. Mücklich, and S. Suarez, “Near Superhydrophobic Carbon Nanotube Coatings Obtained via Electrophoretic Deposition on Low-Alloy Steels,” *Adv Eng Mater*, vol. 23, no. 5, pp. 1–11, May 2021, doi: 10.1002/adem.202001448.
- [54] L. Reinert, M. Zeiger, S. Suárez, V. Presser, and F. Mücklich, “Dispersion analysis of carbon nanotubes, carbon onions, and nanodiamonds for their application as reinforcement phase in nickel metal matrix composites,” *RSC Adv*, vol. 5, no. 115, pp. 95149–95159, Oct. 2015, doi: 10.1039/c5ra14310a.
- [55] O. O. van der Biest and L. J. Vandeperre, “Electrophoretic Deposition of Materials,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 29, pp. 327–352, 1999, doi: 10.1146/annurev.matsci.29.1.327.

- [56] H. Koelmans and J. T. G. Overbeek, “STABILITY AND ELECTROPHORETIC DEPOSITION OF SUSPENSIONS IN NON-AQUEOUS MEDIA,” *Discuss Faraday Soc*, vol. 18, pp. 52–63, 1954.
- [57] B. V. R. Tata and B. Raj, “Confocal laser scanning microscopy: Applications in material science and technology,” *Bull. Mater. Sci*, vol. 21, no. 4, pp. 263–278, 1998.
- [58] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Solid State Physics*. 1976.
- [59] Friedhelm. Bechstedt, *Principles of Surface Physics*. Springer, 2003. Accessed: Feb. 02, 2023. [Online]. Available: <http://www-spsinger-de/pli>
- [60] J. Gun Lee, *Computational Materials Science An Introduction*. 2012. doi: 10.1201/9781315368429.
- [61] D. S. Sholl and J. A. Steckel, *Density Functional Theory A Practical Introduction*. 2009.
- [62] G. Cuevas and F. Cortés, *Introducción a la Química Computacional*. Fondo de Cultura Económica, 2003.
- [63] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 64, no. 4, pp. 1045–1097, 1992, doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045.
- [64] M. C. S. J. Gutiérrez Ojeda, “PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOESTRUCTURAS DEPOSITADAS SOBRE SUPERFICIES (111) DE ESTRUCTURA CÚBICA,” 2020.
- [65] D. Berman, A. Erdemir, and A. v. Sumant, “Graphene as a protective coating and superior lubricant for electrical contacts,” *Appl Phys Lett*, vol. 105, no. 231907, Dec. 2014, doi: 10.1063/1.4903933.
- [66] G. H. Kinchin, “The Electrical Properties of Graphite,” *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*, vol. 217, no. 1128, pp. 9–26, Mar. 1953, doi: 10.1098/rspa.1953.0043.
- [67] B. Marinho, M. Ghislandi, E. Tkalya, C. E. Koning, and G. de With, “Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder,” *Powder Technol*, vol. 221, pp. 351–358, May 2012, doi: 10.1016/j.powtec.2012.01.024.

- [68] G. Toth *et al.*, “Carbon-Nanotube-Based Electrical Brush Contacts,” *Advanced Materials*, vol. 21, pp. 2054–2058, May 2009, doi: 10.1002/adma.200802200.
- [69] P. C. Ma *et al.*, “Enhanced Electrical Conductivity of Nanocomposites Containing Hybrid Fillers of Carbon Nanotubes and Carbon Black,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 1, no. 5, pp. 1090–1096, May 2009, doi: 10.1021/am9000503.
- [70] H. Majidian, E. Salahi, and G. Schmidt, “Improvement in Dispersion Properties of Graphite Powder by Al(OH)₃ Coating through Turbidimetry Measurements,” *Refractories Worldforum*, vol. 2, pp. 107–109, 2010.
- [71] T. Maclucas, S. Schütz, S. Suarez, and F. Mücklich, “Surface protection of austenitic steels by carbon nanotube coatings Surface protection of austenitic steels by carbon nanotube coatings,” 2018, doi: 10.1088/2051.
- [72] T. MacLucas and S. Suarez, “On the Solid Lubricity of Electrophoretically Deposited Carbon Nanohorn Coatings,” *Lubricants*, vol. 7, no. 62, pp. 1–11, 2019, doi: 10.3390/lubricants7080062.
- [73] B. Alderete, F. Mücklich, and S. Suarez, “Characterization and electrical analysis of carbon-based solid lubricant coatings,” *Carbon Trends*, vol. 7, p. 100156, 2022, doi: 10.1016/j.cartre.2022.100156.
- [74] S. Suarez, B. Alderete, R. Puyol, and F. Mücklich, “Load-dependent electrical contact resistance of carbon nanotube-reinforced metal matrix composites,” in *Electrical Contacts, Proceedings of the Annual Holm Conference on Electrical Contacts*, 2022, vol. 2022-October. doi: 10.1109/HLM54538.2022.9969801.
- [75] B. Alderete, R. Puyol, S. Slawik, E. Espin, F. Mücklich, and S. Suarez, “Multipurpose setup used to characterize tribo-electrical properties of electrical contact materials,” *MethodsX*, vol. 8, no. 101498, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.mex.2021.101498.
- [76] J. Li, S. Gottardi, L. Solianyik, J. C. Moreno-López, and M. Stöhr, “1,3,5-Benzenetribenzoic Acid on Cu(111) and Graphene/Cu(111): A Comparative STM Study,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 32, pp. 18093–18098, Aug. 2016, doi: 10.1021/acs.jpcc.6b05541.

- [77] L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger, “Epitaxial Graphene on Cu(111),” *Nano Lett*, vol. 10, no. 9, pp. 3512–3516, Sep. 2010, doi: 10.1021/nl1016706.
- [78] T. Frank, M. Gmitra, and J. Fabian, “Theory of electronic and spin-orbit proximity effects in graphene on Cu(111),” *Phys Rev B*, vol. 93, no. 15, Apr. 2016, doi: 10.1103/PhysRevB.93.155142.
- [79] B. Alderete, S. Suarez, D. B. Tejada, and F. Mücklich, “Fretting and Electrical Contact Resistance Characteristics of Carbon Nanoparticle-Coated Cu Electrical Contacts,” in *Proceedings of the sixty-seventh IEEE HOLM conference on electrical Contacts*, 2022, pp. 1–8.
- [80] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. 1953.
- [81] R. A. (Robert A. Evarestov, *Quantum Chemistry of Solids: the LCAO First Principles Treatment of Crystals*. Springer, 2007.

10. Contribuciones académicas

Fretting and Electrical Contact Resistance Characteristics of Carbon Nanoparticle-Coated Cu Electrical Contacts

Bruno Alderete
Chair of Functional
Materials
Saarland University
Saarbrücken, Germany
bruno.alderete@uni-
saarland.de

Sebastian Suarez
Chair of Functional
Materials
Saarland University
Saarbrücken, Germany
s.suarez@mx.uni-
saarland.de

Diana Bucio Tejada
International Laboratory
of Environmental Electron
Devices (LAIDEA)
ENES Morelia UNAM
Morelia, Mexico
dianabucio@comunidad.un
am.mx

Frank Mücklich
Chair of Functional
Materials
Saarland University,
Material Engineering
Center Saarland
Saarbrücken, Germany
muecke@matsci.uni-sb.de

Abstract—Fretting wear is a phenomenon that can severely affect the duty life and efficiency of electrical contacts. To reduce its effect, the contacting sites are lubricated; however, these are usually detrimental to the electrical characteristics of the system. Therefore, in this work we propose carbon nanoparticle coatings. Carbon black, graphite flakes, graphene oxide, and carbon nanotube coatings were produced via electrophoretic deposition over copper surfaces. These coatings have the potential to act as solid lubricants – thus minimizing the damage incurred on the connector by fretting – while also having a minor effect on the conductivity of the substrate. To evaluate the lubricity of the coatings and their impact on the electrical conductivity of the system, fretting tests and electrical contact resistance measurements were carried out. The coatings and the fretting marks were morphologically and chemically characterized by electron microscopy and spectroscopy. Furthermore, the worn area of the fretting marks was evaluated using confocal laser scanning microscopy. The worn and oxidized areas of the coated samples were smaller than those of the copper reference after 50,000 fretting cycles – excluding the graphite coatings. For prolonged fretting cycles the resistance of all coated samples fell below that of the uncoated reference, highlighting their advantage.

Keywords—carbon black, carbon nanotubes, electrical contact resistance, fretting wear, graphene oxide, graphite flakes

I. INTRODUCTION

Electrical contacts are pervasively found in modern day society. They are crucial components in all industrial sectors, as well as in daily luxuries and comforts. Throughout the past decades there has been an increased demand for electrical connectors due to the rise in electrical and electronic device consumption; thus, resulting in all-time high connector sales, with experts predicting growth in the following years [1]. This highlights the gravity of durable, reliable, and highly efficient (energetically efficient and efficiency from a materials perspective) electrical connectors. Therefore, ensuring reduced energy consumption, energy losses in the systems, and prolonged duty life; consequently reducing the maintenance requirements of the electrical components.

Copper is the second-best metallic conductor with a specific resistivity of $1.65 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ at 20°C [2]. It is extensively used as a result of its adequate mechanical properties, its oxidation resistance due to the native oxide layer, and on account of its low cost when compared to other

contact materials (i.e., gold and silver). The formation of the oxide layer (Cu_2O) is spontaneous. Although Cu_2O protects the material from further oxidation, it is detrimental to its electrical properties. This oxide layer can be mechanically removed; thus, exposing the copper surface to atmospheric conditions, allowing further oxidation of the contact material.

Fretting is a phenomenon that can significantly affect the lifespan of electrical connectors; although it is not exclusive to electrical contacts since fretting affects a plethora of electromechanical components. Fretting wear occurs at the interface of two contacting bodies due to small oscillatory motion of these components [2]–[6]. As a consequence of the oscillations, superficial damage is accelerated at the interface of the contacting bodies. The inception of the oscillations can be diverse, e.g., mechanical vibrations or dissimilar thermal expansion coefficient of contacting metals. The latter can be eliminated by proper contact design and material selection. The former, however, is inherent to the application of the connector and its effect can be diminished by proper contact lubrication. E.g., fretting wear caused by vibrations originating from the engine of a passenger vehicle can affect the duty life of electrical connectors. Fretting wear has also been proven to increase the electrical resistance of the worn material by reducing the real contact area and due to the formation of third bodies (generally metal oxides) which in turn reduces the conductivity of the system [7]. For electrical applications, fretting wear poses a challenge even at low frequencies and amplitudes, since in this scenario it can result in the formation of oxide layers [8]. In this case, the wear caused by fretting is significantly lower; however, the conductivity of the system is severely compromised by the non-conductive oxide layers formed.

There are three main factors that influence fretting wear: contact conditions, environmental conditions, and material properties and behavior. These factors are of great significance since proper material design and selection can help reduce fretting wear when taking into consideration the contact conditions and material properties. Furthermore, environmental conditions play a crucial role in fretting wear. It has been previously reported that humidity, specifically, tends to affect the electrical contact resistance when the contact material is subjected to fretting wear [2]. Therefore, fretting wear can be decreased by controlling atmospheric conditions when possible.

Feasibility of Carbon Nanoparticle Coatings as Protective Barriers for Copper—Wetting Assessment

Bruno Alderete,* Sarah Marie Lößlein, Diana Bucio Tejada, Frank Mücklich, and Sebastian Suarez

 Cite This: *Langmuir* 2022, 38, 15209–15219

 Read Online

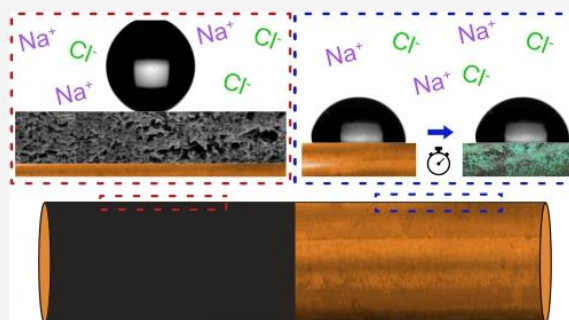
ACCESS |

 Metrics & More

 Article Recommendations

 Supporting Information

ABSTRACT: Copper is extensively used in a wide range of industrial and daily-life applications, varying from heat exchangers to electrical wiring. Although it is protected from oxidation by its native oxide layer, when subjected to harsh environmental conditions—such as in coastal regions—this metal can rapidly degrade. Therefore, in this study, we analyze the potential use of carbon nanoparticle coatings as protective barriers due to their intrinsic hydrophobic wetting behavior. The nanocarbon coatings were produced via electrophoretic deposition on Cu platelets and characterized via scanning electron microscopy, confocal laser scanning microscopy, and sessile drop test; the latter being the primary focus since it provides insights into the wetting behavior of the produced coatings. Among the measured coatings, graphite flakes, graphene oxide, and carbon nanotube (CNT) coatings showed superhydrophobic behavior. Based on their wetting behavior, and specifically for electrical applications, CNT coatings showed the most promising results since these coatings do not significantly impact the substrate's electrical conductivity. Although CNT agglomerates do not affect the wetting behavior of the attained coatings, the coating's thickness plays an important role. Therefore, to completely coat the substrate, the CNT coating should be sufficiently thick—above approximately 1 μm .



INTRODUCTION

Copper and copper alloys are extensively used due to their outstanding transport properties. Accordingly, copper-based materials can be found in a plethora of industrial and daily-life applications, such as heat exchangers, electrical and electronic devices, power generation and distribution, electrical contacts, and so forth. Although copper is protected from accelerated corrosion due to its native oxide layer (oxidic passivation), aggressive atmospheric conditions can significantly degrade the material, particularly when subjected to saline environments.^{1–3} For electrical contacts specifically, the oxide layer is detrimental to the bulk material's conductive properties since Cu_2O is a well-known p-type semiconductor. Consequently, the system's overall resistance is augmented due to the increased film resistance.⁴ This oxide layer forms spontaneously in normal atmospheric conditions, with Cu forming approximately 50% of the oxide layer after 1 h of exposure.⁵

Due to the extensive use of copper-based materials, it is of utmost importance to effectively protect their surface from corrosive atmospheric conditions. Coatings (or platings in electrical applications) are a widespread method employed to protect and inhibit their surface from corrosion,^{3,6–9} with many studies focused on the corrosion behavior of this metal.^{10–13} Other approaches include atomic layer deposition, graphene-based coatings, and the production of super-

hydrophobic Cu surfaces, among others.^{14–17} Research indicates an abundance of factors that influence the corrosion of copper and copper alloys, such as temperature (influencing the kinetics of the reaction), humidity, presence of organic matter (biofouling), and fundamentally the presence of chlorine ions (Cl^-), among others. Therefore, these materials must be capable of withstanding diverse atmospheric conditions that can accelerate their degradation. Carbon nanoparticles (CNPs) can play a crucial role in minimizing—or potentially preventing—accelerated degradation since these nanocarbons can be used as protective barriers. Due to the hydrophobic nature of the CNP, coating the metallic substrates has the capability to prohibit the ingress of reactive agents and, therefore, insulating the metallic substrate from aggressive atmospheric conditions. If we consider that tin is used exclusively as plating material to protect most copper electrical contacts, highly conductive CNP can potentially replace this plating process since previous studies have

Received: August 23, 2022

Revised: November 9, 2022

Published: November 30, 2022

