

Codeposició *electroless* de NiP amb micro- i nanopartícules ceràmiques

Anna Amell i Tosas

ADVERTIMENT. La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX (www.tdx.cat) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tdx.cat) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

WARNING. On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX (www.tdx.cat) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSITAT DE BARCELONA

FACULTAT DE QUÍMICA

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA

Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió – ELECTRODEP

Codeposició *electroless* de NiP amb micro- i nanopartícules ceràmiques

Anna AMELL i TOSAS

Barcelona, juny de 2010



Programa de doctorat: Electroquímica: Ciència i Tecnologia
Bienni 2003-2005

Codeposició *electroless* de NiP amb micro- i nanopartícules ceràmiques

Memòria de la tesi que presenta Anna AMELL i TOSAS
per optar al títol de Doctora per la Universitat de Barcelona

Directors:

Dr. Carlos M. Müller Jevenois
Catedràtic de Química Física
Universitat de Barcelona

Dra. Maria Sarret Pons
Professora Titular de Química Física
Universitat de Barcelona

Vull dedicar aquesta tesi a tots aquells qui m'han acompanyat durant aquests anys i m'han motivat a arribar fins al final:

Al Carlos i a la Maria.

A l'Isma.

Als qui m'han passat el testimoni.

A la meva mare i als tres homes de la meva vida.

A Vilafranca del Penedès.

Quan es fa un treball, l'última cosa que s'aprèn és per on començar

Blaise Pascal

Els problemes no es creen ni es resolten, només es transformen

Llei de la persistència d'Einstein

La funció d'assignació de marrons és continua però no derivable en l'interval $(0, \infty)$ i presenta un màxim absolut al punt on el pendent de la corba de despistament es fa infinita

Teorema de Brownzono – Weierstrass

Agraïments

Al Dr. José Antonio Ortega, per l'assessorament científicotècnic rebut.

Al Dr. Joan Esteve (Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona), per l'assessorament rebut en la caracterització de la resistència al desgast dels materials i la discussió dels resultats.

A la Dra. Maria Luisa García (Departament de Fisicoquímica, Universitat de Barcelona) i als membres del seu grup de recerca, per l'assessorament rebut en les mesures de potencial zeta.

Al Dr. Luís Llanes (Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya) i als membres del Centre d'Integritat Estructural i Fiabilitat dels Materials (CIEFMA), en especial a la Giselle Ramírez, per l'assessorament rebut en la caracterització de la resistència al desgast dels materials i la discussió dels resultats.

Al Dr. Xavier Gil (Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat Politècnica de Catalunya) i als membres del grup de Biomaterials, Biomecànica i Enginyeria de Teixits, en especial al Pablo Sevilla, per l'assessorament rebut en la caracterització de la duresa i la resistència al desgast dels materials i la discussió dels resultats.

Als membres del Centre de Disseny i Optimització de Processos i Materials (DIOPMA) del Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica, Universitat de Barcelona, especialment a la Dra. Mònica Martínez i a la Dra. Elena Xuriguera, per l'assessorament rebut en les mesures de duresa i el tractament tèrmic dels materials.

Als Serveis Científicotècnics de la Universitat de Barcelona i al seu personal, per l'assessorament rebut, particularment a les unitats de:

Microscòpia Electrònica de Rastreig (especialment a l'Eva Prats i al Dr. Fontarnau, en memòria)

Granulometria (especialment al Ricard Álvarez)

Tècniques Nanomètriques (especialment al Dr. Díez-Pérez)

Als estudiants Alba Prats, Mònica Pla, Maria Xampeny, Edgar Piñar, Óliver Luengo i Marc Belenguer, per l'ajuda rebuda en la realització experimental de la tesi.

Al Dr. Jean-Pierre Celis (Departament de Metal·lúrgia i Enginyeria de Materials, Katholieke Universiteit Leuven) per l'acolliment en el seu grup de recerca, i per l'assessorament rebut en la caracterització de la duresa i la resistència al desgast dels materials i la discussió dels

resultats. Al Marc Peeters i al Dr. Xingpu Ye, del mateix departament, per l'assessorament tècnic rebut durant l'estada de l'any 2008.

Al Dr. Nikhilesh Chawla (Departament de Materials, Arizona State University) per l'acolliment en el seu grup de recerca i, especialment, al Dr. Jason Williams, al Dr. Ling Jiang i al Danny Singh per l'assessorament tècnic rebut durant l'estada de l'any 2009.

A la Universitat de Barcelona, per la concessió d'un Ajut de Personal Investigador en Formació durant el període 2007 – 2011.

Al Ministeri d'Educació i Ciència (MEC) i al Fons Europeu de Desenvolupament Regional (FEDER) pel finançament econòmic a través dels projectes MAT2003-09483 i MAT2006-12913.

Estructura de la memòria

L'obtenció de recobriments compòsits mitjançant la incorporació de partícules en una matriu determinada ha conduït a una nova generació de materials amb unes propietats particulars, depenent tant de la naturalesa de la matriu com de les partícules emprades. Encara que històricament s'ha treballat amb partícules de mida micromètrica, en els darrers anys ha sorgit un gran interès en l'obtenció de compòsits amb partícules de mida nanomètrica, ja que s'ha constatat que la reducció de la mida de la partícula pot modificar substancialment les propietats del dipòsit i, a més, permet la reducció de la mida del suport, tot obrint un nou ventall d'aplicacions. El grup de recerca del Laboratori d'Electrodeposició i Corrosió (Electrodep) ja té experiència en l'electrodeposició de compòsits, especialment en el treball amb partícules de SiC¹, però ha volgut ampliar la seva àrea d'expertesa iniciant una línia d'investigació anàloga en la deposició per via electroquímica sense aplicació de corrent (mètode *electroless*), on s'emmarca aquesta tesi.

Un gran nombre de treballs ha demostrat la utilitat de la metodologia electroquímica per l'obtenció d'aquest tipus de recobriments. No obstant, l'aplicació d'aquesta tecnologia té dues etapes de difícil control: l'obtenció de les dispersions de les partícules i el mateix procés de codeposició. Des d'aquest punt de vista, la disminució de la mida de les partícules introdueix una dificultat addicional: l'exaltació dels problemes d'agregació d'aquestes partícules a les dispersions, donant lloc en molts casos a la formació d'agregats de mida submicromètrica o, en el pitjor dels casos, micromètrica.

Un dels sistemes més estudiats pel seu interès tecnològic és el Ni/X, format per una matriu de níquel i partícules ceràmiques (SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, etc. – millora de la duresa) o lubricants (tefló, etc.). Aquest sistema és el que s'ha escollit com a objecte d'estudi de la present tesi doctoral, cercant analitzar l'efecte de la mida de les partícules sobre les propietats dels compòsits obtinguts per incorporació de nanopartícules de carbur i de nitrur de silici dins una matriu de níquel, mantenint en tot moment la referència al comportament de les partícules de mida micromètrica.

¹ R. Barbas, *Codeposición electroquímica de composites ZnNi/SiC*, Màster en Química Experimental, Universitat de Barcelona, Barcelona (2002)

M. Benballa, *Electrodeposición de aleaciones ZnNi y composites ZnNi/SiC*, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, Barcelona (2002)

A. Roldán Martínez, *Electrodeposición de composites magnéticos cobre-magnetita*, Màster en Química Experimental, Universitat de Barcelona, Barcelona (2007)

S. Pané Vidal, *Modificació de les propietats del sistema cobalt-níquel per electrodeposició simultània amb tercers components*, Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona, Barcelona (2008)

Així, l'objectiu general que es planteja en aquesta tesi és l'obtenció i caracterització dels compòsits amb partícules de mida nanomètrica, tot emprant la via *electroless*. En base a això, la present memòria s'estructura en tres capítols principals:

- Capítol 1: Caracterització de les nanopartícules de SiC i Si₃N₄ i de les seves dispersions.

La distribució de mida de partícula (PSD) i el potencial zeta (ζ) són dos paràmetres importants per caracteritzar el comportament de les partícules suspeses en un medi i relacionats amb les característiques de la superfície de les partícules. En aquest capítol es detalla el treball fet sobre la caracterització de l'estructura i composició superficial de les nanopartícules, l'estudi del seu comportament en suspensió i de l'efecte dels diferents components d'un bany electroquímic sobre aquestes propietats, amb especial èmfasi en les determinacions efectuades sobre electròlits concentrats, a temperatura relativament elevada i amb la presència de fluorosurfactants fins ara no estudiats.

- Capítol 2: Obtenció de compòsits per *electroless* i la seva caracterització.

En aquest capítol es tracta el procés de deposició i la caracterització dels dipòsits obtinguts. S'estudia la morfologia, composició i estructura així com les propietats de resistència a la corrosió, duresa i resistència al desgast dels recobriments. Buscant l'aplicació directa dels compòsits obtinguts, es treballa amb un bany comercial que proporciona recobriments amb propietats contrastades. D'altra banda, per a l'estudi de l'efecte dels fluorosurfactants, s'utilitza un bany de composició més simple. Aquest doble plantejament estableix de manera natural les dues línies d'acció que es tracten en aquest capítol: una secció dedicada al bany de composició senzilla i l'estudi dels fluorosurfactants i una secció dedicada als dipòsits obtinguts des del bany comercial.

Els capítols 1 i 2 tenen una estructura similar començant amb una introducció que pretén donar les bases i els conceptes necessaris per a la interpretació i discussió dels resultats obtinguts. Després de plantejar els objectius específics de cada capítol, es detalla la metodologia experimental emprada i se segueix amb l'exposició dels resultats i la seva discussió.

- Capítol 3: Anàlisi comparativa de la duresa, la resistència al desgast i la fricció.

El principal objectiu de la incorporació de partícules ceràmiques a un dipòsit de matriu metàl·lica és l'augment de la seva duresa i resistència al desgast. Existeixen molts mètodes d'assaig d'aquest tipus de propietats i se'n pot obtenir informació molt diversa, encara que els més habituals estan dimensionats per a l'avaluació de materials massics. En aquest capítol s'analitza i es discuteix la seva aplicació a l'avaluació de recobriments compòsits.

En aquest cas l'estructura del capítol 3 difereix de la dels anteriors i, després d'una introducció general, es divideix en tres seccions corresponents als mètodes de caracterització de la duresa, la resistència al desgast i la fricció que s'han assajat. Els

resultats obtinguts amb cadascun d'ells serveixen per a la discussió de la idoneïtat de cada tècnica i el tipus d'informació que es pot obtenir en cada cas. El capítol 3 finalitza amb l'anàlisi comparativa global de tota la tecnologia avaluada.

En el capítol 4 s'hi exposen les conclusions més interessants d'aquest treball i les referències utilitzades es recullen en la secció corresponent.

Quan es va començar aquest treball, es va considerar que seria interessant dur a terme un estudi final comparatiu dels sistemes NiP/SiC i NiP/Si₃N₄ obtinguts per electrodeposició. Pel seu interès tecnològic es va escollir un bany de sulfamat de níquel com a electròlit de treball. El problema que va sorgir quan es va encetar l'estudi va ser la manca de dades de referència sobre el comportament electroquímic d'aquest bany. De fet, no es troben referències bibliogràfiques sobre l'estudi de l'electrodeposició de Ni a partir d'aquest tipus d'electròlits ni, per descomptat, de l'obtenció de NiP i els seus compòsits. Això ha fet modificar els objectius inicials, reduint la incursió a l'electrodeposició a l'estudi inicial del comportament del bany de sulfamat de Ni, l'anàlisi del procés d'electrodeposició i la caracterització dels dipòsits obtinguts. Els resultats obtinguts en aquesta última etapa de la realització de la tesi doctoral (o primera d'una futura línia d'actuació) s'han inclòs en un apèndix al final de la memòria.

Aquesta memòria inclou un annex compost per un glossari dels acrònims i símbols utilitzats, una relació dels equips i aparells emprats en el treball experimental i de caracterització i un llistat de les presentacions i publicacions derivades d'aquesta tesi.

Índex

| | |
|---|-----------|
| Agraïments..... | ix |
| Estructura de la memòria | xi |
| Capítol 1. Caracterització de les nanopartícules de SiC i Si₃N₄ i de les seves dispersions | 21 |
| 1.1 Introducció | 23 |
| 1.1.1 Suspensions i dispersions col·loïdals..... | 24 |
| 1.1.2 Origen de la càrrega elèctrica superficial..... | 26 |
| 1.1.3 La interfície partícula - dissolució | 27 |
| 1.1.4 Potencials associats a la doble capa. El potencial zeta (ζ) | 28 |
| 1.1.5 El balanç repulsió - atracció. Estabilitat d'una dispersió | 28 |
| 1.1.6 Determinació del potencial zeta | 29 |
| 1.1.6.1 Mètodes basats en el fenomen electroforètic..... | 29 |
| 1.1.6.2 Mètodes basats en el fenomen electroacústic..... | 31 |
| 1.1.7 La caracterització de dispersions per a l'obtenció de compòsits per via electroquímica | 33 |
| 1.1.7.1 Estabilitat proporcionada per tensioactius | 33 |
| 1.1.7.2 Efecte de la temperatura..... | 34 |
| 1.1.7.3 Determinació de la mida de partícula | 35 |
| 1.2 Objectius específics del capítol..... | 37 |
| 1.3 Tècniques de caracterització emprades..... | 38 |

| | |
|---|-----------|
| 1.3.1 Morfologia i estructura..... | 38 |
| 1.3.2 Estat químic superficial..... | 38 |
| 1.3.2.1 <i>Espectrometria de fotoelectrons.....</i> | <i>38</i> |
| 1.3.2.2 <i>Espectroscòpia Raman.....</i> | <i>39</i> |
| 1.3.3 Determinació del potencial zeta | 39 |
| 1.3.4 Anàlisi de la mida de partícula | 40 |
| 1.4 Resultats | 41 |
| 1.4.1 Morfologia de les partícules | 41 |
| 1.4.2 Estat químic superficial..... | 42 |
| 1.4.2.1 <i>XPS</i> | <i>42</i> |
| 1.4.2.2 <i>Raman</i> | <i>46</i> |
| 1.4.3 Estructura de les partícules..... | 47 |
| 1.4.4 Comportament de les partícules en dispersió | 48 |
| 1.4.4.1 <i>Dispersions en aigua</i> | <i>48</i> |
| 1.4.4.2 <i>Dispersions en dissolucions de níquel i banys electroquímics</i> | <i>51</i> |
| 1.4.4.3 <i>Dispersions en presència de tensioactius</i> | <i>53</i> |
| 1.4.4.4 <i>Efecte de la temperatura.....</i> | <i>54</i> |
| 1.5 Discussió | 59 |

Capítol 2. Obtenció de compòsits per electroless i la seva caracterització 61

| | |
|---|-----------|
| 2.1 Introducció..... | 63 |
| 2.1.1 Fonaments de la deposició sense pas de corrent o <i>electroless</i> d'aliatges NiP | 64 |
| 2.1.1.1 <i>Els aliatges NiP.....</i> | <i>64</i> |
| 2.1.1.2 <i>El bany.....</i> | <i>65</i> |
| 2.1.1.3 <i>Codeposició de NiP electroless amb partícules. Factors que influeixen en el procés</i> | <i>69</i> |
| 2.1.2 Propietats del NiP <i>electroless</i> i els seus compòsits..... | 71 |

| | |
|--|-----------|
| 2.1.2.1 Duresa i resistència al desgast..... | 71 |
| 2.1.2.2 Resistència a la corrosió..... | 73 |
| 2.1.3 Avantatges i desavantatges del procés <i>electroless</i> | 73 |
| 2.1.4 Aplicacions del NiP <i>electroless</i> i els seus compòsits..... | 75 |
| 2.2 Objectius específics del capítol..... | 77 |
| 2.3 Procediment experimental | 78 |
| 2.3.1 Obtenció dels dipòsits. Composició del bany | 78 |
| 2.3.1.1 Addició de les partícules per a l'obtenció dels compòsits..... | 78 |
| 2.3.1.2 Addició de tensioactius..... | 79 |
| 2.3.2 Obtenció dels dipòsits. Mode d'operació | 79 |
| 2.3.2.1 Preparació de les suspensions..... | 80 |
| 2.3.2.2 Preparació del substrat..... | 81 |
| 2.3.2.3 Tractament tèrmic..... | 81 |
| 2.3.3 Caracterització dels dipòsits | 81 |
| 2.3.3.1 Morfologia, estructura i composició..... | 81 |
| 2.3.3.2 Duresa..... | 82 |
| 2.3.3.3 Resistència al desgast i fricció..... | 83 |
| 2.3.3.4 Resistència a la corrosió. Paràmetres electroquímics | 85 |
| 2.4 Resultats | 86 |
| 2.4.1 Dipòsits obtinguts a partir de l'electròlit comercial..... | 86 |
| 2.4.1.1 Composició..... | 86 |
| 2.4.1.2 Morfologia | 88 |
| 2.4.1.3 Estructura..... | 92 |
| 2.4.1.4 Duresa, resistència al desgast i fricció..... | 92 |
| 2.4.1.5 Resistència a la corrosió. Paràmetres electroquímics | 94 |
| 2.4.2 Dipòsits obtinguts a partir de l'electròlit no comercial..... | 97 |
| 2.4.2.1 Composició..... | 97 |
| 2.4.2.2 Morfologia | 98 |

| | |
|---|------------|
| 2.4.2.3 Duresa i resistència al desgast..... | 100 |
| 2.4.2.4 Efecte de l'addició de fluorosurfactants sobre la morfologia i la composició dels recobriments compòsits..... | 102 |
| 2.4.2.5 Resistència a la corrosió electroquímica..... | 103 |
| 2.4.3 Estudi de la morfologia i el creixement | 105 |
| 2.4.3.1 Evolució de la morfologia amb el temps de deposició | 106 |
| 2.4.3.2 Avaluació del contingut en fòsfor dels dipòsits..... | 108 |
| 2.4.3.3 Efecte de l'adsorció de compostos orgànics..... | 109 |
| 2.5 Discussió | 111 |
| | |
| <i>Capítol 3. Anàlisi comparativa de la duresa, la resistència al desgast i la fricció.....</i> | 113 |
| | |
| 3.1 Introducció..... | 115 |
| 3.1.1 Inconvenients en la caracterització de la duresa, el desgast i la fricció de recobriments compòsits..... | 116 |
| 3.1.1.1 La influència del substrat i el gruix del recobriment | 116 |
| 3.1.1.2 L'avaluació de compòsits | 118 |
| 3.2 Caracterització de la duresa dels recobriments..... | 119 |
| 3.2.1 Mecanismes d'enduriment..... | 119 |
| 3.2.2 Consideracions de la determinació de la duresa mitjançant l'aplicació de càrregues baixes..... | 121 |
| 3.2.2.1 Mesura òptica de l'empremta..... | 121 |
| 3.2.2.2 Contribució de la deformació elàstica en la resposta | 122 |
| 3.2.2.3 Microduresa dels dipòsits de NiP i els seus compòsits. Ampliació dels resultats | 123 |
| 3.2.3 Mesures de duresa per indentació instrumentada | 124 |
| 3.3 Caracterització de la resistència al desgast dels recobriments | 127 |
| 3.3.1 Tipus de desgast..... | 127 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.2 Comparació de mètodes d'assaig: el factor de desgast, κ | 127 |
| 3.3.3 Determinació de la resistència al desgast per microabradió..... | 128 |
| 3.3.3.1 Inconvenients del mètode..... | 131 |
| 3.3.3.2 Modificació del mètode | 131 |
| 3.3.3.3 Resultats | 133 |
| 3.3.4 Determinació del factor de desgast per <i>pin-on-disc</i> | 135 |
| 3.3.5 Tècniques d'assaig de la resistència al desgast per lliscament | 136 |
| 3.3.5.1 Desgast per lliscament unidireccional..... | 136 |
| 3.3.5.2 Desgast per lliscament bidireccional (<i>fretting</i>)..... | 139 |
| 3.3.6 Aplicació de la microscòpia de forces atòmiques (AFM) a la determinació de la resistència al desgast..... | 144 |
| 3.3.6.1 Descripció del mètode..... | 145 |
| 3.3.6.2 Resultats..... | 146 |
| | |
| 3.4 Caracterització de la fricció dels recobriments | 149 |
| 3.4.1 Determinació del coeficient de fricció per microratllat..... | 149 |
| 3.4.1.1 Condicions experimentals d'assaig | 151 |
| 3.4.1.2 Resultats | 151 |
| 3.4.2 Fricció per lliscament unidireccional | 154 |
| 3.4.3 Fricció per lliscament bidireccional..... | 155 |
| | |
| 3.5 Discussió..... | 156 |
| | |
| Capítol 4. Conclusions..... | 161 |
| | |
| <i>Referències</i> | 165 |
| | |
| <i>Apèndix. Preparació de compòsits de Ni/SiC i Ni/Si₃N₄ per electrodeposició a partir d'un bany de sulfamat</i> | <i>181</i> |

| | |
|--|------------|
| Annex..... | 207 |
| A. Acrònims i símbol | 209 |
| B. Aparells i equips utilitzats en el treball experimental i de caracterització d'aquesta tesi..... | 213 |
| C. Presentacions i publicacions derivades del treball experimental d'aquesta tesi..... | 219 |